

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5192964号  
(P5192964)

(45) 発行日 平成25年5月8日(2013.5.8)

(24) 登録日 平成25年2月8日(2013.2.8)

(51) Int.Cl.	F 1
C08K 5/17	(2006.01) C08K 5/17
C08K 5/42	(2006.01) C08K 5/42
C08L 101/00	(2006.01) C08L 101/00
C08F 265/06	(2006.01) C08F 265/06
C08F 2/44	(2006.01) C08F 2/44

請求項の数 9 (全 38 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2008-246970 (P2008-246970)  
 (22) 出願日 平成20年9月25日 (2008.9.25)  
 (65) 公開番号 特開2010-77273 (P2010-77273A)  
 (43) 公開日 平成22年4月8日 (2010.4.8)  
 審査請求日 平成23年1月21日 (2011.1.21)

(73) 特許権者 306037311  
 富士フィルム株式会社  
 東京都港区西麻布2丁目26番30号  
 (74) 代理人 100101719  
 弁理士 野口 恒弘  
 (74) 代理人 100142295  
 弁理士 深海 明子  
 (72) 発明者 榎永 啓之  
 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フィルム株式会社内  
 審査官 佐々木 秀次

最終頁に続く

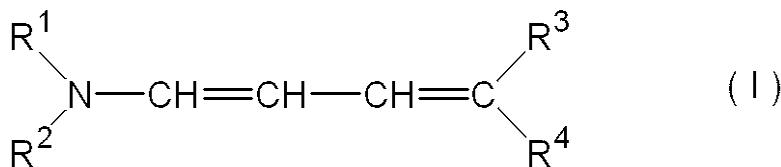
(54) 【発明の名称】透明膜形成用組成物、透明膜、カラーフィルタ用下地透明膜及び固体撮像素子

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

一般式(I)で表される化合物を含むことを特徴とするカラーフィルタ用下地透明膜形成用熱硬化系組成物。

## 【化1】



10

(一般式(I)中、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は、各々独立に、水素原子、炭素原子数1～20のアルキル基、又は炭素原子数6～20のアリール基を表す。R<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>とは互いに同一でも異なっていてもよいが、同時に水素原子を表すことはなく、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は窒素原子と共に環状アミノ基を形成してもよい。R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>は、各々独立に電子求引性基を表す。また、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>の少なくとも1つが、連結基を介して、ポリマー主鎖に連結していてよい。)

## 【請求項 2】

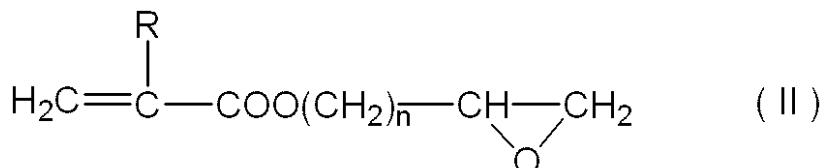
エポキシ樹脂、並びに、多価カルボン酸無水物及び/又は多価カルボン酸を更に含む、請求項1に記載のカラーフィルタ用下地透明膜形成用熱硬化系組成物。

## 【請求項 3】

20

前記エポキシ樹脂が、下記式(II)で表される化合物に由来する単量体ユニットを60重量%以上含有する、請求項2に記載のカラーフィルタ用下地透明膜形成用熱硬化系組成物。

**【化2】**



(式(II)中、Rは水素原子又は低級アルキル基であり、nは1~5の整数である。)

10

**【請求項4】**

前記一般式(I)中、R<sup>3</sup>はシアノ基、-COOR<sup>5</sup>、-CONHR<sup>5</sup>、又は、-SO<sub>2</sub>R<sup>5</sup>を表し、R<sup>4</sup>はシアノ基、-COOR<sup>6</sup>、-CONHR<sup>6</sup>、-COR<sup>6</sup>、又は、-SO<sub>2</sub>R<sup>6</sup>を表す、請求項1~3いずれか1つに記載のカラーフィルタ用下地透明膜形成用熱硬化系組成物。

[ここで、R<sup>5</sup>及びR<sup>6</sup>は各々独立に、水素原子、炭素原子数1~20のアルキル基、又は、炭素原子数6~20のアリール基を表し、R<sup>5</sup>とR<sup>6</sup>は結合して1,3-ジオキソシクロヘキサン環、1,3-ジアザ-2,4,6-トリオキソシクロヘキサン環、1,2-ジアザ-3,5-ジオキソシクロヘキサン環、又は、2,4-ジアザ-1-アルコキシ-3,5-ジオキソシクロヘキセン環を形成してもよい。]

20

**【請求項5】**

前記一般式(I)で表される化合物が、組成物中の固形分中0.01~20重量%である、請求項1~4いずれか1つに記載のカラーフィルタ用下地透明膜形成用熱硬化系組成物。

**【請求項6】**

界面活性剤を更に含有する、請求項1~5いずれか1つに記載のカラーフィルタ用下地透明膜形成用熱硬化系組成物。

**【請求項7】**

請求項1~6いずれか1つに記載のカラーフィルタ用下地透明膜形成用熱硬化系組成物を用いて得られたことを特徴とするカラーフィルタ用下地透明膜。

30

**【請求項8】**

厚み0.5μmの膜厚において、波長365nmの光の透過率が90%以下である、請求項7に記載のカラーフィルタ用下地透明膜。

**【請求項9】**

請求項7又は8に記載のカラーフィルタ用下地透明膜を有することを特徴とする、固体撮像素子。

**【発明の詳細な説明】**

**【技術分野】**

**【0001】**

透明膜形成用組成物、透明膜、カラーフィルタ用下地透明膜及び固体撮像素子に関する。

40

**【背景技術】**

**【0002】**

イメージセンサに用いられるカラーフィルタを作製する方法としては、染色法や印刷法、電着法、顔料分散法が知られている。このうち顔料分散法は、位置精度が高く、大画面、高精細カラーディスプレイ用カラーフィルタを作製するのに好適な方法として広く利用されている。

**【0003】**

顔料分散法による場合は一般に、ガラス基板等の上に顔料を含む感放射線性組成物をスピンコーダやロールコーダ等によって塗布・乾燥させて塗膜を形成し、該塗膜をパターン

50

露光しさらに現像し、次いで得られたパターン像の耐溶剤性や耐現像性、耐熱性を高めるために加熱処理する工程を施すことによって、高耐久性の永久塗膜を得るとともに、この操作を所望の色相数に合わせて複数繰り返すことで安定的にカラーフィルタを得ることができる。

#### 【0004】

そして、液晶表示素子用カラーフィルタを作製する場合は通常、各色画素の間を遮光するためにブラックマトリックスと呼ばれる遮光層がコントラストを向上させる目的で設けられる。このため、各画素とブラックマトリックスとの間に隙間がないように、各画素のパターンプロファイルは順テーパーのパターンを形成するのが普通である。

#### 【0005】

これに対し、イメージセンサ用カラーフィルタの場合は、画素の1辺の長さが5μm以下の高精細で高密度であることが望まれるため、ブラックマトリックス等を設けずに各画素を独立させる必要がある。しかしながら、各画素を独立させたために、各画素を形成する場合に画素の色によっては（特にマゼンタ系や赤色系の画素の場合）基材との接地面積が増加する方向にスソを引くようにパターン像が変形する「すそ引き」が発生してしまう。すそ引きが発生したときには、パターン断面のプロファイルが矩形の画素が得られない問題がある。

#### 【0006】

すなわち、基板を構成するデバイスの上に画素を形成する場合、デバイスの画素形成面に下地となる透明な平坦化膜を形成しておき、この平坦化膜上に所望色の感放射線性組成物を塗布・乾燥させて塗膜を形成した後にパターン露光及び現像を行うことにより画素を形成することができるが、パターン露光時に塗膜及び平坦化膜を通過した光がデバイス面で反射して再び塗膜を露光してしまうために、スソを引いて矩形が変形した形状の画素しか得られない。また、残渣も多く発生する。

#### 【0007】

このような「すそ引き」（断面形状が順テーパー）は微小なパターンの変形であり、従来のような大きな画素では問題とならないが、小画素では画素間距離が短くなるために膜厚減や混色を伴って各画素を所望の色に構成できない。特に高精細化が求められるイメージセンサ用のカラーフィルタにおいては、各画素のパターンプロファイルは重要な要素の一つである。また、残渣も同じく混色を起こし、所望の色を構成できない原因となる。

#### 【0008】

上記に関連して、カラーフィルタのi線透過率を制御して「すそ引き」の問題を解消する目的で、本発明以外の紫外線吸収剤、例えばベンゾトリアゾール系化合物、トリアジン系化合物を含有した反射防止膜の技術が開示されている（例えば、特許文献1、2参照）。

#### 【0009】

【特許文献1】特開2006-77098号公報

【特許文献2】特開2006-243153号公報

#### 【発明の開示】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0010】

本発明は、膜形成後に異物が無く、薄膜、かつ、断面矩形のパターン形成を可能にする一般式（I）で表される化合物を含む透明膜形成用組成物、透明膜、及びカラーフィルタ用下地透明膜、並びにパターン断面で高精細に構成された固体撮像素子を提供することを目的とし、該目的を達成することを課題とする。

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0011】

本発明は以下<1>、<4>、<7>の構成を取ることによって上記課題を解決した。好みしい実施態様である<2>、<3>、<5>、<6>とともに以下に記載する。

<1> 一般式（I）で表される化合物を含むことを特徴とする透明膜形成用組成物、

10

20

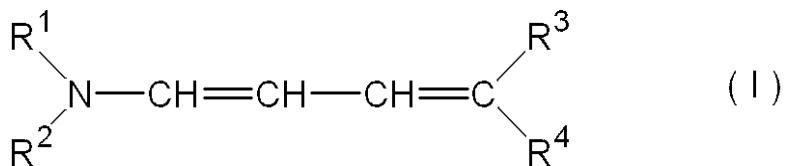
30

40

50

【0012】

【化1】



[一般式(I)中、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は、各々独立に、水素原子、炭素原子数1～20のアルキル基、又は炭素原子数6～20のアリール基を表す。R<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>とは互いに同一でも異なっていてもよいが、同時に水素原子を表すことではなく、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は窒素原子と共に環状アミノ基を形成してもよい。R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>は、各々独立に電子求引性基を表す。また、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>の少なくとも1つが、連結基を介して、ポリマー主鎖に連結していてよい。]

【0013】

<2> 前記一般式(I)中、R<sup>3</sup>はシアノ基、-COOR<sup>5</sup>、-CONHR<sup>5</sup>、又は、-SO<sub>2</sub>R<sup>5</sup>を表し、R<sup>4</sup>はシアノ基、-COOR<sup>6</sup>、-CONHR<sup>6</sup>、-COR<sup>6</sup>、又は、-SO<sub>2</sub>R<sup>6</sup>を表す、<1>に記載の透明膜形成用組成物、

[ここで、R<sup>5</sup>及びR<sup>6</sup>は各々独立に、水素原子、炭素原子数1～20のアルキル基、又は、炭素原子数6～20のアリール基を表し、R<sup>5</sup>とR<sup>6</sup>は結合して1,3-ジオキソシクロヘキサン環、1,3-ジアザ-2,4,6-トリオキソシクロヘキサン環、1,2-ジアザ-3,5-ジオキソシクロペタン環、又は、2,4-ジアザ-1-アルコキシ-3,5-ジオキソシクロヘキセン環を形成してもよい。]

<3> 前記一般式(I)で表される化合物が、組成物中の固体分中0.01～20重量%である、<1>又は<2>に記載の透明膜形成用組成物、

<4> <1>～<3>いずれか1つに記載の透明膜形成用組成物を用いて得られたことを特徴とする透明膜、

<5> 厚み0.5μmの膜厚において、波長365nmの光の透過率が90%以下である、<4>に記載の透明膜、

<6> カラーフィルタ用下地透明膜である、<4>又は<5>に記載の透明膜、

<7> <4>～<6>いずれか1つに記載の透明膜を有することを特徴とする、固体撮像素子。

【発明の効果】

【0014】

本発明によれば、膜形成後に異物が無く、薄膜、かつ、断面矩形のパターン形成を可能にする透明膜形成用組成物、前記組成物より得られた透明膜及びカラーフィルタ用下地透明膜、並びに、パターン断面が矩形で分光特性の良好なカラーフィルタを有して高精細に構成された固体撮像素子を提供することができる。

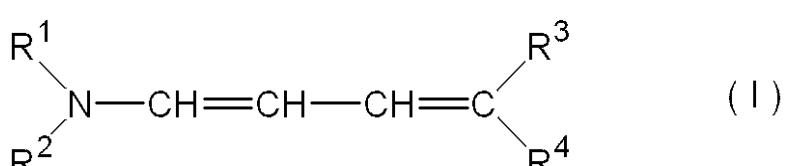
【発明を実施するための最良の形態】

【0015】

本発明の透明膜形成用組成物は、下記一般式(I)で表される化合物を含むことを特徴とする。

【0016】

【化2】



[一般式(I)中、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は、各々独立に、水素原子、炭素原子数1～20のアルキル基、又は炭素原子数6～20のアリール基を表す。R<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>とは互いに同一でも異なつ

10

20

30

40

50

ていてもよいが、同時に水素原子を表すことはなく、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は窒素原子と共に環状アミノ基を形成してもよい。R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>は、各々独立に電子求引性基を表す。また、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>の少なくとも1つが、連結基を介して、ポリマー主鎖に連結していてよい。】

以下、本発明をさらに詳しく説明する。

#### 【0017】

##### <カラーフィルタ用下地透明膜>

本発明の透明膜形成用組成物は、少なくとも紫外線吸収剤を含み、透明膜として成膜したときの該透明膜が、膜厚0.5μmにおいて、波長365nmの光の透過率が90%以下であることが好ましい。

10

#### 【0018】

本発明の透明膜形成用組成物について、固体撮像素子を構成する場合を例に以下に説明する。固体撮像素子は、例えば図1に示すように、基体に受光素子等が設けられたデバイス(駆動基板)10の上に、駆動基板10の表面(下地)を平坦化してカラーフィルタを形成するための第1の平坦化膜(以下、下地透明膜ともいう。)11と、カラーフィルタ12と、カラーフィルタ表面を平坦化するための第2の平坦化膜13と、マイクロレンズ14とを順次設けることにより作製することができる。カラーフィルタ12を形成する場合は一般に、下地透明膜(第1の平坦化膜)11の上に所望色の膜形成用組成物を塗布・乾燥させて塗膜を形成し、この塗膜を365nmの紫外光によりパターン状に露光する。露光時の紫外光は塗膜への照射だけでなく、その一部が塗膜及び下地透明膜11を通過して駆動基板10にまで達し、駆動基板10で反射して再び塗膜が露光(2度露光)されるため、結果的に露光領域が広がって矩形からスソを引いたようなパターン形状に変形してしまう。本発明においては、この下地透明膜11を本発明の透明膜形成用組成物を用いて形成することによって、厚み5μmにおいて、露光時の波長365nmの光の透過率が90%以下に抑えることが好ましく、露光時に反射された紫外光による2度露光を効果的に防止して、パターンプロファイルが矩形のカラーフィルタを安定的に形成することが可能である。

20

#### 【0019】

上記の中でも、本発明の透明膜形成用組成物を用いて成膜した場合に、成膜された透明膜が、厚み5μmにおいて、波長365nmの光の透過率が90%以下であることが好ましく、75%以下がより好ましく、60%以下が特に好ましい。

30

#### 【0020】

##### <透明膜形成用組成物>

本発明の透明膜形成用組成物は、少なくとも下記一般式(I)で表される化合物の紫外線吸収剤を含んでいる2種類の熱硬化系組成物に大別される。一方の熱硬化系組成物(A)は、上記紫外線吸収剤以外に、重合開始剤及び重合性モノマー、あるいは熱硬化性樹脂をさらに含んでなり、また溶剤を含んで構成することができ、必要に応じてアルカリ可溶性樹脂等の他の成分を含んでいてもよい。他方の熱硬化系組成物(B)は、エポキシ樹脂、多価カルボン酸無水物あるいは多価カルボン酸を含んでなり、また溶剤を含んで構成することができ、必要に応じて他の成分を含んでいてもよい。以下、各成分について詳述する。

