

(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
2010年4月8日(08.04.2010)



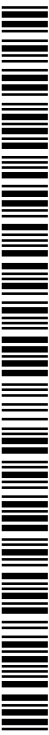
PCT



(10) 国際公開番号

WO 2010/038625 A1

- (51) 国際特許分類:
G03F 7/033 (2006.01) G02B 5/20 (2006.01)
C09B 67/20 (2006.01) G03F 7/004 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2009/066252
- (22) 国際出願日: 2009年9月17日(17.09.2009)
- (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 2008-253152 2008年9月30日(30.09.2008) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 富士フイルム株式会社 (FUJIFILM Corporation) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布2丁目2番30号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 田口 泰史 (TAGUCHI, Hiroshi) [JP/JP]; 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP).
- (74) 代理人: 中島 淳, 外(NAKAJIMA, Jun et al.); 〒1600022 東京都新宿区新宿4丁目3番17号 H K 新宿ビル7階 太陽国際特許事務所 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, 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, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
一 国際調査報告 (条約第21条(3))



WO 2010/038625 A1

(54) Title: COLORED CURABLE COMPOSITION, COLOR FILTER AND METHOD FOR PRODUCTION THEREOF, AND SOLID IMAGING ELEMENT

(54) 発明の名称: 着色硬化性組成物、カラーフィルタ及びその製造方法、並びに固体撮像素子

(57) Abstract: Disclosed is a colored curable composition which enables the formation of a colored pattern having excellent coating film evenness, excellent surface flatness, excellent image-developing properties and high resolution on a base plate even when the base plate has uneven surface. The colored curable composition comprises (A) a polymer containing a constituent unit having a carboxyl group that is bound to the main chain via a linkage group containing an ester group, (B) a photopolymerization initiator, (C) a polymerizable compound, (D) a pigment and (E) a dispersing agent having a phosphate group.

(57) 要約: 基板上に凹凸がある場合であっても、塗膜の均一性、表面平坦性に優れ、且つ、現像性にも優れる、高解像度の着色パターンを形成しうる着色硬化性組成物を提供する。該着色硬化性組成物は、(A) エステル基を含む連結基を介して主鎖に結合するカルボキシル基を有する構造単位を含むポリマー、(B) 光重合開始剤、(C) 重合性化合物、(D) 顔料、及び (E) リン酸基を含む分散剤を含む。

明 細 書

発明の名称：

着色硬化性組成物、カラーフィルタ及びその製造方法、並びに固体撮像素子

技術分野

[0001] 本発明は、着色硬化性組成物、カラーフィルタ及びその製造方法、並びに固体撮像素子に関する。

背景技術

[0002] カラーフィルタは液晶ディスプレイや固体撮像素子に不可欠な構成部品である。

このようなカラーフィルタは複数の色相の着色パターンから構成され、通常は、少なくとも、赤色、緑色、及び、青色の着色領域（以下、「着色パターン」又は「着色画素」ともいう）を有する。この着色領域の形成方法としては、まず、第1の色相（以下、「1色目」ともいう）として、赤色、緑色、青色の何れかの着色剤を有する硬化性組成物を塗布し、露光及び現像を行い、必要に応じて加熱処理を行って当該色相の着色パターンを形成した後、第2の色相（以下、「2色目」ともいう）、第3の色相（以下、「3色目」ともいう）において同様の塗布、露光、現像、必要に応じた加熱処理のプロセスを繰り返す。

[0003] 上記のような形成方法は、フォトリソ法又は顔料分散法などと呼ばれている。これらの形成方法に用いる感光性組成物として、アルカリ可溶性樹脂に光重合性モノマーと光重合開始剤とを添加したネガ型感光性組成物が提案されている（例えば、特開平2-181704号公報、特開平2-199403号公報、特開平5-273411号公報、特開平7-140654号公報を参照）。

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0004] 最近では、液晶ディスプレイや固体撮像素子のいずれにおいても、解像度向上を目的として微細な着色パターン（例えば、一辺が $1.7\mu\text{m}$ 以下の着色パターン）を再現性よく形成することが求められている。また同時に、着色パターンの膜厚も薄くすること（例えば、膜厚を $1\mu\text{m}$ 以下とすること）が求められている。

上記のような微細画像をまず第1の色相で形成した後、第2の色相以降で、同様の画像形成を行う場合、着色パターンが形成された段差のある基板に対して、着色硬化性組成物を塗布することになる。この場合、基板上の凹凸上に塗布することになるため、基板上の凹凸に起因して着色硬化性組成物層表面の均一性が低下し、凹凸状の塗布ムラが発生する。このように厚みムラがある状態で露光、現像を行うと、画像の表面の平面性が低下し、また、現像ムラも生じるために、所望の高解像度画像形成が困難となる。

[0005] 微細な着色パターンが形成された基板表面へ、2色目以降の着色硬化性組成物層を形成する場合の均一性を向上させるために、着色硬化性組成物に各種界面活性剤等の添加剤を添加する方法があるが、この方法のみでは、例えば、一辺が $1.7\mu\text{m}$ 以下であるような微小面積のパターンを複数色、高解像度で形成するには、塗膜の均一性が十分ではないことがある。

このように、着色硬化性組成物においては、カラーフィルタ、特に固体撮像素子用のカラーフィルタにおける着色パターンの形成に有用な、基板表面の凹凸がある場合であっても、塗膜の平滑性、均一性に優れ、且つ、現像性が良好で、微細な面積の画像を形成するのに好適な硬化性組成物が熟望されている。

[0006] 本発明は上記に鑑みなされたものであり、以下に本発明の目的を記載する。

即ち、本発明の一態様によれば、支持体（基板）上に凹凸がある場合であっても、塗膜の均一性および表面平坦性に優れ、且つ、現像性にも優れる、高解像度の着色パターンを形成しうる着色硬化性組成物、特に、カラーフィルタの着色パターン形成に有用な着色硬化性組成物が提供される。

本発明の別の態様によれば、高解像度の着色パターンを有するカラーフィルタ、その製造方法、及び、色特性に優れたカラーフィルタを備える固体撮像素子が提供される。

課題を解決するための手段

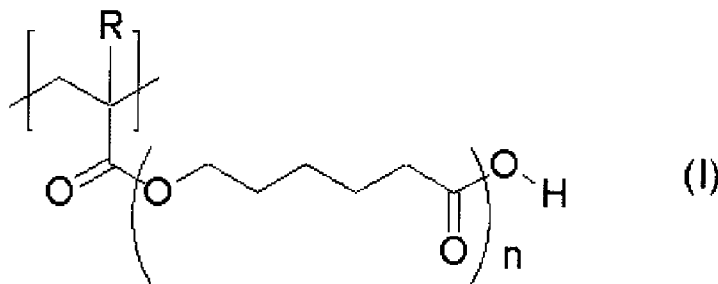
[0007] 本発明者は鋭意検討の結果、特定の側鎖構造を有するポリマーと特定構造を持つ分散剤とを併用することで上記目的を達成し得ることを見出し、本発明を完成した。

即ち、本発明の具体的手段は以下の通りである。

[0008] < 1 > (A) エステル基を含む連結基を介して主鎖に結合するカルボキシル基を有する構造単位を含むポリマー、(B) 光重合開始剤、(C) 重合性化合物、(D) 顔料、及び(E) リン酸基を含む分散剤を含有する着色硬化性組成物。

< 2 > 前記(A) エステル基を含む連結基を介して主鎖に結合するカルボキシル基を有する構造単位を含むポリマーが、下記式(I)で表される構造単位を含むポリマーである< 1 >に記載の着色硬化性組成物：

[0009] [化1]



[0010] 一般式(I)中、Rは、水素原子、又は炭素原子数1~4の炭化水素基を表し、nは、1~200の整数を表す。

[0011] < 3 > 前記一般式(I)中、Rが水素原子又はメチル基である< 2 >に記載の着色硬化性組成物。

< 4 > 前記一般式(I)中、nが1~100の整数である< 2 >又は< 3 >に記載の着色硬化性組成物。

< 5 > 前記一般式(I)で表される構造単位が、前記(A) エステル基を

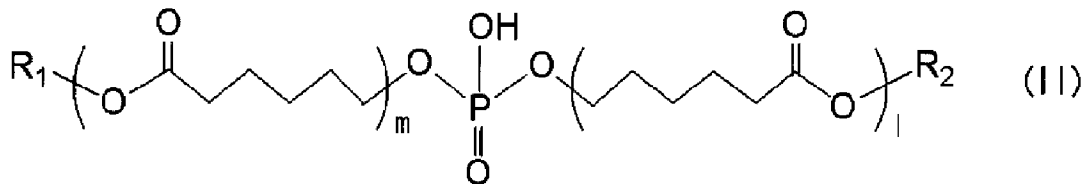
含む連結基を介して主鎖に結合するカルボキシル基を有する構造単位を含むポリマー中に、5～100質量%含まれる<2>～<4>のいずれか1つに記載の着色硬化性組成物。

[0012] <6> 前記(A) エステル基を含む連結基を介して主鎖に結合するカルボキシル基を有する構造単位を含むポリマーが、前記式(I)で表される構造単位以外に他の構造単位を有する<2>～<5>のいずれか1つに記載の着色硬化性組成物。

<7> 前記(A) エステル基を含む連結基を介して主鎖に結合するカルボキシル基を有する構造単位を含むポリマーの含有量が、着色硬化性組成物の固形分中、2～50質量%である<1>～<6>のいずれか1つに記載の着色硬化性組成物。

[0013] <8> 前記(E) リン酸基を含む分散剤が、下記式(II)で表される化合物である<1>～<7>のいずれか1つに記載の着色硬化性組成物：

[0014] [化2]



[0015] 一般式(II)中、 R_1 及び R_2 は、それぞれ独立に、水素原子、又は炭素原子数1～20の炭化水素基を表し、 m 及び 1 は、それぞれ独立に、1～200の整数を表す。

[0016] <9> 前記一般式(II)中、 R_1 及び R_2 は、それぞれ独立に、炭素原子数6～20の炭化水素基である<8>に記載の着色硬化性組成物。

<10> 前記一般式(II)中、 m 及び 1 は、それぞれ独立に、2～20の整数である<8>又は<9>に記載の着色硬化性組成物。

<11> 前記(C) 重合性化合物が、ラジカル重合性化合物である<1>～<10>のいずれか1つに記載の着色硬化性組成物。

[0017] <12> 前記(D) 顔料及び前記(E) リン酸基を含む分散剤が顔料分散

液として調製されており、前記顔料分散液中における前記（E）リン酸基を含む分散剤の量が、前記（D）顔料100質量部に対して、0～100質量部である<1>～<11>のいずれか1つに記載の着色硬化性組成物。

<13> 着色硬化性組成物に含まれる前記（D）顔料の量が、5～90質量%である<1>～<12>のいずれか1つに記載の着色硬化性組成物。

[0018] <14> <1>～<13>のいずれか1つに記載の着色硬化性組成物を用いて形成されたカラーフィルタ。

<15> 支持体上に、<1>～<13>のいずれか1つに記載の着色硬化性組成物を塗布して着色層を形成することと、

前記着色層を露光することと、

露光後の前記着色層を現像することと、

を含むカラーフィルタの製造方法。

[0019] <16> 前記着色層の形成においては、少なくとも第n色目（nは1以上の整数を表す）の着色パターンが形成されている支持体の着色パターン形成面側に、第n+1色目（nは1以上の整数を表す）以降の着色パターンを形成するための前記着色硬化性組成物を、形成されている着色パターン上に重なるように塗布して着色層を形成する、<15>に記載のカラーフィルタの製造方法。

[0020] <17> <14>に記載のカラーフィルタを備えた固体撮像素子。

発明の効果

[0021] 本発明の一態様によれば、支持体（基板）上に凹凸がある場合であっても、塗膜の均一性および表面平坦性に優れ、且つ、現像性にも優れる、高解像度の着色パターンを形成しうる着色硬化性組成物、特に、カラーフィルタの着色パターン形成に有用な着色硬化性組成物を提供することができる。

また、本発明の別の態様によれば、高解像度の着色パターンを有するカラーフィルタ、その製造方法、及び、色特性に優れたカラーフィルタを備える固体撮像素子を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0022] [図1]実施例において基板上に形成された第1の着色パターンの形状を示す平面図である。

発明を実施するための最良の形態

[0023] 着色硬化性組成物

本発明の着色硬化性組成物は、(A) エステル基を含む連結基を介して主鎖に結合するカルボキシル基を有する構造単位を含むポリマー、(B) 光重合開始剤、(C) 重合性化合物、(D) 顔料、及び(E) リン酸基を含む分散剤を含有する。

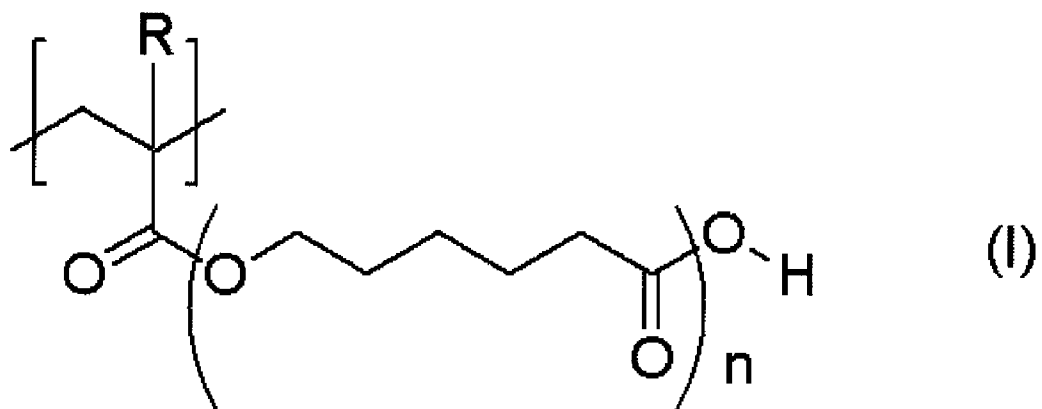
以下、本発明の着色硬化性組成物に用いられる各構成成分について順次説明する。

[0024] (A) エステル基を含む連結基を介して主鎖に結合するカルボキシル基を有する構造単位を含むポリマー

本発明の着色硬化性組成物は、(A) エステル基を含む連結基を介して主鎖に結合するカルボキシル基を有する構造単位を含むポリマー（以下、「(A) 特定ポリマー」ともいう）を少なくとも1種含有する。

