(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2015 年 4 月 16 日(16.04.2015)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2015/053183 A1

(51) 国際特許分類:
G03F 7/033 (2006.01) *G02B 5/20* (2006.01)
C08F 226/12 (2006.01) *G03F 7/004* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2014/076530

(22) 国際出願日: 2014 年 10 月 3 日(03.10.2014)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2013-213399 2013 年 10 月 11 日(11.10.2013) JP
特願 2014-031639 2014 年 2 月 21 日(21.02.2014) JP
特願 2014-109552 2014 年 5 月 27 日(27.05.2014) JP

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

(72) 発明者: 吉井　朗子(**YOSHII Akiko**); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻４０００番地　富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 荒山　恭平(**ARAYAMA Kyohei**); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻４０００番地　富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 高桑　英希(**TAKAKUWA Hideki**); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻４０００番地　富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 中村　翔一(**NAKAMURA Shoichi**); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻４０００番地　富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP).

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

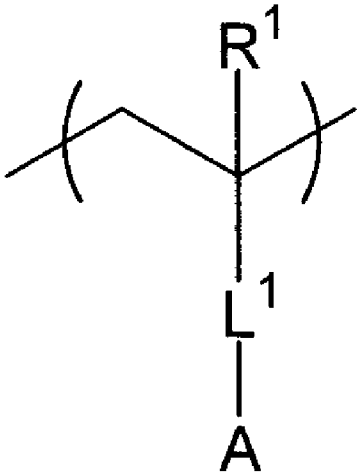
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK,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

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,

[続葉有]

(54) **Title**: LIGHT-SENSITIVE COMPOSITION, DISPERSION COMPOSITION, METHOD FOR MANUFACTURING COLOR FILTER USING SAME, COLOR FILTER, AND SOLID-STATE IMAGING ELEMENT

(54) 発明の名称 : 感光性組成物、分散組成物、これを用いたカラーフィルタの製造方法、カラーフィルタ、及び、固体撮像素子



(X)

(57) **Abstract**: The present invention provides a light-sensitive composition exhibiting exceptional lithographic performance and forming a film that exhibits an exceptional refractive index, a dispersion composition, a method for manufacturing a color filter using the same, a color filter, and a solid-state imaging element. This light-sensitive composition contains at least an alkali-soluble resin having a repeating unit represented by the formula (X) or an alkali-soluble resin having a glass transition temperature (Tg) of 100-250ºC, inorganic particles, a dispersant, a photoinitiator, and a polymerizable compound. In the formula (X), R^1 represents a hydrogen atom or an alkyl group. L^1 represents a single bond or a divalent linking group. A represents a substituted or an unsubstituted fused aromatic ring group.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2015/053183 A1

ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

本発明は、リソグラフィー性能に優れると共に、形成された膜が優れた屈折率を示す感光性組成物、並びに、分散組成物、これを用いたカラーフィルタの製造方法、カラーフィルタ、固体撮像素子を提供する。本発明の感光性組成物は、式（Ｘ）で表される繰り返し単位を有するアルカリ可溶性樹脂またはガラス転移温度（Ｔｇ）が１００～２５０℃であるアルカリ可溶性樹脂と、無機粒子と、分散剤と、光重合開始剤と、重合性化合物とを少なくとも含む。式（Ｘ）中、R^1は、水素原子又はアルキル基を表す。L^1は、単結合又は２価の連結基を表す。Ａは、置換又は無置換の縮合芳香環基を表す。

明　細　書

発明の名称 ：

感光性組成物、分散組成物、これを用いたカラーフィルタの製造方法、カラーフィルタ、及び、固体撮像素子

技術分野

[0001]　本発明は、感光性組成物、分散組成物、これを用いたカラーフィルタの製造方法、カラーフィルタ、及び、固体撮像素子に関する。

背景技術

[0002]　最近、イメージセンサ（ＣＣＤ，ＣＭＯＳ）の解像度の向上を目的として、イメージセンサの画素数の拡大とともに画素の微細化が進展しているが、その反面、開口部が小さくなり感度低下に繋がっている。そこで、感度の向上を目的に、複数色のカラーフィルタの１色を白（透明）にする場合がある。

カラーフィルタにおいて、このような白色パターン（白色フィルタ画素）を作製する方法としては、例えば、光重合開始剤、重合性化合物、アルカリ可溶性樹脂、及び、無機微粒子などを含有するカラーフィルタ用感光性透明組成物を用いる技術が知られている（特許文献１参照）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開２０１２－１３７５６４号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004]　一方、近年、イメージセンサのより一層の性能向上に伴い、白色パターン（白色フィルタ画素）の形成時のリソグラフィー性能のより一層の向上が求められると共に、屈折率のより一層の向上が求められていた。

本発明者らは、特許文献１に記載の発明を参照して、上記性能について検

討を行ったところ、得られたパターンのリソグラフィー性能、及び、パターンの屈折率は従来の要求レベルは満たしているものの、昨今要求されるより高いレベルを満足するものではなく、さらなる改良が必要であった。

[0005] 本発明は、上記実情に鑑みて、リソグラフィー性能に優れると共に、形成された膜が優れた屈折率を示す感光性組成物を提供することを目的とする。

また、本発明は、上記組成物を用いたカラーフィルタ及びその製造方法、固体撮像素子、並びに、分散組成物を提供することも目的とする。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者らは、上記課題について鋭意検討した結果、下記特定のアルカリ可溶性樹脂を使用することにより、所望の効果が得られることを見出した。

より具体的には、以下の構成により上記目的を達成することができることを見出した。

[0007] （１） 後述する式（Ｘ）で表される繰り返し単位を有するアルカリ可溶性樹脂と、無機粒子と、分散剤と、光重合開始剤と、重合性化合物とを少なくとも含む感光性組成物。

（２） ガラス転移温度（Ｔｇ）が１００～２５０℃であるアルカリ可溶性樹脂と、無機粒子と、分散剤と、光重合開始剤と、重合性化合物とを少なくとも含む感光性組成物。

（３） アルカリ可溶性樹脂のガラス転移温度（Ｔｇ）が１００～２５０℃である、（１）に記載の感光性組成物。

（４） Ａが、カルバゾリル基、ナフチル基、ベンゾチアゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、及び、ベンゾトリアゾリル基からなる群から選択される、（１）または（３）に記載の感光性組成物。

（５） Ａが、カルバゾリル基又はナフチル基である、（１）及び（３）～（４）のいずれかに記載の感光性組成物。

（６） アルカリ可溶性樹脂が、さらに、親水性基（ただし、酸基を除く）を有する繰り返し単位を有する、（１）～（５）のいずれかに記載の感光性組成物。

（７）　親水性基が、ヒドロキシ基である、（６）に記載の感光性組成物。

（８）　分散剤が、オリゴイミン系分散剤、または、後述する式（１）～式（４）のいずれかで表される構造単位を含む樹脂である、（１）～（７）のいずれかに記載の感光性組成物。

（９）　無機粒子が、酸化チタンまたは酸化ジルコニウムを含む、（１）～（８）のいずれかに記載の感光性組成物。

（１０）　さらに、カルバゾール構造を有する低分子化合物を含有する、（１）～（９）のいずれかに記載の感光性組成物。

（１１）　さらに、ＮａＣｌを含有する、（１）～（１０）のいずれかに記載の感光性組成物。

（１２）　カラーフィルタ形成用として用いられる、（１）～（１１）のいずれかに記載の感光性組成物。

（１３）　（１２）に記載のカラーフィルタ形成用の感光性組成物を塗布して塗布層を形成し、塗布層を露光し、現像することによりパターンを形成して、硬化膜を得ることを含む、固体撮像素子のカラーフィルタの製造方法。

（１４）　（１）～（１２）のいずれかに記載の感光性組成物を用いて得られるカラーフィルタ。

（１５）　（１４）に記載のカラーフィルタを備えた固体撮像素子。

（１６）　ガラス転移温度（Ｔｇ）が１００℃以上で、後述する式（Ｘ）で表される繰り返し単位及び親水性基（ただし、酸基を除く）を有する繰り返し単位を有するアルカリ可溶性樹脂と、無機粒子と、分散剤とを少なくとも含む分散組成物。

発明の効果

[0008]　本発明によれば、リソグラフィー性能に優れると共に、形成された膜が優れた屈折率を示す感光性組成物を提供することができる。

また、本発明によれば、上記組成物を用いたカラーフィルタ及びその製造方法、固体撮像素子、並びに、分散組成物を提供することもできる。

発明を実施するための形態

[0009] 以下、本発明の感光性組成物（感光性透明組成物）について詳細に説明する。

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

また、本発明において光とは、活性光線又は放射線を意味する。本明細書において、「活性光線」又は「放射線」とは、例えば、水銀灯の輝線スペクトル、エキシマレーザーに代表される遠紫外線、極紫外線（ＥＵＶ光）、Ｘ線、電子線等を意味する。本明細書中における「露光」とは、特に断らない限り、水銀灯、エキシマレーザーに代表される遠紫外線、Ｘ線、ＥＵＶ光などによる露光のみならず、電子線、イオンビーム等の粒子線による描画も露光に含める。

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

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

[0010] 本発明の感光性組成物は、アルカリ可溶性樹脂と、無機粒子と、分散剤と、光重合開始剤と、重合性化合物とを少なくとも含む組成物である。なお、

本発明に係る感光性組成物は、典型的には、ネガ型の組成物（ネガパターンを形成する組成物）であることが好ましい。

本発明の感光性組成物を用いることによって、優れたパターン形状を有し、高い屈折率を示すパターンを、高い解像性で、かつ、現像残渣が低減された状態で得ることができ、その結果、得られたパターンを白色カラーフィルタとすることにより、イメージセンサにおける撮像を高品質で行うことできる。上記性能が向上する理由としては、アルカリ可溶性樹脂中に縮合芳香環基が含まれること、または、ガラス転移温度が高いアルカリ可溶性樹脂により、屈折率が向上すると共に、該縮合芳香環基が無機粒子表面と相互作用して、該粒子の分散性を向上させ、結果としてリソグラフィー性能（上記解像性、現像残渣性など）も向上したと推測される。

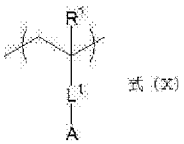
[0011] 以下、感光性組成物中に含まれる各成分（アルカリ可溶性樹脂、無機粒子、分散剤、光重合開始剤、重合性化合物など）について詳述し、その後、組成物の用途について詳述する。

なお、本発明の分散組成物に含まれる成分は、重合性化合物を含まない点以外は、上記感光性組成物中の成分と同じである。

＜アルカリ可溶性樹脂＞

アルカリ可溶性樹脂は、式（Ｘ）で表される繰り返し単位を有するか、または、ガラス転移温度（Ｔｇ）が１００～２５０℃である、アルカリ溶液に可溶性の樹脂である。該樹脂を使用することにより、解像度といったリソグラフィー性能がより向上すると共に、形成される硬化膜の屈折率が向上する。

[0012] [化1]



[0013] 式（Ｘ）中、R^1は、水素原子又はアルキル基を表す。アルキル基としては、炭素数１～３個のアルキル基が好ましく、メチル基が好ましい。

L^1は、単結合又は２価の連結基を表す。２価の連結基としては、２価の脂

肪族炭化水素基（好ましくは炭素数１～８）、２価の芳香族炭化水素基（好ましくは炭素数６～１２）、－Ｏ－、－Ｓ－、－SO_2－、－Ｎ(Ｒ)－（Ｒ：アルキル基）、－ＣＯ－、－ＮＨ－、－ＣＯＯ－、－ＣＯＮＨ－、又はこれらを組み合わせた基（例えば、アルキレンオキシ基、アルキレンオキシカルボニル基、アルキレンカルボニルオキシ基など）などが挙げられる。

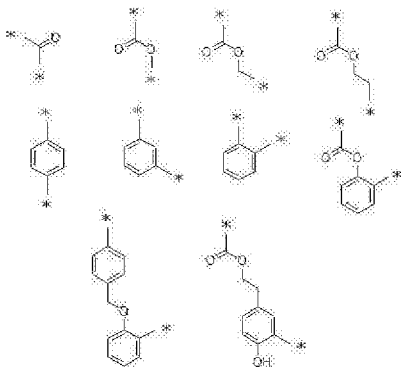
２価の脂肪族炭化水素基（例えば、アルキレン基）としては、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、又はブチレン基などが挙げられる。

２価の芳香族炭化水素基としては、例えば、フェニレン基、ナフチレン基などが挙げられる。

なお、単結合とは、式（Ｘ）中のＡが、R^1と連結する炭素原子に直接連結することを意図する。

以下に、L^1の具体例を示すが、L^1はこれらに限定されない。なお、＊は結合位置を示す。

[0014] [化2]



[0015] Ａは、置換又は無置換の縮合芳香環基を表す。縮合芳香族基とは、２つ又はそれ以上の芳香環構造を有する基であって、各々の環が２個又はそれ以上の原子を共有する構造の基をいう。ここで、縮合芳香環基とは、縮合芳香族炭化水素基及び縮合芳香族複素環基のいずれも含むものとする。

縮合芳香族炭化水素基としては、例えば、ナフチル基、アセナフチレニル基、アントリル基、フェナントリル基、ピレニル基、アセフェナントリレニル基、アセアントリレニル基、クリセニル基、ジベンゾクリセニル基、ベンゾアントリル基、ジベンゾアントリル基、ナフタセニル基、ピセニル基、ペ

ンタセニル基、フルオレニル基、９，９－ジヒドロアントリル基、トリフェニレニル基、ペリレニル基、フルオランテニル基、ベンゾ［ｋ］フルオランテニル基などが挙げられる。

縮合芳香族複素環基としては、例えば、インドリル基、キノリル基、イソキノリル基、フタラジニル基、キノキサリニル基、キナゾリニル基、カルバゾリル基（３－カルバゾリル基、９－カルバゾリル基の両者を含む）、アクリジニル基、フェナジニル基、ベンゾフリル基、イソチアゾリル基、イソキサゾリル基、フラザニル基、フェノキサジニル基、ベンゾチアゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、ベンズイミダゾリル基、ベンゾトリアゾリル基、ピラニル基などが挙げられる。

なかでも、リソグラフィー性能に優れる、及び／又は、得られる膜の屈折率がより優れる点（以後、単に「本発明の効果が優れる点」とも称する）で、カルバゾリル基、ナフチル基、ベンゾチアゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、又は、ベンゾトリアゾリル基が好ましく、カルバゾリル基、ナフチル基がより好ましい。

上記Ａには、置換基が置換していてもよく、置換基としては、例えば、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオキシ基、アリールチオキシ基、アシルオキシ基、アルキルスルファニル基、アリールスルファニル基、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、アシル基、アシルオキシ基、アルコキシカルボニル基、アミノ基、ホスフィノイル基、複素環基、シリルエーテル基、チオール基、スルホンアミド基、アミド基、ウレア基、チオウレア基、カルボキシル基、ウレタン基、ハロゲン原子、ニトロ基、等が挙げられる。

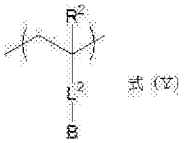
[0016] アルカリ可溶性樹脂中における式（Ｘ）で表される繰り返し単位の含有量は特に制限されないが、本発明の効果がより優れる点で、全繰り返し単位に対して、４０～９５質量％が好ましく、５０～９０質量％がより好ましく、６０～９０質量％がさらに好ましい。

アルカリ可溶性樹脂は、上記式（Ｘ）で表される繰り返し単位を含み、アルカリ溶液に可溶であればその構造は特に制限されないが、酸基を有することが好ましい。

酸基としては、特に制限されないが、例えば、カルボキシル基、活性メチレン基、リン酸基、スルホン酸基、フェノール性水酸基、カルボン酸無水基等などが挙げられるが、有機溶剤に可溶で弱アルカリ水溶液により現像可能なものが好ましく、カルボキシル基が特に好ましいものとして挙げられる。これら酸基は、１種のみであってもよいし、２種以上であってもよい。

[0017] アルカリ可溶性樹脂は、本発明の効果がより優れる点で、式（Ｙ）で表される繰り返し単位をさらに有することが好ましい。

[0018] [化3]



[0019] 式（Ｙ）中、R^2は、水素原子又はアルキル基を表す。アルキル基としては、炭素数１～３個のアルキル基が好ましく、具体的には、メチル基などが挙げられる。

L^2は、単結合又は２価の連結基を表す。L^2で表される２価の連結基の定義は、L^1で表される２価の連結基の定義と同義である。

Ｂは、酸基を表す。酸基の定義は、上述の通りである。

アルカリ可溶性樹脂中における式（Ｙ）で表される繰り返し単位の含有量は特に制限されないが、本発明の効果がより優れる点で、全繰り返し単位に対して、５～６０質量％が好ましく、１０～４０質量％がより好ましく、２０～４０質量％がさらに好ましい。

[0020] アルカリ可溶性樹脂は、上記式（Ｘ）で表される繰り返し単位及び式（Ｙ）で表される繰り返し単位以外の他の繰り返し単位を有していてもよい。

例えば、本発明の効果がより優れる点で、アルカリ可溶性樹脂は、親水性基（ただし、酸基を除く）を有する繰り返し単位（以後、「親水性繰り返し単位」とも称する）を有することが好ましい。

親水性基としては、例えば、ヒドロキシ基、アルキレンオキシド基、ピロリドン基、モルホリン基、１，３－ジケトン基、アミノ基、アンモニウム基などが挙げられる。なかでも、本発明の効果がより優れる点で、ヒドロキシ基が好ましい。なお、該親水性基には、上述した酸基は含まれない。

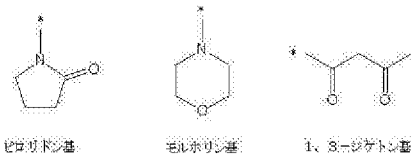
なお、アルキレンオキシド基としては、以下式（Ｗ）で表される基が好ましい。なお、＊は結合位置を表す。

式（Ｗ）　　＊－（Ａ－Ｏ）$_n$－Ｒ

式（Ｗ）中、Ａはアルキレン基（好ましくは、炭素数２～３のアルキレン基）を表し、Ｒは水素原子又はアルキル基（好ましくは、炭素数１～２のアルキル基）を表し、ｎは１以上の整数（好ましくは、１～２５の整数）を表す。なお、ｎが２以上の場合、ポリアルキレンオキシド基とも称する。

ピロリドン基、モルホリン基及び１，３－ジケトン基は、それぞれ以下の基を示す。なお、＊は結合位置を表す。

[0021] [化4]



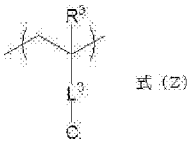
[0022]　また、アミノ基は、１級、２級、及び３級のアミノ基を含む概念であり、以下式（Ｐ）で表される基が好ましい。

式（Ｐ）　　＊－Ｎ（Ｒ）$_2$

式（Ｐ）中、Ｒは、それぞれ独立に、水素原子、または、アルキル基を表す。

[0023]　親水性繰り返し単位としては、本発明の効果がより優れる点で、以下式（Ｚ）で表される繰り返し単位が好ましい。

[0024] [化5]



[0025]　式（Ｚ）中、R^3は、水素原子又はアルキル基を表す。アルキル基の定義は

、R^1で表されるアルキル基の定義と同義である。

L^3は、単結合又は２価の連結基を表す。L^3で表される２価の連結基の定義は、L^1で表される２価の連結基の定義と同義である。

Ｃは、親水性基（ただし、酸基を除く）を表す。親水性基の定義は上述の通りである。

アルカリ可溶性樹脂中における式（Ｚ）で表される繰り返し単位の含有量は特に制限されないが、本発明の効果がより優れる点で、全繰り返し単位に対して、５～４０質量％が好ましく、１０～３０質量％がより好ましい。

[0026] なお、本発明の効果がより優れる点で、親水性繰り返し単位は、ＳＰ値（沖津法により算出）が２０．２～３５ＭＰａ$^{0.5}$（好ましくは、２１～３３ＭＰａ$^{0.5}$）であるモノマー由来の繰り返し単位であることが好ましい。

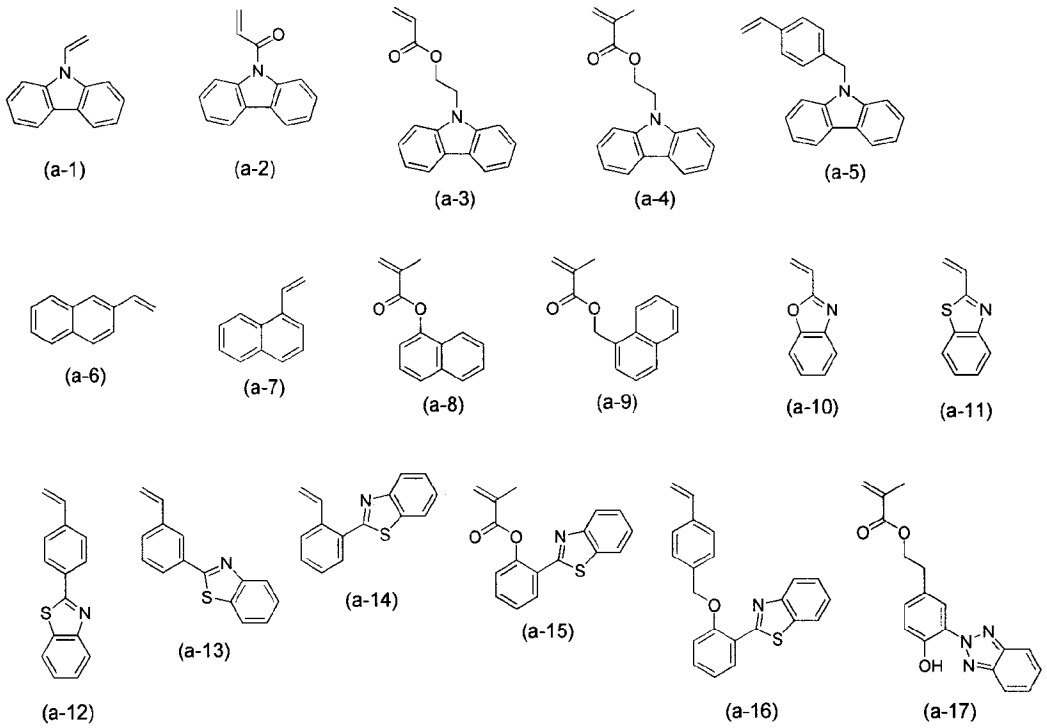
ＳＰ値は、沖津法（沖津俊直著「日本接着学会誌」２９（３）（１９９３））によって算出したものである。

[0027] アルカリ可溶性樹脂の製造法は特に制限されず、例えば、公知のラジカル重合法による方法を適用することができる。ラジカル重合法でアルカリ可溶性樹脂を製造する際の温度、圧力、ラジカル開始剤の種類及びその量、溶剤の種類等々の重合条件は、当業者において容易に設定可能であり、実験的に条件を定めるようにすることもできる。

上述した式（Ｘ）で表される繰り返し単位を含むアクリル可溶性樹脂を製造するためには、例えば、以下のモノマー（以後、モノマーａとも称する）が使用される。

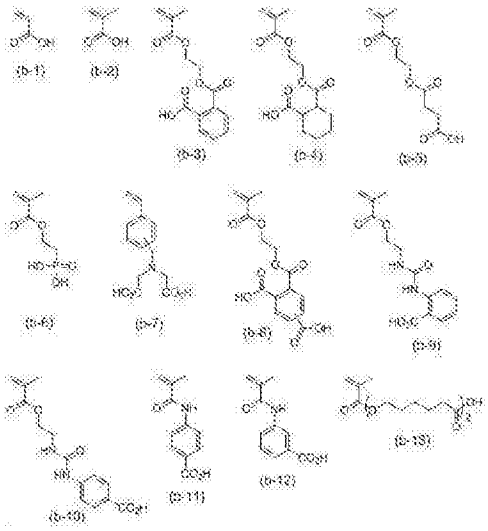
[0028]