40

#### 【0021】

##### [紫外線吸収剤]

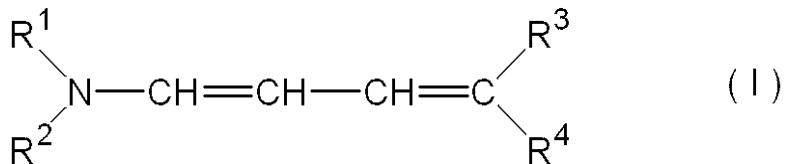
本発明の透明膜形成用組成物は、紫外線吸収剤として、下記一般式(I)で表される化合物の少なくとも1種を含有する。本発明においては、この紫外線吸収剤を用いることで、異物が無く、薄膜、かつ、断面矩形のパターン形成を可能にする透明膜形成用組成物、透明膜及びカラーフィルタ用下地透明膜、並びに、パターン断面が矩形で分光特性の良好なカラーフィルタを有して高精細に構成された固体撮像素子を提供することができる。

以下、一般式(I)で表される紫外線吸収剤について詳細に説明する。

#### 【0022】

50

## 【化3】



## 【0023】

前記一般式(I)において、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は、各々独立に、水素原子、炭素原子数1～20のアルキル基、又は炭素原子数6～20のアリール基を表し、R<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>とは互いに同一でも異なっていてもよいが、同時に水素原子を表すことはない。

10

## 【0024】

R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>で表される炭素原子数1～20のアルキル基は、直鎖状でも分岐状でもよく、また、置換基を有していてもよく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、n-ヘキシル基、シクロヘキシル基、n-デシル基、n-ドデシル基、n-オクタデシル基、エイコシル基、メトキシエチル基、エトキシプロピル基、2-エチルヘキシル基、ヒドロキシエチル基、クロロプロピル基、N,N-ジエチルアミノプロピル基、シアノエチル基、フェネチル基、ベンジル基、p-t-ブチルフェネチル基、p-t-オクチルフェノキシエチル基、3-(2,4-ジ-t-アミルフェノキシ)プロピル基、エトキシカルボニルメチル基、2-(2-ヒドロキシエトキシ)エチル基、2-フリルエチル基などが挙げられ、メチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、n-ヘキシル基が好ましい。

20

R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>で表されるアルキル基は置換基を有していてもよく、置換基を有するアルキル基の置換基としては、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基、ハロゲン原子、アシルアミノ基、アシル基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヒドロキシ基、シアノ基、アルキルオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、置換カルバモイル基、置換スルファモイル基、ニトロ基、置換アミノ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基等が挙げられる。前記置換基は、さらに前記置換基又はアルキル基で置換されていてもよい。

## 【0025】

R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>で表される炭素原子数6～20のアリール基は、単環であっても縮合環であってもよく、置換基を有する置換アリール基、無置換のアリール基のいずれであってもよい。例えば、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、インデニル基、アセナブテニル基、フルオレニル基等を挙げることができる。置換基を有する置換アリール基の置換基としては、例えば、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基、ハロゲン原子、アシルアミノ基、アシル基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヒドロキシ基、シアノ基、アルキルオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、置換カルバモイル基、置換スルファモイル基、ニトロ基、置換アミノ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基等が挙げられる。中でも、置換又は無置換のフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基が好ましい。

30

## 【0026】

また、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は、窒素原子とともに、環状アミノ基を形成してもよい。環状アミノ基としては、例えば、ピペリジノ基、モルホリノ基、ピロリジノ基、ヘキサヒドロアゼビノ基、ピペラジノ基等が挙げられる。

40

## 【0027】

上記のうち、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>としては、炭素数1～8の低級のアルキル基(例えば、メチル、エチル、イソプロピル、ブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、ペンチル、tert-ペンチル、ヘキシル、オクチル、2-エチルヘキシル、tert-オクチルなど)、又は置換若しくは無置換のフェニル基(例えば、トリル基、フェニル基、アニシル基、メシチル基、クロロフェニル基、2,4-ジ-t-アミルフェニル基など)が好ましい。また、R<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>とが結合して、式中のNで表される窒素原子を含んで環(例えば、ピペリジ

50

ン環、ピロリジン環、モルホリン環など)を形成していることも好ましい。

#### 【0028】

前記一般式(I)において、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>は、電子求引性基を表す。ここで、電子求引性基は、ハメットの置換基定数<sub>p</sub>値(以下、単に「<sub>p</sub>値」という。)が、0.20以上1.0以下の電子求引性基である。好ましくは、<sub>p</sub>値が0.30以上0.8以下の電子求引性基である。

ハメット則は、ベンゼン誘導体の反応又は平衡に及ぼす置換基の影響を定量的に論ずるために、1935年にL.P. Hammettにより提唱された経験則であるが、これは今日広く妥当性が認められている。ハメット則により求められた置換基定数には、<sub>p</sub>値と<sub>m</sub>値とがあり、これらの値は多くの一般的な成書に記載があるが、例えば、J.A. Dean編「Lange's Handbook of Chemistry」第12版、1979年(Mc Graw-Hill)や「化学の領域増刊」、122号、96~103頁、1979年(南江堂)、Chemical Reviews, 91巻、165頁~195頁、1991年に詳しい。本発明では、これらの成書に記載の文献既知の値がある置換基にのみ限定されるという意味ではなく、その値が文献未知であってもハメット則に基づいて測定した場合にその範囲内に含まれる限り包含されることは勿論である。

#### 【0029】

前記<sub>p</sub>値が、0.20以上1.0以下の電子求引性基の具体例としては、アシル基、アシルオキシ基、カルバモイル基、アルキルオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、シアノ基、ニトロ基、ジアルキルホスホノ基、ジアリールホスホノ基、ジアリールホスフィニル基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルホニルオキシ基、アシルチオ基、スルファモイル基、チオシアネート基、チオカルボニル基、少なくとも2つ以上のハロゲン原子で置換されたアルキル基、少なくとも2つ以上のハロゲン原子で置換されたアルコキシ基、少なくとも2つ以上のハロゲン原子で置換されたアリールオキシ基、少なくとも2つ以上のハロゲン原子で置換されたアルキルアミノ基、少なくとも2つ以上のハロゲン原子で置換されたアルキルチオ基、<sub>p</sub>値0.20以上の他の電子求引性基で置換されたアリール基、複素環基、塩素原子、臭素原子、アゾ基、又はセレノシアネート基が挙げられる。これらの置換基のうち、さらに置換基を有することが可能な基は、先に挙げたような置換基をさらに有してもよい。

#### 【0030】

上記のうち、本発明においては、R<sup>3</sup>は、シアノ基、ニトロ基、スルファモイル基、-COOR<sup>5</sup>、-CONHR<sup>5</sup>、-COR<sup>5</sup>、及び、-SO<sub>2</sub>R<sup>5</sup>よりなる群から選択される基が好ましく、より好ましくは、シアノ基、-COOR<sup>5</sup>、-CONHR<sup>5</sup>、又は、-SO<sub>2</sub>R<sup>5</sup>よりなる群から選択される基である。また、R<sup>4</sup>としては、シアノ基、ニトロ基、スルファモイル基、-COOR<sup>6</sup>、-CONHR<sup>6</sup>、-COR<sup>6</sup>、-SO<sub>2</sub>R<sup>6</sup>よりなる群から選択される基が好ましく、より好ましくは、シアノ基、-COOR<sup>6</sup>、-CONHR<sup>6</sup>、-COR<sup>6</sup>、又は、-SO<sub>2</sub>R<sup>6</sup>よりなる群から選択される基である。R<sup>5</sup>及びR<sup>6</sup>は、各々独立に、水素原子、炭素原子数1~20のアルキル基、又は炭素原子数6~20のアリール基を表す。R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>で表される炭素原子数1~20のアルキル基、炭素原子数6~20のアリール基は、前記R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>における場合と同義であり、好ましい態様も同様である。

これらのうち、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>としては、アシル基、カルバモイル基、アルキルオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、シアノ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルホニルオキシ基が好ましく、特にアシル基、カルバモイル基、アルキルオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、シアノ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルホニルオキシ基が好ましい。

また、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>は互いに結合して環を形成してもよい。

R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>が結合して形成する環としては、1,3-ジオキソシクロヘキサン環、1,3-ジアザ-2,4,6-トリオキソシクロヘキサン環、1,2-ジアザ-3,5-ジオキソシクロヘキサン環、又は、2,4-ジアザ-1-アルコキシ-3,5-ジオキソシク

10

20

30

40

50

ロヘキセン環が例示できる。

【0031】

また、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>の少なくとも1つが、連結基を介して、ポリマー主鎖に連結していてもよい。ポリマー主鎖を構成するモノマーとしては、ビニル基を有するモノマーが例示できる。

上記のR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、及びR<sup>4</sup>の少なくとも1つは、連結基を介して、ビニル基と結合したモノマーより導かれるポリマーの形になっていてもよい。前記ポリマーは、他のモノマーとの共重合体であってもよい。共重合体の場合、他のモノマーとしては、アクリル酸、-クロロアクリル酸、-アルキルアクリル酸（例えば、メタアクリル酸などのアクリル酸類から誘導されるエステル、好ましくは低級アルキルエステル及びアミド例えばアクリルアミド、メタアクリルアミド、t-ブチルアクリルアミド、メチルアクリレート、メチルメタアクリレート、エチルアクリレート、エチルメタアクリレート、n-プロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、n-ヘキシルアクリレート、オクチルメタアクリレート、及びラウリルメタアクリレート、メチレンビスアクリルアミド等）、ビニルエステル（例えば、ビニルアセテート、ビニルプロピオネート及びビニルラウレート等）、アクリロニトリル、メタアクリロニトリル、芳香族ビニル化合物（例えば、スチレン及びその誘導体、例えばビニルトルエン、ジビニルベンゼン、ビニルアセトフェノン、スルホスチレン、及びスチレンスルフィン酸等）、イタコン酸、シトラコン酸、クロトン酸、ビニリデンクロライド、ビニルアルキルエーテル（例えば、ビニルエチルエーテル等）、マレイン酸エステル、N-ビニル-2-ピロリドン、N-ビニルピリジン、2-及び4-ビニルピリジン等がある。  
10

このうち特にアクリル酸エステル、メタアクリル酸エステル、芳香族ビニル化合物が好ましい。

上記コモノマー化合物の2種以上を一緒に使用することもできる。例えば、n-ブチルアクリレートとジビニルベンゼン、スチレンとメチルメタアクリレート、メチルアクリレートとメタアクリレート酸等を使用できる。

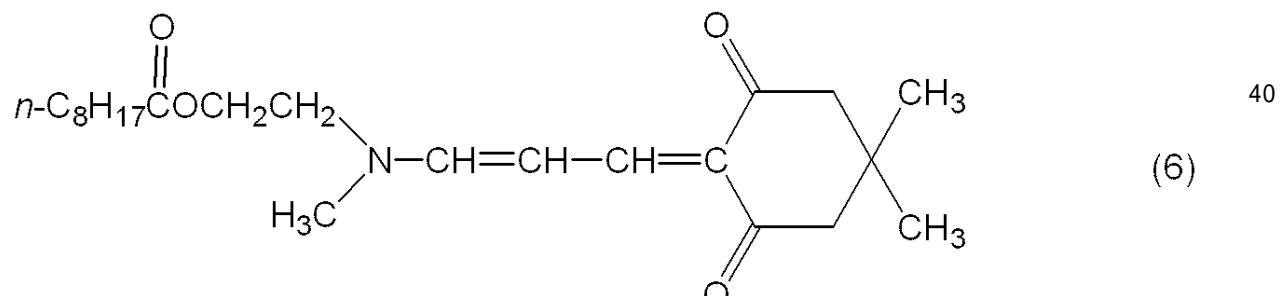
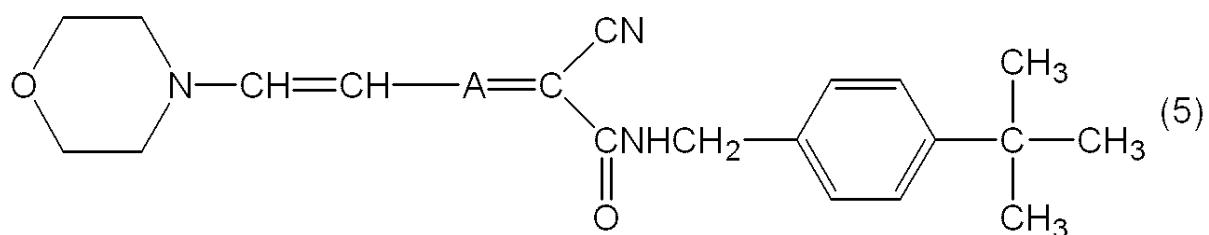
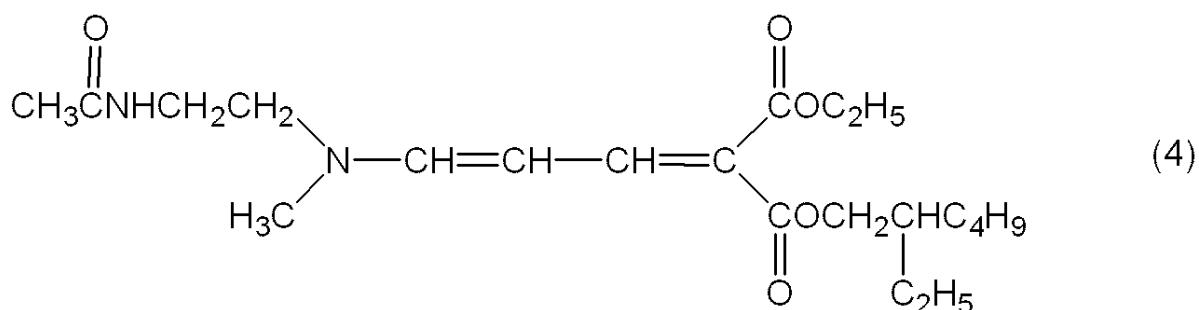
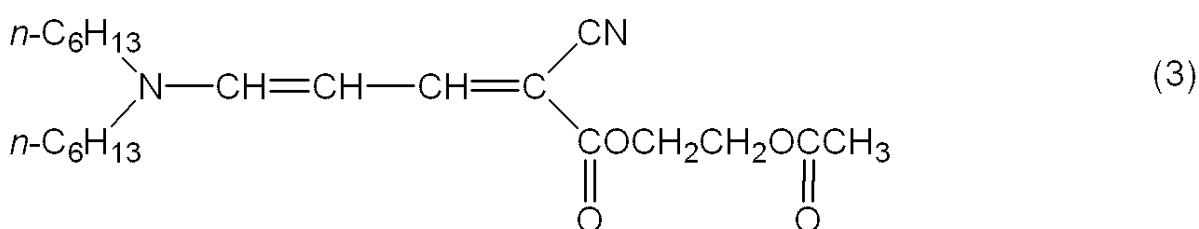
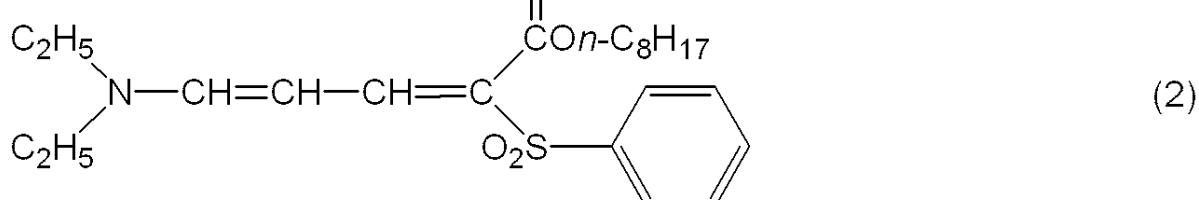
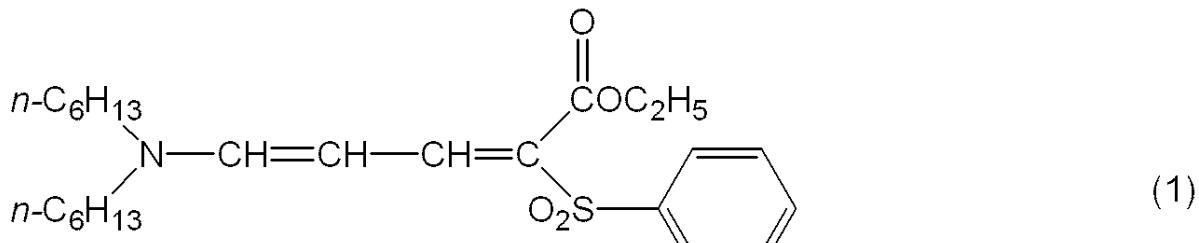
【0032】