エステル基を含む連結基を介して主鎖に結合するカルボキシル基を有する構造単位としては、下記一般式(I)で表される構造単位が好ましい。

[0025] [化3]



[0026] 一般式(I)中、Rは水素原子、又は、炭素原子数1~4の炭化水素基を表し、好ましくは水素原子又はメチル基であり、水素原子又はメチル基であ

ることが最も好ましい。

n は1～200の整数を表す。 n の数でポリマーの酸価、結晶性、被膜性といった特性を制御することができ、そのような観点からは、 n は好ましくは、1～100の整数であり、2～20の整数であることがより好ましい。 n が200以下であると、現像性がより良好となる。

本発明における(A)特定ポリマーは、前記一般式(1)で表される構造単位を、ポリマー中に5～100質量%含有することが好ましく、20～70質量%含有することがより好ましい。

(A)特定ポリマーは、上記構造単位以外に他の構造単位を有することが、ポリマーに種々の物性を与えることができるため好ましい。即ち、共存させる他の共重合成分の種類や量を制御することで、特定ポリマーの分子量、親疎水性、極性などを制御することが可能となる。

本発明に係る(A)特定ポリマーが含む他の共重合成分には特に制限はないが、好ましい共重合できうる構造単位としては、以下のものを挙げるることができる。

[0027] (1) 2-ヒドロキシエチルアクリレート又は2-ヒドロキシエチルメタクリレート等の、脂肪族水酸基を有するアクリル酸エステル類及びメタクリル酸エステル類。

(2) アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸アミル、アクリル酸デシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸テトラデシル、アクリル酸ステアシル、アクリル酸ベンジル、アクリル酸-2-クロロエチル、グリシジルアクリレート、N-ジメチルアミノエチルアクリレート、ポリエチレングリコールモノアクリレート、ポリプロピレングリコールモノアクリレート、メトキシベンジルアクリレート、フルフリルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、アクリル酸2-フェニルエチル等のアクリレート類。

(3) メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル

、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸アミル、メタクリル酸デシル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸テトラデシル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸-2-クロロエチル、グリシジルメタクリレート、N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、ポリエチレングリコールモノメタクリレート、ポリプロピレングリコールモノメタクリレート、メトキシベンジルメタクリレート、フルフリルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、メタクリル酸2-フェニルエチル等のメタクリレート類。

[0028] (4) アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N-ヘキシルメタクリルアミド、N-シクロヘキシルアクリルアミド、N-ヒドロキシエチルアクリルアミド、N-フェニルアクリルアミド、N-ニトロフェニルアクリルアミド、N-エチル-N-フェニルアクリルアミド、アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸等のアクリルアミド又はメタクリルアミド。

(5) エチルビニルエーテル、2-クロロエチルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、フェニルビニルエーテル等のビニルエーテル類。

(6) ビニルアセテート、ビニルクロロアセテート、ビニルブチレート、安息香酸ビニル等のビニルエステル類。

[0029] (7) スチレン、 α -メチルスチレン、メチルスチレン、クロロメチルスチレン等のスチレン類。

(8) メチルビニルケトン、エチルビニルケトン、プロピルビニルケトン、フェニルビニルケトン等のビニルケトン類。

(9) エチレン、プロピレン、イソブチレン、ブタジエン、イソプレン等のオレフィン類。

[0030] (10) N-ビニルピロリドン、N-ビニルカルバゾール、4-ビニルピリジン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等。

(11) マレイミド、N-アクリロイルアクリルアミド、N-アセチルメタクリルアミド、N-プロピオニルメタクリルアミド、N-(p-クロロベンゾイル)メタクリルアミド等の不飽和イミド。

[0031] また、一般式 (I) で表される構造単位を有するポリマーの共重合成分として、更に以下 (12) ~ (17) の構造を有する酸基含有モノマーに由来する構造単位を用いることもできる。この酸基含有構造単位の含有量は (A) 特定ポリマーにおいて30モル%以下であることが効果の観点から好ましい。

(12) フェノール基 ($-Ar-OH$)

(13) スルホンアミド基 ($-SO_2NH-R$)

(14) 活性イミド基

($-SO_2NHCOR$ 、 $-SO_2NH-SO_2R$ 、 $-CONH-SO_2R$)

(15) カルボン酸基

(16) スルホン酸基 ($-SO_3H$)

(17) リン酸基 ($-OPO_3H_2$)

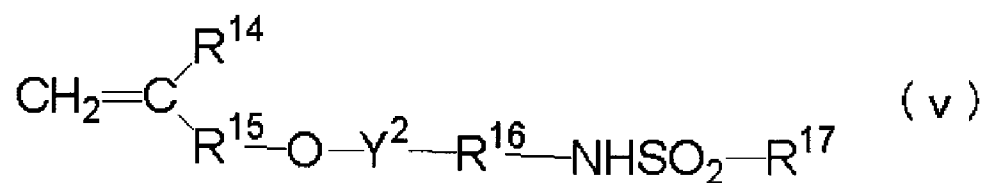
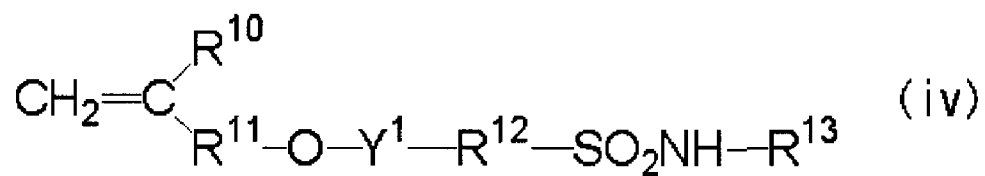
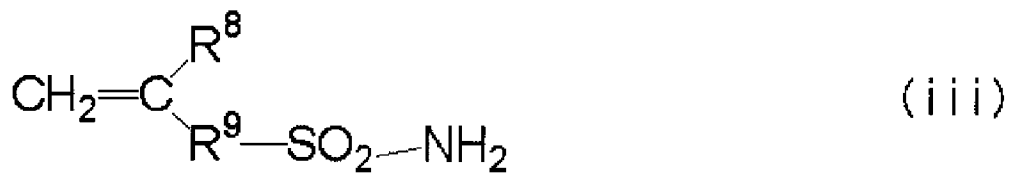
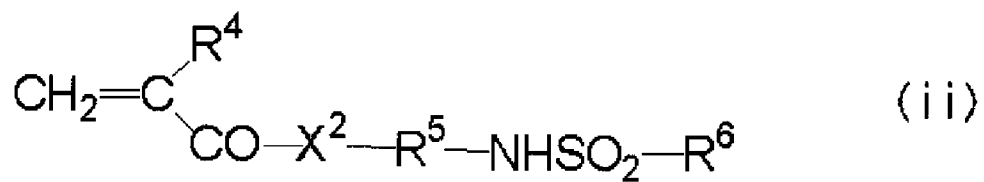
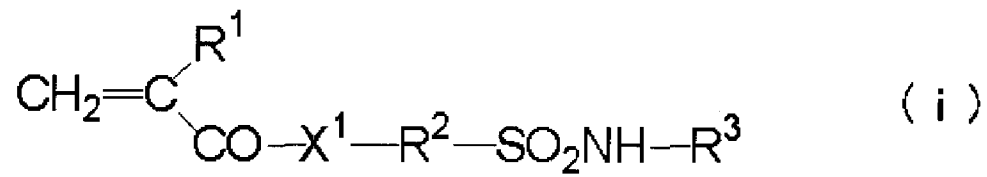
上記 (12) ~ (17) 中、Arは置換基を有していてもよい2価のアリール連結基を表し、Rは、水素原子又は置換基を有していてもよい炭化水素基を表す。

[0032] 上記 (12) のフェノール基を有するモノマーの例としては、フェノール基を有するアクリルアミド、メタクリルアミド、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、又はヒドロキシステレン等が挙げられる。

[0033] 上記 (13) スルホンアミド基を有するモノマーの例としては、上記構造のスルホンアミド基と重合可能な不飽和基とを分子内にそれぞれ1個以上有する化合物が挙げられる。中でも、アクリロイル基、アリル基、又はビニロキシ基と、スルホンアミド基とを分子内に有する低分子化合物が好ましい。例えば、下記一般式 (i) ~ (v) で表される化合物が挙げられる。

[0034]

[化4]



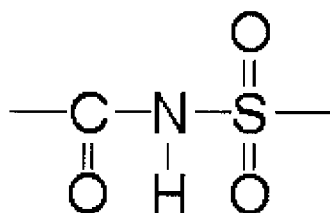
[0035] 上記一般式 (i) ~ (v) 中、 X^1 及び X^2 は、各々独立に、 $-\text{O}-$ 又は $-\text{N}-$ R^7- を表す。

R¹及びR⁴は、各々独立に、水素原子又は—CH₃を表す。R²、R⁵、R⁹、R¹²、及び、R¹⁶は、各々独立に、置換基を有していてもよい、炭素数1～12のアルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基又はアラルキレン基を表す。R³、R⁷、及び、R¹³は、各々独立に、水素原子、置換基を有していてもよい、炭素数1～12のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基又はアラルキル基を表す。また、R⁶及びR¹⁷は、各々独立に、置換基を有していてもよい、炭素数1～12のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基を表す。R⁸、R¹⁰及びR¹⁴は、各々独立に、水素原子又は—CH₃を表す。R¹¹及びR¹⁵は、各々独立に、単結合又は置換基を有していてもよい、炭素数1～12のアルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基又はアラルキレン基を表す。Y¹及びY²は、それぞれ独立に単結合、又は—CO—を表す。

[0036] 一般式 (i) ~ (v) で表される化合物のうち、本発明の着色硬化性組成物では、特に、m-アミノスルホニルフェニルメタクリレート、N-(p-アミノスルホニルフェニル)メタクリルアミド、N-(p-アミノスルホニルフェニル)アクリルアミド等に由来する酸基含有構造単位を有する化合物を好適に使用することができる。

[0037] 上記 (14) 活性イミド基を有するモノマーの例としては、前記構造式で表される活性イミド基と重合可能な不飽和基とを分子内にそれぞれ1個以上有する化合物を挙げることができる。中でも、下記構造式で表される活性イミド基と重合可能な不飽和基とを分子内にそれぞれ1個以上有する化合物が好ましい。

[0038] [化5]



[0039] 具体的には、N-(p-トルエンスルホニル)メタクリルアミド、N-(p-トルエンスルホニル)アクリルアミド等に由来する酸基含有構造単位を好適に使用することができる。

[0040] 上記(15)カルボン酸基を有するモノマーとしては、例えば、カルボン酸基と重合可能な不飽和基とを分子内にそれぞれ1個以上有する化合物を挙げることができる。上記(16)スルホン酸基を有するモノマーとしては、例えば、スルホン酸基と重合可能な不飽和基とを分子内にそれぞれ1個以上有する化合物を挙げることができる。上記(17)リン酸基を有するモノマーとしては、例えば、リン酸基と重合可能な不飽和基とを分子内にそれぞれ1個以上有する化合物を挙げることができる。

[0041] また、本発明に係る(A)特定ポリマーは、必要に応じて、側鎖に重合性基を含むことができる。例えば、本発明の特定構造を有するポリマーにグリシジルメタクリレートなどの重合性基と環状エーテル構造とを有するモノマーを反応させることで側鎖に重合性基を有するポリマーを得ることができる。本発明の特定構造を有するポリマーと、2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネート、2-アクリロイルオキシエチルイソシアネートなどと反応させることでも側鎖に重合性基を導入することが可能である。

特に本発明の特定構造を有するポリマーとイソシアネートと反応させる場合には、本願の特定構造を有するポリマーは2-ヒドロキシエチルメタクリレートや2-ヒドロキシエチルアクリレートなどの水酸基を有するモノマーに由来する構造単位を共重合成分として含んでいることが好ましい。

[0042] 本発明における(A)特定ポリマーは、酸価が5~250mg KOH/gであることが好ましく、より好ましくは10~150mg KOH/g、更に好ましくは25~120mg KOH/gの範囲であることが好ましい。酸価が上記範囲であると、現像時におけるパターン剥離の発生が抑制され、良好なアルカリ現像性が達成される。

本発明において、酸価は、例えば、樹脂分子中における酸基の平均含有量から算出することができる。

なお、(A) 特定ポリマーの酸価は、前記酸基含有構造単位の種類や含有量を変化させることで調整することができる。

[0043] 本発明における(A) 特定ポリマーは、着色剤として顔料を用いる場合には、芳香環を有する構造単位を有することが、顔料の分散安定性、及び、着色硬化性組成物安定性の観点から好ましい。

芳香環の例としては、フェニル基、ナフチル基、アントラニル基などの芳香族炭化水素基、インドール基、イミダゾール基、トリアゾール基、オキシジアゾール基、ベンズイミダゾール基、ベンズオキサゾール基、ベンズチアゾール基、ピリジニル基、チオフェン基、ピロール基、フラニル基等の複素原子含有芳香族基、などが挙げられる。これらの芳香環が直接、或いは、所定の連結基を介して、特定ポリマーの側鎖に結合することが好ましい。

また、芳香環を有する構造単位は、(A) 特定ポリマーに対して、5～80質量%含まれることが好ましく、10～60質量%含まれることがより好ましい。

[0044] 本発明における(A) 特定ポリマーは、重量平均分子量が3,000以上、数平均分子量が1,000以上のものが好ましく用いられる。重量平均分子量は、5,000～500,000がさらに好ましく、10,000～1,000,000が更に好ましく、12,000～500,000が特に好ましい。このようなポリマーは、1種類を用いてもよく、2種類以上を組み合わせで使用してもよい。なお、重量平均分子量、数平均分子量は、GPC（ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー）法にてポリスチレン換算で求めた値を用いている。