[化6]



[0029] また、上述した式（Ｙ）で表される繰り返し単位を含むアクリル可溶性樹脂を製造するためには、例えば、以下のモノマー（以後、モノマーｂとも称する）が使用される。

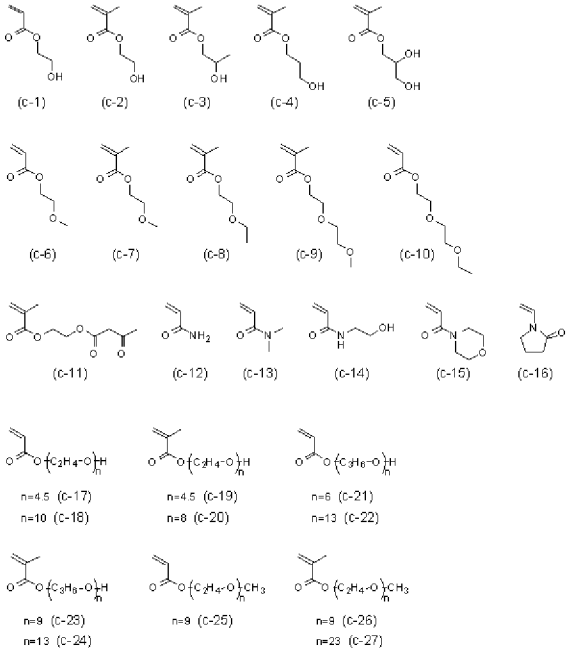
[0030] [化7]



[0031] 上述した式（Ｚ）で表される繰り返し単位を含むアクリル可溶性樹脂を製

造するためには、例えば、以下のモノマー（以後、モノマーｃとも称する）が使用される。

[0032] [化8]



[0033] 上記モノマーａとモノマーｂとの組み合わせ及び両者の質量比は特に制限されないが、例えば、以下のような組み合わせで、かつ、以下のような量関係のモノマーａ及びモノマーｂを使用して得られるアルカリ可溶性樹脂が挙げられる。

[0034]

[表1]

表1

アルカリ可溶性樹脂	構成単位		質量比(wt%)	
	モノマーa	モノマーb	モノマーa	モノマーb
例示樹脂1	a−1	b−1	80	20
例示樹脂2	a−2	b−1	80	20
例示樹脂3	a−3	b−1	80	20
例示樹脂4	a−4	b−1	80	20
例示樹脂5	a−5	b−1	80	20
例示樹脂6	a−6	b−1	80	20
例示樹脂7	a−7	b−1	80	20
例示樹脂8	a−8	b−1	80	20
例示樹脂9	a−9	b−1	80	20
例示樹脂10	a−10	b−1	80	20
例示樹脂11	a−11	b−1	80	20
例示樹脂12	a−12	b−1	80	20
例示樹脂13	a−13	b−1	80	20
例示樹脂14	a−14	b−1	80	20
例示樹脂15	a−15	b−1	80	20
例示樹脂16	a−16	b−1	80	20
例示樹脂17	a−17	b−1	80	20
例示樹脂18	a−1	b−2	80	20
例示樹脂19	a−2	b−2	80	20
例示樹脂20	a−3	b−2	80	20
例示樹脂21	a−4	b−2	80	20
例示樹脂22	a−5	b−2	80	20
例示樹脂23	a−6	b−2	80	20
例示樹脂24	a−7	b−2	80	20
例示樹脂25	a−8	b−2	80	20
例示樹脂26	a−9	b−2	80	20
例示樹脂27	a−10	b−2	80	20
例示樹脂28	a−11	b−2	80	20
例示樹脂29	a−12	b−2	80	20
例示樹脂30	a−13	b−2	80	20
例示樹脂31	a−14	b−2	80	20
例示樹脂32	a−15	b−2	80	20
例示樹脂33	a−16	b−2	80	20
例示樹脂34	a−17	b−2	80	20
例示樹脂35	a−1	b−3	80	20
例示樹脂36	a−1	b−4	80	20
例示樹脂37	a−1	b−5	80	20
例示樹脂38	a−1	b−6	80	20
例示樹脂39	a−1	b−7	80	20
例示樹脂40	a−1	b−8	80	20
例示樹脂41	a−1	b−9	80	20
例示樹脂42	a−1	b−10	80	20
例示樹脂43	a−1	b−11	80	20
例示樹脂44	a−1	b−12	80	20
例示樹脂45	a−1	b−13	80	20
例示樹脂46	a−6	b−3	80	20
例示樹脂47	a−6	b−4	80	20
例示樹脂48	a−6	b−5	80	20
例示樹脂49	a−6	b−6	80	20
例示樹脂50	a−6	b−7	80	20
例示樹脂51	a−6	b−8	80	20
例示樹脂52	a−6	b−9	80	20
例示樹脂53	a−6	b−10	80	20
例示樹脂54	a−6	b−11	80	20
例示樹脂55	a−6	b−12	80	20
例示樹脂56	a−6	b−13	80	20
例示樹脂57	a−1	b−2	90	10
例示樹脂58	a−1	b−2	85	15
例示樹脂59	a−1	b−2	75	25
例示樹脂60	a−1	b−2	70	30
例示樹脂61	a−6	b−2	90	10
例示樹脂62	a−6	b−2	85	15
例示樹脂63	a−6	b−2	75	25
例示樹脂64	a−6	b−2	70	30

[0035] また、上記モノマーａ、モノマーｂ、及びモノマーｃの組み合わせ及び質量比は特に制限されないが、例えば、以下のような組み合わせで、かつ、以下のような量関係のモノマーａ、モノマーｂ、及びモノマーｃを使用して得られるアルカリ可溶性樹脂が挙げられる。モノマーａ、モノマーｂ、及びモノマーｃの好ましい質量比は、４０～８０質量％：１０～３０質量％：１０～３０質量％の割合である。このような割合で含有することで、アルカリ可溶性樹脂の高屈折率性とパターンの加工性を両立することができる。

[0036]

[表2]

表2

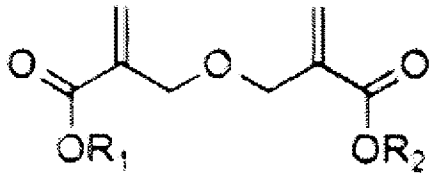
アルカリ可溶性樹脂	構成単位			質量比(wt%)		
	モノマーa	モノマーb	モノマーc	モノマーa	モノマーb	モノマーc
例示樹脂65	a−1	b−2	c−1	70	20	10
例示樹脂66	a−1	b−2	c−2	60	20	20
例示樹脂67	a−1	b−2	c−3	70	20	10
例示樹脂68	a−1	b−2	c−4	65	25	10
例示樹脂69	a−1	b−2	c−5	60	20	20
例示樹脂70	a−1	b−2	c−6	70	20	10
例示樹脂71	a−1	b−2	c−7	50	20	30
例示樹脂72	a−1	b−2	c−8	70	20	10
例示樹脂73	a−1	b−2	c−9	70	20	10
例示樹脂74	a−1	b−2	c−10	60	20	20
例示樹脂75	a−1	b−2	c−11	70	20	10
例示樹脂76	a−1	b−2	c−12	70	20	10
例示樹脂77	a−1	b−2	c−13	70	20	10
例示樹脂78	a−1	b−2	c−14	70	20	10
例示樹脂79	a−1	b−2	c−15	75	15	10
例示樹脂80	a−1	b−2	c−16	70	20	10
例示樹脂81	a−1	b−2	c−17	70	20	10
例示樹脂82	a−1	b−2	c−18	60	20	20
例示樹脂83	a−1	b−2	c−19	70	15	15
例示樹脂84	a−1	b−2	c−20	60	20	20
例示樹脂85	a−1	b−2	c−21	75	15	10
例示樹脂86	a−1	b−2	c−22	70	20	10
例示樹脂87	a−1	b−2	c−23	65	25	10
例示樹脂88	a−1	b−2	c−24	70	20	10
例示樹脂89	a−1	b−2	c−25	70	20	10
例示樹脂90	a−1	b−2	c−26	70	20	10
例示樹脂91	a−1	b−2	c−27	60	20	20
例示樹脂92	a−6	b−2	c−1	70	20	10
例示樹脂93	a−6	b−2	c−2	70	15	15
例示樹脂94	a−6	b−2	c−3	70	20	10
例示樹脂95	a−6	b−2	c−4	60	20	20
例示樹脂96	a−6	b−2	c−5	70	20	10
例示樹脂97	a−6	b−2	c−6	65	25	10
例示樹脂98	a−6	b−2	c−7	70	20	10
例示樹脂99	a−6	b−2	c−8	70	20	10
例示樹脂100	a−6	b−2	c−9	75	15	10
例示樹脂101	a−6	b−2	c−10	70	15	15
例示樹脂102	a−6	b−2	c−11	70	20	10
例示樹脂103	a−6	b−2	c−12	50	20	30
例示樹脂104	a−6	b−2	c−13	70	20	10
例示樹脂105	a−6	b−2	c−14	70	20	10
例示樹脂106	a−6	b−2	c−15	60	20	20
例示樹脂107	a−6	b−2	c−16	70	20	10
例示樹脂108	a−6	b−2	c−17	65	25	10
例示樹脂109	a−6	b−2	c−18	70	20	10
例示樹脂110	a−6	b−2	c−19	70	20	10
例示樹脂111	a−6	b−2	c−20	50	20	30
例示樹脂112	a−6	b−2	c−21	75	15	10
例示樹脂113	a−6	b−2	c−22	70	20	10
例示樹脂114	a−6	b−2	c−23	70	20	10
例示樹脂115	a−6	b−2	c−24	60	20	20
例示樹脂116	a−6	b−2	c−25	70	20	10
例示樹脂117	a−6	b−2	c−26	70	15	15
例示樹脂118	a−6	b−2	c−27	75	15	10

[0037] また、アルカリ可溶性樹脂を製造する際には、上述したモノマー以外に他のモノマーを使用してもよい。

アルカリ可溶性樹脂としては、下記一般式（ＥＤ）で示される化合物（以下「エーテルダイマー」と称することもある。）由来の繰り返し単位を有す

るアルカリ可溶性樹脂を併用してもよい。

[0038] [化9]



一般式（ＥＤ）

[0039] 一般式（ＥＤ）中、R_1及びR_2は、それぞれ、水素原子又は置換基を有していてもよい炭素数１～２５の炭化水素基を表す。

R_1及びR_2で表される置換基を有していてもよい炭素数１～２５の炭化水素基としては、アルコキシで置換されたアルキル基；ベンジル等のアリール基で置換されたアルキル基；等が挙げられる。これらの中でも特に、メチル基、エチル基、シクロヘキシル基、ベンジル基等のような酸や熱で脱離しにくい１級又は２級炭素の置換基が耐熱性の点で好ましい。

[0040] エーテルダイマーの具体例としては、特開２０１２－２０８４９４号の段落０５６５（対応する米国特許出願公開第２０１２／２３５０９９号明細書の段落０６９４）に記載のエーテルダイマーの具体例が挙げられ、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。これらの中でも特に、ジメチル－２，２’－［オキシビス（メチレン）］ビス－２－プロペノエート、ジエチル－２，２’－［オキシビス（メチレン）］ビス－２－プロペノエート、ジシクロヘキシル－２，２’－［オキシビス（メチレン）］ビス－２－プロペノエート、ジベンジル－２，２’－［オキシビス（メチレン）］ビス－２－プロペノエートが好ましい。これらエーテルダイマーは、１種のみであってもよいし、２種以上であってもよい。一般式（ＥＤ）で示される化合物由来の構造体は、その他の単量体を共重合させてもよい。

アルカリ可溶性樹脂の酸価は特に制限されないが、３０～２００ｍｇＫＯ

Ｈ／ｇが好ましく、５０～１５０ｍｇＫＯＨ／ｇがより好ましく、１００～１５０ｍｇＫＯＨ／ｇがさらに好ましい。

また、アルカリ可溶性樹脂の重量平均分子量（Ｍｗ）は特に制限されないが、２，０００～５０，０００が好ましく、５，０００～３０，０００がより好ましく、７，０００～２０，０００がさらに好ましい。

アルカリ可溶性樹脂としては、特開２０１０－１０３１７１号公報段落００１４～００２５に記載のポリアミック酸、特開２００５－１８９３９９（特許４２９２９８５）号公報段落００１４～００２９、００６３～００６９（ＵＳ２００５／０１５７３９９の段落００３３～００６０、０１４９～０１６２）に記載の共重合体を併用でき、これらの記載を援用でき、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。

[0041] アクリル可溶性樹脂のガラス転移温度（Ｔｇ）は特に制限されないが、本発明の効果がより優れる点で、１００℃以上が好ましく、１００～２５０℃がより好ましく、１３０～２５０℃がさらに好ましく、１５０～２５０℃が特に好ましい。

なお、アクリル可溶性樹脂のガラス転移温度（Ｔｇ）は、下記式で表されるガラス転移温度（理論値）である。

$1/Tg = (W_1/Tg_1) + (W_2/Tg_2) + \cdots + (W_n/Tg_n)$

上記式中、Ｔｇはアクリル可溶性樹脂のガラス転移温度（単位：Ｋ）、Tg_iはモノマーｉのホモポリマーのガラス転移温度（単位：Ｋ）、W_iはモノマーｉの全モノマー成分中の重量分率を表す（ｉ＝１、２、・・・、ｎ）。なお、上記は、アクリル可溶性樹脂が、モノマー１、モノマー２、・・・・、モノマーｎのｎ種類のモノマー成分から構成される場合の計算式である。

[0042] アルカリ可溶性樹脂の感光性組成物（又は分散組成物）中における含有量としては、該組成物の全固形分に対して、１～６０質量％が好ましく、２～５０質量％がより好ましく、３～４０質量％がさらに好ましく、３～２０質量％が特に好ましい。

なお、固形分とは、後述する硬化膜を構成する成分を意図し、溶媒（有機

溶剤など）などは含まれない。

[0043] なお、後述するように感光性組成物には、ナトリウム元素が含まれる場合があるが、感光性組成物中における上記アルカリ可溶性樹脂由来のナトリウム元素の含有量は、１０質量ｐｐｍ以下が好ましく、１質量ｐｐｍ以下がより好ましく、０．１質量ｐｐｍ以下がさらに好ましい。ナトリウム元素の含有量は、蒸留やろ過などの精製操作により調整することができる。

上記ナトリウム元素量が低減することにより、感光性組成物より得られる塗膜や硬化膜（カラーフィルタ）の表面欠陥などがより抑制され、結果として製品の歩留まりが向上する。この理由の詳細は不明だが、ナトリウム元素はイオン化して他のアニオンと塩を形成するため表面欠陥として視認されるが、その量を減らすことにより塩の形成が抑制され、結果として欠陥量が低減すると推測される。

ナトリウム元素量の測定方法としては、公知の方法を採用でき、例えば、ＩＣＰ－ＭＳ（誘導結合プラズマ質量分析計）を採用できる。

なお、上記アルカリ可溶性樹脂由来のナトリウム元素とは、アルカリ可溶性樹脂を合成する際に樹脂原料中に含まれるナトリウム元素であり、アルカリ可溶性樹脂と他の成分とを混合して感光性組成物を作製する際に、感光性組成物中に混入するナトリウム元素を意図する。

[0044] ＜無機粒子＞

無機粒子としては、屈折率が高く、無色、白色又は透明な無機粒子であることが好ましく、金属酸化物粒子であることがより好ましく、チタン（Ｔｉ）、ジルコニウム（Ｚｒ）、アルミニウム（Ａｌ）、ケイ素（Ｓｉ）、亜鉛（Ｚｎ）又はマグネシウム（Ｍｇ）の酸化物粒子が挙げられ、二酸化チタン（TiO_2）粒子、酸化ジルコニウム（ZrO_2）粒子又は二酸化珪素（SiO_2）粒子であることがさらに好ましい。

無機粒子の一次粒子径は特に制限されず、１ｎｍ～１００ｎｍが好ましく、１ｎｍ～８０ｎｍがより好ましく、１ｎｍ～５０ｎｍが特に好ましい。無機粒子の一次粒子径が上記範囲内であれば、分散性が優れると共に、屈折率

及び透過率が向上する。

無機粒子の屈折率は特に制限はないが、高屈折率を得る観点から、１．７５～２．７０であることが好ましく、１．９０～２．７０であることがより好ましい。

無機粒子の比表面積は特に制限はないが、１０～４００m^2／ｇが好ましく、２０～２００m^2／ｇがより好ましく、３０～１５０m^2／ｇがさらに好ましい。

また、無機粒子の形状には特に制限はなく、例えば、米粒状、球形状、立方体状、紡錘形状または不定形状などが挙げられる。

無機粒子は、有機化合物により表面処理されたものであってもよい。表面処理に用いる有機化合物の例には、ポリオール、アルカノールアミン、ステアリン酸、シランカップリング剤又はチタネートカップリング剤が含まれる。なかでも、ステアリン酸またはシランカップリング剤が好ましい。

また、無機粒子の表面は、耐候性がより向上する点で、アルミニウム、ケイ素、ジルコニアなどの酸化物により処理されていることも好ましい。

無機粒子としては、市販されているものを好ましく用いることができる。

無機粒子は、１種単独でも、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0045] また、本発明の感光性組成物（又は分散組成物）における無機粒子の含有量としては、高屈折率を得る観点から、分散組成物の全固形分に対して、６５質量％以上であることがより好ましく、７０質量％以上であることがさらに好ましい。

含有量の上限としては特に制限はないが、分散組成物の全固形分に対して９０質量％以下であることが好ましく、８５質量％以下であることがより好ましい。

[0046] 本発明の感光性組成物における無機粒子の含有量としては、高屈折率を得る観点から、感光性組成物の全固形分に対して、１０～９０質量％が好ましく、２０～８５質量％がより好ましく、３０～８０質量％がさらに好ましい。

[0047] 以後、無機粒子の好適態様である、二酸化チタン（TiO_2）粒子、二酸化珪素（SiO_2）粒子、酸化ジルコニウム（ZrO_2）について詳述する。

（二酸化チタン粒子及び二酸化珪素粒子）

二酸化チタン粒子としては、化学式TiO_2で表すことができ、純度が７０％以上であることが好ましく、純度８０％以上であることがより好ましく、純度８５％以上であることが更に好ましい。一般式Ti_nO_{2n-1}（ｎは２～４の数を表す。）で表される低次酸化チタン、酸窒化チタン等は３０質量％以下であることが好ましく、２０質量％以下であることがより好ましく、１５質量％以下であることが更に好ましい。また、二酸化チタン粒子としては、ルチル形結晶のものが好ましい。

二酸化チタン粒子の市販物としては、例えば、石原産業（株）製ＴＴＯシリーズ（ＴＴＯ－５１（Ａ）、ＴＴＯ－５１（Ｃ）、ＴＴＯ－５５（Ｃ）など）、ＴＴＯ－Ｓ、Ｖシリーズ（ＴＴＯ－Ｓ－１、ＴＴＯ－Ｓ－２、ＴＴＯ－Ｖ－３など）、テイカ（株）製ＭＴシリーズ（ＭＴ－０１、ＭＴ－０５など）などを挙げることができる。

二酸化珪素粒子の市販物としては、例えば、ＯＧ５０２－３１クラリアント社（Ｃｌａｒｉａｎｔ　Ｃｏ．）製などを挙げることができる。

[0048] （酸化ジルコニウム粒子（二酸化ジルコニウム粒子））

酸化ジルコニウム粒子は、ジルコニウム原子と酸素原子とを含む無機粒子である。該粒子を含むことにより、高い屈折率を示す膜（硬化膜）が得られる。

酸化ジルコニウム粒子の平均粒子径は特に制限されないが、１～２００ｎｍが好ましく、１０～１００ｎｍがより好ましく、１０～５０ｎｍがさらに好ましい。

比表面積は８０～１２０m^2/gが好ましい。

酸化ジルコニウム粒子の平均粒子径は、粒子を透過型電子顕微鏡により観察し、得られた写真から求めることができる。粒子の投影面積を求め、そこから円相当径を求め平均粒径とする（通常、平均粒径を求めるために３００

個以上の粒子について測定する）。

酸化ジルコニウム粒子の市販物としては、例えば、ＵＥＰ、ＵＥＰ－１００（第一稀元素化学工業（株）製）、ＰＣＳ（日本電工（株）製）、ＪＳ－０１、ＪＳ－０３、ＪＳ－０４（日本電工（株）製）を挙げることができる。

酸化ジルコニウム粒子の感光性組成物中における含有量としては、組成物の全固形分に対して、１０～８０質量％が好ましく、２０～７０質量％がより好ましく、３５～５５質量％がさらに好ましい。

[0049] ＜分散剤＞

分散剤は、上述した無機粒子の組成物中での分散安定性が向上する。

分散剤としては、高分子分散剤〔例えば、ポリアミドアミンとその塩、ポリカルボン酸とその塩、高分子量不飽和酸エステル、変性ポリウレタン、変性ポリエステル、変性ポリ（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル系共重合体、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物〕、及び、ポリオキシエチレンアルキルリン酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、アルカノールアミン等の界面活性剤等を挙げることができる。

高分子分散剤は、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。

[0050] 無機粒子表面へのアンカー部位を有する末端変性型高分子としては、例えば、特開平３－１１２９９２号公報、特表２００３－５３３４５５号公報等に記載の末端にりん酸基を有する高分子、特開２００２－２７３１９１号公報等に記載の末端にスルホン酸基を有する高分子、特開平９－７７９９４号公報等に記載の有機色素の部分骨格や複素環を有する高分子、特開２００８－２９９０１号公報等に記載の片末端に水酸基又はアミノ基を有するオリゴマー又はポリマーと酸無水物で変性して製造される高分子などが挙げられる。また、特開２００７－２７７５１４号公報に記載の高分子末端に２個以上の赤外線遮蔽剤表面へのアンカー部位（酸基、塩基性基、有機色素の部分骨格やヘテロ環等）を導入した高分子も分散安定性に優れ好ましい。

無機粒子表面へのアンカー部位を有するグラフト型高分子としては、例えば、特開昭５４－３７０８２号公報、特表平８－５０７９６０号公報、特開２００９－２５８６６８公報等に記載のポリ（低級アルキレンイミン）とポリエステルの反応生成物、特開平９－１６９８２１号公報等に記載のポリアリルアミンとポリエステルの反応生成物、特開２００９－２０３４６２号公報に記載の塩基性基と酸性基を有する両性分散樹脂、特開平１０－３３９９４９号、特開２００４－３７９８６号公報等に記載のマクロモノマーと、窒素原子モノマーとの共重合体、特開２００３－２３８８３７号公報、特開２００８－９４２６号公報、特開２００８－８１７３２号公報等に記載の有機色素の部分骨格や複素環を有するグラフト型高分子、特開２０１０－１０６２６８号公報等に記載のマクロモノマーと酸基含有モノマーの共重合体等が挙げられる。