以下、前記一般式（I）で表される化合物の好ましい具体例〔例示化合物（1）～（14）〕を示す。但し、本発明においては、これらに制限されるものではない。

【0033】

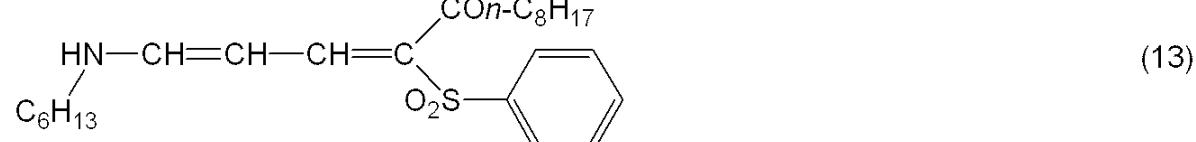
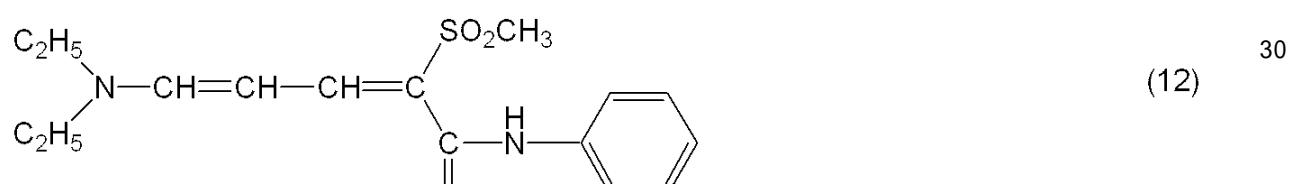
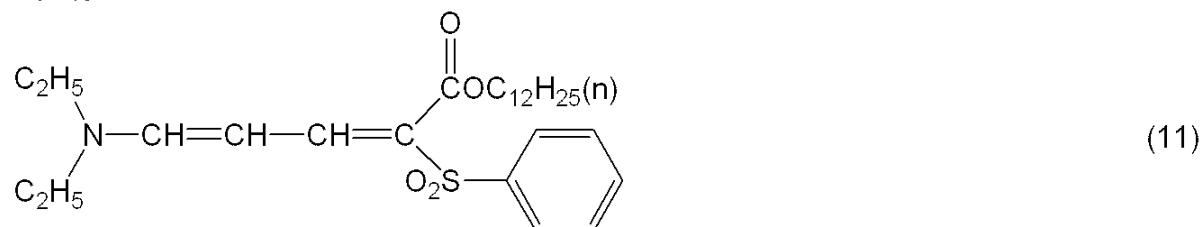
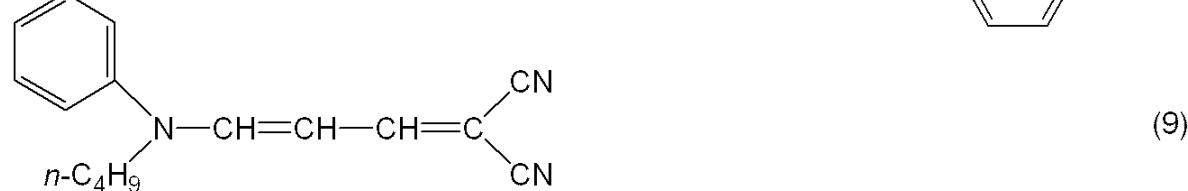
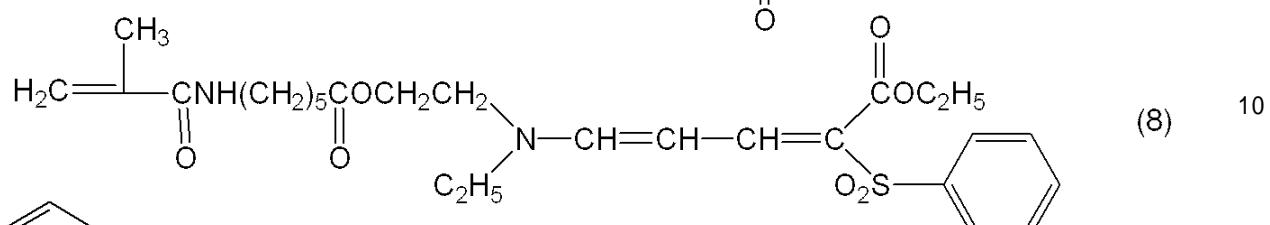
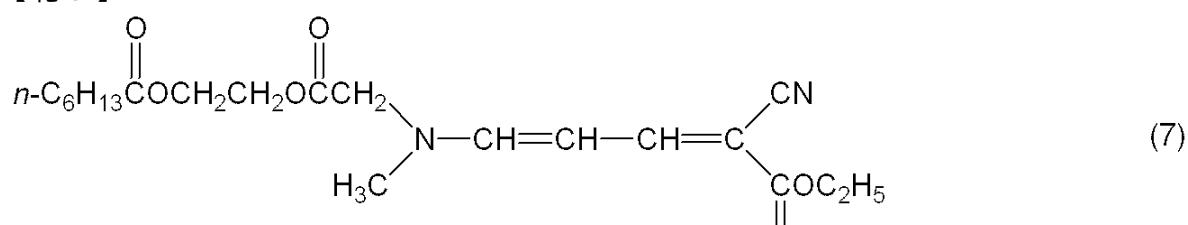
30

【化4】



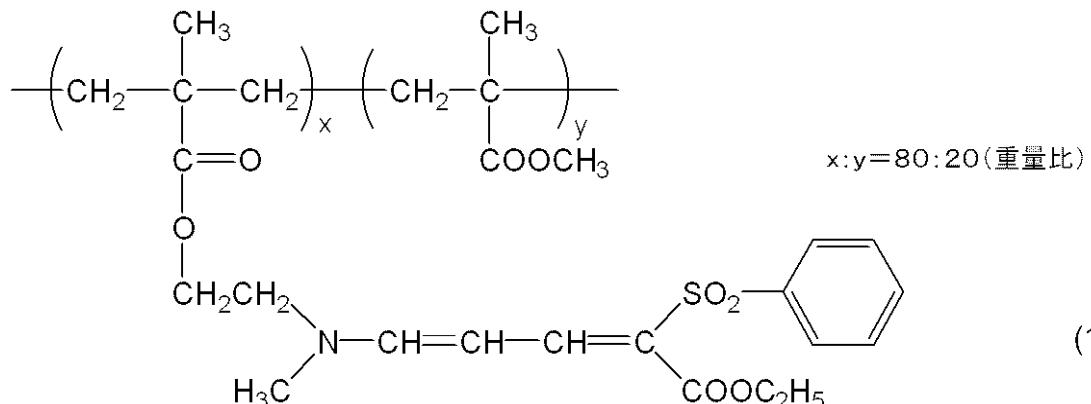
【0034】

【化5】



【0035】

## 【化6】



## 【0036】

本発明における一般式(I)で表される化合物は、特公昭44-29620号公報、特開昭53-128333号公報、特開昭61-169831号公報、特開昭63-53543号公報、特開昭63-53544号公報、特開昭63-56651号公報に記載の方法により合成することができる。

## 【0037】

以下、本発明の代表的化合物の具体的な合成方法について記述する。

## - 例示化合物(1)の合成法 -

3-アニリノアクリレインアニル(13.3g)と、エチルフェニルスルホニルアセテート(14.3g)を無水酢酸(40ml)中で85~90℃に2時間加熱する。減圧乾燥下に無水酢酸を除き、エタノール(40ml)とジ-n-ヘキシリルアミン(24.1g)を加えて2時間還流する。エタノールを除去し、残渣をカラムクロマトにかけ、精製し、エタノールより再結晶すると目的物が得られる(融点=95~96℃)。

## 【0038】

前記一般式(I)で表される化合物の本発明の透明膜形成用組成物中における含有量としては、固形分に対し、0.01重量%~20重量%が好ましく、0.01重量%~15重量%がより好ましく、0.01重量%~10重量%が特に好ましい。紫外線吸収剤の使用量が0.01重量%以上であると、露光時の光遮蔽能力が高く、ウエハーからのハレーションが低く、「すそ引き」及び周辺残渣の発生が抑制できるので好ましい。また、20重量%以下であると、可視光線領域の透過率が高いので好ましい。

## 【0039】

## [熱硬化系組成物(A)]

本発明の透明膜形成用組成物は、少なくとも前記一般式(I)で表される化合物を紫外線吸収剤として含んでいる熱硬化系組成物である。熱硬化系組成物(A)は、上記紫外線吸収剤以外に、重合開始剤及び重合性モノマー、あるいは熱硬化性樹脂をさらに含んでなり、また溶剤を含んで構成することができ、必要に応じてアルカリ可溶性樹脂等の他の成分を含んでいてもよい。

## 【0040】

## 〔1〕重合開始剤

組成物を硬化させる方法としては、熱重合開始剤を用いる熱重合開始系や光重合開始剤を用いる光重合開始系が一般的であるが、本発明の熱硬化系組成物(A)では、光重合開始系を用いることが好ましい。光重合開始剤は重合性を有するモノマーを重合させられるものであれば特に限定されないが、特性、開始効率、吸収波長、入手性、コスト等の観点で選ばれることが好ましい。なお、一般に光重合開始剤として知られている化合物は、熱によっても重合することが知られており、本発明においては、一般に光重合開始剤として使用されている重合開始剤を、熱硬化系組成物に使用するものである。

## 【0041】

## - 光重合開始剤 -

10

20

30

40

50

上記光重合開始剤としては、ハロメチルオキサジアゾール化合物、ハロメチル - s - トリアジン化合物から選択された少なくとも一つの活性ハロゲン化合物、3 - アリール置換クマリン化合物、ロフィン2量体、ベンゾフェノン化合物、アセトフェノン化合物及びその誘導体、シクロペニタジエン - ベンゼン - 鉄錯体及びその塩、オキシム系化合物等が挙げられる。

#### 【0042】

ハロメチルオキサジアゾール等の活性ハロゲン化合物としては、特公昭57-6096号公報に記載の2 - ハロメチル - 5 - ビニル - 1 , 3 , 4 - オキサジアゾール化合物等や、2 - トリクロロメチル - 5 - スチリル - 1 , 3 , 4 - オキサジアゾール、2 - トリクロロメチル - 5 - ( p - シアノスチリル ) - 1 , 3 , 4 - オキサジアゾール、2 - トリクロロメチル - 5 - ( p - メトキシスチリル ) - 1 , 3 , 4 - オキサジアゾール等が挙げられる。  
10

#### 【0043】

ハロメチル - s - トリアジン系化合物の光重合開始剤としては、特公昭59-1281号公報に記載のビニル - ハロメチル - s - トリアジン化合物、特開昭53-133428号公報に記載の2 - ( ナフト - 1 - イル ) - 4 , 6 - ビス - ハロメチル - s - トリアジン化合物及び4 - ( p - アミノフェニル ) - 2 , 6 - ジ - ハロメチル - s - トリアジン化合物が挙げられる。

#### 【0044】

その他の例としては、2 , 4 - ビス ( トリクロロメチル ) - 6 - p - メトキシスチリル - s - トリアジン、2 , 6 - ビス ( トリクロロメチル ) - 4 - ( 3 , 4 - メチレンジオキシフェニル ) - 1 , 3 , 5 - トリアジン、2 , 6 - ビス ( トリクロロメチル ) - 4 - ( 4 - メトキシフェニル ) - 1 , 3 , 5 - トリアジン、2 , 4 - ビス ( トリクロロメチル ) - 6 - ( 1 - p - ジメチルアミノフェニル - 1 , 3 - ブタジエニル ) - s - トリアジン、2 - トリクロロメチル - 4 - アミノ - 6 - p - メトキシスチリル - s - トリアジン、2 - ( ナフト - 1 - イル ) - 4 , 6 - ビス - トリクロロメチル - s - トリアジン、2 - ( 4 - メトキシ - ナフト - 1 - イル ) - 4 , 6 - ビス - トリクロロメチル - s - トリアジン、2 - ( 4 - ブトキシ - ナフト - 1 - イル ) - 4 , 6 - ビス - トリクロロメチル - s - トリアジン、2 - ( 4 - ( 2 - メトキシエチル ) - ナフト - 1 - イル ) - 4 , 6 - ビス - トリクロロメチル - s - トリアジン、2 - [ 4 - ( 2 - エトキシエチル ) - ナフト - 1 - イル ] - 4 , 6 - ビス - トリクロロメチル - s - トリアジン、2 - [ 4 - ( 2 - エトキシエチル ) - ナフト - 1 - イル ] - 4 , 6 - ビス - トリクロロメチル - s - トリアジン、2 - [ 4 - ( 2 - ブトキシエチル ) - ナフト - 1 - イル ] - 4 , 6 - ビス - トリクロロメチル - s - トリアジン、2 - ( 2 - メトキシ - ナフト - 1 - イル ) - 4 , 6 - ビス - トリクロロメチル - s - トリアジン、2 - ( 6 - メトキシ - 5 - メチル - ナフト - 2 - イル ) - 4 , 6 - ビス - トリクロロメチル - s - トリアジン、2 - ( 6 - メトキシ - ナフト - 2 - イル ) - 4 , 6 - ビス - トリクロロメチル - s - トリアジン、2 - ( 5 - メトキシ - ナフト - 1 - イル ) - 4 , 6 - ビス - トリクロロメチル - s - トリアジン、2 - ( 4 , 7 - ジメトキシ - ナフト - 1 - イル ) - 4 , 6 - ビス - トリクロロメチル - s - トリアジン、  
30

#### 【0045】

2 - ( 6 - エトキシ - ナフト - 2 - イル ) - 4 , 6 - ビス - トリクロロメチル - s - トリアジン、2 - ( 4 , 5 - ジメトキシ - ナフト - 1 - イル ) - 4 , 6 - ビス - トリクロロメチル - s - トリアジン、4 - [ p - N , N - ジ ( エトキシカルボニルメチル ) アミノフェニル ] - 2 , 6 - ジ ( トリクロロメチル ) - s - トリアジン、4 - [ o - メチル - p - N , N - ジ ( エトキシカルボニルメチル ) アミノフェニル ] - 2 , 6 - ジ ( トリクロロメチル ) - s - トリアジン、4 - [ p - N , N - ジ ( クロロエチル ) アミノフェニル ] - 2 , 6 - ジ ( トリクロロメチル ) - s - トリアジン、4 - [ o - メチル - p - N , N - ジ ( クロロエチル ) アミノフェニル ] - 2 , 6 - ジ ( トリクロロメチル ) - s - トリアジン、4 - ( p - N - クロロエチルアミノフェニル ) - 2 , 6 - ジ ( トリクロロメチル ) - s - トリアジン、4 - ( p - N - エトキシカルボニルメチルアミノフェニル ) - 2 , 6 - ジ ( ト  
40

10

20

30

40

50

リクロロメチル) - s - トリアジン、4 - [ p - N , N - ジ(フェニル)アミノフェニル] - 2 , 6 - ジ(トリクロロメチル) - s - トリアジン、4 - ( p - N - クロロエチルカルボニルアミノフェニル) - 2 , 6 - ジ(トリクロロメチル) - s - トリアジン、4 - [ p - N - ( p - メトキシフェニル)カルボニルアミノフェニル] - 2 , 6 - ジ(トリクロロメチル) - s - トリアジン、4 - [ m - N , N - ジ(エトキシカルボニルメチル)アミノフェニル] - 2 , 6 - ジ(トリクロロメチル) - s - トリアジン、4 - [ m - プロモ - p - N , N - ジ(エトキシカルボニルメチル)アミノフェニル] - 2 , 6 - ジ(トリクロロメチル) - s - トリアジン、4 - [ m - クロロ - p - N , N - ジ(エトキシカルボニルメチル)アミノフェニル] - 2 , 6 - ジ(トリクロロメチル) - s - トリアジン、4 - [ m - フルオロ - p - N , N - ジ(エトキシカルボニルメチル)アミノフェニル] - 2 , 6 - ジ(トリクロロメチル) - s - トリアジン、  
10