[0045] 本発明の着色硬化性組成物は、側鎖に一般式(I)で示される如き構造を有する(A) 特定ポリマーを含有するため、塗膜の柔軟性、形状追随性が向上する。そのため、該着色硬化性組成物を塗布する支持体（基板）上に凹凸がある場合でも、均一な塗膜を形成することができ、多色の着色パターンを順次形成する場合においても、あとから形成する着色パターンの膜厚を均一とすることができると考えられる。また、本発明の好ましい態様においては

、（A）特定ポリマーに酸基を導入することにより、硬化性組成物自体の現像性が向上し、微細なパターンを形成する場合においても、現像残渣の発生が抑制され、膜厚が均一で解像度に優れたパターンを形成するという利点をも有することになる。

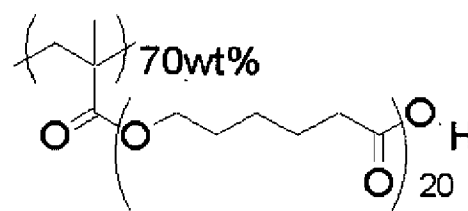
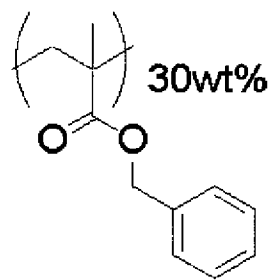
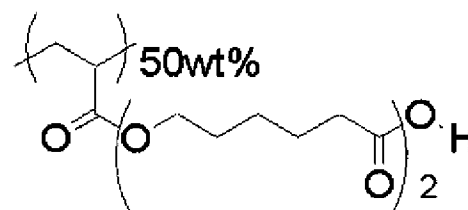
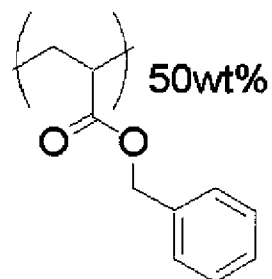
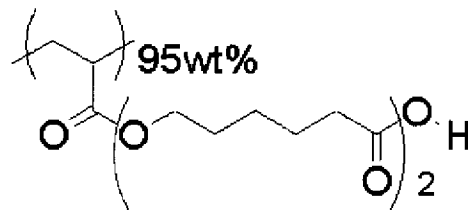
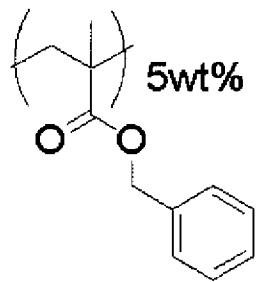
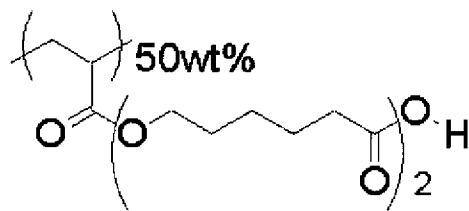
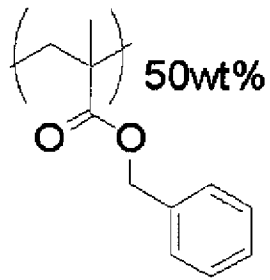
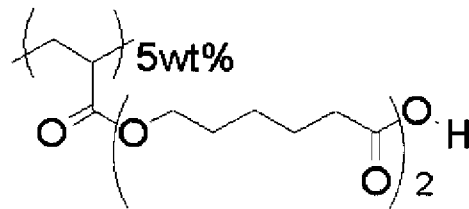
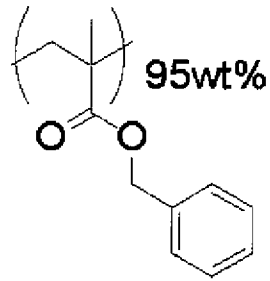
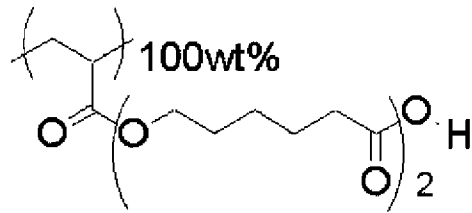
このため、高解像度画像、即ち、小さい画像パターンを順次、複数回にわたり形成させる場合に本発明の着色硬化性組成物は特に有効であり、線幅が $30\mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $3\mu\text{m}$ 以下の画像を形成させる場合に有効である。また、重合成分が少なくても硬化性に優れるため、本発明の着色硬化性組成物は、顔料固形分が40質量%以上、更に好ましくは45質量%以上の場合に本発明の着色硬化性組成物が特に有効である。

以下に（A）特定ポリマーの具体的な構造を示すが、本発明は以下に限られるものではない。

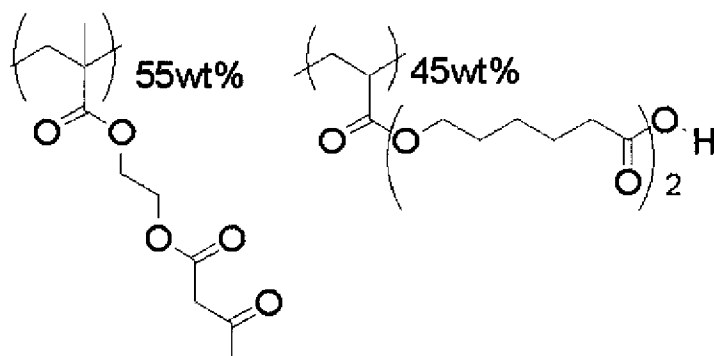
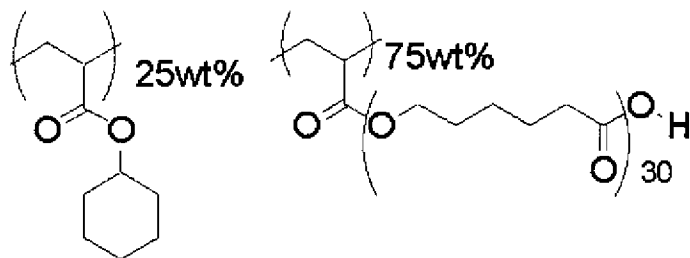
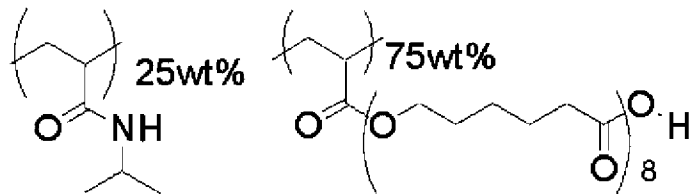
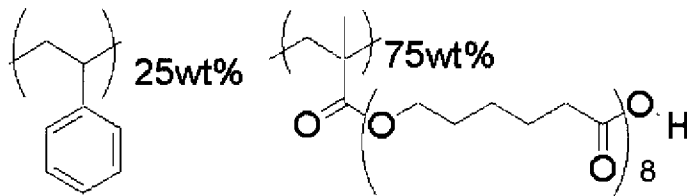
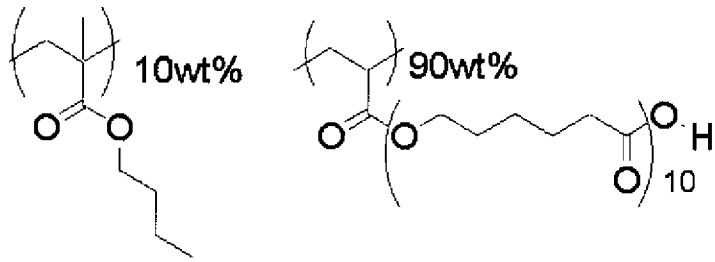
なお、本明細書中では、構造式中の「wt%」は「質量%」を表す。

[0046]

[化6]

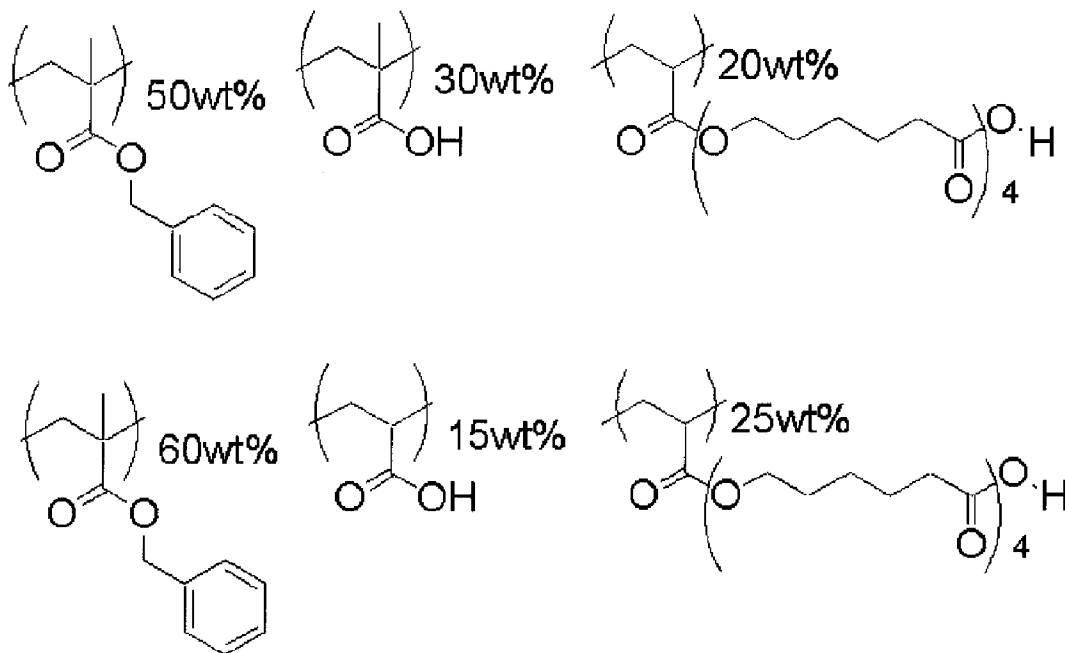


[0048] [化8]

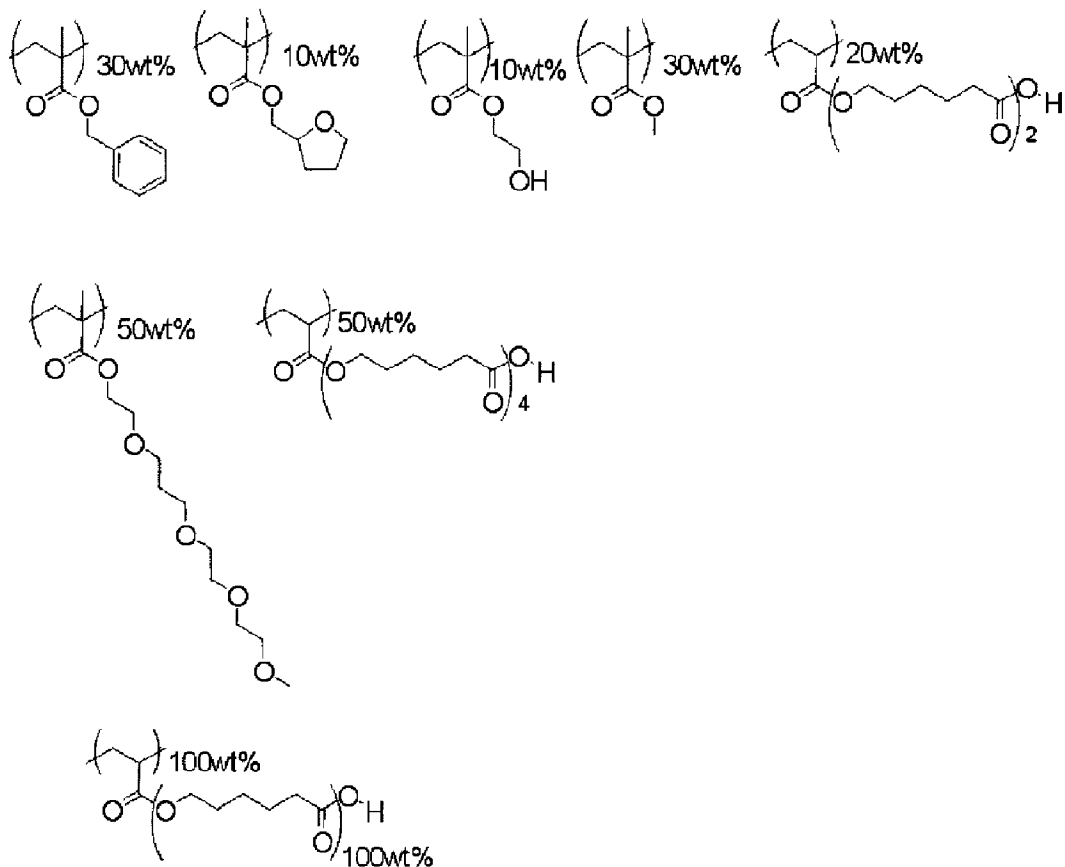


[0049] [化9]