無機粒子表面へのアンカー部位を有するグラフト型高分子をラジカル重合で製造する際に用いるマクロモノマーとしては、公知のマクロモノマーを用いることができ、東亜合成（株）製のマクロモノマーＡＡ－６（末端基がメタクリロイル基であるポリメタクリル酸メチル）、ＡＳ－６（末端基がメタクリロイル基であるポリスチレン）、ＡＮ－６Ｓ（末端基がメタクリロイル基であるスチレンとアクリロニトリルの共重合体）、ＡＢ－６（末端基がメタクリロイル基であるポリアクリル酸ブチル）、ダイセル化学工業（株）製のプラクセルＦＭ５（メタクリル酸２－ヒドロキシエチルのε－カプロラクトン５モル当量付加品）、ＦＡ１０Ｌ（アクリル酸２－ヒドロキシエチルのε－カプロラクトン１０モル当量付加品）、及び、特開平２－２７２００９号公報に記載のポリエステル系マクロモノマー等が挙げられる。これらの中でも、特に柔軟性かつ親溶剤性に優れるポリエステル系マクロモノマーが、感光性組成物における無機粒子の分散安定性の観点から特に好ましく、さらに、特開平２－２７２００９号公報に記載のポリエステル系マクロモノマーで表されるポリエステル系マクロモノマーが最も好ましい。

無機粒子表面へのアンカー部位を有するブロック型高分子としては、特開

２００３－４９１１０号公報、特開２００９－５２０１０号公報等に記載のブロック型高分子が好ましい。

[0051] 分散剤としては、例えば、公知の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。

そのような具体例としては、ＢＹＫＣｈｅｍｉｅ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（酸基を含む共重合物）、１３０（ポリアミド）、１６１、１６２、１６３、１６４、１６５、１６６、１７０（高分子共重合物）」、「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）」、味の素ファインテクノ社製「アジスパーＰＢ８２１、ＰＢ８２２、ＰＢ８８０、ＰＢ８８１」、共栄社化学社製「フローレンＴＧ－７１０（ウレタンオリゴマー）」、「ポリフローＮｏ．５０Ｅ、Ｎｏ．３００（アクリル系共重合体）」、楠本化成社製「ディスパロンＫＳ－８６０、８７３ＳＮ、８７４、＃２１５０（脂肪族多価カルボン酸）、＃７００４（ポリエーテルエステル）、ＤＡ－７０３－５０、ＤＡ－７０５、ＤＡ－７２５」、花王社製「デモールＲＮ、Ｎ（ナフタレンスルホン酸ホルマリン重縮合物）、ＭＳ、Ｃ、ＳＮ－Ｂ（芳香族スルホン酸ホルマリン重縮合物）」、「ホモゲノールＬ－１８（高分子ポリカルボン酸）」、「エマルゲン９２０、９３０、９３５、９８５（ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル）」、「アセタミン８６（ステアリルアミンアセテート）」、

日本ルーブリゾール（株）製「ソルスパース５０００（フタロシアニン誘導体）、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、７１０００（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）」、川研ファインケミカル（株）製ヒノアクトＴ－８０００Ｅ等、信越化学工業（株）製　オルガノシロキサンポリマーＫＰ３４１、裕商（株）製「Ｗ００１：カチオン系界面活性剤」、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレート、ソルビタン脂肪酸エステル等のノニオン系界面活性剤、「Ｗ００４、Ｗ００５、Ｗ０１７」等のアニオン系界面活性剤、森下産業（株）製「ＥＦＫＡ－４６、ＥＦＫＡ－４７、ＥＦＫＡ－４７ＥＡ、ＥＦＫＡポリマー１００、ＥＦＫＡポリマー４００、ＥＦＫＡポリマー４０１、ＥＦＫＡポリマー４５０」、サンノプコ（株）製「ディスパースエイド６、ディスパースエイド８、ディスパースエイド１５、ディスパースエイド９１００」等の高分子分散剤、（株）ＡＤＥＫＡ製「アデカプルロニックＬ３１、Ｆ３８、Ｌ４２、Ｌ４４、Ｌ６１、Ｌ６４、Ｆ６８、Ｌ７２、Ｐ９５、Ｆ７７、Ｐ８４、Ｆ８７、Ｐ９４、Ｌ１０１、Ｐ１０３、Ｆ１０８、Ｌ１２１、Ｐ－１２３」、及び三洋化成（株）製「イオネット（商品名）Ｓ－２０」等が挙げられる。

[0052] これらの分散剤は、単独で使用してもよく、２種以上を組み合わせて使用してもよい。また、分散剤は、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、又はブロック型高分子と伴に、アルカリ可溶性樹脂と併用して用いてもよい。アルカリ可溶性樹脂としては、（メタ）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変性した樹脂が挙げられるが、特に（メタ）アクリル酸共重合体が好ましい。また、特開平１０－３００９２２号公報に記載のＮ位置換マレイミドモノマー共重合体、特

開２００４－３００２０４号公報に記載のエーテルダイマー共重合体、特開平７－３１９１６１号公報に記載の重合性基を含有するアルカリ可溶性樹脂も好ましい。

分散性及び沈降性の観点から、好ましくは、オリゴイミン系分散剤または特開２０１０－１０６２６８号公報に記載の以下に示す樹脂が好ましい。

オリゴイミン系分散剤としては特に、ポリ（低級アルキレンイミン）系繰り返し単位を含み、ポリエステル構造のグラフト鎖を有するグラフト共重合体であることが好ましい。また、オリゴイミン系分散剤には、酸基が含まれることが好ましい。さらに、好ましい酸基としては、吸着性の観点からｐＫａが６以下の酸基が好ましく、特にカルボン酸が好ましい。オリゴイミン系分散剤の酸価としては、１～１００ｍｇ／ＫＯＨが好ましく、３～５０ｍｇ／ＫＯＨがより好ましく、５～３５ｍｇ／ＫＯＨがさらに好ましい。

また、ＧＰＣ法により測定されたオリゴイミン系分散剤の重量平均分子量が２０００～１００００００であることが好ましく、３０００～５００００であることがより好ましく、４０００～１００００であることがさらに好ましい。

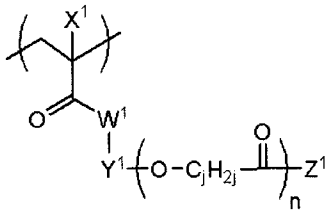
一方、特開２０１０－１０６２６８号公報に記載の上記樹脂の中では、特に分散性の観点から、側鎖にポリエステル鎖を有する高分子分散剤が好ましく、酸基とポリエステル鎖とを有する樹脂も好適に挙げられる。分散剤における好ましい酸基としては、吸着性の観点から、ｐＫａが６以下の酸基が好ましく、特にカルボン酸基、スルホン酸基、リン酸基が好ましい。

[0053] 以下に、本発明において好ましく用いられる特開２０１２－１２２０４５号公報の０１７３欄以降に記載される分散樹脂について説明する。

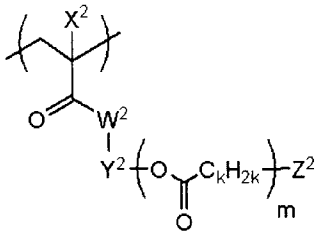
好ましい分散剤（分散樹脂）としては、分子内に、水素原子を除いた原子数が４０～１００００の範囲であり、ポリエステル構造、ポリエーテル構造、及びポリアクリレート構造から選択されるグラフト鎖を有するグラフト共重合体であることが好ましい。また、分散剤の他の好ましい態様としては、少なくとも下記式（１）～式（４）のいずれかで表される構造単位を含むこ

とが好ましく、少なくとも、下記式（１Ａ）、下記式（２Ａ）、下記式（３Ａ）、下記式（３Ｂ）、及び下記式（４）のいずれかで表される構造単位を含むことがより好ましい。

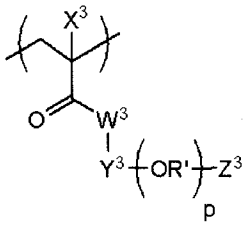
[0054] [化10]



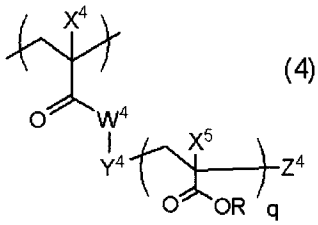
(1)



(2)



(3)



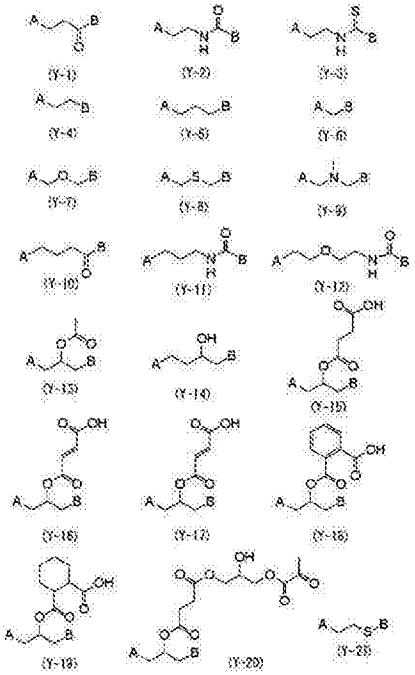
(4)

[0055] 式（１）～式（４）において、X^1、X^2、X^3、X^4、及びX^5は、それぞれ独立に、水素原子又は１価の有機基を表す。合成上の制約の観点から、好ましくは水素原子、又は炭素数１から１２のアルキル基であり、水素原子又はメチル基であることがより好ましく、メチル基が特に好ましい。

式（１）～式（４）において、Y^1、Y^2、Y^3、及びY^4は、それぞれ独立に、２価の連結基であり、特に構造上制約されない。２価の連結基の定義は、上述の通りである。具体的には、下記の（Ｙ－１）から（Ｙ－２１）の連結基などが挙げられる。下記構造でＡ、Ｂはそれぞれ、式（１）～式（４）における左末端基、右末端基との結合を意味する。下記に示した構造のうち、合成の簡便性から、（Ｙ－２）、（Ｙ－１３）であることがより好ましい。

[0056]

[化11]



[0057] 式（１）～式（４）において、Z^1、Z^2、Z^3、及びZ^4は、それぞれ独立に、水素原子又は１価の有機基であり、有機基の構造は特に限定されないが、具体的には、アルキル基、水酸基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロアリールオキシ基、アルキルチオエーテル基、アリールチオエーテル基、ヘテロアリールチオエーテル基、アミノ基などが挙げられる。この中でも、特に分散性向上の観点から、立体反発効果を有することが好ましく、Z^1～Z^3で表される１価の有機基としては、それぞれ独立に、炭素数５～２４のアルキル基又は炭素数５～２４のアルコキシ基が好ましく、その中でも、特に、それぞれ独立に、炭素数５～２４の分岐アルキル基を有するアルコキシ基又は炭素数５～２４の環状アルキル基を有するアルコキシ基が好ましい。また、Z^4で表される１価の置換基としては、炭素数５～２４のアルキル基が好ましく、その中でも、それぞれ独立に炭素数５～２４の分岐アルキル基又は炭素数５～２４の環状アルキル基が好ましい。

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

式（１）及び式（２）において、ｊ及びｋは、それぞれ独立に、２～８の

整数を表す。式（１）及び式（２）におけるｊ及びｋは、分散安定性の観点から、４～６の整数が好ましく、５が最も好ましい。

[0058] 式（３）中、Ｒ’は、分岐又は直鎖のアルキレン基を表す。式（３）中のＲ’は、炭素数１～１０のアルキレン基であることが好ましく、炭素数２又は３のアルキレン基であることがより好ましい。

また、式（３）中のＲ’としては、構造の異なるＲ’を２種以上混合して用いてもよい。

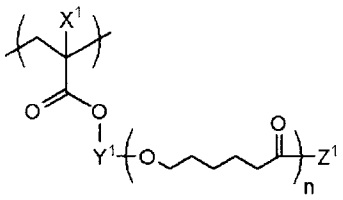
式（４）中、Ｒは水素原子又は１価の有機基を表し、特に構造上限定はされないが、好ましくは、水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロアリール基であり、さらに好ましくは、水素原子、アルキル基である。該Ｒがアルキル基である場合、該アルキル基としては、炭素数１～２０の直鎖状アルキル基、炭素数３～２０の分岐状アルキル基、又は炭素数５～２０の環状アルキル基が好ましく、炭素数１～２０の直鎖状アルキル基がより好ましく、炭素数１～６の直鎖状アルキル基が特に好ましい。

また、式（４）中のＲとしては、構造の異なるＲを２種以上混合して用いてもよい。

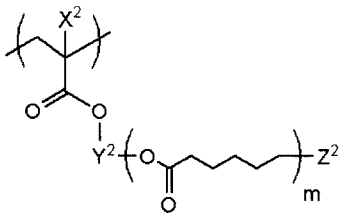
[0059] 式（１）で表される構造単位としては、分散安定性の観点から、下記式（１Ａ）で表される構造単位であることがより好ましい。

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

[0060] [化12]



(1A)



(2A)

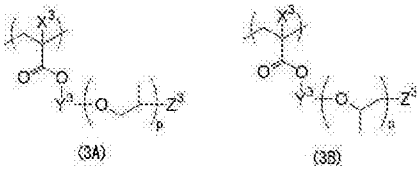
[0061] 式（１Ａ）中、X^1、Y^1、Z^1及びｎは、式（１）におけるX^1、Y^1、Z^1及びｎと同義であり、好ましい範囲も同様である。

式（２Ａ）中、X^2、Y^2、Z^2及びｍは、式（２）におけるX^2、Y^2、Z^2及び

ｍと同義であり、好ましい範囲も同様である。

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

[0062] [化13]



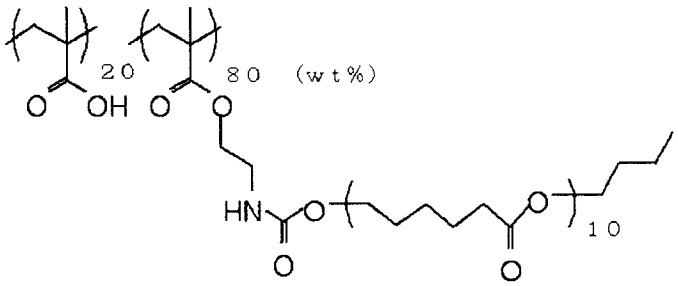
(3A) (3B)

[0063] 式（３Ａ）又は（３Ｂ）中、X^3、Y^3、Z^3及びｐは、式（３）におけるX^3、Y^3、Z^3及びｐと同義であり、好ましい範囲も同様である。

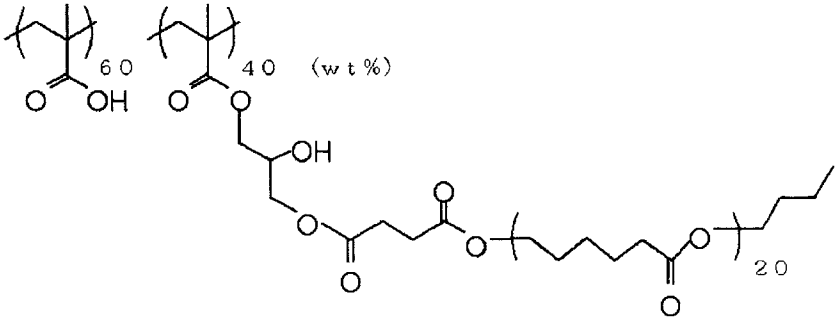
[0064] 具体例として、特開２０１０－１０６２６８号公報の段落００７９（対応する米国特許出願公開第２０１１／０１２４８２４号明細書の段落０１２１）以降の例示化合物１～７１を参酌でき、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。好ましい具体例として、以下に示す化合物が挙げられる。なお、下記例示化合物中、各構造単位に併記される数値（主鎖繰り返し単位に併記される数値）は、当該構造単位の含有量〔質量％：（ｗｔ％）と記載〕を表す。側鎖の繰り返し部位に併記される数値は、当該繰り返し部位の繰り返し数を示す。

[0065]

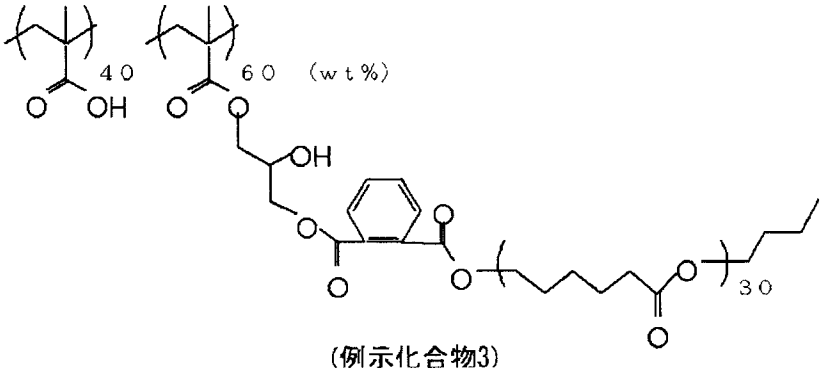
[化14]



(例示化合物1)



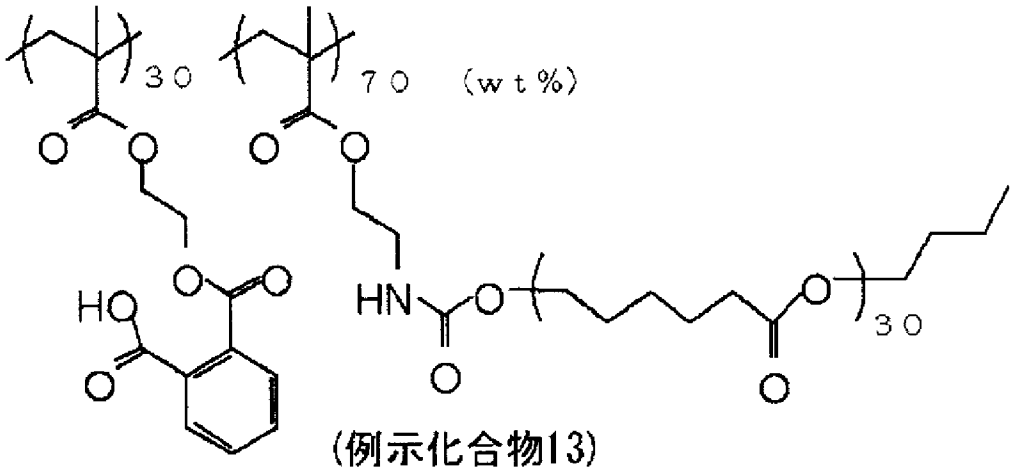
(例示化合物2)



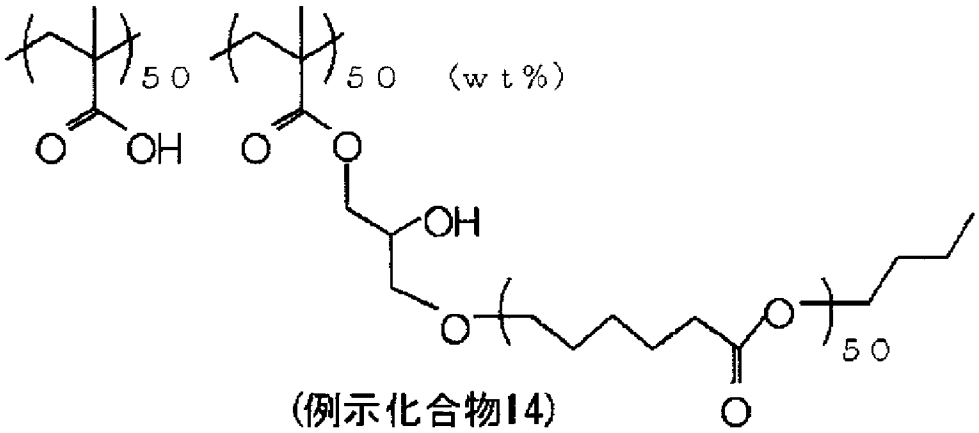
(例示化合物3)

[0066]

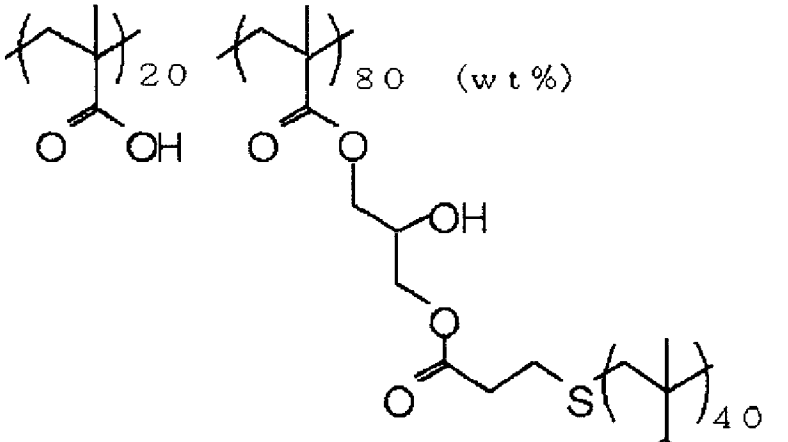
[化15]



(例示化合物13)



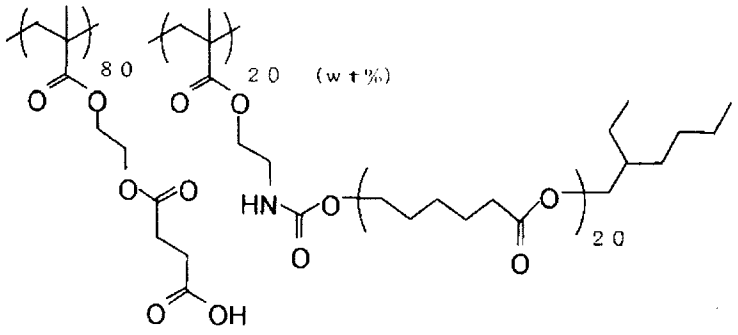
(例示化合物14)



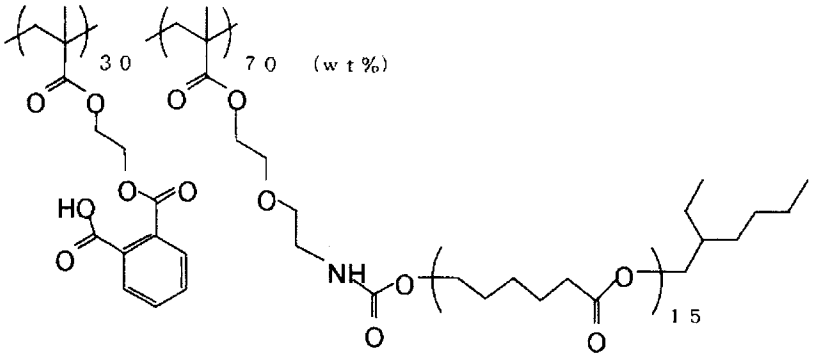
(例示化合物15)

[0067]

[化16]



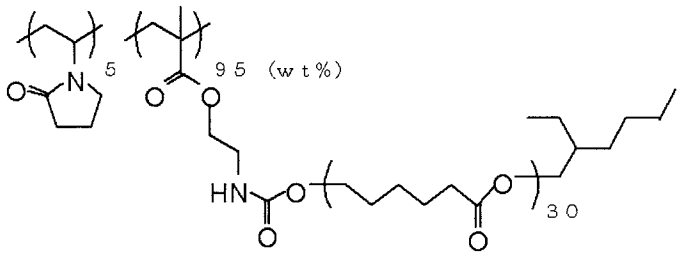
(例示化合物29)



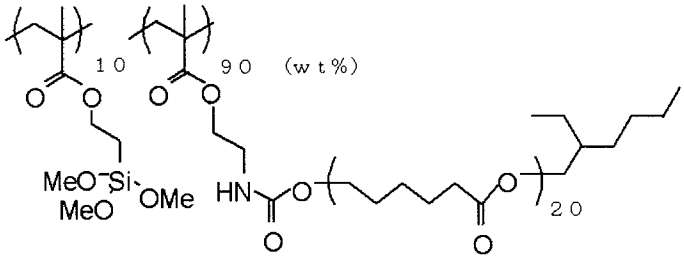
(例示化合物31)

[0068]