## 【0046】

4 - [ o - プロモ - p - N , N - ジ(エトキシカルボニルメチル)アミノフェニル] - 2 , 6 - ジ(トリクロロメチル) - s - トリアジン、4 - [ o - クロロ - p - N , N - ジ(エトキシカルボニルメチル)アミノフェニル] - 2 , 6 - ジ(トリクロロメチル) - s - トリアジン、4 - [ o - フルオロ - p - N , N - ジ(エトキシカルボニルメチル)アミノフェニル] - 2 , 6 - ジ(トリクロロメチル) - s - トリアジン、4 - [ o - プロモ - p - N , N - ジ(クロロエチル)アミノフェニル] - 2 , 6 - ジ(トリクロロメチル) - s - トリアジン、4 - [ o - クロロ - p - N , N - ジ(クロロエチル)アミノフェニル] - 2 , 6 - ジ(トリクロロメチル) - s - トリアジン、4 - [ o - フルオロ - p - N , N - ジ(クロロエチル)アミノフェニル] - 2 , 6 - ジ(トリクロロメチル) - s - トリアジン、4 - [ m - プロモ - p - N , N - ジ(クロロエチル)アミノフェニル] - 2 , 6 - ジ(トリクロロメチル) - s - トリアジン、4 - [ m - クロロ - p - N , N - ジ(クロロエチル)アミノフェニル] - 2 , 6 - ジ(トリクロロメチル) - s - トリアジン、  
20

## 【0047】

4 - [ m - フルオロ - p - N , N - ジ(クロロエチル)アミノフェニル] - 2 , 6 - ジ(トリクロロメチル) - s - トリアジン、4 - ( m - プロモ - p - N - エトキシカルボニルメチルアミノフェニル) - 2 , 6 - ジ(トリクロロメチル) - s - トリアジン、4 - ( m - クロロ - p - N - エトキシカルボニルメチルアミノフェニル) - 2 , 6 - ジ(トリクロロメチル) - s - トリアジン、4 - ( m - フルオロ - p - N - エトキシカルボニルメチルアミノフェニル) - 2 , 6 - ジ(トリクロロメチル) - s - トリアジン、4 - ( o - プロモ - p - N - エトキシカルボニルメチルアミノフェニル) - 2 , 6 - ジ(トリクロロメチル) - s - トリアジン、4 - ( o - クロロ - p - N - エトキシカルボニルメチルアミノフェニル) - 2 , 6 - ジ(トリクロロメチル) - s - トリアジン、4 - ( o - フルオロ - p - N - エトキシカルボニルメチルアミノフェニル) - 2 , 6 - ジ(トリクロロメチル) - s - トリアジン、4 - ( m - プロモ - p - N - クロロエチルアミノフェニル) - 2 , 6 - ジ(トリクロロメチル) - s - トリアジン、4 - ( m - クロロ - p - N - クロロエチルアミノフェニル) - 2 , 6 - ジ(トリクロロメチル) - s - トリアジン、4 - ( m - フルオロ - p - N - クロロエチルアミノフェニル) - 2 , 6 - ジ(トリクロロメチル) - s - トリアジン、4 - ( o - プロモ - p - N - クロロエチルアミノフェニル) - 2 , 6 - ジ(トリクロロメチル) - s - トリアジン、4 - ( o - クロロ - p - N - クロロエチルアミノフェニル) - 2 , 6 - ジ(トリクロロメチル) - s - トリアジン、4 - ( o - フルオロ - p - N - クロロエチルアミノフェニル) - 2 , 6 - ジ(トリクロロメチル) - s - トリアジン等が挙げられる。  
30

## 【0048】

その他、みどり化学(株)製TAZシリーズ、TAZ-107、TAZ-110、TAZ-104、TAZ-109、TAZ-140、TAZ-204、TAZ-113、TAZ-123、PANCHIM社製Tシリーズ、T-OMS、T-BMP、T-R、T-B、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製イルガキュアシリーズ、イルガキュア651、イルガキュア184、イルガキュア500、イルガキュア1000、イルガキュア149  
40  
50

、イルガキュア819、イルガキュア261、ダロキュアシリーズ、ダロキュア1173  
 4, 4'-ビス(ジエチルアミノ)-ベンゾフェノン、2-(o-ベンゾイルオキシム)  
 -1-[4-(フェニルチオ)フェニル]-1, 2-オクタンジオン、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、2, 2-ジメトキシ-2-フェニル  
 アセトフェノン、2-(o-クロルフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾリル二量体  
 、2-(o-フルオロフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾリル二量体、2-(o-  
 メトキシフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾリル二量体、2-(p-メトキシフェ  
 ニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾリル二量体、2-(p-ジメトキシフェニル)-4  
 , 5-ジフェニルイミダゾリル二量体、2-(2, 4-ジメトキシフェニル)-4, 5-  
 ジフェニルイミダゾリル二量体、2-(p-メチルメルカプトフェニル)-4, 5-ジフ  
 ェニルイミダゾリル二量体、ベンゾインイソプロピルエーテル等も有用に用いられる。  
 10

## 【0049】

上記の開始剤種の中でも、オキシム系化合物が好ましく、2-(o-ベンゾイルオキシム)  
 -1-[4-(フェニルチオ)フェニル]-1, 2-オクタンジオン、1-(o-アセチルオキシム)  
 -1-[9-エチル-6-(2-メチルベンゾイル)-9H-カルバゾール-3-イル]エタノンが最も好ましい。

## 【0050】

本発明の透明膜形成用組成物には、以上の光重合開始剤の他に他の公知の光重合開始剤  
 を使用することができる。

具体的には、米国特許第2, 367, 660号明細書に開示されているビシナールポリ  
 ケトルアルドニル化合物、米国特許第2, 367, 661号及び第2, 367, 670号  
 明細書に開示されている-カルボニル化合物、米国特許第2, 448, 828号明細書  
 に開示されているアシロインエーテル、米国特許第2, 722, 512号明細書に開示さ  
 れている-炭化水素で置換された芳香族アシロイン化合物、米国特許第3, 046, 1  
 27号及び第2, 951, 758号明細書に開示されている多核キノン化合物、米国特許  
 第3, 549, 367号明細書に開示されているトリアリルイミダゾールダイマー/p-  
 アミノフェニルケトンの組合せ、特公昭51-48516号公報に開示されているベン  
 ゾチアゾール系化合物/トリハロメチール-s-トリアジン系化合物等を挙げることが  
 できる。

## 【0051】

30

これら光重合開始剤には増感剤や光安定剤を併用することができる。

その具体例として、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、9-フルオレノン、2-  
 クロロ-9-フルオレノン、2-メチル-9-フルオレノン、9-アントロン、2-ブロ  
 モ-9-アントロン、2-エチル-9-アントロン、9, 10-アントラキノン、2-エ  
 チル-9, 10-アントラキノン、2-t-ブチル-9, 10-アントラキノン、2, 6-  
 ジクロロ-9, 10-アントラキノン、キサントン、2-メチルキサントン、2-メト  
 キシキサントン、2-メトキシキサントン、チオキサントン、2, 4-ジエチルチオキ  
 サントン、アクリドン、10-ブチル-2-クロロアクリドン、ベンジル、ジベンザルアセ  
 トン、p-(ジメチルアミノ)フェニルスチリルケトン、p-(ジメチルアミノ)フェニ  
 尔-p-メチルスチリルケトン、ベンゾフェノン、p-(ジメチルアミノ)ベンゾフェノ  
 ン(又はミヒラーケトン)、p-(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、ベンゾアントロン  
 等や特公昭51-48516号公報記載のベンゾチアゾール系化合物等や、チヌビン11  
 30、同400等が挙げられる。

40

## 【0052】

上記光重合開始剤の使用量は、透明膜形成組成物の全固形分に対し、1.0重量%~4  
 0.0重量%が好ましく、2.5重量%~30.0重量%がより好ましく、5.0重量%  
 ~20.0重量%が特に好ましい。光重合開始剤の使用量が1.0重量%以上であると、  
 重合が速やかに進行するので好ましい。また、40重量%以上であると、重合率が高く、  
 かつ、高い分子量が得られ、膜強度に優れるので好ましい。

## 【0053】

50

本発明の透明膜形成用組成物には以上その他に、さらに、熱重合禁止剤を加えておくことが好ましく、例えば、ハイドロキノン、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)、2-メルカプトベンゾイミダゾール等が有用である。

#### 【0054】

##### - 热重合開始剤 -

本発明の透明膜形成用組成物は、熱重合開始剤の少なくとも一種を含有することができる。熱重合開始剤を後述する重合性モノマーと共に含有することによって、本発明の透明膜形成用組成物を熱によって重合させて硬化し得る組成物に構成することができる。

10

#### 【0055】

熱重合開始剤としては、アルキル過酸化物、アシリル過酸化物、ケトン過酸化物、アルキルヒドロ過酸化物、ペルオキシ二炭酸塩、スルホニル過酸化物等の有機過酸化物類、無機過酸化物類、アゾニトリル等のアゾ化合物類、スルフィン酸類、ビスマジド類、ジアゾ化合物等が挙げられる。具体例としては、クメンヒドロペルオキシド、t-ブチルヒドロペルオキシド、ジクミルペルオキシド、ジ-t-ブチルペルオキシド、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル、ペルオキソ二硫酸塩、過酸化水素、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過硼酸塩、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、1,1'-アゾビス(1-シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、ジメチル-2,2'-アゾイソビスピテート、2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)二炭酸塩、アゾビスシアノ吉草酸ナトリウム、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]、2,2'-アゾビス[2-メチル-N-[1,1-ビス(ヒドロキシメチル)-2-ヒドロキシエチル]プロピオンアミド]、2,2'-アゾビス[2-メチル-N-[1,1-ビス(ヒドロキシメチル)エチル]プロピオンアミド]、2,2'-アゾビス[2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)プロピオンアミド]、2,2'-アゾビス(2-シアノプロパノール)、2,2'-アゾビス(2,4,4-トリメチルペンタン)、p-トルエンスルフィン酸ナトリウム等を好適に使用することができる。

20

#### 【0056】

熱重合開始剤の総使用量としては、後述の重合性モノマーの固形分(重量)に対して、0.01重量%以上が好ましく、1重量%以上がより好まし。さらに、上限は50重量%以下であることが好ましい。総使用量が0.01重量%以上であると、重合の進行が速やかであるので好ましい。また、50重量%以下であると、重合率が大きいとともに、分子量が高く、膜強度に優れるので好ましい。

30

#### 【0057】

##### [2] 重合性モノマー

本発明の透明膜形成用組成物は、既述の光重合開始剤又は熱重合開始剤を含有して構成する場合においては、これらと共に重合性モノマーの少なくとも一種を含有して光又は熱の付与によって硬化するように構成することができる。

上記の重合性モノマーとしては、ラジカル重合性モノマーが好ましい。

40

上記ラジカル重合性モノマーの例としては、ポリエチレンギリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレンギリコールモノ(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、等の単官能のアクリレートやメタアクリレート；ポリエチレンギリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールエタントリ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、ヘキサンジオール(メタ)アクリレート、

#### 【0058】

トリメチロールプロパントリ(アクリロイルオキシプロピル)エーテル、トリ(アクリロ

50

イロキシエチル)イソシアヌレート、グリセリンやトリメチロールエタン等の多官能アルコールにエチレンオキサイドやプロピレンオキサイドを付加させた後(メタ)アクリレート化したもの；特公昭48-41708号、特公昭50-6034号、特開昭51-37193号の各公報に記載されているようなウレタンアクリレート類；特開昭48-64183号、特公昭49-43191号、特公昭52-30490号の各公報に記載されているポリエステルアクリレート類；エポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸との反応生成物であるエポキシアクリレート類等の多官能のアクリレートやメタアクリレート及びこれらの混合物；を挙げることができる。さらに、日本接着協会誌Vol.20、No.7、300～308頁に光硬化性モノマー及びオリゴマーとして紹介されているものも挙げができる。本発明におけるラジカル重合性モノマーとしては、多官能(メタ)アクリル化合物であることが好ましい。10

## 【0059】

## 〔3〕熱硬化性樹脂

本発明の透明膜形成用組成物は、熱硬化性樹脂の少なくとも一種を含有することができる。熱硬化性樹脂は熱により硬化するものであり、熱を付与することで硬化する組成物に構成することができる。

## 【0060】

熱硬化性樹脂としては、公知の熱硬化性樹脂の中から適宜選択することができるが、例えば、エポキシ樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、ロジン変性マレイン酸樹脂、ロジン変性フマル酸樹脂、メラミン樹脂、尿素樹脂等を好適に使用することができる。20

## 【0061】

前記熱硬化性樹脂の透明膜形成用組成物における含有量としては、該組成物の固形分に対して、1～20重量%が好ましく、2～18重量%がより好ましく、3～15重量%が特に好ましい。

## 【0062】

## 〔4〕有機溶剤

本発明に用いることのできる有機溶剤は、各成分の溶解性や透明膜形成用組成物の塗布性を満足すれば基本的に特に限定されないが、特に、紫外線吸収剤、バインダーの溶解性、塗布性、安全性を考慮して選ばれることが好ましい。また、本発明の透明膜形成用組成物を調製する際には、少なくとも2種類の有機溶剤を含むことが好ましい。30

## 【0063】

上記有機溶剤としては、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、酢酸イソブチル、プロピオン酸ブチル、酪酸イソブロピル、酪酸エチル、酪酸ブチル、アルキルエステル類、ヒドロキシ酢酸メチル、ヒドロキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸ブチル、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、等；

## 【0064】

3-ヒドロキシプロピオン酸メチル、3-ヒドロキシプロピオン酸エチル等の3-ヒドロキシプロピオン酸アルキルエステル類、例えば、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、等；2-ヒドロキシプロピオン酸メチル、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシプロピオン酸プロピル等の2-ヒドロキシプロピオン酸アルキルエステル類、例えば、2-メトキシプロピオン酸メチル、2-メトキシプロピオン酸エチル、2-メトキシプロピオン酸プロピル、2-エトキシプロピオン酸メチル、2-エトキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸メチル、2-ヒドロキシ-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エチル、等；ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、ピルビン酸プロピル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、2-オキソブタン酸メチル、2-オキソブタン酸エチル、等；

## 【0065】

1020304050

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、エチルセロソルブアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、等；

## 【0066】

ケトン類、例えば、メチルエチルケトン、シクロヘキサン、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。

10

## 【0067】

上述の通りこれらの有機溶剤は、紫外線吸収剤及びアルカリ可溶性バインダーの溶解性、塗布面状の改良などの観点から、2種以上を混合してもよく、特に、上記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、シクロヘキサン、エチルカルビトールアセテート、ブチルカルビトールアセテート、プロピレングリコールメチルエーテル、及びプロピレングリコールメチルエーテルアセテートから選択される2種以上で構成される混合溶液が好適に用いられる。

## 【0068】

20

本発明における有機溶剤の使用量は、塗布性の観点から、本発明の透明膜形成用組成物の全固形分濃度が5～80重量%になる量とすることが好ましく、5～60重量%がさらに好ましく、10～50重量%が特に好ましい。

## 【0069】

## 〔5〕その他の添加物

本発明における透明膜形成用組成物には、必要に応じて各種添加物、例えば、アルカリ可溶性樹脂、充填剤、上記以外の高分子化合物、界面活性剤、密着促進剤、酸化防止剤、凝集防止剤等を配合することができる。

## 【0070】

## (アルカリ可溶性樹脂)

30

本発明の透明膜形成用組成物は、上記した紫外線吸収剤、光重合開始剤若しくは光重合開始剤及び重合性モノマーあるいは熱硬化性樹脂などと共に、アルカリ可溶性樹脂の少なくとも一種を含有して構成することができる。また、上記の熱硬化性樹脂を含有する場合にアルカリ可溶性樹脂を併用してもよいが、必ずしもアルカリ可溶性樹脂を含有する必要はない。

## 【0071】

本発明に使用可能なアルカリ可溶性樹脂は、アルカリ可溶性であれば特に限定はないが、耐熱性、入手性等の観点から好適に選択することができる。

前記アルカリ可溶性樹脂としては、線状有機高分子重合体で、有機溶剤に可溶で、弱アルカリ水溶液で現像できるものが好ましい。このような線状有機高分子重合体としては、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が挙げられ、また同様に側鎖にカルボン酸を有する酸性セルロース誘導体が有用である。

40

## 【0072】

上記の他、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や、ポリヒドロキシスチレン系樹脂、ポリシロキサン系樹脂、ポリ(2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート)、ポリビニルピロリドンやポリエチレンオキサイド、ポリビニルアルコール、等も