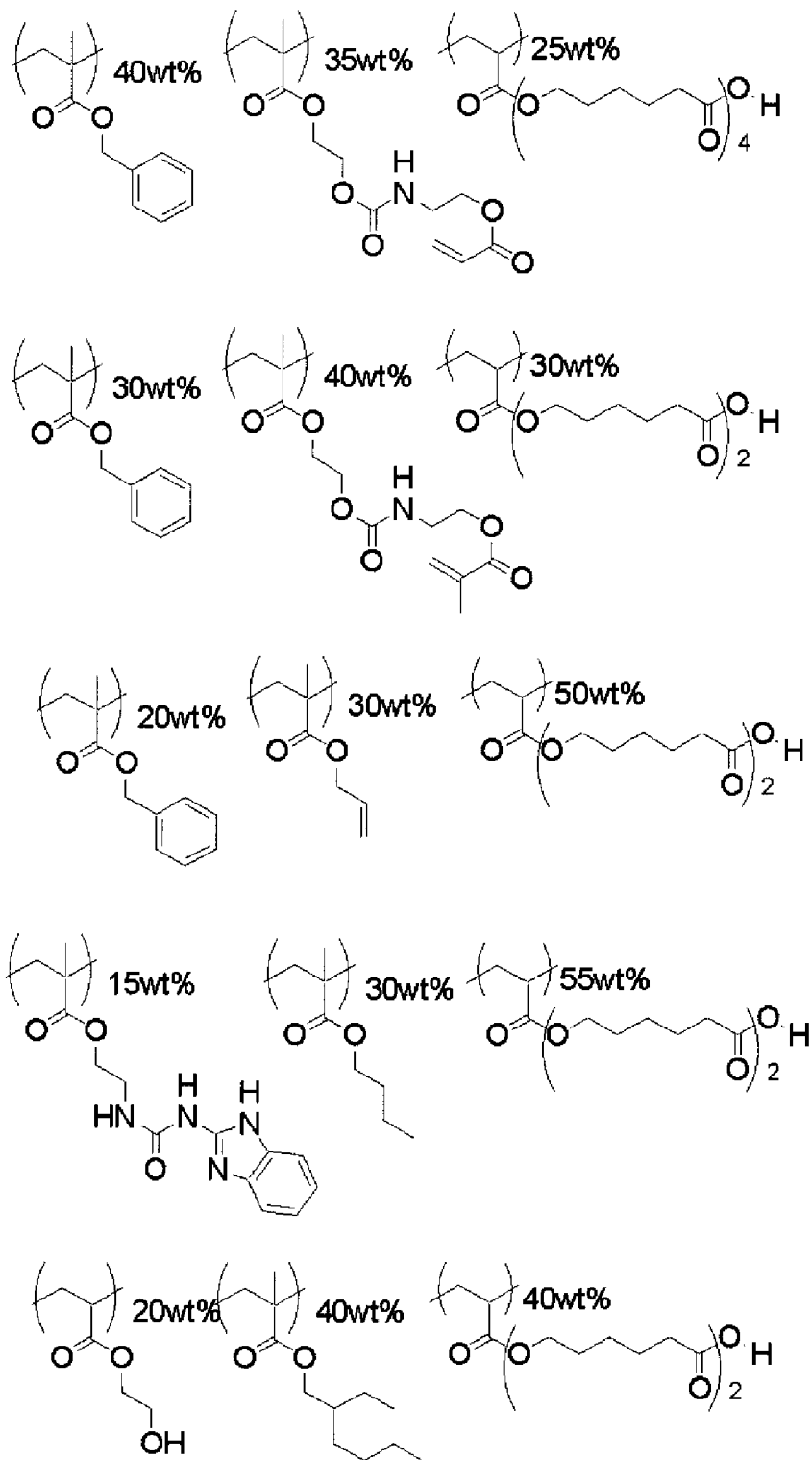
【化9】



[0050] [化10]



[0051] [化11]



[0052] これらのなかでも、本発明の特定ポリマーは、一般式（I）の構造を30～70質量%含むことが、塗膜の均一性の観点から好ましい。また、酸価が

80 mg KOH/g ~ 150 mg KOH/g であることが現像性の観点から好ましい。また、分子量は現像性、塗膜均一性の観点から重量平均分子量が7000 ~ 30000 であることが好ましい。

本発明の着色硬化性組成物中における (A) 特定ポリマーの含有量は、固形分中、2 質量% ~ 50 質量% であることが好ましく、3 質量% ~ 40 質量% であることがより好ましく、最も好ましくは5 質量% ~ 30 質量% である。

[0053] (B) 光重合開始剤

本発明の着色硬化性組成物は、(B) 光重合開始剤をさらに含有する。

本発明における (B) 光重合開始剤は、光により分解し、特定重合性化合物の重合を開始、促進する光重合開始剤であることが好ましく、波長300 ~ 500 nm の領域に吸収を有するものであることが好ましい。また、光重合開始剤は、単独で、又は2種以上を併用して用いることができる。

[0054] 光重合開始剤としては、例えば、有機ハロゲン化合物、オキシジアゾール化合物、カルボニル化合物、ケタール化合物、ベンゾイン化合物、アクリジン化合物、有機過酸化化合物、アゾ化合物、クマリン化合物、アジド化合物、メタロセン化合物、ヘキサアリアルビイミダゾール化合物、有機ホウ酸化合物、ジスルホン酸化合物、オキシムエステル化合物、オニウム塩化合物、アシルホスフィン（オキシド）化合物が挙げられる。

[0055] 有機ハロゲン化合物としては、具体的には、若林等、「Bull Chem. Soc. Japan」42、2924（1969）、米国特許第3,905,815号明細書、特公昭46-4605号公報、特開昭48-36281号公報、特開昭55-32070号公報、特開昭60-239736号公報、特開昭61-169835号公報、特開昭61-169837号公報、特開昭62-58241号公報、特開昭62-212401号公報、特開昭63-70243号公報、特開昭63-298339号公報、M. P. Hutt “Journal of Heterocyclic Chemistry” 1 (No 3), (1970) 筆に記載の化合物が挙げられ、特に

、トリハロメチル基が置換したオキサゾール化合物、s-トリアジン化合物が挙げられる。

[0056] s-トリアジン化合物の例として、より好適には、すくなくとも一つのモノー、ジー、又はトリーハロゲン置換メチル基がs-トリアジン環に結合したs-トリアジン誘導体が挙げられる。具体例としては、2, 4, 6-トリリス（モノクロロメチル）-s-トリアジン、2, 4, 6-トリリス（ジクロロメチル）-s-トリアジン、2, 4, 6-トリリス（トリクロロメチル）-s-トリアジン、2-メチル-4, 6-ビス（トリクロロメチル）-s-トリアジン、2-n-プロピル-4, 6-ビス（トリクロロメチル）-s-トリアジン、2-(α, α, β -トリクロロエチル)-4, 6-ビス（トリクロロメチル）-s-トリアジン、2-フェニル-4, 6-ビス（トリクロロメチル）-s-トリアジン、2-(p-メトキシフェニル)-4, 6-ビス（トリクロロメチル）-s-トリアジン、2-(3, 4-エポキシフェニル)-4, 6-ビス（トリクロロメチル）-s-トリアジン、2-(p-クロロフェニル)-4, 6-ビス（トリクロロメチル）-s-トリアジン、2-[1-(p-メトキシフェニル)-2, 4-ブタジエニル]-4, 6-ビス（トリクロロメチル）-s-トリアジン、2-スチリル-4, 6-ビス（トリクロロメチル）-s-トリアジン、2-(p-メトキシスチリル)-4, 6-ビス（トリクロロメチル）-s-トリアジン、2-(p-i-プロピルオキシスチリル)-4, 6-ビス（トリクロロメチル）-s-トリアジン、2-(p-トリル)-4, 6-ビス（トリクロロメチル）-s-トリアジン、2-(4-メトキシナフチル)-4, 6-ビス（トリクロロメチル）-s-トリアジン、2-フェニルチオ-4, 6-ビス（トリクロロメチル）-s-トリアジン、2-ベンジルチオ-4, 6-ビス（トリクロロメチル）-s-トリアジン、2, 4, 6-トリリス（ジブロモメチル）-s-トリアジン、2, 4, 6-トリリス（トリブロモメチル）-s-トリアジン、2-メチル-4, 6-ビス（トリブロモメチル）-s-トリアジン、2-メトキシ-4, 6-ビス（トリブロモメチル）-s-トリアジン等が挙げられる。

- [0057] オキシジアゾール化合物の例としては、2-トリクロロメチル-5-ステリル-1, 3, 4-オキシジアゾール、2-トリクロロメチル-5-(シァノステリル)-1, 3, 4-オキシジアゾール、2-トリクロロメチル-5-(ナフト-1-イル)-1, 3, 4-オキシジアゾール、2-トリクロロメチル-5-(4-ステリル)ステリル-1, 3, 4-オキシジアゾールなどが挙げられる。
- [0058] カルボニル化合物の例としては、ベンゾフェノン、ミヒラーケトン、2-メチルベンゾフェノン、3-メチルベンゾフェノン、4-メチルベンゾフェノン、2-クロロベンゾフェノン、4-ブロモベンゾフェノン、2-カルボキシベンゾフェノン等のベンゾフェノン誘導体、2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2, 2-ジエトキシアセトフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、 α -ヒドロキシ-2-メチルフェニルプロパノン、1-ヒドロキシ-1-メチルエチル-(p-イソプロピルフェニル)ケトン、1-ヒドロキシ-1-(p-ドデシルフェニル)ケトン、2-メチル-(4'-(メチルチオ)フェニル)-2-モルホリノ-1-プロパノン、1, 1, 1-トリクロロメチル-(p-ブチルフェニル)ケトン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-4-モルホリノブチロフェノン等のアセトフェノン誘導体、チオキサントン、2-エチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2, 4-ジメチルチオキサントン、2, 4-ジエチルチオキサントン、2, 4-ジイソプロピルチオキサントン等のチオキサントン誘導体、p-ジメチルアミノ安息香酸エチル、p-ジエチルアミノ安息香酸エチル等の安息香酸エステル誘導体等を挙げることができる。
- [0059] ケタール化合物の例としては、ベンジルメチルケタール、ベンジル- β -メトキシエチルエチルアセタールなどを挙げることができる。
- [0060] ベンゾイン化合物の例としては、m-ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンゾインメチルエーテル、メチルo-ベンゾイルベンゾエートなどを挙げることができる。

- [0061] アクリジン化合物の例としては、9-フェニルアクリジン、1,7-ビス(9-アクリジニル)ヘプタンなどを挙げるができる。
- [0062] 有機過酸化化合物としては、例えば、トリメチルシクロヘキサノンパーオキサイド、アセチルアセトンパーオキサイド、1,1-ビス(*tert*-ブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサノール、1,1-ビス(*tert*-ブチルパーオキシ)シクロヘキサノール、2,2-ビス(*tert*-ブチルパーオキシ)ブタン、*tert*-ブチルヒドロパーオキサイド、クメンヒドロパーオキサイド、ジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキサイド、2,5-ジメチルヘキサノール-2,5-ジヒドロパーオキサイド、1,1,3,3-テトラメチルブチルヒドロパーオキサイド、*tert*-ブチルクミルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(*tert*-ブチルパーオキシ)ヘキサノール、2,5-オキサノイルパーオキサイド、過酸化こはく酸、過酸化ベンゾイル、2,4-ジクロロベンゾイルパーオキサイド、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エトキシエチルパーオキシジカーボネート、ジメトキシイソプロピルパーオキシカーボネート、ジ(3-メチル-3-メトキシブチル)パーオキシジカーボネート、*tert*-ブチルパーオキシアセテート、*tert*-ブチルパーオキシピバレート、*tert*-ブチルパーオキシネオデカノエート、*tert*-ブチルパーオキシオクタノエート、*tert*-ブチルパーオキシラウレート、3,3',4,4'-テトラ-(*t*-ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン、3,3',4,4'-テトラ-(*t*-ヘキシルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン、3,3',4,4'-テトラ-(*p*-イソプロピルクミルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン、カルボニルジ(*t*-ブチルパーオキシニ水素ニフタレート)、カルボニルジ(*t*-ヘキシルパーオキシニ水素ニフタレート)等が挙げられる。
- [0063] アゾ化合物としては、例えば、特開平8-108621号公報に記載のアゾ化合物等を挙げるができる。

- [0064] クマリン化合物としては、例えば、3-メチル-5-アミノ-((s-トリアジン-2-イル)アミノ)-3-フェニルクマリン、3-クロロ-5-ジエチルアミノ-((s-トリアジン-2-イル)アミノ)-3-フェニルクマリン、3-ブチル-5-ジメチルアミノ-((s-トリアジン-2-イル)アミノ)-3-フェニルクマリン等を挙げることができる。
- [0065] アジド化合物の例としては、米国特許第2848328号明細書、米国特許第2852379号明細書ならびに米国特許第2940853号明細書に記載の有機アジド化合物、2,6-ビス(4-アジドベンジリデン)-4-エチルシクロヘキサノン(BACE)等が挙げられる。
- [0066] メタロセン化合物の例としては、特開昭59-152396号公報、特開昭61-151197号公報、特開昭63-41484号公報、特開平2-249号公報、特開平2-4705号公報、特開平5-83588号公報記載の種々のチタノセン化合物、例えば、ジ-シクロペンタジエニル-Ti-ビス-フェニル、ジ-シクロペンタジエニル-Ti-ビス-2,6-ジフルオロフェニ-1-イル、ジ-シクロペンタジエニル-Ti-ビス-2,4-ジフルオロフェニ-1-イル、ジ-シクロペンタジエニル-Ti-ビス-2,4,6-トリフルオロフェニ-1-イル、ジ-シクロペンタジエニル-Ti-ビス-2,3,5,6-テトラフルオロフェニ-1-イル、ジ-シクロペンタジエニル-Ti-ビス-2,3,4,5,6-ペンタフルオロフェニ-1-イル、ジ-メチルシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2,6-ジフルオロフェニ-1-イル、ジ-メチルシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2,4,6-トリフルオロフェニ-1-イル、ジ-メチルシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2,3,5,6-テトラフルオロフェニ-1-イル、ジ-メチルシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2,3,4,5,6-ペンタフルオロフェニ-1-イル、並びに、特開平1-304453号公報、特開平1-152109号公報記載の鉄-アレーン錯体等が挙げられる。
- [0067] ヘキサアリアルビイミダゾール化合物としては、例えば、特公平6-29285号公報、米国特許第3,479,185号、同第4,311,783

号、同第4, 622, 286号等の各明細書に記載の種々の化合物が挙げられる。具体例としては、2, 2'-ビス(オクロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルビイミダゾール、2, 2'-ビス(オブロモフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルビイミダゾール、2, 2'-ビス(オ, p-ジクロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルビイミダゾール、2, 2'-ビス(オクロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラ(m-メトキシフェニル)ビイミダゾール、2, 2'-ビス(オ, o'-ジクロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルビイミダゾール、2, 2'-ビス(オニトロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルビイミダゾール、2, 2'-ビス(オメチルフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルビイミダゾール、2, 2'-ビス(オトリフルオロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルビイミダゾール等が挙げられる。