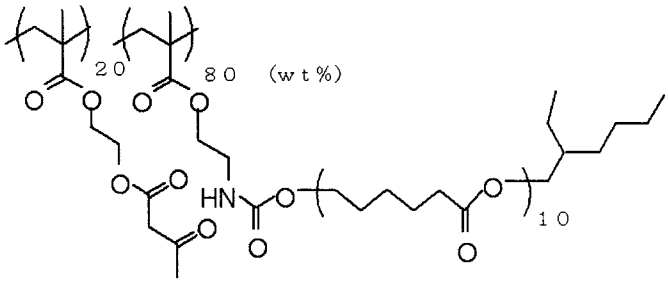
[化17]



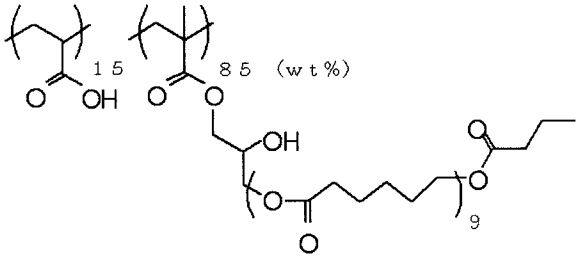
(例示化合物44)



(例示化合物45)



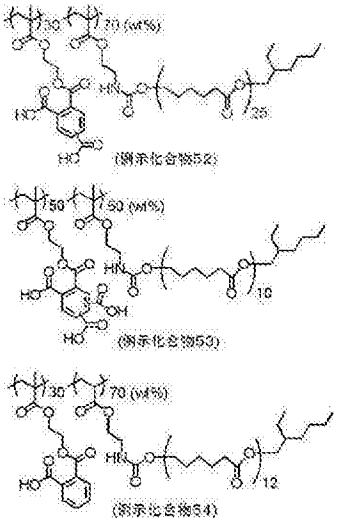
(例示化合物46)



(例示化合物47)

[0069]

[化18]



[0070] 分散剤を用いる場合には、まず、無機粒子と分散剤と、適切な溶剤により分散組成物を調製した後、感光性組成物に配合することが分散性向上の観点から好ましい。

感光性組成物中における分散剤の含有量としては、感光性組成物中の無機粒子の全固形分質量に対して、３～８０質量％がより好ましく、１５～４０質量％がさらに好ましい。

[0071] ＜光重合開始剤＞

感光性組成物は、光重合開始剤を含有することによって感光性が付与されるともに、後述する重合性化合物及び上述したアルカリ可溶性樹脂を含むことによって、感光性組成物により塗布層を形成した後に、塗布層を露光し、現像することによってパターン形成できる。そして、このようして得られたパターンをカラーフィルタにおける白色（透明）フィルタとすることができる。

光重合開始剤としては特に制限はなく、公知の光重合開始剤の中から適宜選択することができ、例えば、紫外線領域から可視の光線に対して感光性を有するものが好ましく、光励起された増感剤と何らかの作用を生じ、活性ラジカルを生成する活性剤であってもよく、モノマーの種類に応じてカチオン重合を開始させるような開始剤であってもよい。

また、光重合開始剤は、約３００～８００ｎｍ（３３０～５００ｎｍがよ

り好ましい。）の範囲内に少なくとも約５０の分子吸光係数を有する成分を少なくとも１種含有していることが好ましい。

[0072] 光重合開始剤としては、例えば、ハロゲン化炭化水素誘導体（例えば、トリアジン骨格を有するもの、オキサジアゾール骨格を有するもの）、アシルホスフィンオキサイド等のアシルホスフィン化合物、ヘキサアリールビイミダゾール、オキシム誘導体等のオキシム化合物、有機過酸化物、チオ化合物、ケトン化合物、芳香族オニウム塩、ケトオキシムエーテル、アミノアセトフェノン化合物、ヒドロキシアセトフェノンなどが挙げられる。より具体的には、例えば、特開平１０－２９１９６９号公報に記載のアミノアセトフェノン系開始剤、特許第４２２５８９８号公報に記載のアシルホスフィンオキシド系開始剤も用いることができる。

ヒドロキシアセトフェノン系開始剤としては、ＩＲＧＡＣＵＲＥ－１８４、ＤＡＲＯＣＵＲ－１１７３、ＩＲＧＡＣＵＲＥ－５００、ＩＲＧＡＣＵＲＥ－２９５９，ＩＲＧＡＣＵＲＥ－１２７（商品名：いずれもチバジャパン社製）を用いることができる。

アミノアセトフェノン系開始剤としては、市販品であるＩＲＧＡＣＵＲＥ－９０７、ＩＲＧＡＣＵＲＥ－３６９、及び、ＩＲＧＡＣＵＲＥ－３７９（商品名：いずれもチバジャパン社製）を用いることができる。

アミノアセトフェノン系開始剤として、３６５ｎｍ又は４０５ｎｍ等の長波光源に吸収波長がマッチングされた特開２００９－１９１１７９号公報に記載の化合物も用いることができる。

アシルホスフィン系開始剤としては市販品であるＩＲＧＡＣＵＲＥ－８１９やＤＡＲＯＣＵＲ－ＴＰＯ（商品名：いずれもチバジャパン社製）を用いることができる。

[0073] 光重合開始剤として、より好ましくはオキシム系化合物が挙げられる。オキシム系開始剤の具体例としては、特開２００１－２３３８４２号公報記載の化合物、特開２０００－８００６８号公報記載の化合物、特開２００６－３４２１６６号公報記載の化合物を用いることができる。

光重合開始剤として好適に用いられるオキシム誘導体等のオキシム化合物としては、例えば、３－ベンゾイロキシイミノブタン－２－オン、３－アセトキシイミノブタン－２－オン、３－プロピオニルオキシイミノブタン－２－オン、２－アセトキシイミノペンタン－３－オン、２－アセトキシイミノ－１－フェニルプロパン－１－オン、２－ベンゾイロキシイミノ－１－フェニルプロパン－１－オン、３－（４－トルエンスルホニルオキシ）イミノブタン－２－オン、及び２－エトキシカルボニルオキシイミノ－１－フェニルプロパン－１－オンなどが挙げられる。

オキシムエステル化合物としては、Ｊ．Ｃ．Ｓ．Ｐｅｒｋｉｎ　ＩＩ（１９７９年）ｐｐ．１６５３－１６６０）、Ｊ．Ｃ．Ｓ．Ｐｅｒｋｉｎ　ＩＩ（１９７９年）ｐｐ.１５６－１６２、Ｊｏｕｒｎａｌ　ｏｆ　Ｐｈｏｔｏｐｏｌｙｍｅｒ　Ｓｃｉｅｎｃｅ　ａｎｄ　Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｙ（１９９５年）ｐｐ．２０２－２３２、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、特開２００６－３４２１６６号公報の各公報に記載の化合物等が挙げられる。

市販品ではＩＲＧＡＣＵＲＥ－ＯＸＥ０１（ＢＡＳＦ社製）、ＩＲＧＡＣＵＲＥ－ＯＸＥ０２（ＢＡＳＦ社製）も好適に用いられる。

また上記記載以外のオキシムエステル化合物として、カルバゾールＮ位にオキシムが連結した特表２００９－５１９９０４号公報に記載の化合物、ベンゾフェノン部位にヘテロ置換基が導入された米国特許７６２６９５７号公報に記載の化合物、色素部位にニトロ基が導入された特開２０１０－１５０２５号公報及び米国特許公開２００９－２９２０３９号記載の化合物、国際公開特許２００９－１３１１８９号公報に記載のケトオキシム系化合物、トリアジン骨格とオキシム骨格を同一分子内に含有する米国特許７５５６９１０号公報に記載の化合物、４０５ｎｍに吸収極大を有しｇ線光源に対して良好な感度を有する特開２００９－２２１１１４号公報記載の化合物、などを用いてもよい。

[0074] また、特開２００７－２３１０００号公報（対応する米国特許出願公開第２０１１／０１２３９２９号明細書）、及び、特開２００７－３２２７４４号公報に記載される環状オキシム化合物に対しても好適に用いることができる。

他にも、特開２００７－２６９７７９号公報（対応する米国特許出願公開第２０１０／０１０４９７６号明細書）に示される特定置換基を有するオキシム化合物や、特開２００９－１９１０６１号公報（対応する米国特許出願公開第２００９／０２３０８５号明細書）に示されるチオアリール基を有するオキシム化合物が挙げられる。

特開２０１２－２０８４９４号公報の段落０５１３（対応する米国特許出願公開第２０１２／２３５０９９号明細書の段落０６３２）以降の式（ＯＸ－１）、（ＯＸ－２）又は（ＯＸ－３）で表される化合物の説明を参酌でき、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。

[0075] オキシム系重合開始剤としては、ＴＲＯＮＬＹ ＴＲ－ＰＢＧ－３０４、ＴＲＯＮＬＹ ＴＲ－ＰＢＧ－３０９、ＴＲＯＮＬＹ ＴＲ－ＰＢＧ－３０５（常州強力電子新材料有限公司（CHANGZHOU TRONLY NEW ELECTRONIC MATERIALS CO.,LTD）製）などの市販品が使用できる。また、特開２０１２－１１３１０４号の段落００９２から段落００９６に記載されている重合開始剤の記載を参酌でき、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。このようなオキシム系重合開始剤を使用することで、硬化感度が高く、現像性が良好な感光性組成物を提供することができる。上記オキシム系重合開始剤は、特開２０１２－１１３１０４号公報の段落００３０以降に説明されている化合物である。一般式としては、特開２０１２－１１３１０４号公報の請求項１に記載の一般式（Ｉ）で表され、より好ましくは請求項３に記載の一般式（Ｉ－Ａ）で表されるものであり、これらの記載を参酌でき、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。

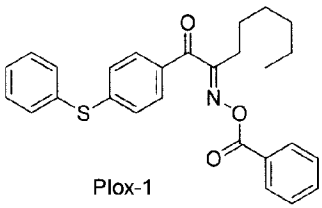
[0076] 以下、好適に用いられるオキシム化合物の具体例としては、特開２００９－１９１０６１号公報の段落００９０～０１０６（対応する米国特許出願公

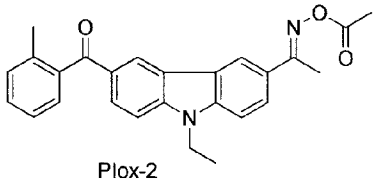
開第２００９／０２３０８５号明細書の段落０３９３）、特開２０１２－０３２５５６号公報段落００５４、特開２０１２－１２２０４５号公報の段落００５４等の記載を参酌でき、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。

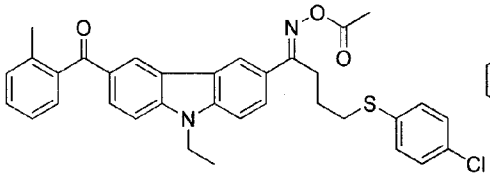
（Ｐｌｏｘ－１）～（Ｐｌｏｘ－１３）を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

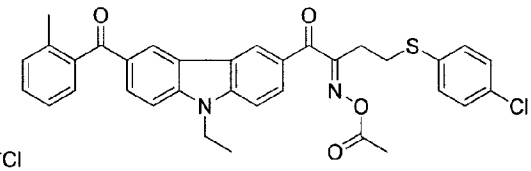
[0077]

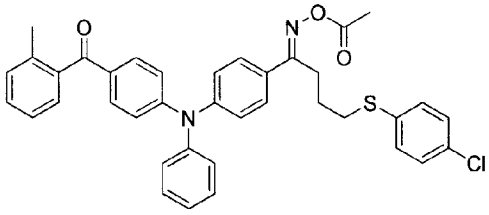
[化19]

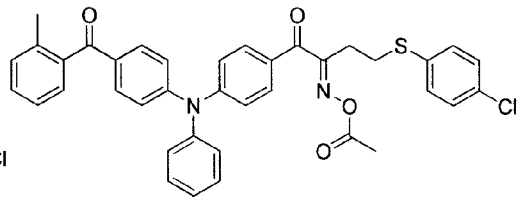

Plox-1

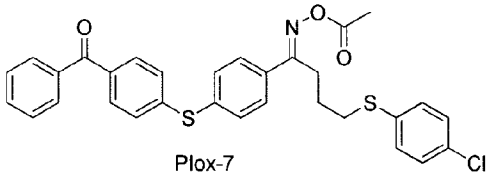

Plox-2

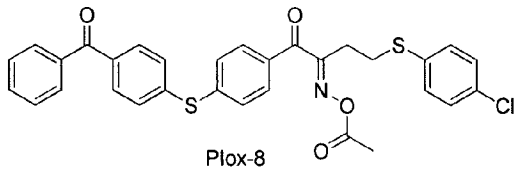

Plox-3

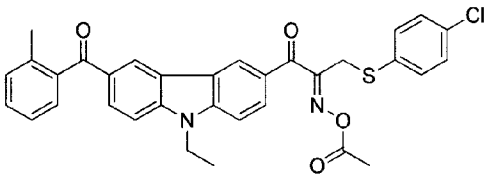

Plox-4

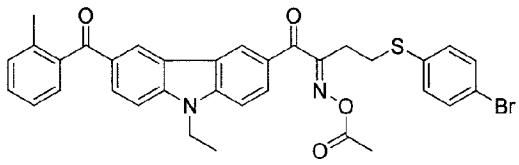

Plox-5

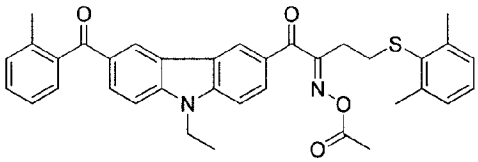

Plox-6

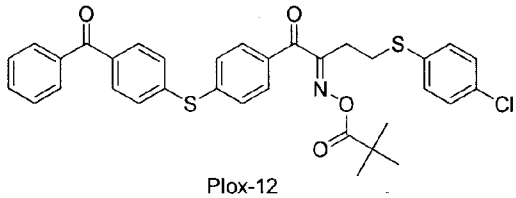

Plox-7

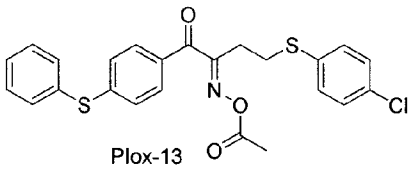

Plox-8


Plox-9


Plox-10


Plox-11


Plox-12


Plox-13

[0078] オキシム化合物は、３５０ｎｍ～５００ｎｍの波長領域に極大吸収波長を有するものであることが好ましく、３６０ｎｍ～４８０ｎｍの波長領域に極大吸収波長を有するものであることがより好ましく、３６５ｎｍ及び４５５

ｎｍの吸光度が高いものが特に好ましい。

オキシム化合物は、３６５ｎｍ又は４０５ｎｍにおけるモル吸光係数が、感度の観点から、３，０００～３００，０００であることが好ましく、５，０００～３００，０００であることがより好ましく、１０，０００～２００，０００であることが特に好ましい。

化合物のモル吸光係数は、公知の方法を用いることができるが、具体的には、例えば、紫外可視分光光度計（Ｖａｒｉａｎ社製Ｃａｒｒｙ－５　ｓｐｃｔｒｏｐｈｏｔｏｍｅｔｅｒ）にて、酢酸エチル溶剤を用い、０．０１ｇ／Ｌの濃度で測定することが好ましい。

[0079] 光重合開始剤は、必要に応じて２種以上を組み合わせて使用してもよい。

本発明の感光性組成物の全固形分に対する光重合開始剤の含有量は、０．１～２０質量％であることが好ましく、０．３～１５質量％であることがより好ましく、０．４～１０質量％であることがさらに好ましい。

[0080] 感光性組成物は、光重合開始剤である光ラジカル重合開始剤のラジカル発生効率の向上、感光波長の長波長化の目的で、増感剤を含有していてもよい。増感剤としては、光重合開始剤に対し、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。

感光性組成物に用いられる増感剤としては、例えば、特開２００８－３２８０３号公報の段落０１０１～０１５４に記載される化合物が挙げられる。

感光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。

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。

[0081] ＜重合性化合物＞

感光性組成物は、重合性化合物を含有する。ここで、重合性化合物は、活性種により重合を引き起こす化合物である。活性種として、ラジカル、酸、塩基などが挙げられる。

ラジカルが活性種である場合には、重合性化合物としては、通常、重合性

基として末端エチレン性不飽和結合を有する化合物が使用される。

一方、活性種が、スルホン酸、リン酸、スルフィン酸、カルボン酸、硫酸、硫酸モノエステルなどの酸である場合、重合性化合物としては、例えば、エポキシ基、オキセタニル基、テトラヒドロフラニル基などの環状エーテル基、又は、ビニルベンゼン基を有する化合物が使用される。

また、活性種がアミノ化合物などの塩基である場合には、重合性化合物としては、例えば、エポキシ基、オキセタニル基、テトラヒドロフラニル基などの環状エーテル基、又は、ビニルベンゼン基を有する化合物が使用される。

重合性化合物は、好ましくは末端エチレン性不飽和結合を少なくとも１個、より好ましくは２個以上有する化合物から選ばれることが好ましい。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ているものであり、本発明においてはこれらを特に限定な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、すなわち２量体、３量体及びオリゴマー、又はそれらの混合物並びにそれらの多量体などの化学的形態のいずれであってもよい。重合性化合物は１種単独で用いてもよいし、２種以上を併用してもよい。

[0082] より具体的には、モノマー及びそのプレポリマーの例としては、不飽和カルボン酸（例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸など）やそのエステル類、アミド類、並びにこれらの多量体が挙げられ、好ましくは、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アルコール化合物とのエステル、及び不飽和カルボン酸と脂肪族多価アミン化合物とのアミド類、並びにこれらの多量体である。また、ヒドロキシル基やアミノ基、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や、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、さらに、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、スチレン等のビニルベンゼン誘導体、ビニルエーテル、アリルエーテル等に置き換えた化合物群を使用することも可能である。

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

[0083] また、重合性化合物としては、重合性モノマーとして、少なくとも１個の付加重合可能なエチレン基を有する、常圧下で１００℃以上の沸点を持つエチレン性不飽和基を持つ化合物も好ましい。その例としては、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、等の単官能のアクリレートやメタアクリレート；ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールエタントリ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（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、トリメチロールプロパントリ（アクリロイルオキシプロピル）エーテル、トリ（アクリロイロキシエチル）イソシアヌレート、グリセリンやトリメチロールエタン等の多官能アルコールにエチレンオキサイドやプロピレンオキサイドを付加させた後（メタ）アクリレート化したもの、特公昭４８－４１７０８号、特公昭５０－６０３４号、特開昭５１－３７１９３号各公報に記載されているようなウレタン（メタ）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。

多官能カルボン酸にグリシジル（メタ）アクリレート等の環状エーテル基とエチレン性不飽和基を有する化合物を反応させ得られる多官能（メタ）アクリレートなども挙げることができる。

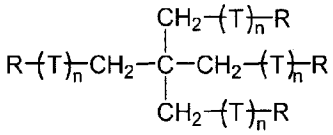
また、その他の好ましい重合性化合物として、特開２０１０－１６０４１８号、特開２０１０－１２９８２５号、特許４３６４２１６号等に記載される、フルオレン環を有し、エチレン性重合性基を２官能以上有する化合物、カルド樹脂も使用することが可能である。

また、常圧下で１００℃以上の沸点を有し、少なくとも一つの付加重合可能なエチレン性不飽和基を持つ化合物としては、特開２００８－２９２９７０号公報の段落０２５４～０２５７に記載の化合物も好適である。

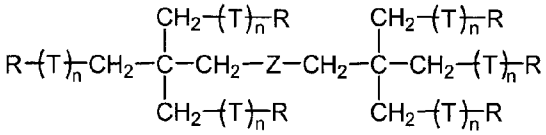
[0084] 上記のほか、下記一般式（ＭＯ－１）～（ＭＯ－５）で表される、ラジカル重合性モノマーも好適に用いることができる。なお、式中、Ｔがオキシアルキレン基の場合には、炭素原子側の末端がＲに結合する。

[0085]

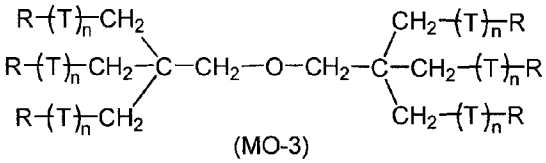
[化20]



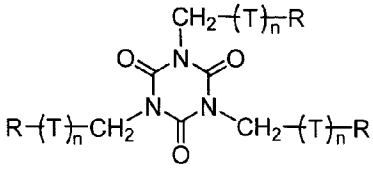
(MO-1)



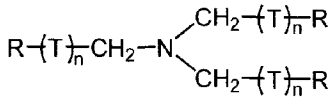
(MO-2)



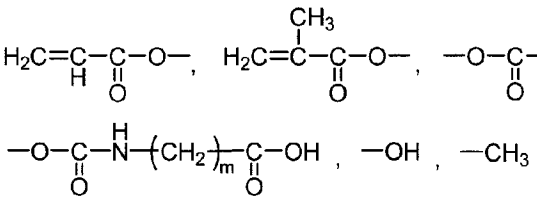
(MO-3)

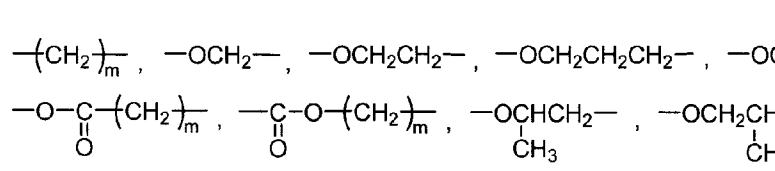


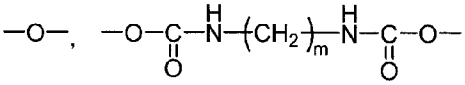
(MO-4)



(MO-5)

R： 

T： 

Z： 

[0086] 一般式において、ｎは０～１４であり、ｍは１～８である。一分子内に複数存在するＲ、Ｔ、は、各々同一であっても、異なっていてもよい。

上記一般式（ＭＯ－１）～（ＭＯ－５）で表されるラジカル重合性モノマーの各々において、複数のＲの内の少なくとも１つは、－ＯＣ（＝Ｏ）ＣＨ＝CH_2、又は、－ＯＣ（＝Ｏ）Ｃ（CH_3）＝CH_2で表される基を表す。

上記一般式（ＭＯ－１）～（ＭＯ－５）で表される、ラジカル重合性モノマーの具体例としては、特開２００７－２６９７７９号公報の段落０２４８～０２５１に記載されている化合物を本発明においても好適に用いることができる。

また、特開平１０－６２９８６号公報において一般式（１）及び（２）と

してその具体例と共に記載の、多官能アルコールにエチレンオキサイドやプロピレンオキサイドを付加させた後に（メタ）アクリレート化した化合物も、重合性化合物として用いることができる。

[0087] 中でも、重合性化合物としては、ジペンタエリスリトールトリアクリレート（市販品としては ＫＡＹＡＲＡＤ Ｄ－３３０；日本化薬株式会社製）、ジペンタエリスリトールテトラアクリレート（市販品としては ＫＡＹＡＲＡＤ Ｄ－３２０；日本化薬株式会社製）、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート（市販品としては ＫＡＹＡＲＡＤ Ｄ－３１０；日本化薬株式会社製）、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート（市販品としては ＫＡＹＡＲＡＤ ＤＰＨＡ ；日本化薬株式会社製）、及びこれらの（メタ）アクリロイル基がエチレングリコール、プロピレングリコール残基を介している構造が好ましい。これらのオリゴマータイプも使用できる。