50

有用である。

また、親水性を有するモノマーを共重合してもよく、この例としては、アルコキシアルキル(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、グリセロール(メタ)アクリレート、(メタ)アクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、2級又は3級のアルキルアクリルアミド、ジアルキルアミノアルキル(メタ)アクリレート、モルホリン(メタ)アクリレート、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタム、ビニルイミダゾール、ビニルトリアゾール、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、分岐又は直鎖のプロピル(メタ)アクリレート、分岐又は直鎖のブチル(メタ)アクリレート、フェノキシヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、等が挙げられる。

10

#### 【0073】

その他、前記親水性を有するモノマーとして、テトラヒドロフルフリル基、磷酸、磷酸エステル、4級アンモニウム塩、エチレンオキシ鎖、プロピレンオキシ鎖、スルホン酸及びその塩、モルホリノエチル基等を含んでなるモノマー等も有用である。

#### 【0074】

また、架橋効率を向上させるために、重合性基を側鎖に有してもよく、アリル基、(メタ)アクリル基、アリルオキシアルキル基等を側鎖に含有するポリマー等も有用である。前記重合性基を含有するポリマーの例としては、K S レジスト-106(大阪有機化学工(株)製)、サイクロマーPシリーズ(ダイセル化学工業(株)製)等が挙げられる。

また、硬化皮膜の強度を上げるためにアルコール可溶性ナイロンや2,2-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-プロパンとエピクロルヒドリンのポリエーテル等も有用である。

20

#### 【0075】

これらの中でも、耐熱性の観点からは、ポリヒドロキシスチレン系樹脂、ポリシロキサン系樹脂、アクリル系樹脂、アクリルアミド系樹脂、アクリル/アクリルアミド共重合体樹脂が好ましく、ポリヒドロキシスチレン系樹脂、ポリシロキサン系樹脂、アクリル系樹脂がより好ましく、現像性制御の観点からは、アクリル系樹脂、アクリルアミド系樹脂、アクリル/アクリルアミド共重合体樹脂が好ましい。

#### 【0076】

前記アクリル系樹脂としては、ベンジル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリルアミド等から選ばれるモノマーからなる共重合体、サイクロマーPシリーズ(ダイセル化学工業(株)製)等が好ましい。

30

#### 【0077】

前記アルカリ可溶性樹脂は、重量平均分子量(GPC法で測定されたポリスチレン換算値)が $1,000 \sim 2 \times 10^5$ の重合体が好ましく、 $2,000 \sim 1 \times 10^5$ の重合体がより好ましく、 $5,000 \sim 5 \times 10^4$ の重合体が特に好ましい。

#### 【0078】

前記アルカリ可溶性樹脂を含有する場合の透明膜形成用組成物における含有量としては、該組成物の全固形分(重量)に対して、10~90重量%が好ましく、20~80重量%がより好ましく、30~70重量%が特に好ましい。

40

#### 【0079】

(充填剤、上記以外の高分子化合物、界面活性剤、密着促進剤、酸化防止剤、凝集防止剤等)

これらの添加物の具体例としては、ガラス、アルミナ等の充填剤；ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、ポリエチレングリコールモノアルキルエーテル、ポリフルオロアルキルアクリレート等の接着樹脂以外の高分子化合物；ノニオン系、カチオン系、アニオン系等の界面活性剤；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(2-メトキシエトキシ)シラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシ

50

ラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、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、3-クロロプロピルメチルジメトキシシラン、3-クロロプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メルカブトプロピルトリメトキシシラン等の密着促進剤；2,2-チオビス(4-メチル-6-t-ブチルフェノール)、2,6-ジ-t-ブチルフェノール等の酸化防止剤；及びポリアクリル酸ナトリウム等の凝集防止剤を挙げることができる。

## 【0080】

## [熱硬化系組成物(B)]

本発明の透明膜形成用組成物は、少なくとも前記一般式(I)で表される化合物の紫外線吸収剤を含んでいる熱硬化系組成物であることが好ましい。熱硬化系組成物(B)は、エポキシ樹脂、多価カルボン酸無水物あるいは多価カルボン酸を含んでなり、また溶剤を含んで構成することができ、必要に応じて他の成分を含んでいてもよい。以下、各成分について詳述する。

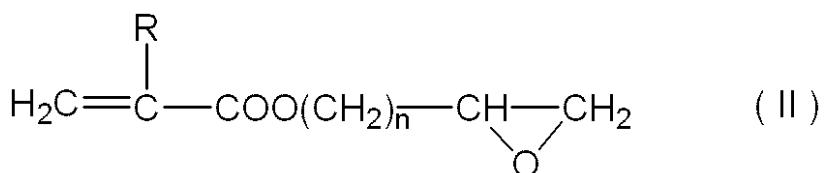
## 【0081】

## 〔1〕エポキシ樹脂

エポキシ樹脂の重合体としては、下記一般式(II)

## 【0082】

## 【化7】



[一般式(II)中、Rは水素原子又は低級アルキル基であり、nは1~5の整数である。]で表される化合物に由来する単量体ユニットを60重量%以上含有する重合体であり、一般式(II)の化合物の1種からなる単独重合体、一般式(II)の化合物の2種以上からなる共重合体、及び一般式(II)の化合物を1種若しくは2種以上とその他の重合性単量体とからなる共重合体を挙げることができる。

## 【0083】

一般式(II)の化合物の具体例としては、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、-n-エチルアクリル酸グリシジル、-n-プロピルアクリル酸グリシジル、-n-ブチルアクリル酸グリシジル、アクリル酸-3,4-エポキシブチル、メタクリル酸-3,4-エポキシブチル、メタクリル酸-4,5-エポキシペンチル、アクリル酸-6,7-エポキシペンチル、メタクリル酸-6,7-エポキシペンチル、-エチルアクリル酸-6,7-エポキシペンチル等を挙げることができる。これらの化合物の中でも、一般式(II)において、Rが水素原子、メチル基又はエチル基が好ましく、nは1又は2が好ましい。

## 【0084】

一般式(II)の化合物とともに共重合体を形成するのに用いることができる他の重合性単量体としては、例えばアクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸フェニル、メタクリル酸フェニル等のアクリル酸若しくはメタクリル酸のエステル、シクロヘキシルメタクリレート、ジシクロベンニルメタクリレート、イソボニルメタクリレート；スチレン、-メチルスチレン、p-メチルスチレン、ビニルナフタレン等のビニル芳香族化合物を挙げることができる。これらの重合性単量体のうちでも、アクリル酸若しくはメタクリル酸のエステルを用いることが、より強靭で透明性の高い塗膜を形成する点において特に好ましい。また、重合性単量体としては、アクリル酸、メタクリル酸、メタクリル酸ヒドロキシエチル、アクリル酸ヒドロキシエチル、アクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、アクリル酸-

10

20

30

40

50

2 - ヒドロキシブチル、メタクリル酸 - 2 - ヒドロキシブチル等の官能性アクリル化合物；ブタジエン、イソプレン、ピペリレン、ジメチルブタジエン等のジエン系化合物を使用することもできるが、これらに由来する単量体ユニットの含量はエポキシ樹脂の重合体の 10 重量%以下であることが望ましい。これらの含有量が 10 重量%以下であると、基板に対する接着力が良好であるので好ましい。また、エポキシ樹脂の重合体に含まれる一般式(II)の化合物に由来する単量体ユニット含量は、60 重量%以上であることが好ましく、より好ましくは 80 重量%以上であり、特に好ましくは 100 重量%である。該単量体ユニット含量が 60 重量%以上であると、組成物の基板との接着力が十分であるので好ましい。該単量体ユニットの含量が 80 重量%以上である組成物は、基板に対して特に優れた接着性を示す。

10

### 【0085】

#### (2) 多価カルボン酸無水物、あるいは多価カルボン酸

多価カルボン酸無水物の具体例としては、無水フタル酸、無水イタコン酸、無水コハク酸、無水シトラコン酸、無水ドデセニルコハク酸、無水トリカルバリル酸、無水マレイン酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、無水メチルテトラヒドロフタル酸、無水ハイミック酸等の脂肪族ジカルボン酸無水物；1，2，3，4 - ブタンテトラカルボン酸二無水物、シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物等の脂肪族多価カルボン酸二無水物；無水ピロメリット酸、無水トリメリット酸、無水ベンゾフェノンテトラカルボン酸等の芳香族多価カルボン酸無水物；エチレングリコールビストリメリテート、グリセリントリストリメリテート等のエステル基含有酸無水物を挙げることができ、特に好ましくは芳香族多価カルボン酸無水物である。また、このカルボン酸無水物としては、市販の無色の酸無水物からなるエポキシ樹脂硬化剤も好適に用いることができ、具体例としてアデカハードナー EH - 700 ((株)ADEKA 製)、リカシッド - HH、同 MH - 700 (新日本理化(株)製)、エピキニア 126、同 YH - 306、同 DX - 126 (ジャパンエポキシレジン(株)製) 等を挙げることができる。また、本発明で用いられる多価カルボン酸の具体例としては、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ブタンテトラカルボン酸、マレイン酸、イタコン酸等の脂肪族多価カルボン酸；ヘキサヒドロフタル酸、1，2 - シクロヘキサンカルボン酸、1，2，4 - シクロヘキサントリカルボン酸、シクロペンタンテトラカルボン酸等の脂環族多価カルボン酸及びフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、1，4，5，8 - ナフタレンテトラカルボン酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸等の芳香族多価カルボン酸を挙げることができ、好ましくは芳香族多価カルボン酸である。上記の多価カルボン酸無水物及び多価カルボン酸は、1種単独でも2種以上の組合わせでも用いることができる。該組成物における多価カルボン酸無水物、あるいは多価カルボン酸の配合量はエポキシ樹脂の重量体 100 重量部当たり 1 ~ 100 重量部の範囲であることが好ましく、より好ましくは 5 ~ 50 重量部である。配合量が 1 重量部以上であると、硬化性が高く、強靭な塗膜を形成することができるので好ましい。また、配合量が 100 重量部以下であると、塗膜の基板への接着力が高く、さらに回転塗布方により均一で平滑な塗膜を形成することができるので好ましい。

20

### 【0086】

#### (3) 有機溶剤

30

本発明に用いることのできる有機溶剤は、各成分の溶解性や透明膜形成用組成物の塗布性を満足すれば特に限定されないが、特に、紫外線吸収剤、バインダーの溶解性、塗布性、安全性を考慮して選ばれることが好ましい。また、本発明の透明膜形成用組成物を調製する際には、少なくとも 2 種類の有機溶剤を含むことが好ましい。

40

### 【0087】

上記有機溶剤としては、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、酢酸イソブチル、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、アルキルエステル類、ヒドロキシ酢酸メチル、ヒドロキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸ブチル、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、等；

50

## 【0088】

3 - ヒドロキシプロピオン酸メチル、3 - ヒドロキシプロピオン酸エチル等の3 - ヒドロキシプロピオン酸アルキルエステル類、例えば、3 - メトキシプロピオン酸メチル、3 - メトキシプロピオン酸エチル、3 - エトキシプロピオン酸メチル、3 - エトキシプロピオン酸エチル、等；2 - ヒドロキシプロピオン酸メチル、2 - ヒドロキシプロピオン酸エチル、2 - ヒドロキシプロピオン酸プロピル等の2 - ヒドロキシプロピオン酸アルキルエステル類、例えば、2 - メトキシプロピオン酸メチル、2 - メトキシプロピオン酸エチル、2 - メトキシプロピオン酸プロピル、2 - エトキシプロピオン酸メチル、2 - エトキシプロピオン酸エチル、2 - ヒドロキシ - 2 - メチルプロピオン酸メチル、2 - ヒドロキシ - 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エチル、等；ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、ピルビン酸プロピル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、2 - オキソブタン酸メチル、2 - オキソブタン酸エチル、等；

## 【0089】

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、エチルセロソルブアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、等；

## 【0090】

ケトン類、例えば、メチルエチルケトン、シクロヘキサン、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。

## 【0091】

上述の通りこれらの有機溶剤は、紫外線吸収剤、エポキシ樹脂及び多価カルボン酸無水物、あるいは多価カルボン酸の溶解性、塗布面状の改良などの観点から、2種以上を混合してもよく、特に、上記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、シクロヘキサン、エチルカルビトールアセテート、ブチルカルビトールアセテート、プロピレングリコールメチルエーテル、及びプロピレングリコールメチルエーテルアセテートから選択される2種以上で構成される混合溶液が好適に用いられる。

## 【0092】

本発明における有機溶剤の使用量は、塗布性の観点から、本発明の透明膜形成用組成物の全固形分濃度が5 ~ 80重量%になる量とすることが好ましく、5 ~ 60重量%がより好ましく、10 ~ 50重量%がさらに好ましい。

## 【0093】

## 〔4〕その他の添加物

本発明の透明膜形成用組成物においては、上述したエポキシ樹脂、多価カルボン酸無水物、あるいは多価カルボン酸成分以外に、必要に応じて他の配合剤、例えば硬化促進剤、界面活性剤、シランカップリング剤等を配合することができる。

## 【0094】

硬化促進剤は、エポキシ樹脂と多価カルボン酸無水物、あるいは多価カルボン酸成分との反応を促進させるために使用されるものであり、一般に2級窒素原子又は3級窒素原子を含むヘテロ環構造を有する化合物が用いられる。具体的には、ピロール、イミダゾール、ピラゾール、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、インドール、インダゾール、ベンズイミダゾール、イソシアヌル酸等を例示することができる。これらの中でも、2 - メチルイミダゾール、2 - エチル - 4 - メチルイミダゾール、2 - ヘプタデシリミダゾール、4 - メチル - 2 - フェニルイミダゾール、1 - ベンジル - 2 - メチルイミダゾール、2 - エ

10

20

30

40

50

チル - 4 - メチル - 1 - ( 2 ' - シアノエチル ) イミダゾール、2 - エチル - 4 - メチル - 1 - [ 2 ' - ( 3 " , 5 " - ジアミノトリアジニル ) エチル ] イミダゾール、ベンズイミダゾール等のイミダゾール誘導体が好適であり、最も好適には、2 - エチル - 4 - メチルイミダゾール、4 - メチル - 2 - フェニルイミダゾール、1 - ベンジル - 2 - メチルイミダゾールが使用される。これらの硬化促進剤は、単独又は2種以上の組合せで使用することができ、一般に成分工ポキシ樹脂100重量部当たり0~30重量部、特に好ましくは0.1~10重量部の割合で使用されることが望ましい。

#### 【0095】

界面活性剤としては、フッ素系及びシリコーン系のものを好適に使用することができる。フッ素系界面活性剤としては、末端、主鎖及び側鎖の少なくとも何れかの部位にフルオロアルキル又はフルオロアルキレン基を有する化合物が好適であり、具体的には、1, 1, 2, 2 - テトラフルオロオクチル ( 1, 1, 2, 2 - テトラフルオロプロピル ) エーテル、1, 1, 2, 2 - テトラフルオロオクチルヘキシルエーテル、オクタエチレングリコールジ ( 1, 1, 2, 2 - テトラフルオロブチル ) エーテル、ヘキサエチレングリコールジ ( 1, 1, 2, 2, 3, 3 - ヘキサフルオロペンチル ) エーテル、オクタプロピレングリコールジ ( 1, 1, 2, 2 - テトラフルオロブチル ) エーテル、ヘキサプロピレングリコールジ ( 1, 1, 2, 2, 3, 3 - ヘキサフルオロペンチル ) エーテル、パーフルオロドデシルスルホン酸ナトリウム、1, 1, 2, 2, 8, 8, 9, 9, 10, 10 - デカフルオロドデカン、1, 1, 2, 2, 3, 3 - ヘキサフルオロデカン等を挙げることができる。またこれらの市販品としては、BM - 1000、BM - 1100 ( BM Chemie 社製 )、メガファックF142D、同F144、同F172、同F173、同F183 ( 大日本インキ化学工業 ( 株 ) 製 ) 等を挙げができる。

#### 【0096】

またシリコーン系界面活性剤としては、例えばトーレシリコーンDC3PA、同SH7PA, 同DC11PA, 同SH21PA, 同SH28PA、同SH29PA、同SH30PA ( トーレシリコーン ( 株 ) 製 )、TSF - 4440、TSF - 4300、TSF - 4445、TSF - 4446、TSF - 4460、TSF - 4452 ( 東芝シリコーン ( 株 ) 製 ) 等の市販品を挙げができる。