[0068] 有機ホウ酸塩化合物としては、例えば、特開昭62-143044号公報、特開昭62-150242号公報、特開平9-188685号公報、特開平9-188686号公報、特開平9-188710号公報、特開2000-131837号公報、特開2002-107916号公報、特許第2764769号公報、特開2002-116539号公報等の各公報、及び、Kunz, Martin "Rad Tech' 98. Proceeding April 19-22, 1998, Chicago"等に記載される有機ホウ酸塩、特開平6-157623号公報、特開平6-175564号公報、特開平6-175561号公報に記載の有機ホウ素スルホニウム錯体或いは有機ホウ素オキソスルホニウム錯体、特開平6-175554号公報、特開平6-175553号公報に記載の有機ホウ素ヨードニウム錯体、特開平9-188710号公報に記載の有機ホウ素ホスホニウム錯体、特開平6-348011号公報、特開平7-128785号公報、特開平7-140589号公報、特開平7-306527号公報、特開平7-292014号公報等の有機ホウ素遷移金属配位錯体等が具体例として挙げられる。

- [0069] ジスルホン化合物の例としては、特開昭61-166544号公報、特開2002-328465号明細書等記載される化合物等が挙げられる。
- [0070] オキシムエステル化合物の例としては、J. C. S. Perkin I I (1979) 1653-1660)、J. C. S. Perkin I I (1979) 156-162、Journal of Photopolymer Science and Technology (1995) 202-232、特開2000-66385号公報記載の化合物、特開2000-80068号公報、特表2004-534797号公報記載の化合物等が挙げられる。
- [0071] オニウム塩化合物としては、例えば、S. I. Schlesinger, Photogr. Sci. Eng., 18, 387 (1974)、T. S. Bal et al, Polymer, 21, 423 (1980)に記載のジアゾニウム塩、米国特許第4,069,055号明細書、特開平4-365049号等に記載のアンモニウム塩、米国特許第4,069,055号、同4,069,056号の各明細書に記載のホスホニウム塩、欧州特許第104,143号の明細書、特開平2-150848号、特開平2-296514号の各公報に記載のヨードニウム塩などが挙げられる。
- [0072] 本発明に好適に用いることのできるヨードニウム塩は、ジアリールヨードニウム塩であり、安定性の観点から、アルキル基、アルコキシ基、アリーロキシ基等の電子供与性基で2つ以上置換されていることが好ましい。
- [0073] 本発明に好適に用いることのできるスルホニウム塩としては、欧州特許第370,693号、同390,214号、同233,567号、同297,443号、同297,442号、米国特許第4,933,377号、同4,760,013号、同4,734,444号、同2,833,827号、独 国特許第2,904,626号、同3,604,580号、同3,604,581号の各明細書に記載のスルホニウム塩が挙げられ、安定性及び感度の観点から好ましくは電子吸引性基で置換されていることが好ましい。電子吸引性基としては、ハメット値が0より大きいことが好ましい。好ましい電子

吸引性基の例としては、ハロゲン原子、カルボン酸などが挙げられる。

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

- [0074] また、オニウム塩化合物の例としては、J. V. Crivello et al, *Macromolecules*, 10 (6), 1307 (1977)、J. V. Crivello et al, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 17, 1047 (1979)に記載のセレノニウム塩、C. S. Wen et al, *Tech. Proc. Conf. Rad. Curing ASIA*, p478 Tokyo, Oct (1988)に記載のアルソニウム塩等が挙げられる。
- [0075] アシルホスフィン（オキシド）化合物としては、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製のイルガキュア（商品名、以下同様）819、ダロキュア（商品名、以下同様）4265、ダロキュアTPOなどが挙げられる。
- [0076] 本発明に用いられる（B）光重合開始剤としては、露光感度の観点から、トリハロメチルトリアジン化合物、ベンジルジメチルケタール化合物、 α -ヒドロキシケトン化合物、 α -アミノケトン化合物、アシルホスフィン化合物、フォスフィンオキサイド化合物、メタロセン化合物、オキシム化合物、トリアリルイミダゾールダイマー、オニウム化合物、ベンゾチアゾール化合物、ベンゾフェノン化合物、アセトフェノン化合物およびその誘導体、シクロペンタジエン-ベンゼン-鉄錯体およびその塩、ハロメチルオキサジアゾール化合物、3-アリール置換クマリン化合物からなる群より選択される化合物が好ましい。
- [0077] さらに好ましくは、トリハロメチルトリアジン化合物、 α -アミノケトン化合物、アシルホスフィン化合物、フォスフィンオキサイド化合物、オキシ

ム化合物、トリアリルイミダゾールダイマー、オニウム化合物、ベンゾフェノン化合物、アセトフェノン化合物であり、トリハロメチルトリアジン化合物、 α -アミノケトン化合物、オキシム化合物、トリアリルイミダゾールダイマー、ベンゾフェノン化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種の化合物が最も好ましい。

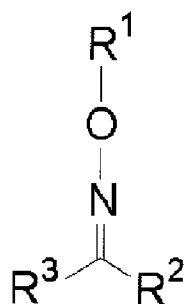
本発明を特に固体撮像素子に使用する場合、i線ステッパーを使用して露光する際に塩酸ガス等の発生は好ましくないため、このような条件で使用する場合には、露光による塩素ガスの発生がなく、且つ、感度に優れたオキシム化合物が好ましい。

[0078] 通常、薄膜を形成した場合には、顔料濃度が高く、ラジカルを発生させる光重合開始剤を多く添加できないこと、顔料濃度が高いために、増感剤を用いての電子移動及びエネルギー移動による開始機構においても、増感剤及び光重合開始剤の濃度が低くなること、等の要因で、硬化性が十分得られない。なかでも、固体撮像素子を作製するために本発明の硬化性組成物を使用する場合には、光源の汚染防止の為に、トリアジン等の露光によりハロゲンが発生する光重合開始剤を使用することができない。このような条件を考慮すれば、300nm以上の光源に幅広く対応可能であり、且つ、光により直接分解するオキシム系化合物が好ましいといえる。特に、顔料が、硬化性組成物の全固形分質量中30質量%以上、更に40質量%以上含まれ、重合成分の比率が低い硬化性組成物において、本発明における(A)特定ポリマーと(B)光重合開始剤としてのオキシム化合物の組合せはより効果的である。

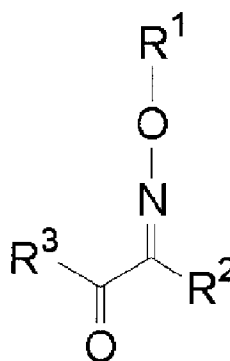
[0079] 本発明に用いることのできるオキシム化合物は $-C=N-O-$ 結合を有する化合物であれば際限なく使用することができるが、好ましくは、下記一般式(1)、又は一般式(2)で表される化合物(以下、「特定オキシム化合物」とも称する)である。

[0080]

[化12]



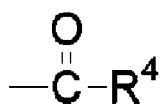
一般式 (1)



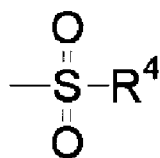
一般式 (2)

[0081] 前記一般式 (1) 及び一般式 (2) 中、R¹は、1価の有機基であり、好ましくはカルボニル基又はスルホ基を有することが好ましく、感度、安定性の観点から、R¹は一般式 (3) で表される基、又は一般式 (4) で表される基であることが好ましい。

[0082] [化13]



一般式 (3)



一般式 (4)

[0083] 前記一般式 (3) 及び一般式 (4) 中、R⁴は1価の有機基であればよいが、例えば、炭素数1~20の1価の有機基が挙げられる。有機基としては、例えば、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基、シクロアルキニル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシ基が挙げられ、これらは、ハロゲン原子、水酸基、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基、シクロアルキニル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、アルコキシ基、アリーロキシ基、チオアルコキシ基、チオアリーロキシ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、スルホ基、スルホンアミド基、ウレア基、チオウレア基、アミノ基、アミド基、カルボニル基、ニトロ基或いはこれらの基を有する置換で置換されていてもよい。

経時安定性、感度、生産性の面から最も好ましくは一般式（３）において、 R^4 がアルキル基、又はアリール基で表される化合物が好ましい。

[0084] 前記一般式（１）及び一般式（２）における R^2 は、水素原子、或いは１個の有機基であればよいが、例えば、炭素数１～２０の１個の有機基が挙げられる。有機基の例としては、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基、シクロアルキニル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシ基が挙げられ、これらは、ハロゲン原子、水酸基、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基、シクロアルキニル基、シアノ基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシ基、アリーロキシ基、チオアルコキシ基、チオアリーロキシ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、スルホ基、スルホンアミド基、ウレア基、チオウレア基、アミノ基、アミド基、カルボニル基、ニトロ基或いはこれらの基を有する置換で置換されていてもよい。

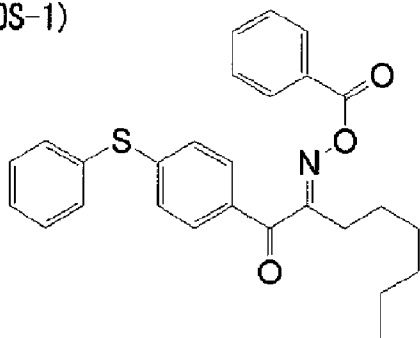
[0085] 前記一般式（１）及び一般式（２）における R^3 は、１個の有機基であればよいが、例えば、炭素数１～２０の１個の有機基が挙げられる。有機基の例としては、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基、シクロアルキニル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシ基が挙げられ、これらは、ハロゲン原子、水酸基、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基、シクロアルキニル基、アリール基、シアノ基、ヘテロ環基、アルコキシ基、アリーロキシ基、チオアルコキシ基、チオアリーロキシ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、スルホ基、スルホンアミド基、ウレア基、チオウレア基、アミノ基、アミド基、カルボニル基、ニトロ基或いはこれらの基を有する置換で置換されていてもよい。

感度の観点から、前記一般式（１）及び一般式（２）における R^3 はアリール基又はヘテロ環基であることが好ましく、アリール基である場合は、窒素原子又は硫黄原子を有する置換基で置換されていることが好ましく、ヘテロ環である場合は、窒素原子、酸素原子、又は硫黄原子を含むことが好ましい

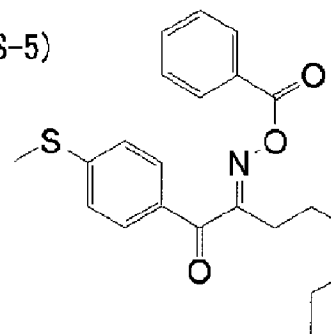
[0086] 前記一般式(1)または一般式(2)で表される化合物(特定オキシム化合物)の具体例(OS-1~OS-113)を次に示すが、本発明は、これらに限定されるものではない。

[0087] [化14]

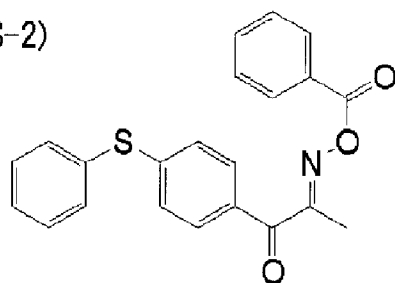
(OS-1)



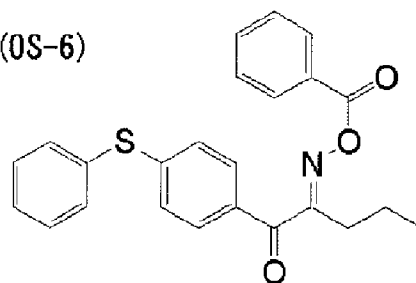
(OS-5)



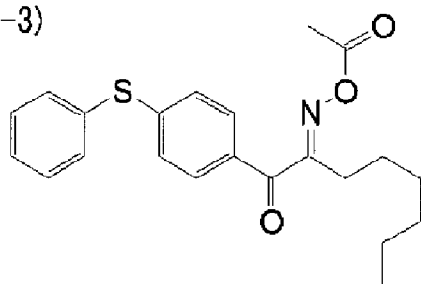
(OS-2)



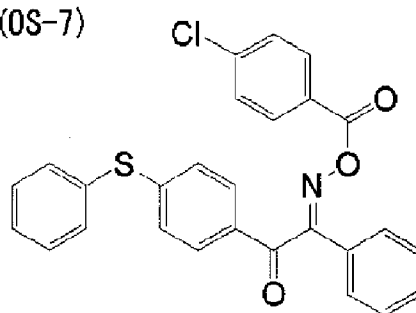
(OS-6)



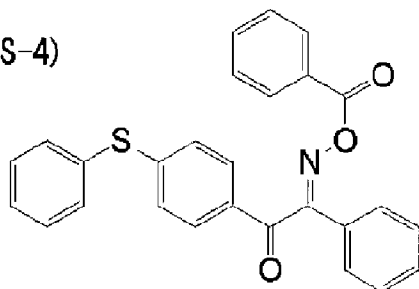
(OS-3)



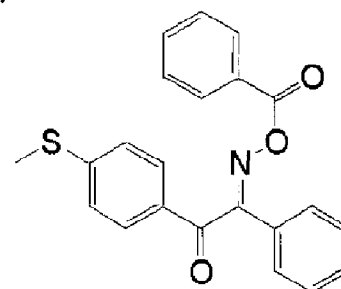
(OS-7)