[0088] 重合性化合物としては、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基等の酸基を有していてもよく、例えば、酸基を有するエチレン性不飽和化合物類を好適に挙げることができる。酸基を有するエチレン性不飽和化合物類は、多官能アルコールの一部のヒドロキシ基を（メタ）アクリレート化し、残ったヒドロキシ基に酸無水物を付加反応させてカルボキシ基とするなどの方法で得られる。

エチレン性化合物が、上記のように混合物である場合のように未反応のカルボキシル基を有するものであれば、これをそのまま利用することができるが、必要において、上述のエチレン性化合物のヒドロキシル基に非芳香族カルボン酸無水物を反応させて酸基を導入してもよい。この場合、使用される非芳香族カルボン酸無水物の具体例としては、無水テトラヒドロフタル酸、アルキル化無水テトラヒドロフタル酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、アルキル化無水ヘキサヒドロフタル酸、無水コハク酸、無水マレイン酸が挙げられる。

[0089] 酸基を有するモノマーとしては、脂肪族ポリヒドロキシ化合物と不飽和カ

ルボン酸とのエステルであり、脂肪族ポリヒドロキシ化合物の未反応のヒドロキシル基に非芳香族カルボン酸無水物を反応させて酸基を持たせた多官能モノマーが好ましく、特に好ましくは、このエステルにおいて、脂肪族ポリヒドロキシ化合物がペンタエリスリトール及び／又はジペンタエリスリトールであるものである。市販品としては、例えば、東亞合成株式会社製の多塩基酸変性アクリルオリゴマーとして、Ｍ－５１０、Ｍ－５２０などが挙げられる。

[0090] これらのモノマーは１種を単独で用いてもよいが、製造上、単一の化合物を用いることは難しいことから、２種以上を混合して用いてもよい。また、必要に応じてモノマーとして酸基を有しない多官能モノマーと酸基を有する多官能モノマーを併用してもよい。

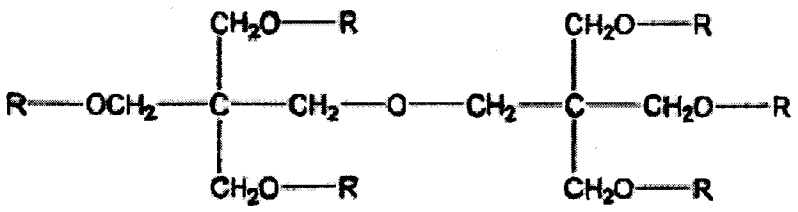
酸基を有する多官能モノマーの好ましい酸価としては、０．１～４０ｍｇ－ＫＯＨ／ｇであり、特に好ましくは５～３０ｍｇ－ＫＯＨ／ｇである。多官能モノマーの酸価が低すぎると現像溶解特性が落ち、高すぎると製造や取扱いが困難になり光重合性能が落ち、画素の表面平滑性等の硬化性が劣るものとなる。従って、異なる酸基の多官能モノマーを２種以上併用する場合、或いは酸基を有しない多官能モノマーを併用する場合、全体の多官能モノマーとしての酸基が上記範囲に入るように調整することが必須である。

[0091] また、重合性化合物として、カプロラクトン構造を有する多官能性単量体を含有することが好ましい。

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

れるカプロラクトン構造を有する多官能性単量体が好ましい。

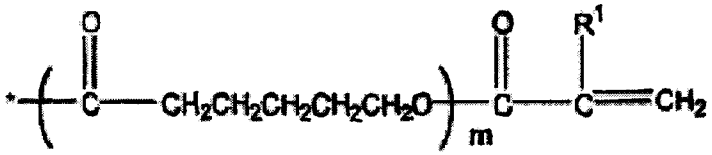
[0092] [化21]



(1)

[0093] （式中、６個のＲは全てが下記式（２）で表される基であるか、又は６個のＲのうち１～５個が下記式（２）で表される基であり、残余が下記式（３）で表される基である。）

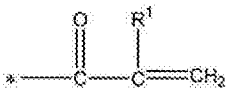
[0094] [化22]



(2)

[0095] （式中、R^1は水素原子又はメチル基を示し、ｍは１又は２の数を示し、「＊」は結合手であることを示す。）

[0096] [化23]



(3)

[0097] （式中、R^1は水素原子又はメチル基を示し、「＊」は結合手であることを示す。）

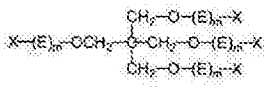
[0098] このようなカプロラクトン構造を有する多官能性単量体は、例えば、日本化薬（株）からＫＡＹＡＲＡＤ ＤＰＣＡシリーズとして市販されており、ＤＰＣＡ－２０（上記式（１）～（３）においてｍ＝１、式（２）で表される基の数＝２、R^1が全て水素原子である化合物）、ＤＰＣＡ－３０（同式、ｍ＝１、式（２）で表される基の数＝３、R^1が全て水素原子である化合物）、

ＤＰＣＡ－６０（同式、ｍ＝１、式（２）で表される基の数＝６、R^1が全て水素原子である化合物）、ＤＰＣＡ－１２０（同式においてｍ＝２、式（２）で表される基の数＝６、R^1が全て水素原子である化合物）等を挙げることができる。

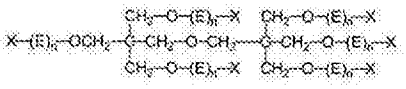
本発明において、カプロラクトン構造を有する多官能性単量体は、単独で又は２種以上を混合して使用することができる。

[0099] また、本発明における重合性化合物としては、下記一般式（ｉ）又は（ｉｉ）で表される化合物の群から選択される少なくとも１種であることも好ましい。

[0100] [化24]



(i)



(ii)

[0101] 一般式（ｉ）及び（ｉｉ）中、Ｅは、各々独立に、－（（CH_2）ｙCH_2O）－、又は－（（CH^2）ｙＣＨ（CH^3）Ｏ）－を表し、ｙは、各々独立に０～１０の整数を表し、Ｘは、それぞれ独立に、アクリロイル基、メタクリロイル基、水素原子、又はカルボキシル基を表す。

一般式（ｉ）中、アクリロイル基及びメタクリロイル基の合計は３個又は４個であり、ｍはそれぞれ独立に０～１０の整数を表し、各ｍの合計は０～４０の整数である。但し、各ｍの合計が０の場合、Ｘのうちいずれか１つはカルボキシル基である。

一般式（ｉｉ）中、アクリロイル基及びメタクリロイル基の合計は５個又は６個であり、ｎはそれぞれ独立に０～１０の整数を表し、各ｎの合計は０～６０の整数である。但し、各ｎの合計が０の場合、Ｘのうちいずれか１つはカルボキシル基である。

[0102] 一般式（ｉ）中、ｍは、０～６の整数が好ましく、０～４の整数がより好ましい。また、各ｍの合計は、２～４０の整数が好ましく、２～１６の整数

がより好ましく、４～８の整数が特に好ましい。

一般式（ｉｉ）中、ｎは、０～６の整数が好ましく、０～４の整数がより好ましい。また、各ｎの合計は、３～６０の整数が好ましく、３～２４の整数がより好ましく、６～１２の整数が特に好ましい。

また、一般式（ｉ）又は一般式（ｉｉ）中の－（（CH_2）ｙCH_2O）－又は－（（CH_2）ｙＣＨ（CH_3）Ｏ）－は、酸素原子側の末端がＸに結合する形態が好ましい。

一般式（ｉ）又は（ｉｉ）で表される化合物は１種単独で用いてもよいし、２種以上併用してもよい。特に、一般式（ｉｉ）において、６個のＸ全てがアクリロイル基である形態が好ましい。

また、一般式（ｉ）又は（ｉｉ）で表される化合物の重合性化合物中における全含有量としては、２０質量％以上が好ましく、５０質量％以上がより好ましい。

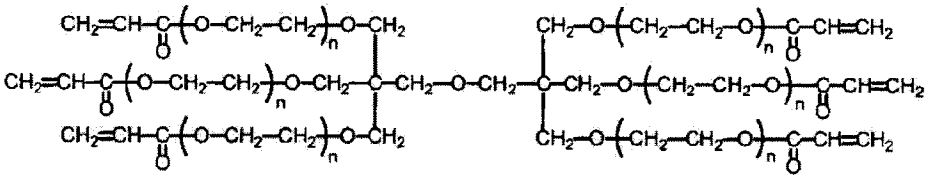
[0103] 一般式（ｉ）又は（ｉｉ）で表される化合物は、従来公知の工程である、ペンタエリスリトール又はジペンタエリスリトールにエチレンオキシド又はプロピレンオキシドを開環付加反応により開環骨格を結合する工程と、開環骨格の末端水酸基に、例えば（メタ）アクリロイルクロライドを反応させて（メタ）アクリロイル基を導入する工程と、から合成することができる。各工程は良く知られた工程であり、当業者は容易に一般式（ｉ）又は（ｉｉ）で表される化合物を合成することができる。

[0104] 一般式（ｉ）又は（ｉｉ）で表される化合物の中でも、ペンタエリスリトール誘導体及び／又はジペンタエリスリトール誘導体がより好ましい。

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

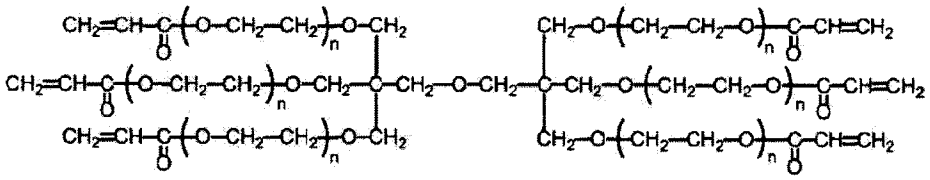
[0105]

[化25]



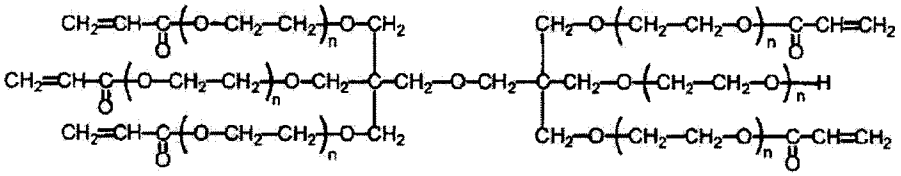
(a)

（各ｎの合計は６）



(b)

（各ｎの合計は１２）

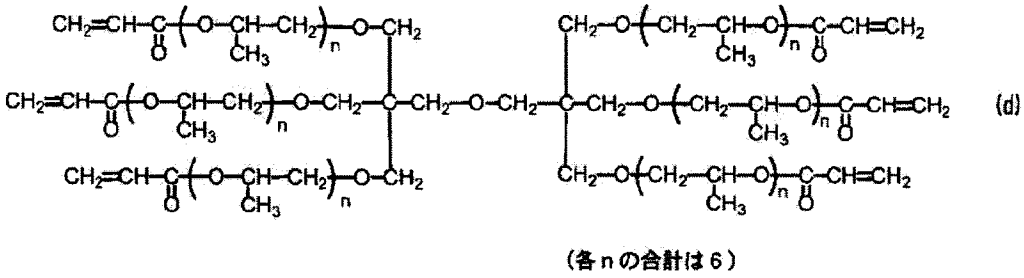


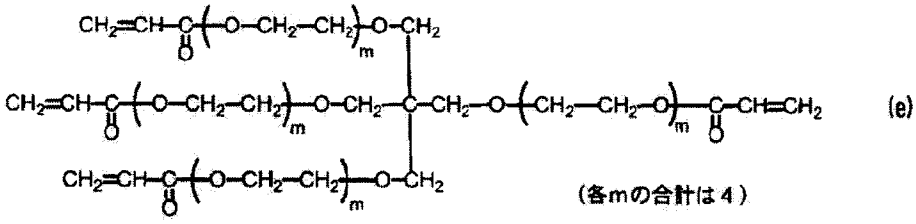
(c)

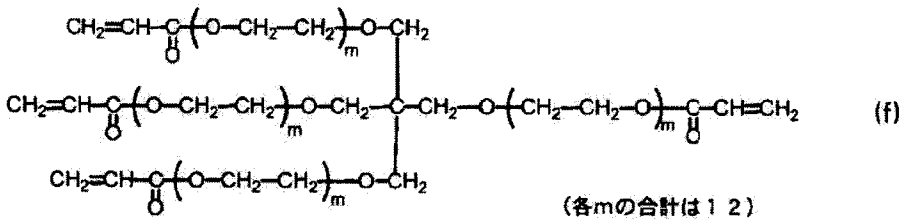
（各ｎの合計は１２）

[0106]

[化26]







[0107] 一般式（ｉ）又は（ｉｉ）で表される重合性化合物の市販品としては、例えばサートマー社製のエチレンオキシ鎖を４個有する４官能アクリレートであるＳＲ－４９４、日本化薬株式会社製のペンチレンオキシ鎖を６個有する６官能アクリレートであるＤＰＣＡ－６０、イソブチレンオキシ鎖を３個有する３官能アクリレートであるＴＰＡ－３３０などが挙げられる。

[0108] また、重合性化合物としては、特公昭４８－４１７０８号、特開昭５１－３７１９３号、特公平２－３２２９３号、特公平２－１６７６５号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。さらに、重合性化合物として、特開昭６３－２７７６５３号、特開昭６３－２６０９０９号、特開平１－１０５２３８号に記載される、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、非常に感光スピードに優れた硬化性組成物を得ることができる。

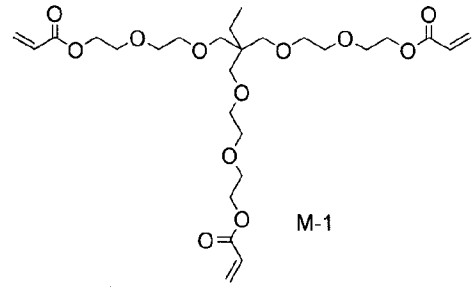
重合性化合物の市販品としては、ウレタンオリゴマーＵＡＳ－１０、ＵＡＢ－１４０（山陽国策パルプ社製）、ＵＡ－７２００（新中村化学社製）、ＤＰＨＡ－４０Ｈ（日本化薬社製）、ＵＡ－３０６Ｈ、ＵＡ－３０６Ｔ、ＵＡ－３０６Ｉ、ＡＨ－６００、Ｔ－６００、ＡＩ－６００（共栄社製）などが挙げられる。

[0109] これらの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、感光性組成物の最終的な性能設計にあわせて任意に設定できる。例えば、感度の観点では、１分子あたりの不飽和基含量が多い構造が好ましく、多くの場合は２官能以上が好ましい。また、硬化膜の強度を高める観点では、３官能以上のものがよく、さらに、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。さらに、３官能以上のものでエチレンオキサイド鎖長の異なる重合性化合物を併用することが、感光性組成物の現像性を調節することができ、優れたパターン形成が得られるという点で好ましい。また、感光性組成物に含有される他の成分（例えば、光重合開始剤、アルカリ可溶性樹脂等）との相溶性、分散性に対しても、重合性化合物の選択・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うることがある。また、支持体などの硬質表面との密着性を向上させる観点で特定の構造を選択することもあり得る。

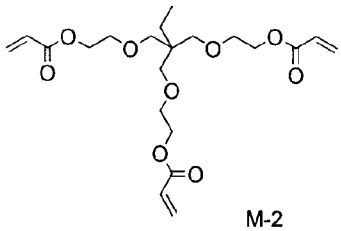
以下、重合性化合物の具体例を挙げるが、これに限定されるものではない。

[0110]

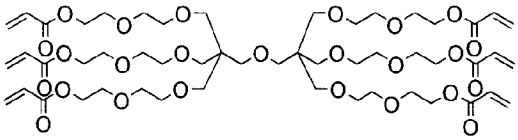
[化27]



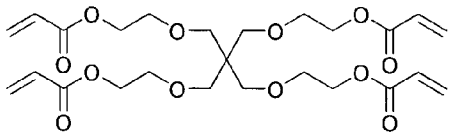
M-1



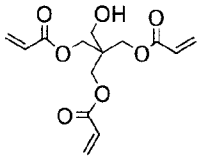
M-2



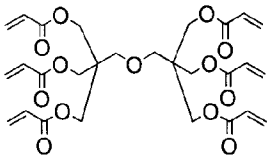
M-3



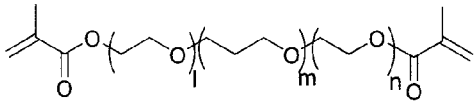
M-4



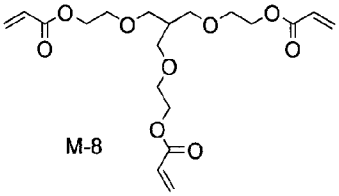
M-5



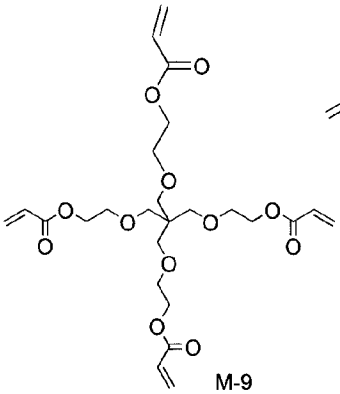
M-6



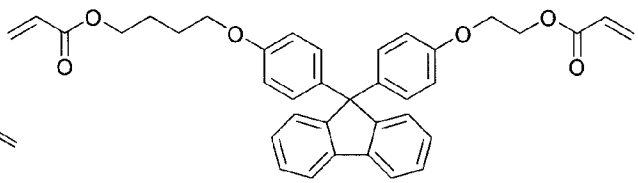
M-7(l+n≒6, m≒12)



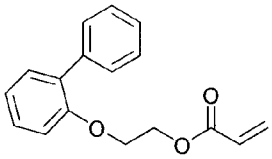
M-8



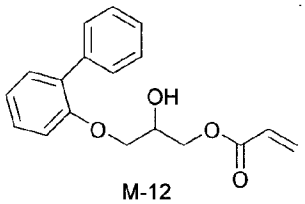
M-9



M-10



M-11



M-12

[0111] また、重合性化合物としては、重合性基及びシリル基を有する化合物（以後、シリル化合物とも称する）であってもよい。該シリル化合物を含む感光

性組成物を支持体上に付与（例えば、塗布）したときに、シリル化合物のＳｉ原子と、支持体を構成する成分との相互作用により、感光性組成物と支持体との密着性が向上するものである。

シリル化合物は、支持体との相互作用性、相溶性を向上する観点から、下記一般式（ａ）で表される化合物（以下、「特定シリル化合物」とも称する）であることが好ましい。

[0112] [化28]

一般式(a)

[0113] 一般式（ａ）中、Ｘは、水素原子又は有機基であり、重合性基を１つ以上有しアミノ基を持つ有機基が好ましい。Y^1、Y^2、及びY^3は、それぞれ独立に、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、水酸基、アルコキシ基、ハロゲン原子、アリーロキシ基、アミノ基、シリル基、ヘテロ環基、又は水素原子を表し、アルキル基またはアルコキシ基が好ましい。

なお、一般式（ａ）中、Ｘ、Y^1、Y^2、及びY^3は、重合性基（例えば、(メタ)アクリル酸エステル基、(メタ)アクリルアミド基、スチリル基など）を有してもよい。

該シリル化合物としては、例えば、特開２００９－２４２６０４号公報の段落００５６～００６６中における重合性基を有するシリル化合物が挙げられる。

重合性化合物としては、特許第４１７６７１７号公報段落００２４～００３１（ＵＳ２００５/０２６１４０６の段落００２７～００３３）に記載のチオ（メタ）アクリレート化合物も使用でき、これらの内容が援用でき、本願明細書に組み込まれる。

[0114] 感光性組成物中における重合性化合物の含有量は、感光性組成物中の固形分に対して、０．１～９０質量％が好ましく、１．０～８０質量％がより好ましく、３～３０質量％がさらに好ましい。

重合性化合物は、１種で使用しても、２種以上を併用して使用してもよい

。

[0115] ＜他の成分＞

本発明の感光性組成物は、上述した成分以外の他の成分を含んでいてもよい。具体的には、組成物を用いて得られる膜の特性（耐熱性、機械強度、塗布性、密着性等）を損なわない範囲で、有機溶剤、界面活性剤、密着促進剤、重合禁止剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、凝集防止剤などの添加剤を添加してもよい。

以下、これらの成分について詳述する。

[0116] ＜有機溶剤＞

本発明の感光性組成物は、有機溶剤を含んでいてもよい。有機溶剤は、各成分の溶解性や組成物の塗布性を満足すれば基本的には特に制限はないが、特に、アルカリ可溶性樹脂の溶解性、塗布性、安全性を考慮して選ばれることが好ましい。

有機溶剤としては、エステル類として、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、乳酸メチル、乳酸エチル、オキシ酢酸アルキル（例：オキシ酢酸メチル、オキシ酢酸エチル、オキシ酢酸ブチル（例えば、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））、３－オキシプロピオン酸アルキルエステル類（例：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等（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－オキシプロピオン酸アルキルエステル類（例：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等（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－オキシ－２－メチルプロピオン酸メチル及

び２－オキシ－２－メチルプロピオン酸エチル（例えば、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、並びに、エーテル類として、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、並びに、ケトン類として、例えば、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、２－ヘプタノン、３－ヘプタノン等、並びに、芳香族炭化水素類として、例えば、トルエン、キシレン等が好適に挙げられる。

[0117] これらの有機溶剤は、アルカリ可溶性樹脂の溶解性、塗布面状の改良などの観点から、２種以上を混合する形態も好ましい。この場合、特に好ましくは、上記の３－エトキシプロピオン酸メチル、３－エトキシプロピオン酸エチル、エチルセロソルブアセテート、乳酸エチル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、酢酸ブチル、３－メトキシプロピオン酸メチル、２－ヘプタノン、シクロヘキサノン、エチルカルビトールアセテート、ブチルカルビトールアセテート、プロピレングリコールメチルエーテル、及びプロピレングリコールメチルエーテルアセテートから選択される２種以上で構成される混合溶液である。

有機溶剤の感光性組成物中における含有量は、塗布性の観点から、組成物の全固形分濃度が５～８０質量％になる量とすることが好ましく、５～６０質量％がさらに好ましく、１０～５０質量％が特に好ましい。

[0118] ＜界面活性剤＞

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

使用される界面活性剤の種類は特に制限されないが、例えば、特開２０１２－１２２０４５号公報の段落０２４０～０２４４に例示される界面活性剤が挙げられる。より具体的には、メガファックＦ－７８１Ｆ、同Ｆ１７１、同Ｆ１７２、同Ｆ１７３、同Ｆ１７６、同Ｆ１７７、同Ｆ１４１、同Ｆ１４２、同Ｆ１４３、同Ｆ１４４、同Ｒ３０、同Ｆ４３７、同Ｆ４７５、同Ｆ４７９、同Ｆ４８２、同Ｆ５５４、同Ｆ７８０、同Ｆ７８１（以上、ＤＩＣ（株）製）などが挙げられる。

[0119] ＜密着促進剤＞

本発明の感光性組成物は、本発明の目的を損なわない範囲で、いかなる密着促進剤を含有していてもよい。密着促進剤としては、例えば、３－グリシジロキシプロピルトリメトキシシラン、１－メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、３－アミノグリシジロキシプロピルトリエトキシシラン、３－グリシジロキシプロピルメチルジメトキシシラン、３－アミノプロピルトリメトキシシランなどが挙げられる。他には、特開２００８－２４３９４５号公報の段落００４８に記載の化合物が使用される。

本発明の感光性組成物は、密着促進剤を含有してもしなくてもよいが、含有する場合、密着促進剤の好ましい使用量は、特に制限されないが、通常、組成物中の全固形分に対して、１０質量％以下、特に０．００５～５質量％であることが好ましい。