#### 【0097】

これら界面活性剤は単独又は2種以上の組合せで使用することができ、またその使用量は、その種類や他の各成分の種類や濃度等によっても異なるが、好ましくは透明膜形成組成物の全固形分に対し、100重量部当たり0~5重量部、より好ましくは0.001~2重量部の範囲である。

#### 【0098】

##### < 透明膜の製造方法 >

本発明の透明膜は、本発明の透明膜形成用組成物を用いて得られた透明膜であり、カラーフィルタ用下地透明膜として特に好適である。

本発明のカラーフィルタ用下地透明膜は、基体と該基体の上に設けられるカラーフィルタとの間に設けて基体のカラーフィルタ形成面を平坦化するための透明な膜であり、既述の本発明の反射防止膜形成組成物を用いて構成される。すなわち、このカラーフィルタ用下地透明膜は、厚み5μmにおいて、波長365nmの光に対して90%以下の低い透過率を有することが好ましい。

#### 【0099】

本発明のカラーフィルタ用下地透明膜は、既述のように、カラーフィルタが形成される基体表面に波長365nmの光の透過率が90%以下である反射防止膜として予め設けられることで、その後カラーフィルタを形成する過程において、カラーフィルタを構成する膜 ( 即ち画素 ) の365nmの光の透過率が20%以上のときでも、パターン露光時に基体にまで達した紫外光 ( 365nm ) が反射して行われる2度露光を効果的に防止することができ、すそ引きがなくパターンプロファイルが矩形のカラーフィルタを形成するのに有用である。

10

20

20

30

40

50

## 【0100】

本発明のカラーフィルタ用下地透明膜は、所望の基体の上に既述の本発明の透明膜形成用組成物を、例えばスピンドルコート法等の公知の塗布法により塗布等して設け、加熱処理工程を実施することにより、本発明の透明膜を形成することができる。加熱温度としては、通常150～250である。加熱時間は使用する加熱機器の種類等により適宜に設定することができるが、加熱機器として例えばホットプレートを使用する際には3～15分間、クリーンオーブンを使用する際には15～60分間とすることが好ましい。本発明の透明膜は、本発明の透明膜形成用組成物を乾燥させて形成することができる。また、カラーフィルタ用下地透明膜の膜厚としては、0.1～3μmの範囲が好ましく、0.1～0.5μmの範囲がより好適である。

10

## 【0101】

前記基体には、例えば、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、固体撮像素子等に用いられる光電変換素子基板、例えばシリコン基板等や相補性金属酸化膜半導体（CMOS）等が挙げられる。

## 【0102】

## &lt;固体撮像素子&gt;

本発明の固体撮像素子は、既述の本発明のカラーフィルタ用下地透明膜と、該カラーフィルタ用下地透明膜の上に設けられたカラーフィルタとで構成されたものであり、カラーフィルタが形成される領域に本発明のカラーフィルタ用下地透明膜を有し、その上にカラーフィルタが形成されてなるので、パターン断面が矩形で分光特性の良好なカラーフィルタを有して高精細に構成されている。

20

## 【0103】

本発明の固体撮像素子は、例えば、基体に受光素子等が設けられたデバイス（駆動基板）の上に、駆動基板の表面（下地）を平坦化するとともに、波長365nmの光に対して90%以下の透過率を有する本発明のカラーフィルタ用下地透明膜と、カラーフィルタと、カラーフィルタ表面を平坦化するための平坦化膜と、マイクロレンズとを順次設けて、図1と同様の構造に構成することができる。

## 【0104】

カラーフィルタは、例えば、ネガ型若しくはポジ型の感放射線性組成物を、基体をなす駆動基板上のカラーフィルタ用反射防止膜の上に回転塗布、流延塗布、ロール塗布等の塗布方法により塗布して感放射線性組成物層を形成し、該層を所定のマスクパターンを介して露光し、現像液で現像してネガ型若しくはポジ型の着色パターンを形成することによって作製することができる（画像形成工程）。このとき必要に応じて、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設けることができる。上記の露光は光又は放射線にて行うことができ、この光又は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る。また、感放射線性組成物がポジ型に構成されているときは、画像形成工程後に着色パターンをポストベークする工程が一般に設けられる。

30

## 【0105】

カラーフィルタの作製においては、感放射線性組成物が、ネガ型の場合は上記の画像形成工程（及び必要により硬化工程）を所望の色相数に合わせて繰り返すことにより、ポジ型の場合は上記の画像形成工程及びポストベークを所望の色相数に合わせて繰り返すことにより、所望数の色相に構成されたカラーフィルタを作製することができる。

40

## 【0106】

前記現像液としては、感放射線性組成物の現像除去しようとする部分（例えばネガ型の場合は未硬化部）を溶解する一方、フィルタをなす硬化部は溶解しない組成よりなるものであればいかなるものも用いることができる。具体的には、種々の有機溶剤の組合せやアルカリ性の水溶液を用いることができる。前記有機溶剤としては、感放射線性組成物を調製する際に使用される前述の溶剤が挙げられる。また、前記アルカリ性の水溶液としては、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、硅酸ナトリウム、メタ硅酸ナトリウム、アンモニア水、エチルアミン、ジエチルアミン、ジメチルエタノール

50

アミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、コリン、ピロール、ピペリジン、1，8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン等のアルカリ性化合物を、濃度が好ましくは0.001~10重量%、より好ましくは0.01~1重量%となるように溶解してなるアルカリ性水溶液が好適である。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は、一般に現像後に水で洗浄(リンス処理)する。

#### 【0107】

カラーフィルタを形成するための感放射線性組成物としては、例えば、アルカリ可溶性バインダー、着色剤、光重合開始剤及び重合性モノマー、並びに必要に応じ架橋剤や各種添加物等の他の成分を含む硬化性の組成物を用いることができる。この場合、アルカリ可溶性バインダー、光重合開始剤、及び重合性モノマーには、既述の本発明の透明膜形成用組成物に含有可能なものとして挙げたアルカリ可溶性樹脂、光重合開始剤及び重合性モノマーを用いることができる。10

#### 【0108】

また、カラーフィルタの着色成分である着色剤には顔料又は染料を使用でき、本発明においては顔料を含有するカラーフィルタに構成されるのが望ましい。

#### 【0109】

##### 〔顔料〕

顔料としては、従来公知の種々の無機顔料又は有機顔料を用いることができる。顔料は、無機顔料又は有機顔料を問わず、膜形成したときに高透過率が得られるものが好ましいことを考慮すると、できるだけ粒子径が小さく微小な粒子サイズの顔料が好ましく、ハンドリング性をも考慮すると、好ましくは平均一次粒子径0.01~0.3μm、より好ましくは0.01~0.15μmの顔料である。平均一次粒子径が前記範囲内であると、透過率が高く、色特性が良好であるとともに、ザラ付きのない良好なカラーフィルタを形成するのに有効である。20

平均一次粒子径は、走査型電子顕微鏡(SEM)あるいは透過型電子顕微鏡(TEM)で観察し、粒子が凝集していない部分で粒子サイズを100個計測し、その平均値を算出することによって求められる。

#### 【0110】

前記無機顔料としては、金属酸化物、金属錯塩等で示される金属化合物を挙げることができる。具体的には、例えば、鉄、コバルト、アルミニウム、カドミウム、鉛、銅、チタン、マグネシウム、クロム、亜鉛、アンチモン等の金属酸化物、及び前記金属の複合酸化物を挙げることができる。30

#### 【0111】

前記有機顔料としては、例えば、C.I.Pigment Red 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 9, 10, 14, 17, 22, 23, 31, 38, 41, 48:1, 48:2, 48:3, 48:4, 49, 49:1, 49:2, 52:1, 52:2, 53:1, 57:1, 60:1, 63:1, 66, 67, 81:1, 81:2, 81:3, 83, 88, 90, 105, 112, 119, 122, 123, 144, 146, 149, 150, 155, 166, 168, 169, 170, 171, 172, 175, 176, 177, 178, 179, 184, 185, 187, 188, 190, 200, 202, 206, 207, 208, 209, 210, 216, 220, 224, 226, 242, 246, 254, 255, 264, 270, 272, 279;

C.I.Pigment Yellow 1, 2, 3, 4, 5, 6, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 20, 24, 31, 32, 34, 35, 35:1, 36, 36:1, 37, 37:1, 40, 42, 43, 53, 55, 60, 61, 62, 63, 65, 73, 74, 77, 81, 83, 86, 93, 94, 95, 97, 98, 100, 101, 104, 106, 108, 109, 110, 113, 114, 115, 116, 117, 118, 119, 120, 123, 125, 126, 127, 128, 129, 137, 138, 139, 147, 148, 150, 151, 152, 1534050

, 154, 155, 156, 161, 162, 164, 166, 167, 168, 169  
, 170, 171, 172, 173, 174, 175, 176, 177, 179, 180  
, 181, 182, 185, 187, 188, 193, 194, 199, 213, 214  
;  
C. I. Pigment Orange 2, 5, 13, 16, 17:1, 31, 34  
, 36, 38, 43, 46, 48, 49, 51, 52, 55, 59, 60, 61, 62,  
64, 71, 73;  
C. I. Pigment Green 7, 10, 36, 37;  
C. I. Pigment Blue 1, 2, 15, 15:1, 15:2, 15:3,  
15:4, 15:6, 16, 22, 60, 64, 66, 79, 79のC1置換基をOHに 10  
変更したもの, 80;  
C. I. Pigment Violet 1, 19, 23, 27, 32, 37, 42;  
C. I. Pigment Brown 25, 28;  
C. I. Pigment Black 1, 7;

等を挙げることができる。

#### 【0112】

これらの中で好ましい顔料としては、以下のものを挙げることができる。但し、本発明においては、これらに限定されるものではない。

C. I. Pigment Yellow 11, 24, 108, 109, 110, 13  
8, 139, 150, 151, 154, 167, 180, 185; 20  
C. I. Pigment Orange 36, 71;  
C. I. Pigment Red 122, 150, 171, 175, 177, 209  
, 224, 242, 254, 255, 264;  
C. I. Pigment Violet 19, 23, 32;  
C. I. Pigment Blue 15:1, 15:3, 15:6, 16, 22, 6  
0, 66;  
C. I. Pigment Green 7, 36, 37;  
C. I. Pigment Black 1, 7;

#### 【0113】

本発明においては、必要に応じて、微細でかつ整粒化された有機顔料を用いることができる。顔料の微細化は、顔料と水溶性有機溶剤と、水溶性無機塩類とともに高粘度な液状組成物として摩碎する工程である。具体的には、特開2007-112934号公報の段落番号【0030】～【0032】に記載されている。そして、同公報の段落番号【0034】の記載のように、摩碎後の混合物を80の温水に水溶性有機溶剤と水溶性無機塩類とともに溶解し、濾過、水洗し、オーブンで乾燥させて、微細な顔料を得ることができる。

#### 【0114】

有機顔料は、単独若しくは、色純度を上げるために種々組合わせて用いることができる。組合わせの具体例を以下に示す。

例えば、赤色用の顔料として、アントラキノン系顔料、ペリレン系顔料、ジケトピロロピロール系顔料の単独又はそれらの少なくとも1種と、ジスアゾ系黄色顔料、イソインドリン系黄色顔料、キノフタロン系黄色顔料又はペリレン系赤色顔料、アントラキノン系赤色顔料、ジケトピロロピロール系赤色顔料との混合などを用いることができる。例えば、アントラキノン系顔料としては、C. I. ピグメント・レッド177が挙げられ、ペリレン系顔料としては、C. I. ピグメント・レッド155、C. I. ピグメント・レッド224が挙げられ、ジケトピロロピロール系顔料としては、C. I. ピグメント・レッド254が挙げられ、色再現性の点でC. I. ピグメント・イエロー83、C. I. ピグメント・イエロー139又はC. I. ピグメント・レッド177との混合が好ましい。

また、赤色顔料と他色顔料との重量比は、100:5～100:80が好ましい。該重量比は、100:5以上であると、400nm～500nmの光透過率が抑えられ、色純 50

度を上げることができ、100:80以下であると発色力が良好である。特に該重量比としては、100:10~100:65の範囲が最適である。なお、赤色顔料同士の組合せの場合は、色度に併せて調整することができる。

#### 【0115】

また、緑色用の顔料としては、ハロゲン化フタロシアニン系顔料を1種単独で又は、これとジスアゾ系黄色顔料、キノフタロン系黄色顔料、アゾメチソ系黄色顔料若しくはイソイソイドリン系黄色顔料との混合を用いることができる。このような例としては、C.I.ピグメント・グリーン7、36、37とC.I.ピグメント・イエロー-83、C.I.ピグメント・イエロー-138、C.I.ピグメント・イエロー-139、C.I.ピグメント・イエロー-150、C.I.ピグメント・イエロー-180又はC.I.ピグメント・イエロー-185との混合が好ましい。10

緑色顔料と黄色顔料との重量比は、100:5~100:200が好ましい。該重量比は、100:5以上であると400~450nmの光透過率が抑えられ、色純度を上げることができ、100:200以下であると主波長が長波長偏らずにNTSC目標色相からのズレを回避できる。該重量比としては、100:20~100:150の範囲が特に好ましい。

#### 【0116】

青色用の顔料としては、フタロシアニン系顔料を1種単独で、若しくはこれとジオキサン系紫色顔料との混合を用いることができる。特に好適な例として、C.I.ピグメント・ブルー-15:6とC.I.ピグメント・バイオレット23との混合を挙げができる。20

青色顔料と紫色顔料との重量比は、100:0~100:100が好ましく、より好ましくは100:70以下である。

#### 【0117】

また、ブラックマトリックス用途に好適な顔料としては、カーボンブラック、グラファイト、チタンブラック、酸化鉄、酸化チタン単独又は混合を用いることができ、カーボンブラックとチタンブラックとの組合せが好ましい。

また、カーボンブラックとチタンブラックとの重量比は、100:0~100:60の範囲が好ましい。上記範囲内であると、分散安定性に優れるので好ましい。

#### 【0118】

顔料の感光性着色組成物中における含有量としては、該組成物の全固形分(重量)に対して、1~30重量%が好ましく、3~20重量%がより好ましい。顔料の含有量が前記範囲内であると、色濃度が充分で優れた色特性を確保するのに有効である。30

#### 【0119】

カラーフィルタを形成するための感放射線性組成物は、顔料を分散するための顔料分散剤の少なくとも1種を含有することができる。この顔料分散剤を含有することにより、顔料の組成物中の分散性を向上させることができる。

#### 【0120】

##### 〔顔料分散剤〕

顔料分散剤としては、例えば、公知の顔料分散剤や界面活性剤を適宜選択して用いることができる。具体的には、多くの種類の化合物を使用可能であり、例えば、オルガノシロキサンポリマーKP341(信越化学工業(株)製)、(メタ)アクリル酸系(共)重合体ポリフローNo.75、No.90、No.95(共栄社化学工業(株)製)、W001(裕商(株)製)等のカチオン系界面活性剤;ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレート、ソルビタン脂肪酸エステル等のノニオン系界面活性剤;W004、W005、W017(裕商(株)製)等のアニオン系界面活性剤;EFKA-46、EFKA-47、EFKA-47EA、EFKAポリマー100、EFKAポリマー400、EFKAポリマー401、E40  
50

F K A ポリマー 450 (いずれもチバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製)、ディスパースエイド 6、ディスパースエイド 8、ディスパースエイド 15、ディスパースエイド 9100 (いずれもサンノプロコ社製) 等の高分子分散剤; ソルスパース 3000, 5000, 9000, 12000, 13240, 13940, 17000, 24000, 26000, 28000 などの各種ソルスパース分散剤 (ゼネカ(株)製); アデカブルロニック L 31, F 38, L 42, L 44, L 61, L 64, F 68, L 72, P 95, F 77, P 84, F 87, P 94, L 101, P 103, F 108, L 121, P - 123 ((株) ADEKA 製) 及びイソネット S - 20 (三洋化成工業(株)製)、Disperbyk 101, 103, 106, 108, 109, 111, 112, 116, 130, 140, 142, 162, 163, 164, 166, 167, 170, 171, 174, 176, 180, 182, 2000, 2001, 2050, 2150 (ピックケミー(株)製) が挙げられる。その他、アクリル系共重合体など、分子末端若しくは側鎖に極性基を有するオリゴマー若しくはポリマーが挙げられる。