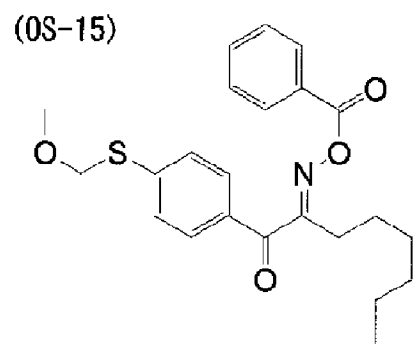
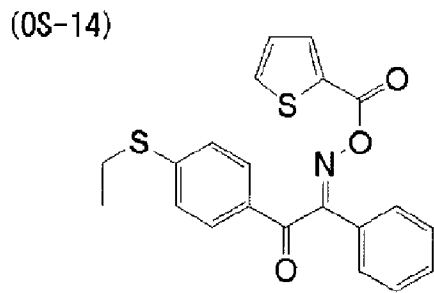
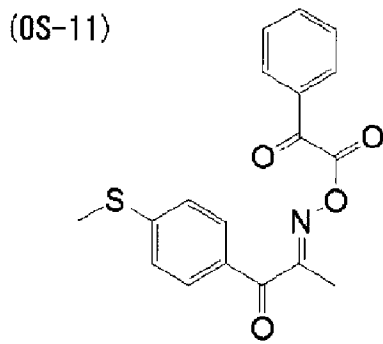
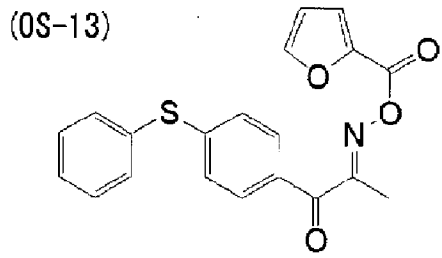
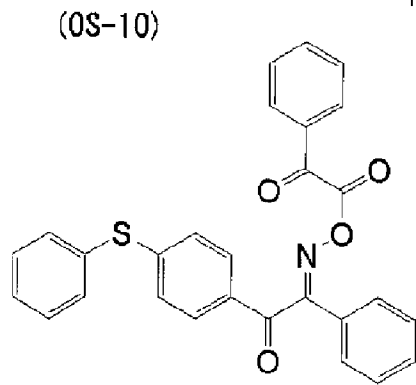
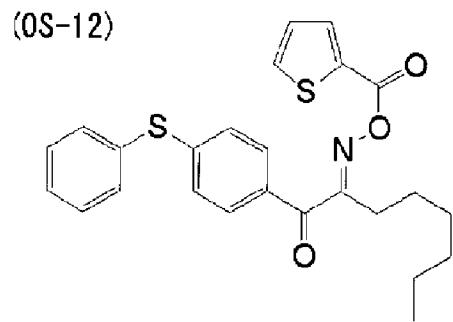
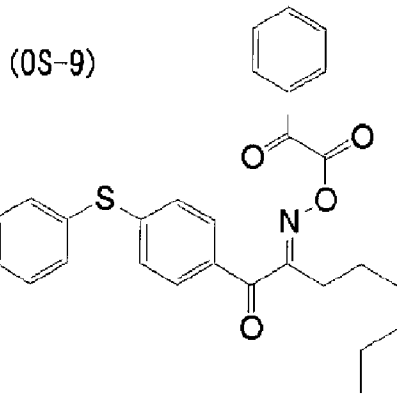
(OS-4)



(OS-8)

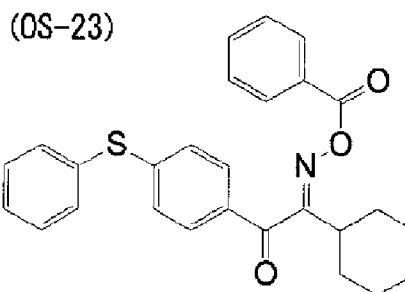
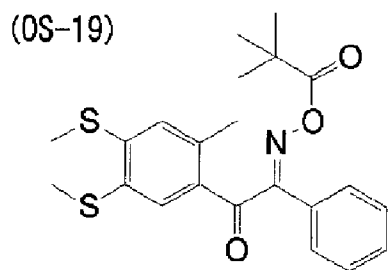
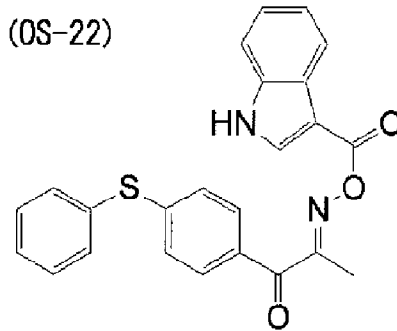
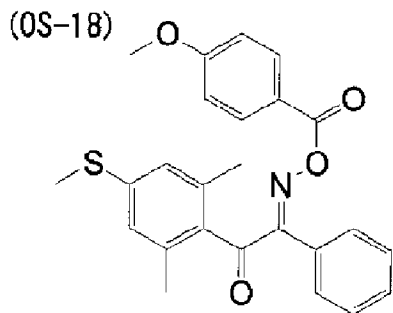
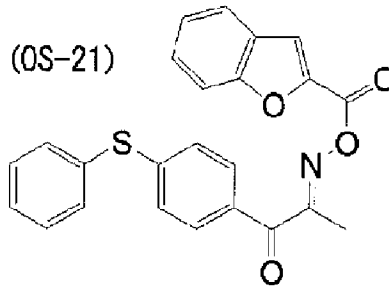
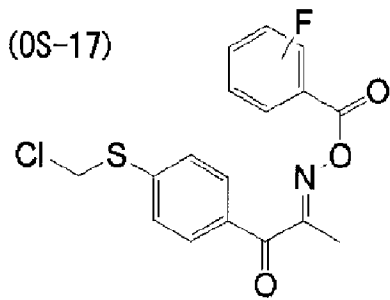
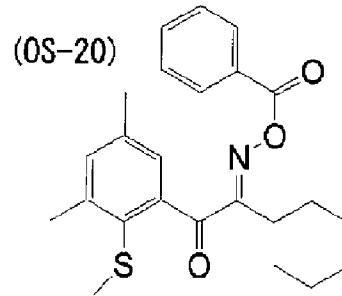
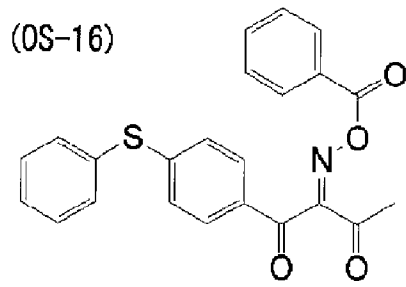


[0088] [化15]



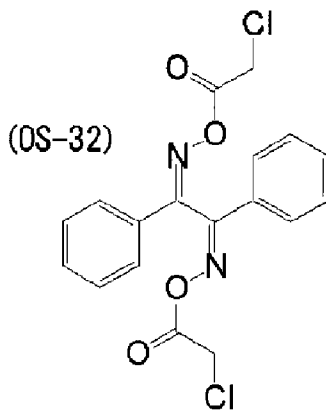
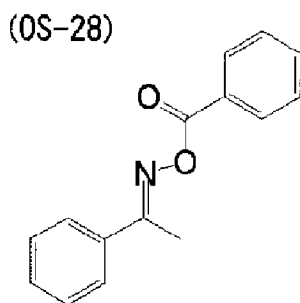
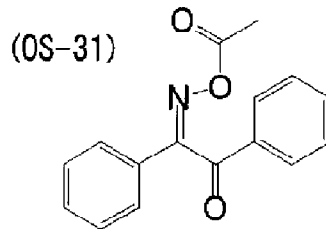
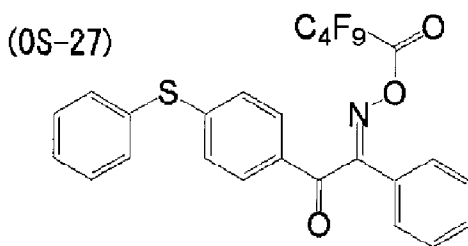
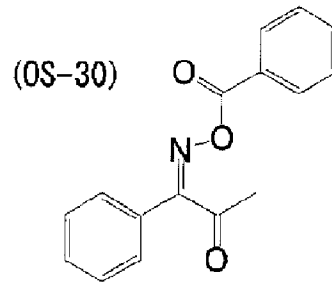
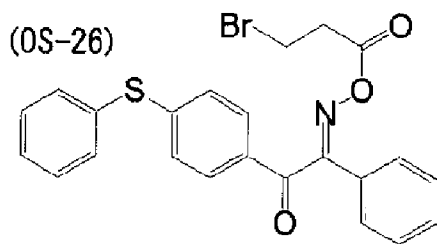
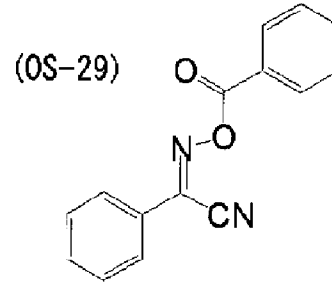
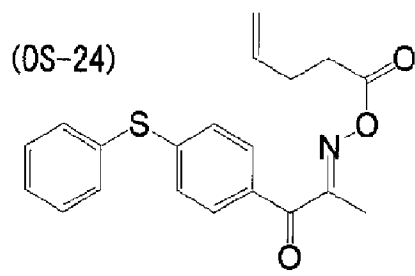
[0089]

[化16]



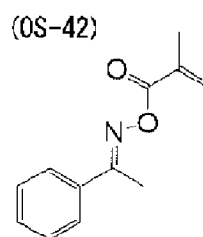
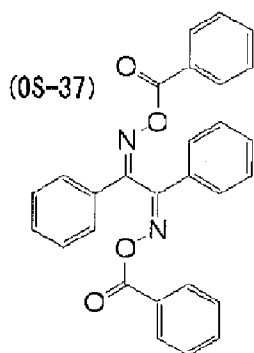
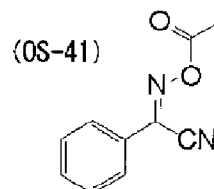
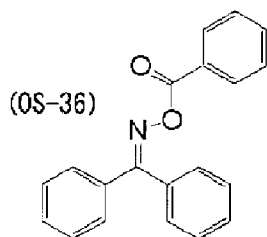
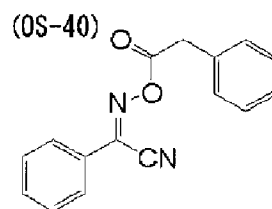
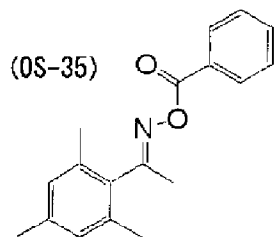
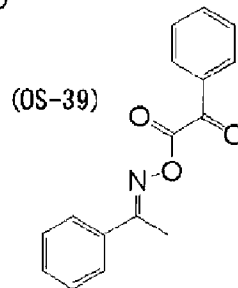
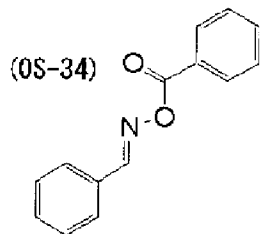
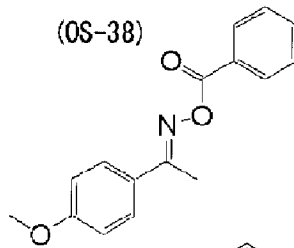
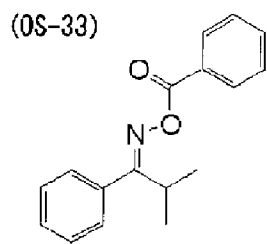
[0090]

[化17]



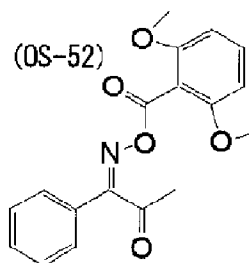
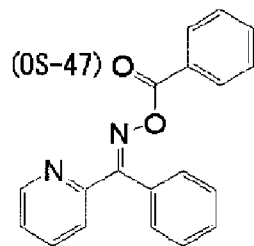
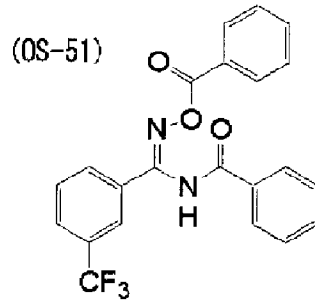
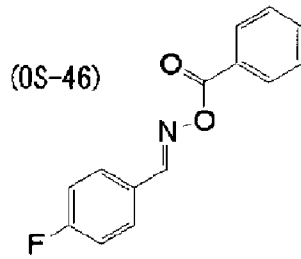
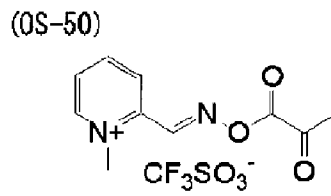
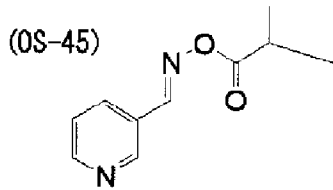
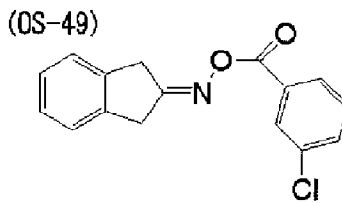
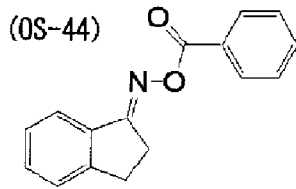
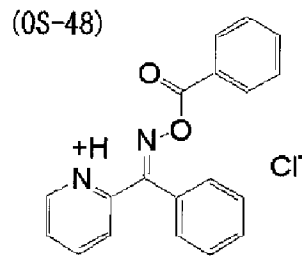
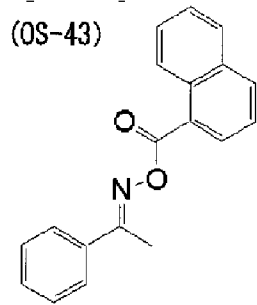
[0091]

[化18]