[0120] ＜重合禁止剤＞

本発明の感光性組成物においては、該感光性組成物の製造中又は保存中において、重合性化合物の不要な熱重合を阻止するために、少量の重合禁止剤

を添加することが望ましい。

重合禁止剤としては、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）、Ｎ－ニトロソフェニルヒドロキシアミン第一セリウム塩等が挙げられる。

重合禁止剤の添加量は、感光性組成物の全固形分質量に対して、０．０１～５質量％が好ましい。

[0121] ＜紫外線吸収剤＞

本発明の感光性組成物は、紫外線吸収剤を含有することが好ましく、これにより、パターンの形状をより優れた（精細な）ものにすることができる。

紫外線吸収剤としては、サリシレート系、ベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系、置換アクリロニトリル系、トリアジン系の紫外線吸収剤を使用することができる。これらの具体例としては、特開２０１２－０６８４１８号公報の段落０１３７～０１４２欄（対応するＵＳ２０１２／００６８２９２の段落０２５１～０２５４欄）の化合物が使用でき、これらの内容が援用でき、本願明細書に組み込まれる。

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

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

[0122] 感光性組成物は、紫外線吸収剤を含んでも含まなくてもよいが、含む場合、紫外線吸収剤の含有量は、感光性組成物の全固形分質量に対して、０．００１～１５質量％が好ましく、０．０１～１０質量％がより好ましい。

[0123] ＜塩基性化合物＞

本発明の感光性組成物は、塩基性化合物を含有することが好ましく、これにより、未露光部の残渣を低減させることができる。塩基性化合物はその構造に特に制限はないが、アミン系化合物であることが好ましく、アミノ基を

含有する樹脂であることが特に好ましい。

アミノ基を含有する樹脂としては、（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（以後、特定樹脂とも称する）が好ましい。以下、特定樹脂について詳細に説明する。

（ｉ）窒素原子を有する主鎖部は、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。

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。

（ｉｉ）ｐＫａが１４以下である官能基を含有する基「Ｘ」は、水温２５℃でのｐＫａが１４以下である官能基を含有する基を表す。ここでいう「ｐＫａ」とは、化学便覧（ＩＩ）（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。

「ｐＫａが１４以下である官能基」は、特にｐＫａが１２以下である官能基が好ましく、ｐＫａが１１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（ｐＫａ３～５程度）、スルホン酸（ｐＫａ－３～－２程度）、－ＣＯＣH_2ＣＯ－（ｐＫａ８～１０程度）、－ＣＯＣH_2ＣＮ（ｐＫａ８～１１程度）、－ＣＯＮＨＣＯ－、フェノール性水酸基、－ＲＦＣH_2

ＯＨ又は－（ＲＦ）$_2$ＣＨＯＨ（ＲＦはペルフルオロアルキル基を表す。ｐＫａ９～１１程度）、スルホンアミド基（ｐＫａ９～１１程度）等が挙げられ、特にカルボン酸、スルホン酸、－ＣＯＣＨ$_2$ＣＯ－が好ましい。

このｐＫａが１４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。

（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」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。

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。

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が現像性の観点から最も好ましい。

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。

アミノ基を有する樹脂としては、例えば特開２０１０－６９３２号公報の段落００７４～００８４に例示される化合物が使用でき、これらの内容が援用でき、本願明細書に組み込まれる。

感光性組成物は、塩基性化合物を含まなくてもよいが、含む場合、塩基性化合物の含有量は、感光性組成物の全固形分質量に対して、０．００１～１

５質量％が好ましく、０．０１～１０質量％がより好ましい。

[0124] 感光性組成物には、高屈折率低分子化合物がさらに含まれていてもよい。高屈折率低分子化合物は、高屈折率を発現する構造を有する低分子化合物（高屈折率低分子化合物）であればよく、重合性基が含まれていてもよい。つまり、高屈折率低分子化合物は、「重合性モノマー」（重合性基を含む化合物）でも、「低分子化合物」（重合性基を含まない化合物）でもよいが、「低分子化合物」が好ましい。高屈折率低分子化合物は、アルカリ可溶性樹脂とは別の化合物である。

高屈折率低分子化合物の分子量は特に制限されないが、３０００以下が好ましく、８００以下がより好ましく、６００以下がさらに好ましい。

高屈折率低分子化合物は、感光性組成物においては、感度調整剤としても機能し、含有量を好適化することで、膜の形成プロセスにおいて、歩留まりを向上させることができる。高屈折率低分子化合物の含有量は特に制限されないが、上記アルカリ可溶性樹脂の含有量を基準としてその１０質量％以下が好ましく、７質量％以下がより好ましく、５質量％以下が特に好ましい。高屈折率低分子化合物を微量入れることで、式（Ｘ）で表される繰り返し単位を有するアルカリ可溶性樹脂と比較してさらに屈折率を高めることができる。

高屈折率低分子化合物としては、式（Ｘ）で表される繰り返し単位を有するアルカリ可溶性樹脂の高屈折率を発現する構造と同じ構造を有することが好ましい。高屈折率低分子化合物は、具体的には、カルバゾール構造を有する低分子化合物（例えば、上述したビニルカルバゾールなどや、カルバゾール；メチルカルバゾール、エチルカルバゾールなどのＮ上に炭化水素基（好ましい炭素数は１～３０）を有するカルバゾール、環上に炭化水素基（好ましい炭素数は１～３０）を有するカルバゾールなど）や、ナフタレン構造を有する化合物（例えば、上述したビニルナフタレンなど、ナフタレン、環上に炭化水素基（好ましい炭素数は１～３０）を有するナフタレンなど）が挙げられる。

[0125] なお、感光性組成物には、ＮａＣｌなどの塩の含有量が少ないことが好ましく、１００質量ｐｐｍ以下が好ましく、５０質量ｐｐｍ以下がより好ましく、２５質量ｐｐｍ以下がさらに好ましく、１０質量ｐｐｍ以下が特に好ましく、１ｐｐｍ以下がより特に好ましく、０．１ｐｐｍ以下が最も好ましい。塩の含有量は、各原料の蒸留やろ過などの精製操作により調整することができる。

なお、感光性組成物には、ナトリウム元素の含有量が少ないことが好ましく、１００質量ｐｐｍ以下が好ましく、５０質量ｐｐｍ以下がより好ましく、２５質量ｐｐｍ以下がさらに好ましく、１０質量ｐｐｍ以下が特に好ましい。ナトリウム元素の含有量は、各原料の蒸留やろ過などの精製操作により調整することができる。

なお、上記ナトリウム元素が低減することにより、感光性組成物より得られる塗膜や硬化膜（カラーフィルタ）の表面欠陥などがより抑制され、結果として製品の歩留まりが向上する。

ナトリウム元素量の測定方法としては、上述したように、例えば、ＩＣＰ－ＭＳ（誘導結合プラズマ質量分析計）を採用できる。

[0126] 本発明の感光性組成物は、透明な組成物であることが好ましく、より具体的には、組成物により膜厚１μｍの硬化膜を形成した時、硬化膜の厚み方向に対する光透過率が、４００ｎｍ～７００ｎｍの波長領域全域に渡って９０％以上となることが好ましい。

本発明の感光性組成物に関し、上記光透過率が４００ｎｍ～７００ｎｍの波長領域全域に渡って９０％以上であることは、カラーフィルタに含まれる白色フィルタ画素が、白色フィルタ画素として充分な機能を果たすために好ましい（すなわち、イメージセンサにおける撮像を高感度で行うために必要である）。

なお、上記光透過率は、４００ｎｍ～７００ｎｍの波長領域全域に渡って、９５％以上であることが好ましく、９９％以上であることがより好ましく、１００％であることが最も好ましい。

本発明の感光性組成物中には、不純物としての金属含量が充分に少ないことが好ましい。組成物中の金属濃度はＩＣＰ－ＭＳ法等により高感度に測定可能であり、その場合の遷移金属以外の金属含有量は好ましくは３００ｐｐｍ以下、より好ましくは１００ｐｐｍ以下である。

感光性組成物の製造方法は特に限定されず、有機溶剤を含む場合、組成物の各成分を有機溶剤に添加して、攪拌することにより得られる。

上記の組成物はフィルタろ過により、不溶物、ゲル状成分等を除いてから膜形成に用いることが好ましい。その際に用いるフィルタの孔径は０．０５～２．０μｍが好ましく、孔径０．０５～１．０μｍがより好ましく、孔径０．０５～０．５μｍが最も好ましい。フィルタの材質はポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ナイロンが好ましく、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレン及びナイロンがより好ましい。

[0127] 本発明の感光性組成物は、異物の除去や欠陥の低減などの目的で、フィルタで濾過することが好ましい。従来からろ過用途等に用いられているものであれば特に限定されることなく用いることができる。例えば、ＰＴＦＥ（ポリテトラフルオロエチレン）等のフッ素樹脂、ナイロン等のポリアミド系樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン（ＰＰ）等のポリオレフィン樹脂（高密度、超高分子量を含む）等によるフィルタが挙げられる。これら素材の中でもポリプロピレン（高密度ポリプロピレンを含む）及びナイロンが好ましい。

フィルタの孔径は、０．１～７．０μｍ程度が適しており、好ましくは０．２～２．５μｍ程度、より好ましくは０．２～１．５μｍ程度、さらに好ましくは０．３～０．７μｍである。この範囲とすることにより、顔料のろ過詰まりを抑えつつ、顔料に含まれる不純物や凝集物など、微細な異物を確実に除去することが可能となる。

フィルタを使用する際、異なるフィルタを組み合わせてもよい。その際、第１のフィルタでのフィルタリングは、１回のみでもよいし、２回以上行ってもよい。異なるフィルタを組み合わせて２回以上フィルタリングを行う場

合は１回目のフィルタリングの孔径より２回目以降の孔径が同じ、もしくは大きい方が好ましい。また、上述した範囲内で異なる孔径の第１のフィルタを組み合わせてもよい。ここでの孔径は、フィルタメーカーの公称値を参照することができる。市販のフィルタとしては、例えば、日本ポール株式会社、アドバンテック東洋株式会社、日本インテグリス株式会社（旧日本マイクロリス株式会社）又は株式会社キッツマイクロフィルタ等が提供する各種フィルタの中から選択することができる。

第２のフィルタは、上述した第１のフィルタと同様の材料等で形成されたものを使用することができる。第２のフィルタの孔径は、０．２～１０．０μｍ程度が適しており、好ましくは０．２～７．０μｍ程度、さらに好ましくは０．３～６．０μｍ程度である。この範囲とすることにより、混合液に含有されている成分粒子を残存させたまま、混合液に混入している異物を除去することができる。

例えば、第１のフィルタでのフィルタリングは、分散液のみで行い、他の成分を混合した後で、第２のフィルタリングを行ってもよい。

[0128] ＜用途（カラーフィルタ）＞

本発明の感光性組成物は、カラーフィルタ形成用やマイクロレンズ用、より具体的には、固体撮像素子のカラーフィルタにおける白色フィルタ画素用として用いられることが好ましい。

本発明の固体撮像素子のカラーフィルタ（以下、固体撮像素子用カラーフィルタともいう）の製造方法は、既述の本発明の固体撮像素子のカラーフィルタ形成用の感光性組成物を塗布して塗布層（感光性組成物層）を形成し（以下、「感光性組成物層形成工程」ともいう）、塗布層を露光し（以下、「露光工程」ともいう）、現像することによりパターンを形成して、固体撮像素子のカラーフィルタにおける白色フィルタ画素としての硬化膜を得ることを含む。

また、本発明の固体撮像素子用カラーフィルタは、本発明の固体撮像素子用カラーフィルタの製造方法によって製造されたものである。

本発明の固体撮像素子用カラーフィルタは、本発明の固体撮像素子用カラーフィルタの製造方法によって製造された透明（白色）パターン（白色フィルタ画素）を少なくとも有していればよい。本発明の固体撮像素子用カラーフィルタの具体的形態としては、例えば、透明パターンと他の着色パターンとを組み合わせた多色のカラーフィルタの形態（例えば、透明パターン、赤色パターン、青色パターン、及び緑色パターンを少なくとも有する４色以上のカラーフィルタ）が好適である。

以下、固体撮像素子用カラーフィルタを単に「カラーフィルタ」ということがある。

[0129] ＜感光性組成物層形成工程＞

感光性組成物層形成工程では、支持体上に、本発明の感光性組成物を付与して感光性組成物層を形成することが好ましい。

本工程に用いうる支持体としては、例えば、基板（例えば、シリコン基板）上にＣＣＤ（Ｃｈａｒｇｅ　Ｃｏｕｐｌｅｄ　Ｄｅｖｉｃｅ）やＣＭＯＳ（Ｃｏｍｐｌｅｍｅｎｔａｒｙ　Ｍｅｔａｌ－Ｏｘｉｄｅ　Ｓｅｍｉｃｏｎｄｕｃｔｏｒ）等の撮像素子（受光素子）が設けられた固体撮像素子用基板を用いることができる。

本発明における透明パターンは、固体撮像素子用基板の撮像素子形成面側（おもて面）に形成されてもよいし、撮像素子非形成面側（裏面）に形成されてもよい。

固体撮像素子用基板における各撮像素子間や、固体撮像素子用基板の裏面には、遮光膜が設けられていてもよい。

また、支持体上には、必要により、上部の層との密着改良、物質の拡散防止、または、基板表面の平坦化のために下塗り層を設けてもよい。

支持体上への本発明の感光性組成物層の付与方法としては、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。

感光性組成物層の膜厚としては、０．１～１０μｍが好ましく、０．１～

３μｍがより好ましく、０．１～２μｍがさらに好ましい。

支持体上に塗布された感光性組成物層の乾燥（プリベーク）は、ホットプレート、オーブン等で５０℃～１４０℃の温度で１０秒～３００秒で行うことができる。

[0130] ＜露光工程＞

露光工程では、感光性組成物層形成工程において形成された感光性組成物層を、例えば、ステッパー等の露光装置を用い、所定のマスクパターンを有するマスクを介してパターン露光する。

露光に際して用いることができる放射線（光）としては、可視光線、紫外線、遠紫外線、電子線、Ｘ線等を含むものを意味し、特に、ｇ線、ｉ線等の紫外線が好ましく（特に好ましくはｉ線）用いられる。照射量（露光量）は３０～１５００ｍＪ／ｃｍ^{2}が好ましく５０～１０００ｍＪ／ｃｍ^{2}がより好ましく、８０～５００ｍＪ／ｃｍ^{2}がさらに好ましい。

[0131] ＜現像工程＞

次いでアルカリ現像処理を行うことにより、露光工程における光未照射部分の感光性組成物層がアルカリ水溶液に溶出し、光硬化した部分だけが残る。

現像液としては、下地の撮像素子や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℃～３０℃であり、現像時間は従来は２０秒～９０秒である。より残渣を除去するため、近年では１２０秒～１８０秒実施する場合もある。さらには、より残渣除去性を向上するため、現像液を６０秒ごとに振り切り、さらに新たに現像液を供給する工程を数回繰り返す場合もある。

[0132] アルカリ現像液としては、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、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、ｎ－プロピルアミン等の第一アミン類、ジエチルアミン、ジ－ｎ－ブチルアミン等の第２アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルエタノールアミン

、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラプロピルアンモニウムヒドドキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド、テトラペンチルアンモニウムヒドロキシド、テトラヘキシルアンモニウムヒドロキシド、テトラオクチルアンモニウムヒドロキシド、エチルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、ブチルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、メチルトリアミルアンモニウムヒドロキシド、ジブチルジペンチルアンモニウムヒドロキシド等のテトラアルキルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルフェニルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルベンジルアンモニウムヒドロキシド、トリエチルベンジルアンモニウムヒドロキシド等の第４級アンモニウム塩、ピロール、ピペリジン等の環状アミン類等のアルカリ性水溶液を使用することができる。さらに、上記アルカリ性水溶液にアルコール類、界面活性剤を適当量添加して使用することもできる。アルカリ現像液のアルカリ濃度は、通常０．１～２０質量％である。アルカリ現像液のｐＨは、通常１０．０～１５．０である。アルカリ現像液のアルカリ濃度及びｐＨは、適宜調製して用いることができる。アルカリ現像液は、界面活性剤や有機溶剤を添加して用いてもよい。

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。

[0133] 次いで、乾燥を施した後に加熱処理（ポストベーク）を行うことが好ましい。多色のパターンを形成するのであれば、色ごとに工程を順次繰り返して硬化皮膜を製造することができる。これによりカラーフィルタが得られる。

ポストベークは、硬化を完全なものとするための現像後の加熱処理であり、通常１００℃～２４０℃、好ましくは２００℃～２４０℃の熱硬化処理を行う。

このポストベーク処理は、現像後の塗布膜を、上記条件になるようにホットプレートやコンベクションオーブン（熱風循環式乾燥機）、高周波加熱機等の加熱手段を用いて、連続式あるいはバッチ式で行うことができる。

[0134] なお、本発明の製造方法は、必要に応じ、上記以外の工程として、固体撮像素子用カラーフィルタの製造方法として公知の工程を有していてもよい。例えば、上述した、感光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、形成された透明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。

また、本発明に係る感光性組成物を用いる場合、例えば、塗布装置吐出部のノズルや配管部の目詰まりや塗布機内への感光性組成物や無機粒子の付着・沈降・乾燥による汚染等が生じる場合がある。特開平７－１２８８６７号公報、特開平７－１４６５６２号公報、特開平８－２７８６３７号公報、特開２０００－２７３３７０号公報、特開２００６－８５１４０号公報、特開２００６－２９１１９１号公報、特開２００７－２１０１号公報、特開２００７－２１０２号公報、特開２００７－２８１５２３号公報などに記載の洗浄液も本発明に係る感光性組成物の洗浄除去として好適に用いることができる。

上記のうち、アルキレングリコールモノアルキルエーテルカルボキシレート及びアルキレングリコールモノアルキルエーテルが好ましい。

これら溶剤は、単独で用いても２種以上を混合して用いてもよい。２種以上を混合する場合、水酸基を有する溶剤と水酸基を有しない溶剤とを混合することが好ましい。水酸基を有する溶剤と水酸基を有しない溶剤との質量比は、１／９９～９９／１、好ましくは１０／９０～９０／１０、さらに好ましくは２０／８０～８０／２０である。プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（ＰＧＭＥＡ）とプロピレングリコールモノメチルエーテル（ＰＧＭＥ）の混合溶剤で、その比率が６０／４０であることが特に好ましい。なお、汚染物に対する洗浄液の浸透性を向上させるために、洗浄液には前掲の本組成物に関する界面活性剤を添加してもよい。

[0135] 本発明の固体撮像素子用カラーフィルタは、そのカラーフィルタに含まれる白色フィルタ画素が、本発明の感光性組成物を用いて得られているため、優れたパターン形状を有するとともに、高い解像性で、かつ、現像残渣が低

減された状態で形成されている。また、カラーフィルタにおける上記白色フィルタ画素は、波長６３３ｎｍの光に対する屈折率が１．６２超となっていることが好ましい。

本発明の固体撮像素子用カラーフィルタがイメージセンサに搭載されることにより、イメージセンサにおける撮像を、高感度かつ高品質で行うことができる。

本発明の固体撮像素子用カラーフィルタは、ＣＣＤ、ＣＭＯＳ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やＣＭＯＳ等に好適である。本発明の固体撮像素子用カラーフィルタは、例えば、ＣＣＤ又はＣＭＯＳ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。

固体撮像素子用カラーフィルタにおける着色パターン（着色画素や白色フィルタ画素）の膜厚としては、２．０μｍ以下が好ましく、１．０μｍ以下がより好ましい。なお、ここで、着色パターン（着色画素）の“着色”とは、透明（白色）を含む概念である。

また、着色パターン（着色画素）のサイズ（パターン幅）としては、２．０μｍ以下が好ましく、１．７μｍ以下がより好ましく、１．１μｍ以下が特に好ましい。本発明の感光性組成物を用いた場合には、リソ性が良好であることから、このように小さな着色パターンに用いるのに好適である。

［固体撮像素子］

本発明の固体撮像素子は、既述の本発明の固体撮像素子用カラーフィルタを備える。本発明の固体撮像素子の構成としては、本発明の固体撮像素子用カラーフィルタが備えられた構成であり、固体撮像素子として機能する構成であれば特に限定はないが、例えば、以下のような構成が挙げられる。

支持体上に、固体撮像素子（ＣＣＤイメージセンサ、ＣＭＯＳイメージセンサ、等）の受光エリアを構成する複数のフォトダイオード及びポリシリコン等からなる転送電極を有し、フォトダイオード及び転送電極上にフォトダ

イオードの受光部のみ開口したタングステン等からなる遮光膜を有し、遮光膜上に遮光膜全面及びフォトダイオード受光部を覆うように形成された窒化シリコン等からなるデバイス保護膜を有し、デバイス保護膜上に、本発明の固体撮像素子用カラーフィルタを有する構成である。

さらに、デバイス保護層上であってカラーフィルタの下（支持体に近い側）に集光手段（例えば、マイクロレンズ等。以下同じ）を有する構成や、カラーフィルタ上に集光手段を有する構成等であってもよい。

実施例

[0136] 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」、「％」は質量基準である。

なお、本実施例に関しては、後述する分散液の調整後、および、後述する感光性組成物を調製後のそれぞれについて、全て日本ポール製DFA4201NXEY（０．４５μｍナイロンフィルター）を用いてろ過を行った。

[0137] ＜実施例Ａ：実施例１～８、比較例１＞

（酸化ジルコニウム分散液の調製）

下記組成の混合液に対し、循環型分散装置（ビーズミル）として、寿工業株式会社製ウルトラアペックスミル（商品名）を用いて分散処理を行い、酸化ジルコニウム分散液を得た。

～組成～

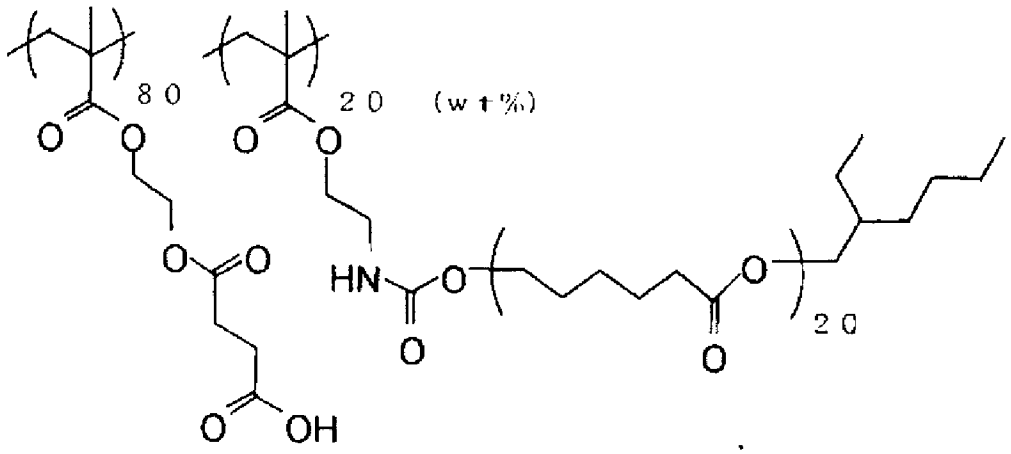
酸化ジルコニウム（第一稀元素化学工業（株）製、ＵＥＰ－１００）：２４．４部

例示化合物２９又はＳｏｌｓｐｅｒｓｅ ７１０００（日本ルーブリゾール(株)製）：５．６部

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（ＰＧＭＥＡ）：７０．０部

[0138]

[化29]



（例示化合物29）

[0139]（感光性組成物の調製）

上記で得られた酸化ジルコニウム分散液（分散組成物）と、表３に示すアルカリ可溶性樹脂とを以下の組成にて混合して感光性組成物を得た。なお、以下の表３および４中のアルカリ可溶性樹脂の例示樹脂の番号は、上述した表１中の例示樹脂に該当する。