#### 【0121】

顔料分散剤の感光性着色組成物中における含有量としては、既述の顔料の重量に対して、1~100重量%が好ましく、3~70重量%がより好ましい。

#### 【0122】

##### 〔顔料誘導体〕

カラーフィルタを形成するための感放射線性組成物は、必要に応じて、前記顔料分散剤とともに顔料誘導体を添加することができる。顔料分散剤と親和性のある部分あるいは極性基が導入された顔料誘導体を顔料表面に吸着させ、これを顔料分散剤の吸着点として用いることで、顔料を微細な粒子として感光性着色組成物に分散させ、その再凝集を防止することができ、黒欠陥が少なく、透明性に優れたカラーフィルタを構成するのに有効である。

20

#### 【0123】

具体的には、顔料誘導体は、有機顔料を母体骨格とし、側鎖に酸性基や塩基性基、芳香族基を置換基として導入した化合物である。ここでの有機顔料は、具体的には、キナクリドン系顔料、フタロシアニン系顔料、アゾ系顔料、キノフタロン系顔料、イソインドリン系顔料、イソインドリノン系顔料、キノリン顔料、ジケトピロロピロール顔料、ベンゾイミダゾロン顔料等が挙げられる。一般に、色素と呼ばれていないナフタレン系、アントラキノン系、トリアジン系、キノリン系等の淡黄色の芳香族多環化合物も含まれる。色素誘導体としては、特開平11-49974号公報、特開平11-189732号公報、特開平10-245501号公報、特開2006-265528号公報、特開平8-295810号公報、特開平11-199796号公報、特開2005-234478号公報、特開2003-240938号公報、特開2001-356210号公報等に記載されているものを使用できる。

30

#### 【0124】

顔料誘導体の感光性着色組成物中における含有量としては、顔料の重量に対して、1~30重量%が好ましく、3~20重量%がより好ましい。該含有量が前記範囲内であると、粘度を低く抑えながら、分散を良好に行えるとともに分散後の分散安定性を向上させることができ、透過率が高く優れた色特性が得られる。また、カラーフィルタを作製するときには、黒欠陥が少なく、かつ、良好な色特性を有するものに構成することができる。

40

#### 【0125】

分散の方法は、例えば、顔料と顔料分散剤を予め混合してホモジナイザー等で予め分散しておいたものを、ジルコニアビーズ等を用いたビーズ分散機 (例えばGETZMANN 社製のディスパスマット) 等を用いて微分散させることによって行える。分散時間としては、3~6時間程度が好適である。

#### 【0126】

固体撮像素子を構成するカラーフィルタ上に設けられる平坦化膜は、例えば、本発明の透明膜形成用組成物に使用可能な既述の熱硬化性樹脂を用いて調製した調製液を、例え

50

スピンドルコート法等の公知の塗布法により塗布等した後、150～250℃で加熱処理を施してカラーフィルタ上に膜状に設けることで形成することができる。また、マイクロレンズは、例えば、マイクロレンズ材料をスピンドルコート法等の公知の塗布法により塗布した後、ブリーバーク、露光、現像、リンス等を行ってパターン形成した後、150℃で10分間程度のポストブリーバークを施してパターンをメルトフローさせることによって設けることができる。

## 【实施例】

[ 0 1 2 7 ]

以下、本発明を実施例により、さらに具体的に説明するが、本発明はその主旨を越えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。なお、特に断りのない限り、「部」は重量基準である。

[ 0 1 2 8 ]

### (カラーフィルタ用下地透明膜の形成)

( 实施例 1 )

### 「熱硬化系組成物（A）」

### ( 透明膜形成用組成物 ( 1 ) の調製 )

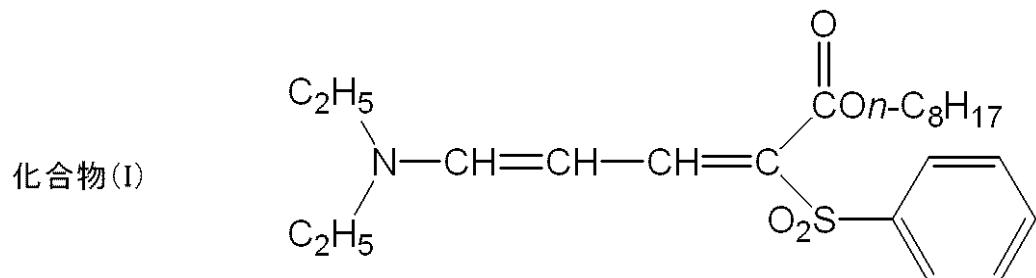
下記組成の化合物を混合して溶解し、本発明の透明膜形成用組成物（1）を調製した。

### < 透明膜形成功用組成物(1)の組成 >

- |   |             |  |    |
|---|-------------|--|----|
| ・有機溶剤 A   |             |  |    |
| プロピレングリコールエチルエーテルアセテート  | 5 8 部       |  | 20 |
| ・樹脂 A   |             |  |    |
| ベンジルメタクリレート / メタクリル酸 = [ モル比 : 7 0 / 3 0 ] 共重合体樹脂 ( プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液 3 0 % 、平均分子量 3 0 , 0 0 0 ) | 4 3 . 0 部   |  |    |
| ・モノマー A   |             |  |    |
| ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート<br>( 日本化薬 ( 株 ) 製 ; 重合性モノマー )  | 1 2 部       |  |    |
| ・開始剤 A  |             |  |    |
| T A Z - 1 0 7 ( トリクロロトリアジン系化合物 )<br>( みどり化学 ( 株 ) 製 ; 光重合開始剤 )  | 0 . 5 2 部   |  | 30 |
| ・紫外線吸収剤   |             |  |    |
| 下記化合物 ( I )   | 0 . 4 0 部   |  |    |
| ・界面活性剤 A  |             |  |    |
| メガファック F - 1 4 4 ( D I C ( 株 ) 製 ; フッ素系界面活性剤 )  | 0 . 0 1 部   |  |    |
| ・重合禁止剤 A  |             |  |    |
| p - メトキシフェノール   | 0 . 0 0 1 部 |  |    |

【 0 1 2 9 】

【化 8】



【 0 1 3 0 】

### ( カラーフィルタ用下地透明膜の形成 )

6 inchシリコンウェハー基板を用意し、該シリコンウェハー基板の上に、上記より得た透明膜形成用組成物(1)をスピンドルコート法により塗布し、これをホットプレートに

より 100 度で 120 秒間加熱処理（プリベーク）し、さらにオープン中で 230 度、3 分加熱乾燥させて、膜厚 0.5 μm の本発明の透明膜を形成した。

### 【0131】

#### （測定及び評価）

##### （1）反射防止膜（乾膜）にした際の異物析出評価

既述のように、6 inch シリコンウエハー基板を用意し、該シリコンウエハー基板の上に、上記より得た透明膜形成用組成物（1）をスピンドルコート法により塗布し、これをホットプレートにより 100 度で 120 秒間加熱処理（プリベーク）したものを常温で 3 時間放置後、光学顕微鏡（200 倍）で異物析出していないか確認を行った。

### 【0132】

10

#### - 評価基準 -

光学顕微鏡（200 倍）で 0.5 μm 以上の異物が 1 つも無い場合を○（良い）、1 つ以上ある場合を×（悪い）とした。

### 【0133】

#### （2）透過率の測定

100 mm × 100 mm の Cr 膜付きガラス基板（1737、コーニング社製）上に、上記より得た透明膜形成用組成物（1）をスピンドルコート法により塗布し、これをホットプレートにより 100 度で 120 秒間加熱処理（プリベーク）し、さらにオープン中で 230 度、3 分加熱乾燥させて、膜厚 0.5 μm の本発明の反射防止膜を形成した。得られた反射防止膜の波長 365 nm 光の透過率を、MCPD-2000（大塚電子（株）製）を用いて測定した。測定した結果は下記表 1 に示す。

20

### 【0134】

#### （実施例 2～6、比較例 1～3）

透明膜形成用組成物を下記表 1 に示す組成にそれぞれ変更した以外は実施例 1 と同様にして、透明膜形成用組成物を調製し、サンプルを形成し、評価を行った。

### 【0135】

#### （実施例 7）

##### [熱硬化系組成物（B）]

##### （透明膜形成用組成物（2）の調製）

下記組成の化合物を混合して溶解し、本発明の透明膜形成用組成物（2）を調製した。

30

透明膜形成用組成物（2）の組成

- ・溶剤 A

プロピレングリコールエチルエーテルアセテート

33 部

- ・樹脂 B

グリシジルメタアクリレート / スチレン = [モル比 = 70 / 30] 共重合体樹脂（プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液 30%、平均分子量 30,000）

77.8 部

- ・硬化促進剤 A

トリメリット酸無水物

2.1 部

- ・紫外線吸収剤

上記化合物（I）

0.4 部

40

- ・界面活性剤 A

メガファック F-144（DIC（株）製；フッ素系界面活性剤） 0.01 部

以下、透明膜の形成、測定及び評価は、上記実施例 1 と同様にして行った。

### 【0136】

#### （実施例 8～12、比較例 4～6）

透明膜形成用組成物を下記表 1 に示す組成にそれぞれ変更した以外は実施例 7 と同様にして、透明膜形成用組成物を調製し、サンプルを形成し、評価を行った。

### 【0137】

## 【表1】

	樹脂	モノマー	有機溶剤	開始剤	硬化促進剤	紫外線吸収剤	界面活性剤	重合禁止剤	異物析出評価	365nm透過率
実施例1	樹脂A (4.3. 0部)	モノマーA (12部)	溶剤A (58部)	開始剤A (0. 52部)	-	化合物(I) (0. 40部)	界面活性剤A (0. 01部)	重合禁止剤A (0. 001部)	○	90%
実施例2	樹脂A (4.1. 7部)	モノマーA (12部)	溶剤A (58部)	開始剤A (0. 52部)	-	化合物(I) (0. 80部)	界面活性剤A (0. 01部)	重合禁止剤A (0. 001部)	○	80%
実施例3	樹脂A (4.0. 9部)	モノマーA (12部)	溶剤A (58部)	開始剤A (0. 52部)	-	化合物(II) (1. 03部)	界面活性剤A (0. 01部)	重合禁止剤A (0. 001部)	○	90%
実施例4	樹脂A (35. 8部)	モノマーA (12部)	溶剤A (58部)	開始剤A (0. 52部)	-	化合物(III) (2. 58部)	界面活性剤A (0. 01部)	重合禁止剤A (0. 001部)	○	80%
実施例5	樹脂A (39. 6部)	モノマーA (12部)	溶剤A (58部)	開始剤A (0. 52部)	-	化合物(IV) (1. 44部)	界面活性剤A (0. 01部)	重合禁止剤A (0. 001部)	○	80%
実施例6	樹脂A (43. 3部)	モノマーA (12部)	溶剤A (58部)	開始剤A (0. 52部)	-	化合物(V) (0. 33部)	界面活性剤A (0. 01部)	重合禁止剤A (0. 001部)	○	90%
比較例1	樹脂A (39. 5部)	モノマーA (12部)	溶剤A (58部)	開始剤A (0. 52部)	-	化合物(VI) (1. 46部)	界面活性剤A (0. 01部)	重合禁止剤A (0. 001部)	○	95%
比較例2	樹脂A (33. 7部)	モノマーA (12部)	溶剤A (58部)	開始剤A (0. 52部)	-	化合物(VI) (3. 30部)	界面活性剤A (0. 01部)	重合禁止剤A (0. 001部)	×	-
比較例3	樹脂A (44. 4部)	モノマーA (12部)	溶剤A (58部)	開始剤A (0. 52部)	-	-	界面活性剤A (0. 01部)	重合禁止剤A (0. 001部)	○	99%
実施例7	樹脂B (77. 8部)	-	溶剤A (33部)	-	硬化促進剤A (2. 1部)	化合物(I) (0. 40部)	界面活性剤A (0. 01部)	-	○	90%
実施例8	樹脂B (76. 4部)	-	溶剤A (33部)	-	硬化促進剤A (2. 1部)	化合物(I) (0. 80部)	界面活性剤A (0. 01部)	-	○	80%
実施例9	樹脂B (75. 7部)	-	溶剤A (33部)	-	硬化促進剤A (2. 1部)	化合物(II) (1. 03部)	界面活性剤A (0. 01部)	-	○	90%
実施例10	樹脂B (70. 5部)	-	溶剤A (33部)	-	硬化促進剤A (2. 1部)	化合物(III) (2. 58部)	界面活性剤A (0. 01部)	-	○	80%
実施例11	樹脂B (74. 3部)	-	溶剤A (33部)	-	硬化促進剤A (2. 1部)	化合物(IV) (1. 44部)	界面活性剤A (0. 01部)	-	○	80%
実施例12	樹脂B (78. 0部)	-	溶剤A (33部)	-	硬化促進剤A (2. 1部)	化合物(V) (0. 33部)	界面活性剤A (0. 01部)	-	○	90%
比較例4	樹脂B (74. 2部)	-	溶剤A (33部)	-	硬化促進剤A (2. 1部)	化合物(VI) (1. 46部)	界面活性剤A (0. 01部)	-	○	95%
比較例5	樹脂B (68. 1部)	-	溶剤A (33部)	-	硬化促進剤A (2. 1部)	化合物(VII) (3. 30部)	界面活性剤A (0. 01部)	-	×	-
比較例6	樹脂B (79. 1部)	-	溶剤A (33部)	-	硬化促進剤A (2. 1部)	-	界面活性剤A (0. 01部)	-	○	99%

## 【0138】

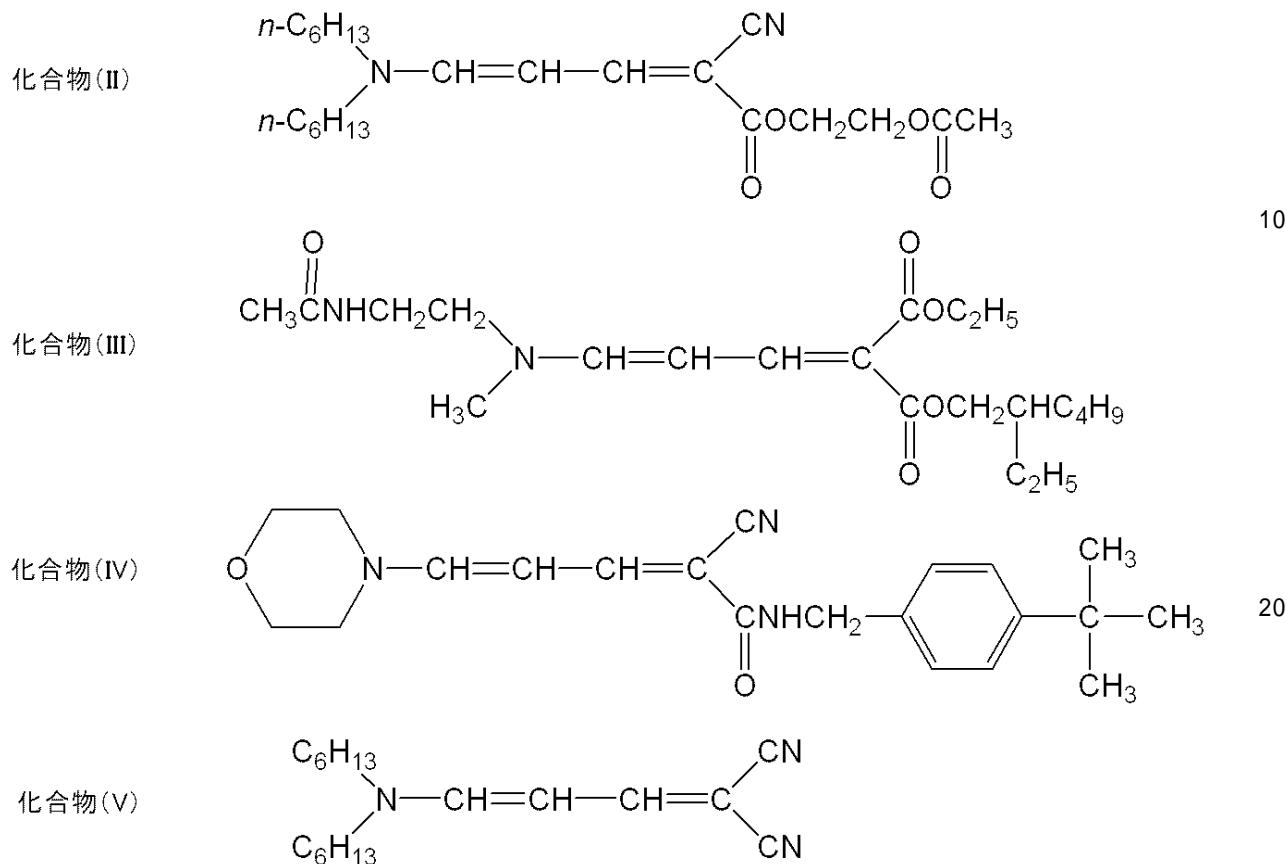
一般式(I)で表される紫外線吸収剤を使用すると、実験例1～6、7～12の結果にあるように、365nm透過率80%になるまで紫外線吸収剤を添加しても異物が析出することはなかった。一方、比較例2、5で示すように、トリアジン系紫外線吸収剤VI、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤VIIを用いた場合は、365nm透過率95%以下にな