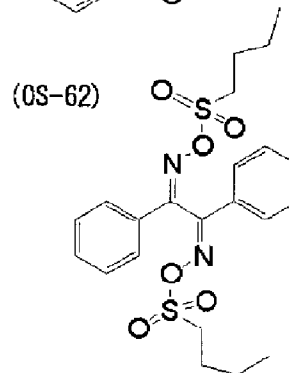
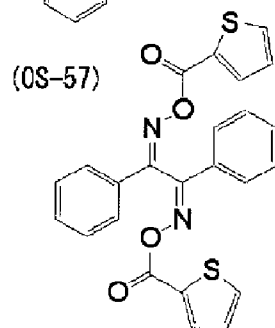
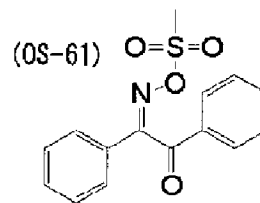
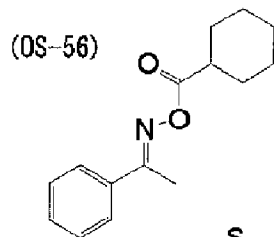
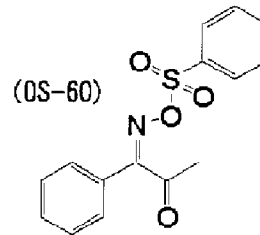
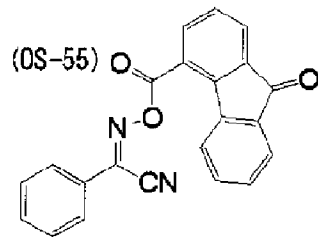
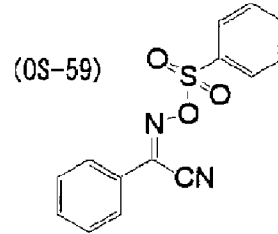
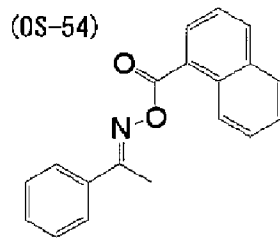
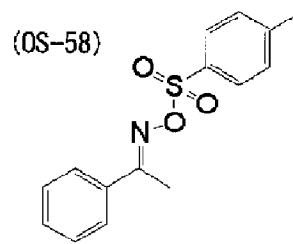
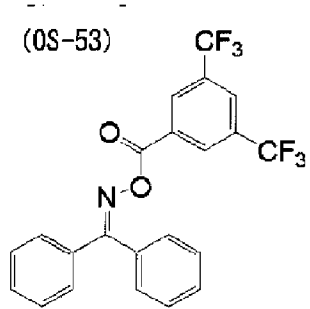
[0092]

[化19]



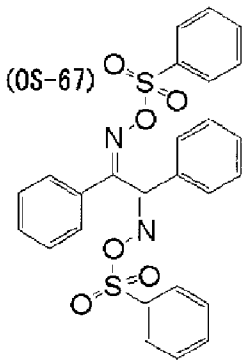
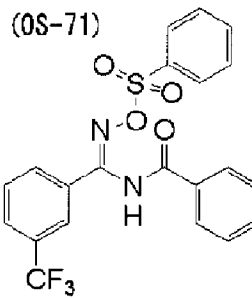
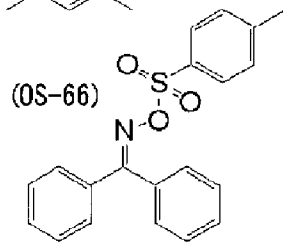
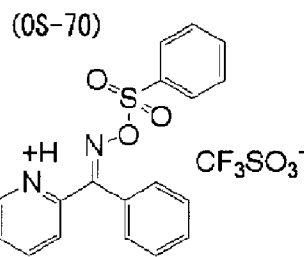
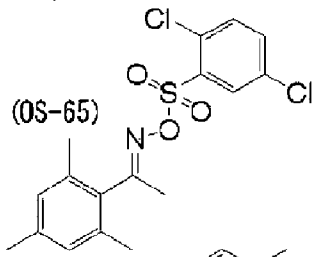
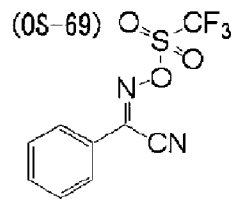
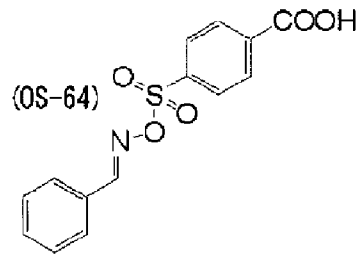
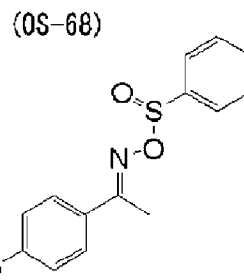
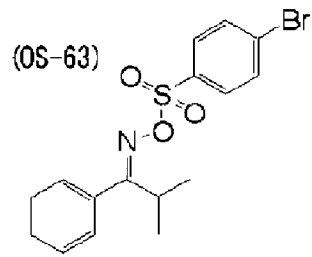
[0093]

[化20]



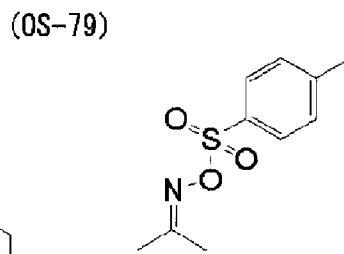
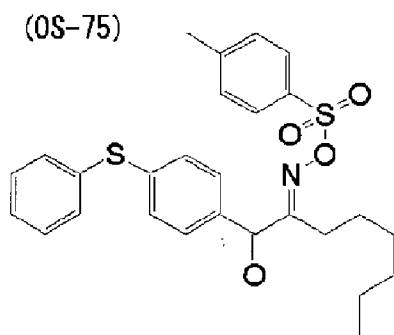
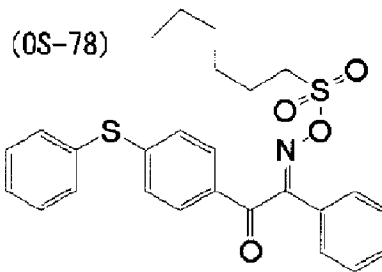
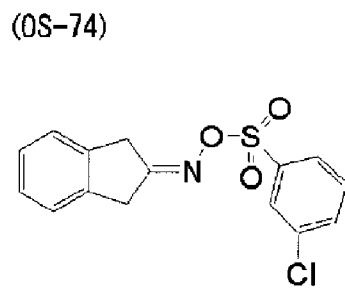
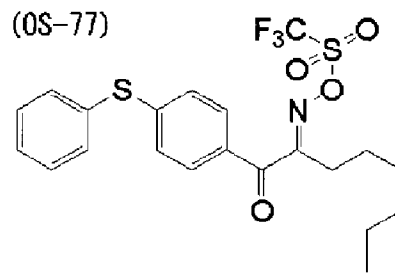
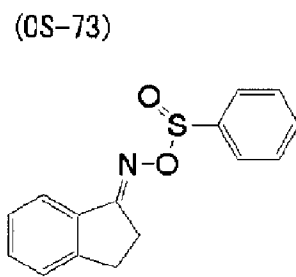
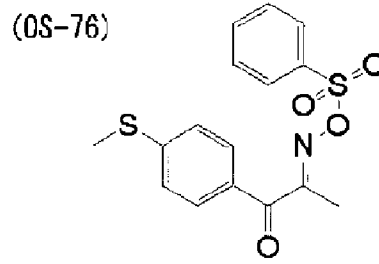
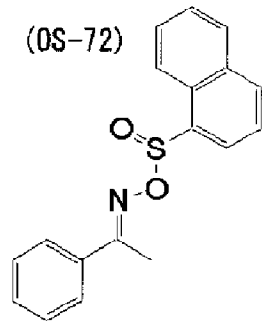
[0094]

[化21]



[0095]

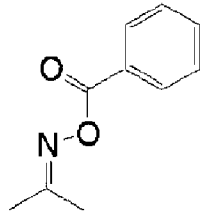
[化22]



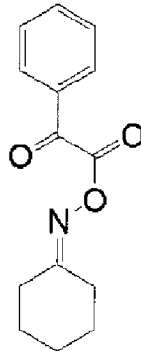
[0096]

[化23]

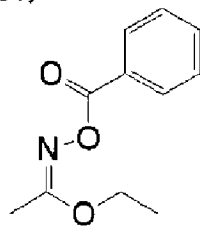
(OS-80)



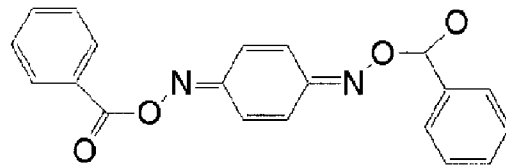
(OS-84)



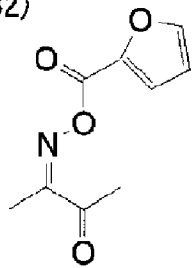
(OS-81)



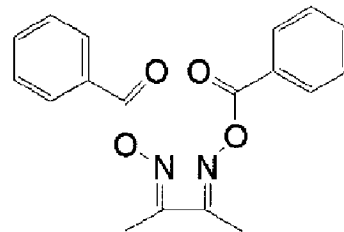
(OS-85)



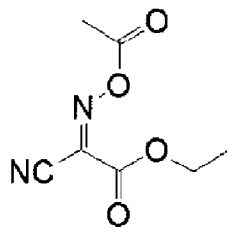
(OS-82)



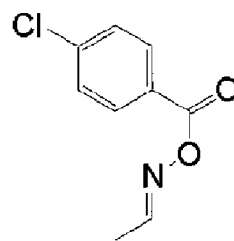
(OS-86)



(OS-83)



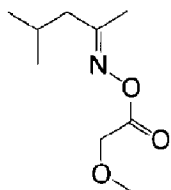
(OS-87)



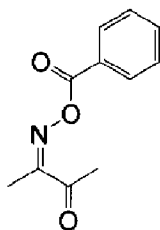
[0097]

[化24]

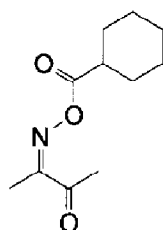
(OS-88)



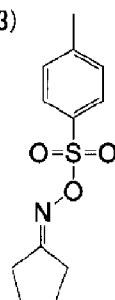
(OS-92)



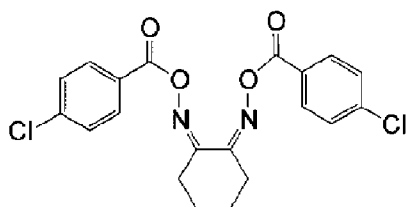
(OS-89)



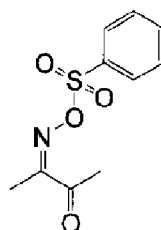
(OS-93)



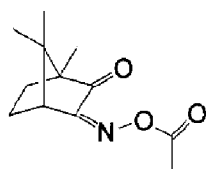
(OS-90)



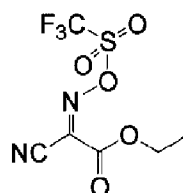
(OS-94)



(OS-91)

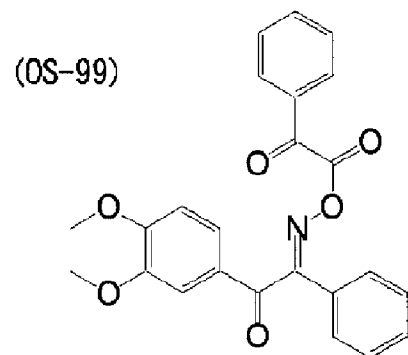
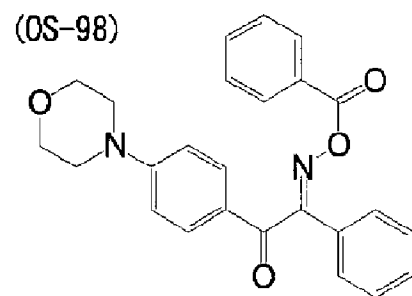
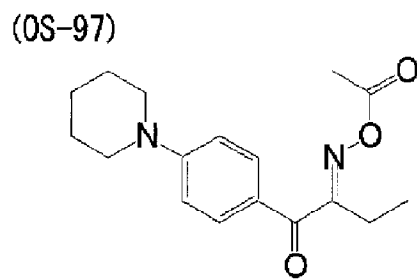
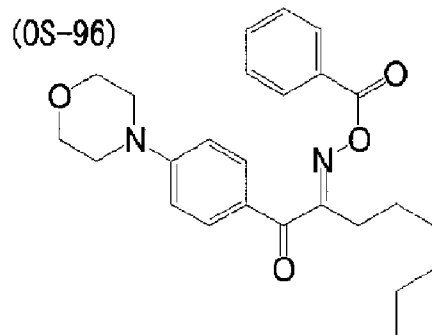


(OS-95)



[0098]

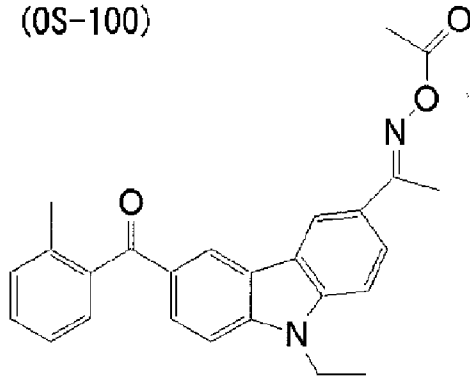
[化25]



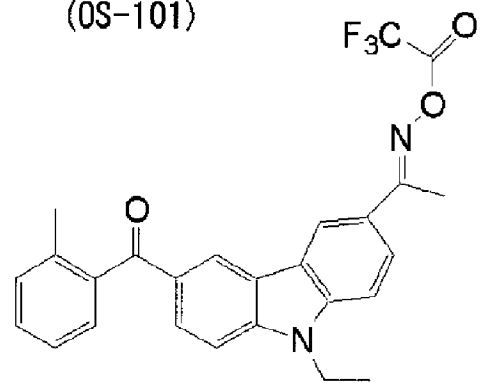
[0099]

[化26]

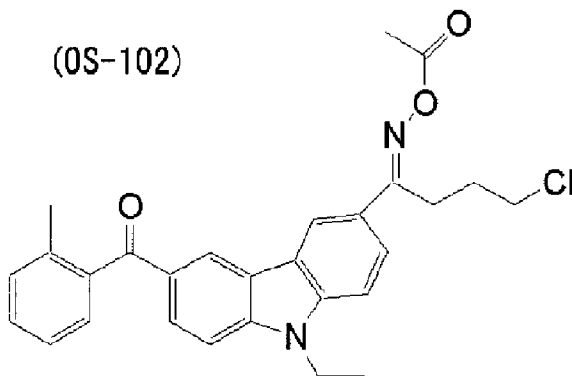
(OS-100)