～組成～

上記で調製した酸化ジルコニウム分散液（分散組成物）　３２．７９部

光重合開始剤Ａ１（ＢＡＳＦ社製　ＩＲＧＡＣＵＲＥ　ＯＸＥ－０１（下記Ｋ－１））　１．１４部

重合性化合物Ｂ１（ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、新中村化学工業（株）製、下記Ｔ－１）　４．２３部

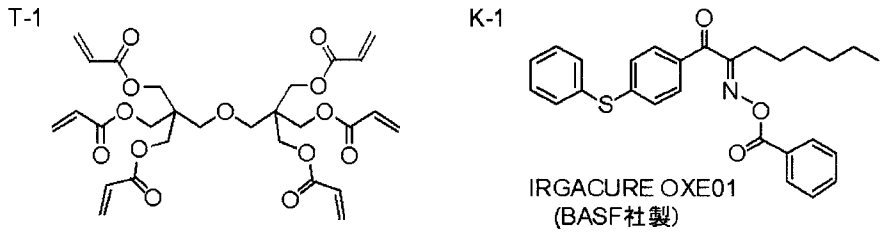
重合性化合物Ｂ２（Ｍ－１）　０．１０部

アルカリ可溶性樹脂（下記表３参照）　３．０９部

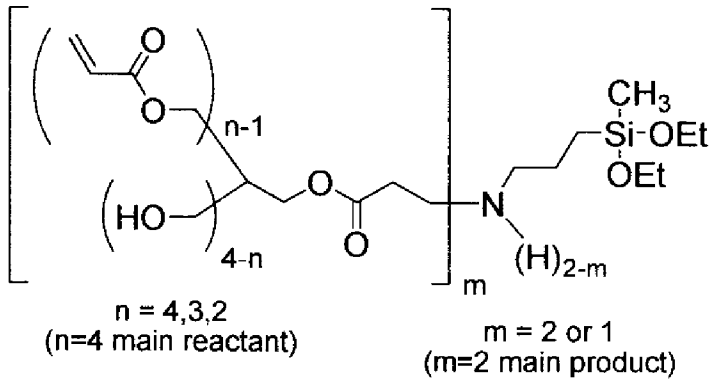
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（ＰＧＭＥＡ）　５８．６５部

[0140]

[化30]



[0141] [化31]



M－1

[0142] （屈折率及び透過率の測定）

上記で得られた感光性組成物をシリコンウエハ上にスピンコート法で塗布し、その後、ホットプレート上で１００℃にて３分間加熱して膜厚１μｍの感光性組成物層を得た。

次いで、得られた感光性組成物層に対して、ｉ線ステッパーＦＰＡ－３０００ｉ５＋（Ｃａｎｏｎ（株）製）を使用して、３６５ｎｍの波長で、露光量１０００ｍＪ／ｃｍ^{2}にて全面露光を行った。

得られた硬化膜に関して、ジェー・エー・ウーラム・ジャパン社製エリプソメーター（ＶＡＳＥ）を用いて、波長５５０ｎｍの光に対する屈折率を測定した。また、この硬化膜に関して、大塚電子社製のＭＣＰＤ Ｓｅｒｉｅｓを用いて、４００ｎｍ～７００ｎｍの波長領域全域に渡る光透過率を測定した。

なお、以下の基準に沿って、屈折率を評価した。

「Ａ」：屈折率が１．６２超の場合

「Ｂ」：屈折率が１．６２以下の場合

また、以下の基準に沿って、光透過率を評価した。

「Ａ」：光透過率が９０％超の場合

「Ｂ」：光透過率が９０％以下の場合

[0143]（透明パターンの作製）

上記（屈折率及び透過率の測定）で記載の感光性組成物層に対して、一辺１．１μｍの正方ピクセルがそれぞれ基板上の４ｍｍ×３ｍｍの領域に配列されたマスクパターンを介して、ｉ線ステッパーＦＰＡ－３０００ｉ５＋（Ｃａｎｏｎ（株）製）を使用して、３６５ｎｍの波長で、露光量１０００ｍＪ／ｃｍ^{2}にて露光を行った。

露光後の感光性組成物層に対し、テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイドの０．３質量％水溶液を用い、２３℃で６０秒間パドル現像を行った。その後、スピンシャワーにて水を用いてリンスを行い、さらに純水にて水洗いを行った。その後、水滴を高圧のエアーで飛ばし、シリコンウエハを自然乾燥させ、２００℃で３００秒間、ホットプレートでポストベークを行い、シリコンウエハ上の膜厚１μｍの透明パターン（硬化膜）を得た。

[0144]（リソグラフィー性能評価（リソ性評価））

得られた透明パターンの表面粗さ（Ｒａ）をＡＦＭ（Ｄｉｇｉｔａｌ Ｉｎｓｔｒμｍｅｎｔｓ社製、Ｎａｎｏ Ｓｃｏｐｅ）を用いて測定した。表面粗さＲａの値は小さいほど好ましい。以下の基準に沿って、リソグラフィー性能を評価した。実用上、「Ａ」または「Ｂ」が好ましい。

「Ａ」：３０ｎｍ未満

「Ｂ」：３０ｎｍ以上５０ｎｍ以下

「Ｃ」：５０ｎｍ超

[0145]（耐熱試験後の屈折率評価）

上記（屈折率及び透過率の測定）で得られた硬化膜を２６５℃のホットプレート上で５分間加熱した。以下の基準に沿って、耐熱試験後の屈折率評価

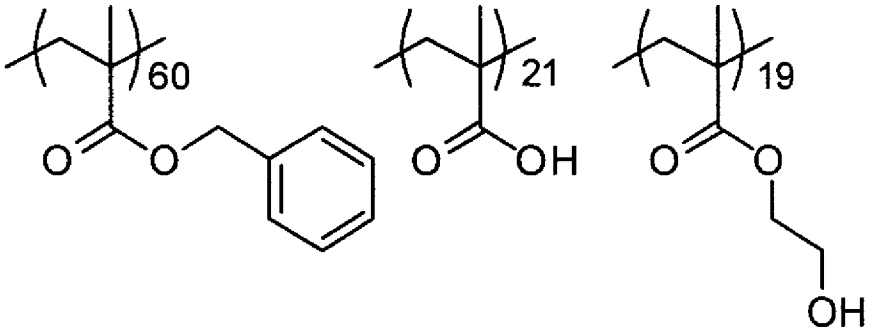
を評価した。

「Ａ」：屈折率が１．６２超の場合

「Ｂ」：屈折率が１．６２以下の場合

[0146] なお、以下の表２中の「Ｎ－１」は、以下の化合物である。式中の数値は、各繰り返し単位のモル％を表す。

[0147] [化32]



[0148] [表3]

表3

	無機粒子	感光性組成物			評価			
		アルカリ可溶性樹脂	アルカリ可溶性樹脂のTg (℃)	分散剤	リソ性評価	硬化膜の屈折率評価	耐熱試験後の屈折率評価	透過率評価
実施例1	酸化ジルコニア	例示樹脂18	227	例示化合物29	B	A	A	A
実施例2	酸化ジルコニア	例示樹脂23	166	例示化合物29	A	A	A	A
実施例3	酸化ジルコニア	例示樹脂58	227	例示化合物29	B	A	A	A
実施例4	酸化ジルコニア	例示樹脂62	163	例示化合物29	A	A	A	A
実施例5	酸化ジルコニア	例示樹脂18	227	Solsperse71000	B	A	A	A
実施例6	酸化ジルコニア	例示樹脂23	166	Solsperse71000	A	A	A	A
実施例7	酸化ジルコニア	例示樹脂58	227	Solsperse71000	B	A	A	A
実施例8	酸化ジルコニア	例示樹脂62	163	Solsperse71000	A	A	A	A
比較例1	酸化ジルコニア	N－1	80	例示化合物29	C	B	B	A

[0149] 表３に示すように、本発明の感光性組成物はリソグラフィー性能にも優れていると共に、該組成物を用いて得られた硬化膜は優れる屈折率を示した。なお、得られた硬化膜は透過率に優れると共に、耐熱試験後の屈折率にも優れていた。

特に、実施例３と４との比較から分かるように、縮合芳香環基としてナフチル基を使用した場合、よりリソグラフィー性能が優れることが確認された

。

一方、特許文献１に開示される感光性組成物を用いた場合は、リソグラフィー性能及び屈折率特性に劣っていた。

[0150] 実施例１～８の感光性組成物のそれぞれにおいて、ＮａＣｌを５０質量ｐｐｍ、３０質量ｐｐｍ、または５質量ｐｐｍ添加した組成物を調製した。

これらの感光性組成物をそれぞれ用いたこと以外は、実施例１～８と同様にして硬化膜を形成した。得られた硬化膜の各評価は上記実施例と同程度であり、かつ、硬化膜の欠陥の発生が低減されていることが確認できた。また、５質量ｐｐｍ添加した組成物では、保存安定性が向上していることが確認できた。

[0151] 実施例１～８の感光性組成物のそれぞれにおいて、カルバゾール（分子量１６７）をアルカリ可溶性樹脂全質量に対して、１０質量%、７質量%、または５質量%さらに添加した組成物を調製した。

これらの感光性組成物をそれぞれ用いたこと以外は、実施例１～８と同様にして硬化膜を形成した。得られた硬化膜の各評価は上記実施例と同程度であり、硬化膜の屈折率がより向上すること、露光量を減少させても硬化が促進できることが確認できた。

[0152] ＜実施例Ｂ＞

＜実施例１０＞

（酸化チタン分散液１の調製）

下記組成の混合液に対し、循環型分散装置（ビーズミル）として、寿工業株式会社製ウルトラアペックスミル（商品名）を用いて分散処理を行い、酸化チタン分散液を得た。

～組成～

酸化チタン（石原産業製ＴＴＯ－５１Ｃ）：２．３６部

結晶形：ルチル、TiO_2%：７９～８５%、Al_2O_3及びステアリン酸で表面処理、比表面積５０～６０m^2/ｇ、一次粒子径１０～３０ｎｍ、吸油量２４～３０ｇ/１００ｇ

例示化合物２９（３０％ＰＧＭＥＡ溶液）：２．１３部

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（ＰＧＭＥＡ）：５．５１部

[0153]（感光性組成物の調製）

上記で得られた酸化チタン分散液（分散組成物）と、表４に示すアルカリ可溶性樹脂とを以下の組成で混合して感光性組成物を得た。なお、以下の表４中のアルカリ可溶性樹脂の例示樹脂の番号は、上述した表１又は２中の例示樹脂に該当する。

～組成～

上記で調製した酸化チタン分散液１（分散組成物）　２６．８４部

光重合開始剤Ａ１（ＢＡＳＦ社製　ＩＲＧＡＣＵＲＥ　ＯＸＥ－０１（Ｋ－１））　０．７６部

重合性化合物Ｂ１（ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、Ｔ－１）　２．６５部

アルカリ可溶性樹脂（表４参照）　１．０１部

塩基性化合物（下記Ａ－２、２０％ＰＧＭＥＡ溶液）　０．６８部

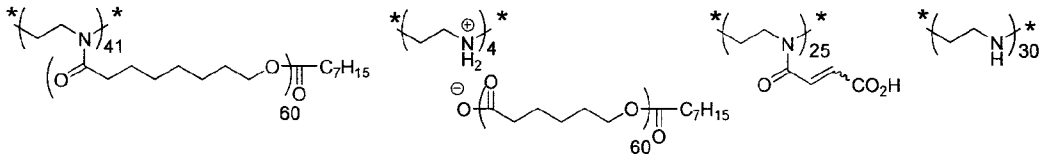
界面活性剤（メガファックＦ－７８１Ｆ、１％シクロヘキサノン溶液）　２．５０部

紫外線吸収剤（ＵＶ－５０３　大東化学（株）社製）　１．２２部

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（ＰＧＭＥＡ）　２２．７２部

シクロヘキサノン　４１．６２部

[0154] [化33]



A-2

[0155]　Ａ－２の重量平均分子量（Ｍｗ）は９０００であり、共重合比（モル比）

は上記の通りである。

[0156] （屈折率及び透過率の測定）

上記で得られた感光性組成物をシリコンウエハ上にスピンコート法で塗布し、その後、ホットプレート上で９０℃にて２分間加熱して膜厚０．６μｍの感光性組成物層を得た。

次いで、得られた感光性組成物層に対して、ｉ線ステッパーＦＰＡ－３０００ｉ５＋（Ｃａｎｏｎ（株）製）を使用して、３６５ｎｍの波長で、露光量１０００ｍＪ／ｃｍ^{2}にて全面露光を行った。

得られた硬化膜に関して、ジェー・エー・ウーラム・ジャパン社製エリプソメーター（ＶＡＳＥ）を用いて、波長５５０ｎｍの光に対する屈折率を測定した。また、この硬化膜に関して、大塚電子社製のＭＣＰＤ Ｓｅｒｉｅｓを用いて、４００ｎｍ～７００ｎｍの波長領域全域に渡る光透過率を測定した。なお、以下の基準に沿って屈折率及び透過率を評価した。

・屈折率

「Ａ」：屈折率が１．７４超の場合

「Ｂ」：屈折率が１．７４以下の場合

・透過率

「Ａ」：光透過率が９０％超の場合

「Ｂ」：光透過率が９０％以下の場合

[0157] （リソグラフィー性能評価（リソ性評価））

上記（屈折率及び透過率の測定）で記載の感光性組成物層に対して、一辺１．１μｍの正方ピクセルがそれぞれ基板上の４ｍｍ×３ｍｍの領域に配列されたマスクパターンを介して、ｉ線ステッパーＦＰＡ－３０００ｉ５＋（Ｃａｎｏｎ（株）製）を使用して、３６５ｎｍの波長で、露光量１０００ｍＪ／ｃｍ^{2}にて露光を行った。

露光後の感光性組成物層に対し、テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイドの０．２質量％水溶液を用い、２３℃で６０秒間パドル現像を行った。その後、スピンシャワーにて水を用いてリンスを行い、さらに純水にて水

洗いを行った。その後、水滴を高圧のエアーで飛ばし、シリコンウエハを自然乾燥させ、２００℃で４８０秒間、ホットプレートでポストベークを行い、シリコンウエハ上の膜厚０．６μｍの透明パターン（硬化膜）を得た。以下の基準に沿ってリソグラフィー性能を評価した。

「Ａ」：パターンが矩形ではっきりしており、残渣がない。

「Ｂ」：パターンが矩形ではっきりしているが、残渣がある。

「Ｃ」：パターンがつぶれて不鮮明であるが、残渣がない。

「Ｄ」：パターンがつぶれて不鮮明であり、残渣がある。

[0158]（耐熱試験後の屈折率評価）

上記（屈折率及び透過率の測定）で得られた硬化膜を２６５℃のホットプレート上で５分間加熱した。以下の基準に沿って、耐熱試験後の屈折率評価を評価した。

「Ａ」：屈折率が１．７４超の場合

「Ｂ」：屈折率が１．７４以下の場合

[0159]＜実施例１１＞

感光性組成物の組成を下記のように変更した以外は、実施例１０と同様の手順に従って、各評価を行った。

～組成～

上記で調製した酸化チタン分散液１（分散組成物）　２６．８４部

光重合開始剤Ａ１（ＢＡＳＦ社製　ＩＲＧＡＣＵＲＥ　ＯＸＥ－０１（Ｋ－１））　０．７６部

重合性化合物Ｂ１（ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、Ｔ－１）

２．６５部

アルカリ可溶性樹脂（表４参照、２８．９％シクロヘキサノン溶液）

３．５０部

塩基性化合物（Ａ－２、２０％ＰＧＭＥＡ溶液）　０．６８部

界面活性剤（メガファックＦ－７８１Ｆ、１％シクロヘキサノン溶液）

２．５０部

紫外線吸収剤（ＵＶ－５０３　大東化学（株）社製）　　１．２２部

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（ＰＧＭＥＡ）

２０．２３部

シクロヘキサノン　　４１．６２部

[0160] ＜実施例１２＞

感光性組成物の組成を下記のように変更した以外は、実施例１０と同様の手順に従って、各評価を行った。

～組成～

上記で調製した酸化チタン分散液１（分散組成物）　　３１．５８部

光重合開始剤Ａ１（ＢＡＳＦ社製　ＩＲＧＡＣＵＲＥ　ＯＸＥ－０１（Ｋ－１））　　０．７２部

重合性化合物Ｂ１（ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、Ｔ－１）

２．５１部

アルカリ可溶性樹脂（表４参照、２８．９％シクロヘキサノン溶液）

２．００部

塩基性化合物（Ａ－２、２０％ＰＧＭＥＡ溶液）　　０．７２部

界面活性剤（メガファックＦ－７８１Ｆ、１％シクロヘキサノン溶液）

２．５０部

紫外線吸収剤（ＵＶ－５０３　大東化学（株）社製）　　１．２６部

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（ＰＧＭＥＡ）

１７．５０部

シクロヘキサノン　　４１．２１部

[0161] ＜実施例１３＞

感光性組成物の組成を下記のように変更した以外は、実施例１０と同様の手順に従って、各評価を行った。

～組成～

上記で調製した酸化チタン分散液１（分散組成物）　　４１．８５部

光重合開始剤Ａ１（ＢＡＳＦ社製　ＩＲＧＡＣＵＲＥ　ＯＸＥ－０１（Ｋ－

１））　　１．１０部

重合性化合物Ｂ１（ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、Ｔ－１）

２．２６部

重合性化合物Ｂ３（新中村化学工業（株）社製　ＮＫエステル　Ａ－ＤＰＨ－１２Ｅ）　１．８５部

アルカリ可溶性樹脂（表４参照、３０．０％シクロペンタノン溶液）

８．１７部

界面活性剤（メガファックＦ－７８１Ｆ、１％シクロヘキサノン溶液）

２．５０部

紫外線吸収剤（ＵＶ－５０３　大東化学（株）社製）　　１．５７部

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（ＰＧＭＥＡ）

４０．７０部

[0162] ＜実施例１４＞

感光性組成物の組成を下記のように変更した以外は、実施例１０と同様の手順に従って、各評価を行った。

～組成～

上記で調製した酸化チタン分散液１（分散組成物）　　４１．８５部

光重合開始剤Ａ１（ＢＡＳＦ社製　ＩＲＧＡＣＵＲＥ　ＯＸＥ－０１（Ｋ－１））　　１．１０部

重合性化合物Ｂ１（ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、Ｔ－１）

２．２５部

重合性化合物Ｂ２（上記Ｍ－１）　　０．０２部

重合性化合物Ｂ３（新中村化学工業（株）社製　ＮＫエステル　Ａ－ＤＰＨ－１２Ｅ）　１．８４部

アルカリ可溶性樹脂（表４参照、３０．０％シクロペンタノン溶液）

８．１４部

界面活性剤（メガファックＦ－７８１Ｆ、１％シクロヘキサノン溶液）

２．５０部

紫外線吸収剤（ＵＶ－５０３　大東化学（株）社製）　　１．５７部

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（ＰＧＭＥＡ）

４０．７３部

[0163] ＜実施例１５＞

感光性組成物の組成を下記のように変更した以外は、実施例１０と同様の手順に従って、各評価を行った。

～組成～

上記で調製した酸化チタン分散液１（分散組成物）　　３３．９１部

光重合開始剤Ａ１（ＢＡＳＦ社製　ＩＲＧＡＣＵＲＥ　ＯＸＥ－０１（Ｋ－１））　　０．５６部

重合性化合物Ｂ４（日本化薬製　ＫＡＹＡＲＡＤ　ＤＰＣＡ－６０）　１．３７部

アルカリ可溶性樹脂（表４参照、２７．１％シクロペンタノン溶液）

４．９６部

界面活性剤（メガファックＦ－７８１Ｆ、１％シクロヘキサノン溶液）

２．５０部

紫外線吸収剤（ＵＶ－５０３　大東化学（株）社製）　　０．８０部

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（ＰＧＭＥＡ）

１３．８４部

シクロヘキサノン　　４１．３６部

塩基性化合物（Ａ－２、２０％ＰＧＭＥＡ溶液）　　０．７０部

[0164] ＜実施例１６＞

感光性組成物の組成を下記のように変更した以外は、実施例１０と同様の手順に従って、各評価を行った。

～組成～

上記で調製した酸化チタン分散液１（分散組成物）　　３３．９１部

光重合開始剤Ａ１（ＢＡＳＦ社製　ＩＲＧＡＣＵＲＥ　ＯＸＥ－０１（Ｋ－１））　　０．５６部

重合性化合物Ｂ４（日本化薬製　ＫＡＹＡＲＡＤ　ＤＰＣＡ－６０）　１．３７部

アルカリ可溶性樹脂（表４参照、２９．２％シクロペンタノン溶液）

４．６０部

界面活性剤（メガファックＦ－７８１Ｆ、１％シクロヘキサノン溶液）

２．５０部

紫外線吸収剤（ＵＶ－５０３　大東化学（株）社製）　０．８１部

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（ＰＧＭＥＡ）

１４．１９部

シクロヘキサノン　４１．３６部

塩基性化合物（Ａ－２、２０％ＰＧＭＥＡ溶液）　０．７０部

[0165] ＜実施例１７＞

感光性組成物の組成を下記のように変更した以外は、実施例１０と同様の手順に従って、各評価を行った。

～組成～

上記で調製した酸化チタン分散液１（分散組成物）　３６．９９部

光重合開始剤Ａ１（ＢＡＳＦ社製　ＩＲＧＡＣＵＲＥ　ＯＸＥ－０１（Ｋ－１））　０．４９部

重合性化合物Ｂ４（日本化薬製　ＫＡＹＡＲＡＤ　ＤＰＣＡ－６０）　１．１９部

アルカリ可溶性樹脂（表４参照、２９．２％シクロペンタノン溶液）

２．４２部

界面活性剤（メガファックＦ－７８１Ｆ、１％シクロヘキサノン溶液）

２．５０部

紫外線吸収剤（ＵＶ－５０３　大東化学（株）社製）　０．８０部

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（ＰＧＭＥＡ）

１３．５５部

シクロヘキサノン　４１．３６部

塩基性化合物（Ａ－２、２０％ＰＧＭＥＡ溶液）　　０．７０部

[0166] ＜実施例１８＞

顔料分散液（酸化チタン分散液）の調製、及び感光性組成物の調製において、組成を下記のように変更した以外は、実施例１０と同様の手順に従って、各評価を行った。

（酸化チタン分散液の調製２）

～酸化チタン分散液組成～

酸化チタン（石原産業製ＴＴＯ－５１Ｃ）：２．０５部

結晶形：ルチル、TiO_2％：７９～８５％、Al_2O_3及びステアリン酸で表面処理、比表面積５０～６０m^2/ｇ、一次粒子径１０～３０ｎｍ、吸油量２４～３０ｇ/１００ｇ