るまで添加すると異物が析出した。

表 1 中で使用した紫外線吸収剤の化合物は以下の通りである。

【0139】

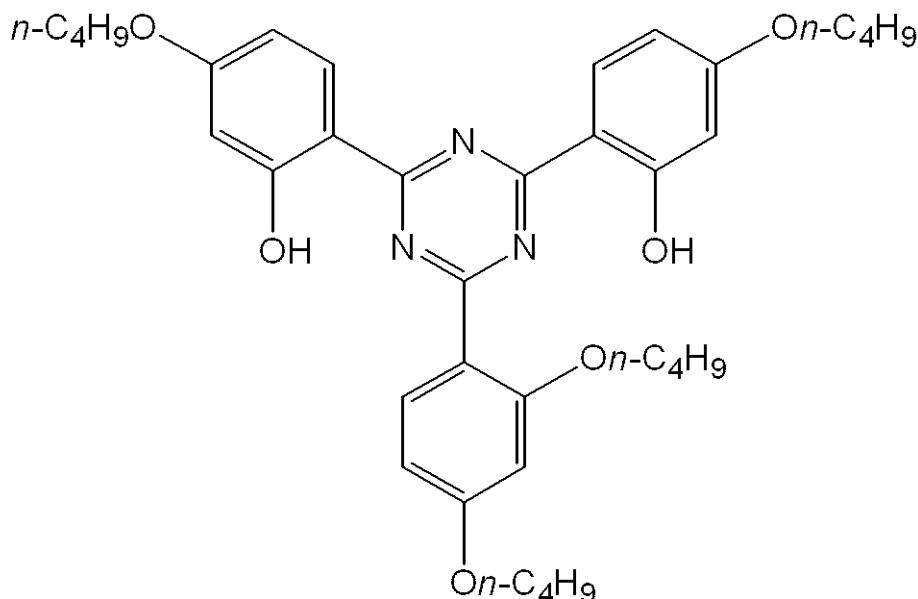
【化9】



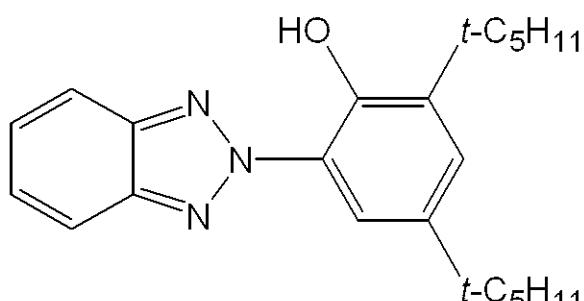
【0140】

## 【化10】

化合物(VI)



化合物(VII)



## 【0141】

(透明膜上のカラーフィルタの評価)

(実施例13)

(光硬化性着色組成物の調製)

-マゼンタ顔料分散組成物R-1の調製-

下記組成の成分を混合し、ホモジナイザーを用いて回転数3,000 r p mで3時間攪拌して混合し、顔料を含む混合溶液を調製した。

## [組成]

・顔料P R 1 2 2	1 0 部
・分散剤D i s p e r B Y K - 1 6 3 (ビックケミー社製 ブロック共重合体系分散剤)	2 . 3 部
・ベンジルメタアクリレート/メタアクリル=70/30酸共重合体(プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液45%)重量平均分子量30,000	4 . 4 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	8 3 . 3 部

## 【0142】

続いて、上記より得られた混合溶液を、さらに0.05 mm ジルコニアビーズを用いたビーズ分散機ディスパスマット(G E T Z M A N N社製)にて6時間分散処理を行い、その後さらに、減圧機構付き高圧分散機N A N O - 3 0 0 0 - 1 0 (日本ビーイーイー(株)製)を用いて、2,000 kg / cm<sup>3</sup>の圧力下で流量500 g / minとして分散処理を行った。この分散処理を10回繰り返し、マゼンタ顔料分散組成物R-1を得た。

## 【0143】

-マゼンタ色光硬化性着色組成物の調製-

・樹脂A

30

40

50

ベンジルメタアクリレート / メタアクリル酸 = 70 / 30 共重合体 (プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液 30 %) 重量平均分子量 15,000

20.57 部

・モノマー A

ジペンタエリスリトールペンタアクリレート (日本化薬(株)製、D P H A )

1.46 部

・マゼンタ顔料分散液 R - 1

55.80 部

・有機溶剤 A

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

16.75 部

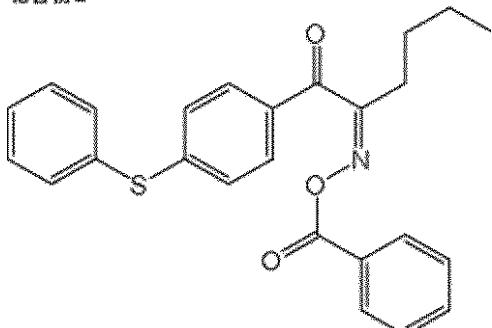
・開始剤 A

下記化合物 (II)

0.314 部

#### 【0144】

化合物 II



10

20

#### 【0145】

・界面活性剤 A

メガファック F - 144 (DIC(株)製; フッ素系界面活性剤) 0.36 部

・重合禁止剤 A

重合禁止剤 (p-メトキシフェノール) 0.001 部

#### 【0146】

(カラーフィルタの形成)

前記で得られた光硬化性着色組成物を、実施例 1 において得られたシリコンウエハー基板の反射防止膜上にスピンコート法により塗布して染料レジスト膜を形成した後、これをホットプレートにより 100 度 120 秒間加熱処理 (プリベーク) して、膜厚が 1 μm になるようにした。

30

#### 【0147】

次いで、i 線ステッパ露光装置 FPA - 3000 i5+ (Canon(株)製) を使用して、染料レジスト膜に 365 nm の波長光を 2 μm の Island パターンマスクを通して 700 mJ/cm<sup>2</sup> の露光量で照射した。照射後、スピン・シャワー現像機 (DW - 30 型、(株)ケミトロニクス製) の水平回転テーブルの上に染料レジスト膜が塗設されたシリコンウエハー基板を載置し、現像液 CD - 2000 (富士フィルムアーチ(株)製) を 20 % に純水で希釈した現像処理液を使用して 23 度 60 秒間パドル現像を行った。その後、このシリコンウエハー基板を真空チャック方式で水平回転テーブルに固定し、回転装置で 50 rpm で基板を回転させつつ、その回転中心の上方より純水を噴出ノズルからシャワー状に供給して rinsing 处理し、スプレー乾燥してカラーフィルタを得た。

40

#### 【0148】

(測定及び評価)

##### (1) パターン形状の測定・評価

得られたカラーフィルタについて、一つのパターンの断面が観察できるように分割して小片(試料)を作製し、SEM (JSM - 6340F、日本電子(株)製) を用いて試料のパターンの断面写真を撮影した。この断面写真から、図 2 に示すようにパターン断面を評価した。

断面形状 A (矩形) . . . 形状良好

50

断面形状 B (順テーパー) . . . 形状悪い

測定した結果は下記表 2 及び 3 に示す。

#### 【0149】

##### (2) 固体撮像素子の作製

カラーフィルタを形成した後、カラーフィルタ上にさらに平坦化膜及びマイクロレンズを形成することにより、図 1 に示す構造に構成された固体撮像素子を作製することができる。カラーフィルタ上への平坦化膜の形成は、樹脂成分（例えば熱硬化性樹脂）と溶剤とを混合して調製した組成物を用いてスピンコート法によりカラーフィルタ上に塗布し、200℃で5分間加熱硬化させて行うことができる。また、マイクロレンズの形成は、所望の樹脂、光重合／熱重合開始剤、重合性モノマー、及び溶剤を含むレジスト組成物を用いて行うことができる。10

#### 【0150】

##### (実施例 14 ~ 24、比較例 7 ~ 10)

透明膜を下記表 2 に示す膜にそれぞれ変更した以外は実施例 13 と同様にして、透明膜形成用組成物を調製し、サンプルを形成し、評価を行った。

#### 【0151】

##### 【表 2】

	透明膜	透明膜の365nm透過率	断面形状
実施例13	実施例1の透明膜	90%	A
実施例14	実施例2の透明膜	80%	A
実施例15	実施例3の透明膜	90%	A
実施例16	実施例4の透明膜	80%	A
実施例17	実施例5の透明膜	80%	A
実施例18	実施例6の透明膜	90%	A
比較例7	比較例1の透明膜	95%	B
比較例8	比較例3の透明膜	99%	B
実施例19	実施例7の透明膜	90%	A
実施例20	実施例8の透明膜	80%	A
実施例21	実施例9の透明膜	90%	A
実施例22	実施例10の透明膜	80%	A
実施例23	実施例11の透明膜	80%	A
実施例24	実施例12の透明膜	90%	A
比較例9	比較例4の透明膜	95%	B
比較例10	比較例6の透明膜	99%	B

20

30

40

#### 【0152】

マゼンタ色の光硬化性着色組成物では、透明膜の365nm透過率が95%以上だと、比較例 7 ~ 10 ともに断面形状が順テーパーで悪い。

一方、式(I)で表される紫外線吸収剤を用いた透明膜の365nm透過率が90%以下である実験例 13 ~ 24 は断面形状が矩形で良好である。

#### 【0153】

##### (実施例 25)

##### (光硬化性着色組成物の調製)

##### - レッド顔料分散組成物 R - 2 の調製 -

下記組成の成分を混合し、ホモジナイザーを用いて回転数 3,000 rpm で 3 時間攪拌して混合し、顔料を含む混合溶液を調製した。

##### [組成]

・顔料 PR 254

10部

50

- ・分散剤アジスパーP B 8 2 1（味の素ファインテクノ社製） 2 . 3 部
- ・ベンジルメタアクリレート / メタアクリル = 7 0 / 3 0 酸共重合体（プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液 4 5 %）重量平均分子量 3 0 , 0 0 0 4 . 4 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 8 3 . 3 部

**【0154】**

続いて、上記より得られた混合溶液を、さらに 0 . 0 5 mm ジルコニアビーズを用いたビーズ分散機ディスパスマット（GETZMANN 社製）にて 6 時間分散処理を行い、その後さらに、減圧機構付き高圧分散機 NANO - 3 0 0 0 - 1 0（日本ビーイーイー（株）製）を用いて、2 , 0 0 0 kg / cm<sup>3</sup> の圧力下で流量 5 0 0 g / min として分散処理を行った。この分散処理を 1 0 回繰り返し、レッド顔料分散組成物 R - 2 を得た。  
10

**【0155】**

- レッド色光硬化性着色組成物の調製 -

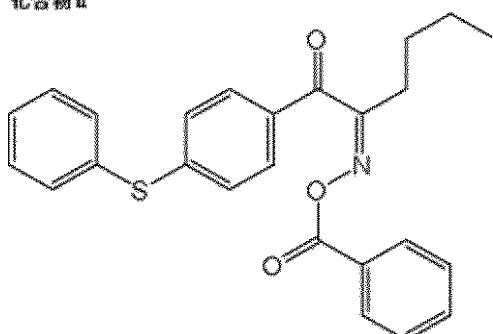
下記組成の化合物を混合して溶解し、光硬化性着色組成物を調製した。

- ・樹脂 A  
ベンジルメタアクリレート / メタアクリル酸 = 7 0 / 3 0 共重合体樹脂（プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液 3 0 %）重量平均分子量 1 5 , 0 0 0 20 . 5 7 部
- ・モノマー A  
ジペンタエリスリトールペンタアクリレート（日本化薬社製、D P H A ） 1 . 4 6 部
- ・レッド顔料分散液 R - 2 5 5 . 8 0 部
- ・有機溶剤 A  
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 1 6 . 7 5 部
- ・開始剤 A  
下記化合物（II） 0 . 3 1 4 部

**【0156】**

**【化11】**

化合物II



30

**【0157】**

- ・界面活性剤 A  
メガファック F - 1 4 4（D I C（株）製；フッ素系界面活性剤） 0 . 3 6 部 40
- ・重合禁止剤 A  
重合禁止剤（p - メトキシフェノール） 0 . 0 0 1 部  
以下、カラーフィルタの形成、測定及び評価は実施例 1 3 と同様に行った。

**【0158】**

（実施例 2 6 ~ 3 6 、比較例 1 1 ~ 1 4 ）

透明膜を下記表 3 に示す膜にそれぞれ変更した以外は実施例 2 5 と同様にして、透明膜形成用組成物を調製し、サンプルを形成し、評価を行った。

**【0159】**

【表3】

	透明膜	透明膜の 365nm透過率	断面形状
実施例25	実施例1の透明膜	90%	A
実施例26	実施例2の透明膜	80%	A
実施例27	実施例3の透明膜	90%	A
実施例28	実施例4の透明膜	80%	A
実施例29	実施例5の透明膜	80%	A
実施例30	実施例6の透明膜	90%	A
比較例11	比較例1の透明膜	95%	B
比較例12	比較例3の透明膜	99%	B
実施例31	実施例7の透明膜	90%	A
実施例32	実施例8の透明膜	80%	A
実施例33	実施例9の透明膜	90%	A
実施例34	実施例10の透明膜	80%	A
実施例35	実施例11の透明膜	80%	A
実施例36	実施例12の透明膜	90%	A
比較例13	比較例4の透明膜	95%	B
比較例14	比較例6の透明膜	99%	B

## 【0160】

R E D 色の光硬化性着色組成物では、透明膜の 365 nm 透過率が 95 % 以上だと、実験例 11 ~ 14 ともに断面形状が順テーパーで悪い。

一方、一般式 (I) で表される紫外線吸収剤を用いた透明膜の 365 nm 透過率が 90 % である実験例 25 ~ 36 は断面形状が矩形で良好である。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0161】

【図1】固体撮像素子の構成例を示す概略断面図である。

【図2】断面形状を説明するための模式図である。(A が矩形で良好である。B は順テーパーで悪い。)

## 【符号の説明】

## 【0162】

- 10 デバイス(駆動基板)
- 11 第1の平坦化膜(下地透明膜)
- 12 カラーフィルタ
- 13 第2の平坦化膜
- 14 マイクロレンズ

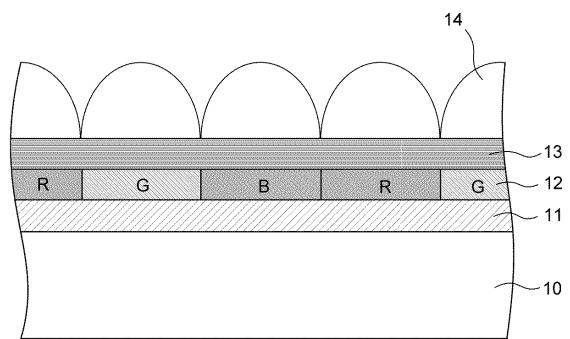
10

20

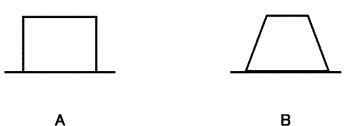
30

40

【図1】



【図2】



---

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
G 0 2 B 5/20 (2006.01) G 0 2 B 5/20 1 0 1

(56)参考文献 特開平08-239509(JP, A)  
特開昭51-056620(JP, A)  
特開2009-265642(JP, A)  
特開平10-120859(JP, A)  
特開2009-067973(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 8 L 1 / 0 0 - 1 0 1 / 1 6  
C 0 8 K 3 / 0 0 - 1 3 / 0 8  
C 0 8 F 2 6 5 / 0 6  
G 0 2 B 5 / 2 0