例示化合物２９（３０％ＰＧＭＥＡ溶液）：１．５０部

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（ＰＧＭＥＡ）：６．４５部

～組成～（感光性組成物組成）

上記で調製した酸化チタン分散液２（分散組成物）　　４０．６７部

光重合開始剤Ａ１（ＢＡＳＦ社製　ＩＲＧＡＣＵＲＥ　ＯＸＥ－０１（Ｋ－１））　　０．４９部

重合性化合物Ｂ４（日本化薬製　ＫＡＹＡＲＡＤ　ＤＰＣＡ－６０）　１．１９部

アルカリ可溶性樹脂（表４参照、２９．２％シクロペンタノン溶液）

３．８６部

界面活性剤（メガファックＦ－７８１Ｆ、１％シクロヘキサノン溶液）

２．５０部

紫外線吸収剤（ＵＶ－５０３　大東化学（株）社製）　　０．８０部

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（ＰＧＭＥＡ）

８．４３部

シクロヘキサノン　　４１．３６部

塩基性化合物（Ａ－２、２０％ＰＧＭＥＡ溶液）　　０．７０部

[0167] ＜実施例１９＞

感光性組成物の組成を下記のように変更した以外は、実施例１０と同様の手順に従って、各評価を行った。

～組成～

上記で調製した酸化チタン分散液２（分散組成物）　　４０．６７部

光重合開始剤Ａ１（ＢＡＳＦ社製　ＩＲＧＡＣＵＲＥ　ＯＸＥ－０１（Ｋ－１））　　０．４９部

重合性化合物Ｂ４（日本化薬製　ＫＡＹＡＲＡＤ　ＤＰＣＡ－６０）　１．１９部

アルカリ可溶性樹脂（表４参照、３０．０％シクロペンタノン溶液）　３．７５部

界面活性剤（メガファックＦ－７８１Ｆ、１％シクロヘキサノン溶液）　２．５０部

紫外線吸収剤（ＵＶ－５０３　大東化学（株）社製）　　０．８１部

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（ＰＧＭＥＡ）　８．５３部

シクロヘキサノン　　４１．３６部

塩基性化合物（Ａ－２、２０％ＰＧＭＥＡ溶液）　　０．７０部

[0168] ＜実施例２０＞

感光性組成物の組成を下記のように変更した以外は、実施例１０と同様の手順に従って、各評価を行った。

～組成～

上記で調製した酸化チタン分散液２（分散組成物）　　４０．６７部

光重合開始剤Ａ１（ＢＡＳＦ社製　ＩＲＧＡＣＵＲＥ　ＯＸＥ－０１（Ｋ－１））　　０．４９部

重合性化合物Ｂ４（日本化薬製　ＫＡＹＡＲＡＤ　ＤＰＣＡ－６０）　１．０７部

重合性化合物Ｂ５（下記構造式）　　０．１２部

アルカリ可溶性樹脂（表４参照、２９．２％シクロペンタノン溶液）

３．８６部

界面活性剤（メガファックＦ－７８１Ｆ、１％シクロヘキサノン溶液）

２．５０部

紫外線吸収剤（ＵＶ－５０３　大東化学（株）社製）　　０．８１部

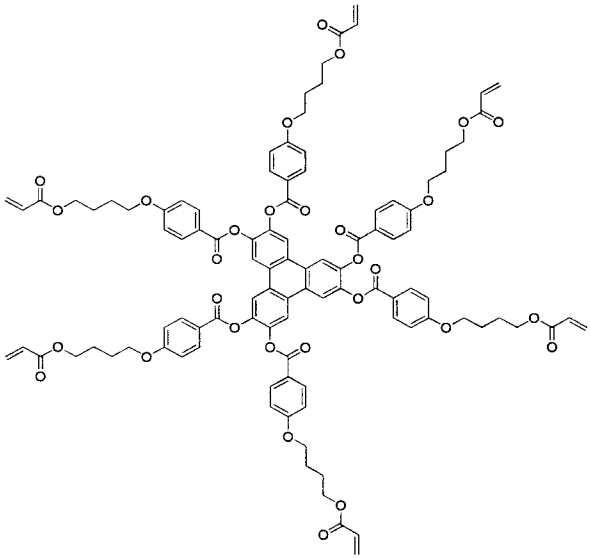
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（ＰＧＭＥＡ）

８．４３部

シクロヘキサノン　　４１．３６部

塩基性化合物（Ａ－２、２０％ＰＧＭＥＡ溶液）　　０．７０部

[0169] [化34]



重合性化合物B5

[0170] ＜実施例２１＞

感光性組成物の組成を下記のように変更した以外は、実施例１０と同様の手順に従って、各評価を行った。

～組成～

上記で調製した酸化チタン分散液２（分散組成物）　　４０．６７部

光重合開始剤Ａ１（ＢＡＳＦ社製　ＩＲＧＡＣＵＲＥ　ＯＸＥ－０１（Ｋ－１））　　０．４９部

重合性化合物Ｂ４（日本化薬製　ＫＡＹＡＲＡＤ　ＤＰＣＡ－６０）　１．０７部

重合性化合物Ｂ５　　０．１２部

アルカリ可溶性樹脂（表４参照、３０．０％シクロペンタノン溶液）

３．７５部

界面活性剤（メガファックＦ－７８１Ｆ、１％シクロヘキサノン溶液）

２．５０部

紫外線吸収剤（ＵＶ－５０３　大東化学（株）社製）　　０．８１部

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（ＰＧＭＥＡ）

８．５３部

シクロヘキサノン　　４１．３６部

塩基性化合物（Ａ－２、２０％ＰＧＭＥＡ溶液）　　０．７０部

[0171] ＜実施例２２＞

感光性組成物の組成を下記のように変更した以外は、実施例１０と同様の手順に従って、各評価を行った。

～組成～

上記で調製した酸化チタン分散液１（分散組成物）　　３１．５８部

光重合開始剤Ａ１（ＢＡＳＦ社製　ＩＲＧＡＣＵＲＥ　ＯＸＥ－０１（Ｋ－１））　　０．７２部

重合性化合物Ｂ１（ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、Ｔ－１）

２．５１部

アルカリ可溶性樹脂（表４参照、２８．９％シクロヘキサノン溶液）

２．００部

塩基性化合物（Ａ－２、２０％ＰＧＭＥＡ溶液）　　０．７２部

界面活性剤（メガファックＦ－７８１Ｆ、１％シクロヘキサノン溶液）

２．５０部

紫外線吸収剤（ＵＶ－５０３　大東化学（株）社製）　　１．２６部

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（ＰＧＭＥＡ）

１７．５０部

シクロヘキサノン　　４１．２１部

[0172] ＜実施例２３＞

感光性組成物の組成を下記のように変更した以外は、実施例１０と同様の手順に従って、各評価を行った。

～組成～

上記で調製した酸化チタン分散液１（分散組成物）　　３１．５８部

光重合開始剤Ａ１（ＢＡＳＦ社製　ＩＲＧＡＣＵＲＥ　ＯＸＥ－０１（Ｋ－１））　　０．７２部

重合性化合物Ｂ１（ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、Ｔ－１）

２．５１部

アルカリ可溶性樹脂（表４参照、２８．９％シクロヘキサノン溶液）

２．００部

塩基性化合物（Ａ－２、２０％ＰＧＭＥＡ溶液）　　０．７２部

界面活性剤（メガファックＦ－７８１Ｆ、１％シクロヘキサノン溶液）

２．５０部

紫外線吸収剤（ＵＶ－５０３　大東化学（株）社製）　　１．２６部

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（ＰＧＭＥＡ）

１７．５０部

シクロヘキサノン　　４１．２１部

[0173]

[表4]

表4

	無機粒子	感光性組成物				評価			
		アルカリ可溶性樹脂	アルカリ可溶性樹脂のTg (℃)	表2中のモノマーCのSP値(MPa)$^{0.5}$	分散剤	リソ性評価	硬化膜の屈折率評価	耐熱試験後の屈折率評価	透過率評価
実施例10	酸化チタン	例示樹脂18	227	—	例示化合物29	B	A	A	A
実施例11	酸化チタン	例示樹脂69	199	24.58	例示化合物29	A	A	A	A
実施例12	酸化チタン	例示樹脂69	199	24.58	例示化合物29	A	A	A	A
実施例13	酸化チタン	例示樹脂63	161	—	例示化合物29	A	A	A	A
実施例14	酸化チタン	例示樹脂63	161	—	例示化合物29	A	A	A	A
実施例15	酸化チタン	例示樹脂63	161	—	例示化合物29	A	A	A	A
実施例16	酸化チタン	例示樹脂63	161	—	例示化合物29	A	A	A	A
実施例17	酸化チタン	例示樹脂93	145	22.89	例示化合物29	A	A	A	A
実施例18	酸化チタン	例示樹脂93	145	22.89	例示化合物29	A	A	A	A
実施例19	酸化チタン	例示樹脂93	145	22.89	例示化合物29	A	A	A	A
実施例20	酸化チタン	例示樹脂93	145	22.89	例示化合物29	A	A	A	A
実施例21	酸化チタン	例示樹脂96	145	24.58	例示化合物29	A	A	A	A
実施例22	酸化チタン	例示樹脂48	145	—	例示化合物29	A	A	A	A
実施例23	酸化チタン	例示樹脂56	145	—	例示化合物29	A	A	A	A

[0174] 表４に示すように、無機粒子として酸化チタンを使用した場合においても、組成物はリソグラフィー性能に優れていると共に、この組成物を用いて得られた硬化膜は優れた屈折率を示した。

[0175] 実施例１０～２３の感光性組成物のそれぞれにおいて、ＮａＣｌを５０質量ｐｐｍ、３０質量ｐｐｍ、または５質量ｐｐｍ添加した組成物を調製した。

これらの感光性組成物をそれぞれ用いたこと以外は、実施例１０～２３と同様にして硬化膜を形成した。得られた硬化膜の各評価は上記実施例と同程度であり、硬化膜の欠陥の発生が低減されていることが確認できた。また、５質量ｐｐｍ添加した組成物では、保存安定性が向上していることが確認できた。

[0176] 実施例１０～２３の感光性組成物のそれぞれにおいて、カルバゾールをアルカリ可溶性樹脂全質量に対して、１０質量%、７質量%、または５質量%さらに添加した組成物を調製した。

これらの感光性組成物をそれぞれ用いたこと以外は、実施例１０～２３と同様にして硬化膜を形成した。得られた硬化膜の各評価は上記実施例と同程度であり、硬化膜の屈折率がより向上すること、露光量を減少させても硬化

が促進できることが確認できた。

[0177] ＜実施例２４＞

感光性組成物の組成を下記のように変更した以外は、実施例１０と同様の手順に従って、各評価を行った。なお、以下の感光性組成物中に含まれる成分は実施例１１の感光性組成物中の成分と同じであるが、アルカリ可溶性樹脂由来のナトリウム元素量および組成物中に含まれるナトリウム元素量を後述する表５に示すように調整した。

～組成～

上記で調製した酸化チタン分散液１（分散組成物）　２６．８４部

光重合開始剤Ａ１（ＢＡＳＦ社製　ＩＲＧＡＣＵＲＥ　ＯＸＥ－０１（Ｋ－１））　０．７６部

重合性化合物Ｂ１（ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、Ｔ－１）

２．６５部アルカリ可溶性樹脂（例示化合物６９、２８．９％シクロヘキサノン溶液）　３．５０部

塩基性化合物（Ａ－２、２０％ＰＧＭＥＡ溶液）　０．６８部

界面活性剤（メガファックＦ－７８１Ｆ、１％シクロヘキサノン溶液）

２．５０部紫外線吸収剤（ＵＶ－５０３　大東化学（株）社製）　１．２２部

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（ＰＧＭＥＡ）

２０．２３部シクロヘキサノン　４１．６２部

[0178] ＜実施例２５＞

感光性組成物の組成を下記のように変更した以外は、実施例１０と同様の手順に従って、各評価を行った。なお、以下の感光性組成物中に含まれる成分は実施例１２の感光性組成物中の成分と同じであるが、アルカリ可溶性樹脂由来のナトリウム元素量および組成物中に含まれるナトリウム元素量を後述する表５に示すように調整した。

～組成～

上記で調製した酸化チタン分散液１（分散組成物）　３１．５８部

光重合開始剤Ａ１（ＢＡＳＦ社製　ＩＲＧＡＣＵＲＥ　ＯＸＥ－０１（Ｋ－１））　　０．７２部

重合性化合物Ｂ１（ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、Ｔ－１）　２．５１部

アルカリ可溶性樹脂（例示化合物６９、２８．９％シクロヘキサノン溶液）　　２．００部

塩基性化合物（Ａ－２、２０％ＰＧＭＥＡ溶液）　　０．７２部

界面活性剤（メガファックＦ－７８１Ｆ、１％シクロヘキサノン溶液）　２．５０部紫外線吸収剤（ＵＶ－５０３　大東化学（株）社製）　　１．２６部

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（ＰＧＭＥＡ）　１７．５０部シクロヘキサノン　　４１．２１部

[0179] ＜実施例２６＞

感光性組成物の組成を下記のように変更した以外は、実施例１０と同様の手順に従って、各評価を行った。なお、以下の感光性組成物中に含まれる成分は実施例２１の感光性組成物中の成分と同じであるが、アルカリ可溶性樹脂由来のナトリウム元素量および組成物中に含まれるナトリウム元素量を後述する表５に示すように調整した。

～組成～

上記で調製した酸化チタン分散液２（分散組成物）　　４０．６７部

光重合開始剤Ａ１（ＢＡＳＦ社製　ＩＲＧＡＣＵＲＥ　ＯＸＥ－０１（Ｋ－１））　　０．４９部

重合性化合物Ｂ４（日本化薬製　ＫＡＹＡＲＡＤ　ＤＰＣＡ－６０）　１．０７部

重合性化合物Ｂ５　　０．１２部

アルカリ可溶性樹脂（例示化合物９６、３０．０％シクロペンタノン溶液）　　３．７５部

界面活性剤（メガファックＦ－７８１Ｆ、１％シクロヘキサノン溶液）

２．５０部

紫外線吸収剤（ＵＶ－５０３　大東化学（株）社製）　　０．８１部

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（ＰＧＭＥＡ）

８．５３部

シクロヘキサノン　　４１．３６部

塩基性化合物（Ａ－２、２０％ＰＧＭＥＡ溶液）　　０．７０部

[0180]　上記実施例２４～実施例２６の上記「リソ性評価」「硬化膜の屈折率評価」「耐熱試験後の屈折率評価」および「透過率評価」の各種評価結果は、それぞれ実施例１１、実施例１２、および、実施例２１と同程度であった。

[0181]（表面観察）

実施例１１、１２、２１、２４～２６の感光性組成物をそれぞれ８インチのシリコンウエハ上に塗布して、塗膜を形成し、塗膜表面を光学顕微鏡にて観察して、１μｍ以上の異物および穴の総数を評価した。結果を表５にまとめて示す。

なお、表５中のナトリウム元素量は、ＩＣＰ－ＭＳで評価して求めた。

以下、表５中、「＜０．０１質量ｐｐｍ」とは、０．０１質量ｐｐｍ未満であることを意図する。

以下「Ｎａ量（アルカリ可溶性樹脂由来）」欄は、アルカリ可溶性樹脂由来のナトリウム元素量を意図し、「Ｎａ量（感光性組成物）」欄は、組成物中に含まれるナトリウム元素量（総量）を意図する。

[0182]

[表5]

表5

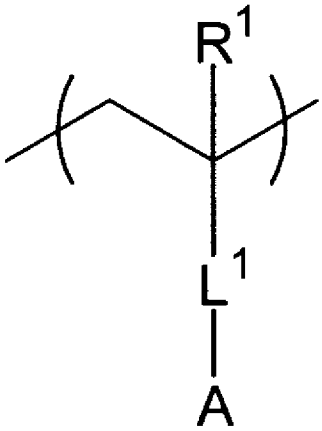
	Na量 （アルカリ可溶性樹脂由来）	Na量 （感光性組成物）	欠陥数
実施例11	0. 60質量ppm	10. 30質量ppm	50
実施例12	1. 00質量ppm	10. 60質量ppm	68
実施例21	1. 30質量ppm	10. 70質量ppm	72
実施例24	＜0. 01質量ppm	9. 70質量ppm	4
実施例25	＜0. 01質量ppm	9. 60質量ppm	2
実施例26	＜0. 01質量ppm	9. 40質量ppm	2

[0183] 上記表に示すように、ナトリウム元素量が少ないほうが、欠陥が少ないことが確認された。特にアルカリ可溶性樹脂由来のナトリウム元素量が少ないほうが、欠陥数が少ないことが確認された。

請求の範囲

[請求項1] 式（Ｘ）で表される繰り返し単位を有するアルカリ可溶性樹脂と、無機粒子と、分散剤と、光重合開始剤と、重合性化合物とを少なくとも含む感光性組成物。

[化1]



式（Ｘ）

（式（Ｘ）中、R^1は、水素原子又はアルキル基を表す。L^1は、単結合又は２価の連結基を表す。Ａは、置換又は無置換の縮合芳香環基を表す。）

[請求項2] ガラス転移温度（Ｔｇ）が１００～２５０℃であるアルカリ可溶性樹脂と、無機粒子と、分散剤と、光重合開始剤と、重合性化合物とを少なくとも含む感光性組成物。

[請求項3] 前記アルカリ可溶性樹脂のガラス転移温度（Ｔｇ）が１００～２５０℃である、請求項１に記載の感光性組成物。

[請求項4] 前記Ａが、カルバゾリル基、ナフチル基、ベンゾチアゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、及び、ベンゾトリアゾリル基からなる群から選択される、請求項１または３に記載の感光性組成物。

[請求項5] 前記Ａが、カルバゾリル基又はナフチル基である、請求項１及び３～４のいずれか１項に記載の感光性組成物。

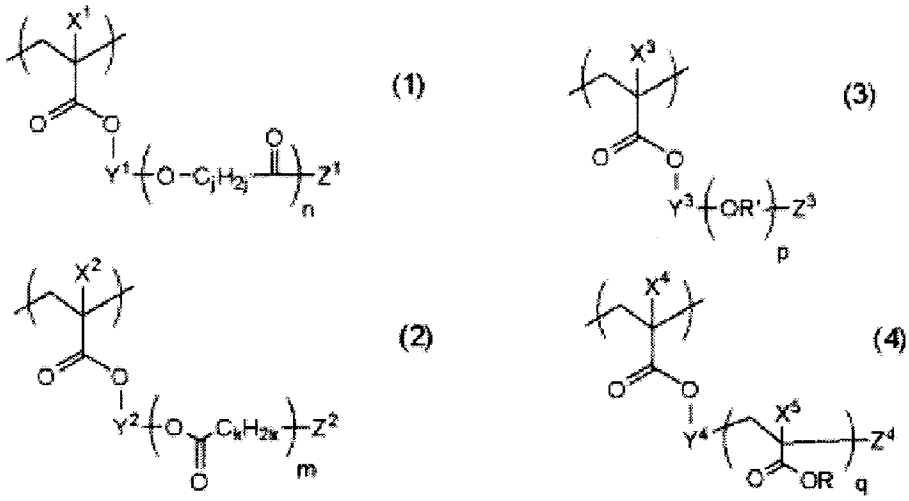
[請求項6] 前記アルカリ可溶性樹脂が、さらに、親水性基（ただし、酸基を除く）を有する繰り返し単位を有する、請求項１～５のいずれか１項に

記載の感光性組成物。

[請求項7] 前記親水性基が、ヒドロキシ基である、請求項６に記載の感光性組成物。

[請求項8] 前記分散剤が、オリゴイミン系分散剤、または、式（１）～式（４）のいずれかで表される構造単位を含む樹脂である、請求項１～７のいずれか１項に記載の感光性組成物。

[化2]



（式（１）～式（４）において、X^1、X^2、X^3、X^4、及び、X^5は、それぞれ独立に、水素原子又は１価の有機基を表す。

R’は、分岐又は直鎖のアルキレン基を表す。

Y^1、Y^2、Y^3、及び、Y^4は、それぞれ独立に、２価の連結基を表す。

Z^1、Z^2、Z^3、及び、Z^4は、それぞれ独立に、水素原子又は１価の有機基を表す。

ｎ、ｍ、ｐ、及び、ｑは、それぞれ独立に、１から５００の整数である。ｊ及びｋは、それぞれ独立に、２～８の整数を表す。

Ｒは、水素原子又は１価の有機基を表す。）

[請求項9] 前記無機粒子が、酸化チタンまたは酸化ジルコニウムを含む、請求

項１～８のいずれか１項に記載の感光性組成物。

[請求項10] さらに、カルバゾール構造を有する低分子化合物を含有する、請求項１～９のいずれか１項に記載の感光性組成物。

[請求項11] さらに、ＮａＣｌを含有する、請求項１～１０のいずれか１項に記載の感光性組成物。

[請求項12] カラーフィルタ形成用として用いられる、請求項１～１１のいずれか１項に記載の感光性組成物。

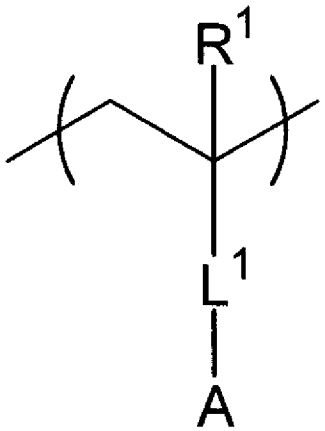
[請求項13] 請求項１２に記載のカラーフィルタ形成用の感光性組成物を塗布して塗布層を形成し、前記塗布層を露光し、現像することによりパターンを形成して、硬化膜を得ることを含む、固体撮像素子のカラーフィルタの製造方法。

[請求項14] 請求項１～１２のいずれか１項に記載の感光性組成物を用いて得られるカラーフィルタ。

[請求項15] 請求項１４に記載のカラーフィルタを備えた固体撮像素子。

[請求項16] ガラス転移温度（Ｔｇ）が１００℃以上で、式（Ｘ）で表される繰り返し単位及び親水性基（ただし、酸基を除く）を有する繰り返し単位を有するアルカリ可溶性樹脂と、無機粒子と、分散剤とを少なくとも含む分散組成物。

[化3]



式（Ｘ）

（式（Ｘ）中、R^1は、水素原子又はアルキル基を表す。L^1は、単結

合又は２価の連結基を表す。Ａは、置換又は無置換の縮合芳香環基を表す。）

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/076530

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
G03F7/033(2006.01)i, *C08F226/12*(2006.01)i, *G02B5/20*(2006.01)i, *G03F7/004*(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
G03F7/033, C08F226/12, G02B5/20, G03F7/004, C09C1/36

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 63-248839 A (Kansai Paint Co., Ltd.), 17 October 1988 (17.10.1988), (Family: none)	1-16
A	JP 6-256702 A (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 13 September 1994 (13.09.1994), (Family: none)	1-16
A	JP 2013-083949 A (Fujifilm Corp.), 09 May 2013 (09.05.2013), & WO 2013/047229 A1 & CN 103827748 A	1-16
A	JP 2011-237643 A (Kaneka Corp.), 24 November 2011 (24.11.2011), (Family: none)	1-16

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

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

Date of the actual completion of the international search 27 October, 2014 (27.10.14)	Date of mailing of the international search report 04 November, 2014 (04.11.14)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/076530

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2013-064979 A (Fujifilm Corp.), 11 April 2013 (11.04.2013), & US 2014/0103270 A1 & EP 2710417 A & WO 2013/031434 A1 & TW 201312275 A & CN 103608703 A	1-16

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１４／０７６５３０

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　G03F7/033(2006.01)i, C08F226/12(2006.01)i, G02B5/20(2006.01)i, G03F7/004(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　G03F7/033, C08F226/12, G02B5/20, G03F7/004, C09C1/36

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１４年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１４年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１４年

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

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	JP 63-248839 A (関西ペイント株式会社) 1988.10.17, (ファミリーなし)	１－１６
A	JP 6-256702 A (東洋インキ製造株式会社) 1994.09.13, (ファミリーなし)	１－１６
A	JP 2013-083949 A (富士フイルム株式会社) 2013.05.09, & WO 2013/047229 A1 & CN 103827748 A	１－１６

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー

「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献

「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日
２７．１０．２０１４

国際調査報告の発送日
０４．１１．２０１４

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　２Ｈ　３７１８
外川　敬之

電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３２３１

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	JP 2011-237643 A (株式会社カネカ) 2011.11.24, (ファミリーなし)	１－１６
A	JP 2013-064979 A (富士フイルム株式会社) 2013.04.11, & US 2014/0103270 A1 & EP 2710417 A & WO 2013/031434 A1 & TW 201312275 A & CN 103608703 A	１－１６