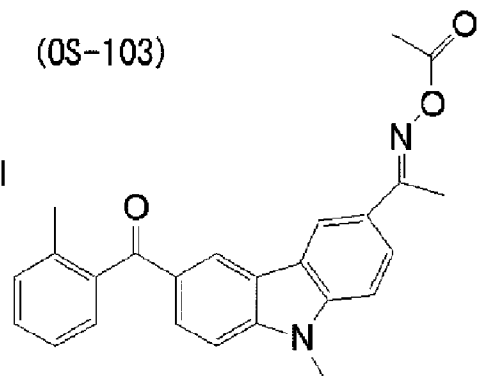
(OS-101)



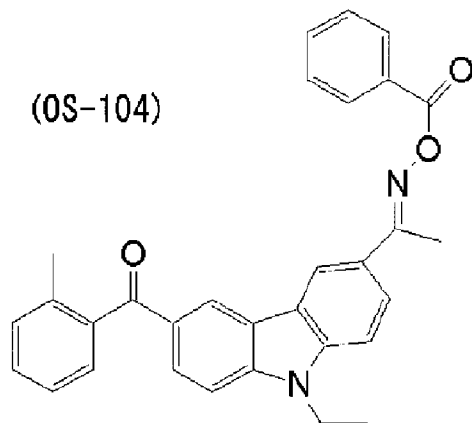
(OS-102)



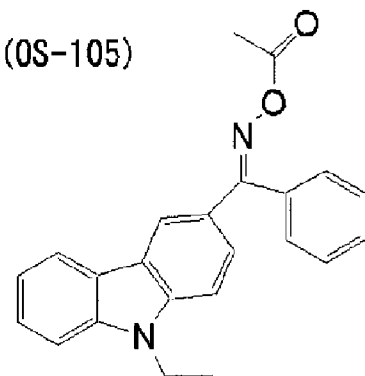
(OS-103)



(OS-104)



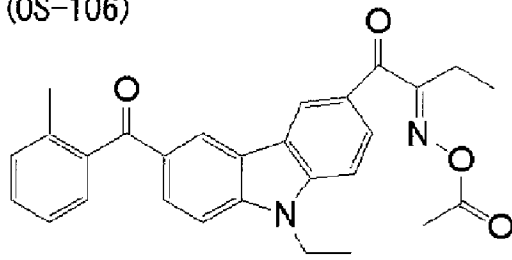
(OS-105)



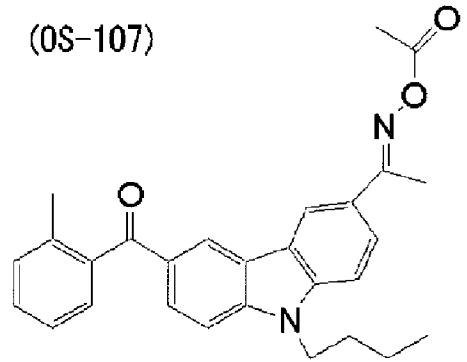
[0100]

[化27]

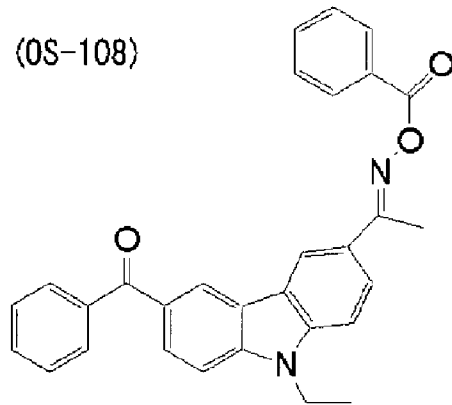
(OS-106)



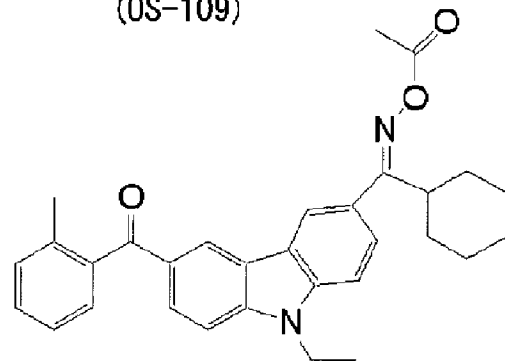
(OS-107)



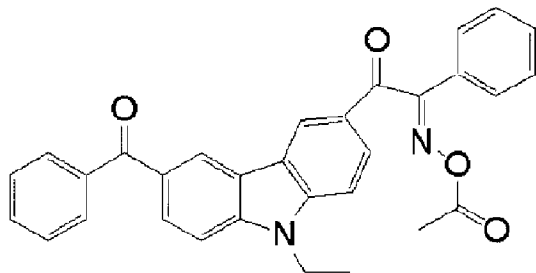
(OS-108)



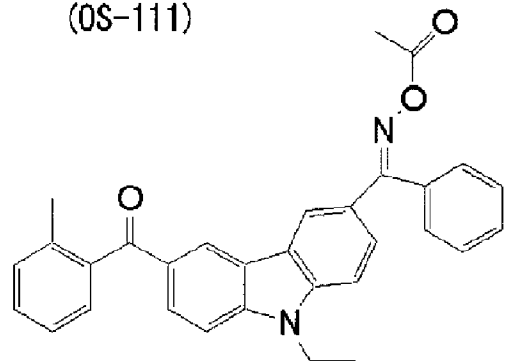
(OS-109)



(OS-110)

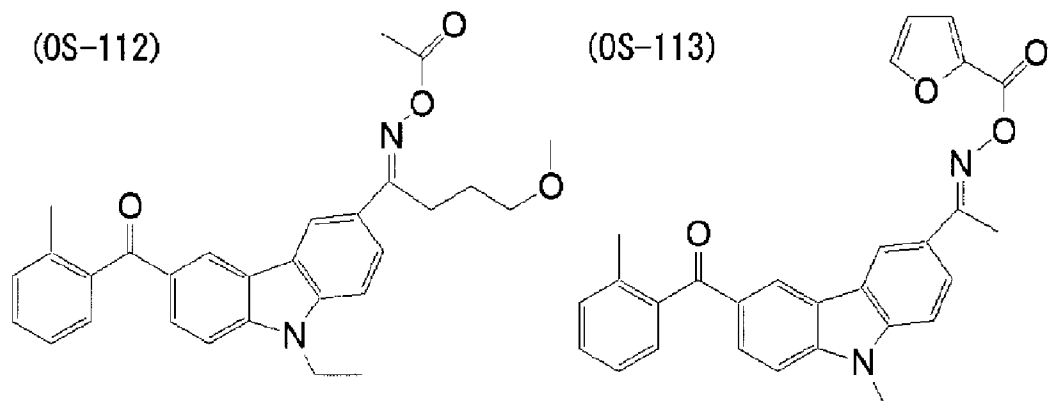


(OS-111)



[0101]

[化28]



[0102] 特定オキシム化合物としては、上記具体例の中でも、感度と安定性の観点からヘテロ環構造及び／或いはスルフィド構造を有することが好ましく、更に前記一般式（2）で表される構造を有することがより好ましい。最も好ましくは、ヘテロ環がカルバゾール誘導体であり、且つ、一般式（2）で表される構造を有する化合物である。

[0103] 前記特定オキシム化合物は、合成によっても、市販品を購入することによっても入手することができる。合成方法としては、例えば、特開2009-042751号明細書に記載の方法が挙げられる。また、例えば、前記具体例OS-1で示される化合物は、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社から入手可能である。

[0104] 本発明の硬化性組成物に含有される（B）光重合開始剤の含有量は、硬化性組成物に含有される全固形分に対し0.1質量%～50質量%であることが好ましく、より好ましくは0.5質量%～30質量%、特に好ましくは1質量%～20質量%である。この範囲で、より良好な感度と強固な硬化部を形成することができる。

[0105] （C）重合性化合物

本発明の着色硬化性組成物は、（C）重合性化合物をさらに含有する。

本発明における（C）重合性化合物としては、一般的なラジカル重合性化合物が挙げられ、当該産業分野においてエチレン性不飽和二重結合を有する

化合物として広く知られる化合物を特に限定無く用いることができる。これらは、例えばモノマー、プレポリマー、すなわち2量体、3量体及びオリゴマー、又はそれらの混合物ならびにそれらの共重合体などの化学的形態であり得る。

モノマー及びその共重合体の例としては、不飽和カルボン酸（例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸など）や、そのエステル類、アミド類が挙げられ、好ましくは、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アルコール化合物とのエステル、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アミン化合物とのアミド類が用いられる。また、ヒドロキシ基やアミノ基、メルカプト基等の求核性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル類或いは不飽和カルボン酸アミド類と単官能若しくは多官能イソシアネート類或いはエポキシ類との付加反応物、及び上記不飽和カルボン酸エステル類或いは不飽和カルボン酸アミド類と単官能若しくは多官能のカルボン酸との脱水縮合反応物等も好適に使用される。また、イソシアネート基や、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類或いは不飽和カルボン酸アミド類と単官能若しくは多官能のアルコール類、アミン類、チオール類との付加反応物、更に、ハロゲン基や、トシルオキシ基等の脱離性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル類或いは不飽和カルボン酸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を、不飽和ホスホン酸、スチレン、ビニルエーテル等に置き換えて得られた化合物群を使用することも可能である。

[0106] 脂肪族多価アルコール化合物と不飽和カルボン酸とのエステルのモノマーの具体例としては、アクリル酸エステルとして、エチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、1, 3-ブタンジオールジアクリレート、テトラメチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリ（アク

リロイルオキシプロピル) エーテル、トリメチロールエタントリアクリレート、ヘキサンジオールジアクリレート、1, 4-シクロヘキサンジオールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールジアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ソルビトールトリアクリレート、ソルビトールテトラアクリレート、ソルビトールペンタアクリレート、ソルビトールヘキサアクリレート、トリ(アクリロイルオキシエチル)イソシアヌレート、ポリエステルアクリレートオリゴマー等、並びに、これらの化合物のEO変性体またはPO変性体が挙げられる。

[0107] メタクリル酸エステルとしては、テトラメチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールエタントリメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1, 3-ブタンジオールジメタクリレート、ヘキサンジオールジメタクリレート、ペンタエリスリトールジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ジペンタエリスリトールジメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート、ソルビトールトリメタクリレート、ソルビトールテトラメタクリレート、ビス[p-(3-メタクリルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ)フェニル]ジメチルメタン、ビス[p-(メタクリルオキシエトキシ)フェニル]ジメチルメタン等、ならびにこれらのEO変性体又はPO変性体が挙げられる。

[0108] イタコン酸エステルとしては、エチレングリコールジイタコネート、プロピレングリコールジイタコネート、1, 3-ブタンジオールジイタコネート、1, 4-ブタンジオールジイタコネート、テトラメチレングリコールジイタコネート、ペンタエリスリトールジイタコネート、ソルビトールテトライタコネート等が挙げられる。

クロトン酸エステルとしては、エチレングリコールジクロトネート、テトラメチレングリコールジクロトネート、ペンタエリスリトールジクロトネート、ソルビトールテトラジクロトネート等が挙げられる。

イソクロトン酸エステルとしては、エチレングリコールジイソクロトネート、ペンタエリスリトールジイソクロトネート、ソルビトールテトライソクロトネート等が挙げられる。

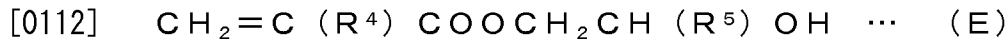
マレイン酸エステルとしては、エチレングリコールジマレート、トリエチレングリコールジマレート、ペンタエリスリトールジマレート、ソルビトールテトラマレート等が挙げられる。

[0109] その他のエステルの例として、例えば、特公昭5 1-4 7 3 3 4、特開昭5 7-1 9 6 2 3 1記載の脂肪族アルコールエステル類や、特開昭5 9-5 2 4 0、特開昭5 9-5 2 4 1、特開平2-2 2 6 1 4 9記載の芳香族骨格を有するエステル類、特開平1-1 6 5 6 1 3記載のアミノ基を含有するエステル類等も好適に用いられる。更に、前述のエステルモノマーは混合物としても使用することができる。

[0110] また、脂肪族多価アミン化合物と不飽和カルボン酸とのアミドのモノマーの具体例としては、メチレンビス-アクリルアミド、メチレンビス-メタクリルアミド、1, 6-ヘキサメチレンビス-アクリルアミド、1, 6-ヘキサメチレンビス-メタクリルアミド、ジエチレントリアミントリスアクリルアミド、キシリレンビスアクリルアミド、キシリレンビスメタクリルアミド等が挙げられる。その他の好ましいアミドモノマーの例としては、特公昭5 4-2 1 7 2 6記載のシクロヘキシレン構造を有すものを挙げる事ができる。

[0111] また、イソシアネートと水酸基の付加反応を用いて製造されるウレタン付加重合性化合物も好適であり、そのような具体例としては、例えば、特公昭4 8-4 1 7 0 8号公報中に記載されている1分子に2個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物に、下記一般式(E)で示される水酸基を含有するビニルモノマーを付加させて得られた、1分子中に2個以

上の重合性ビニル基を含有するビニルウレタン化合物等が挙げられる。



式(E)中、 R^4 及び R^5 は各々独立して、 H 又は CH_3 を示す。

[0113] また、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骨格を有するウレタン化合物類も好適である。更に、特開昭63-277653号、特開昭63-260909号、特開平1-105238号に記載される、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。

[0114] その他の例としては、特開昭48-64183号、特公昭49-43191号、特公昭52-30490号、各公報に記載されているようなポリエステルアクリレート類、エポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸を反応させたエポキシアクリレート類等の多官能のアクリレートやメタクリレートを挙げることができる。また、特公昭46-43946号、特公平1-40337号、特公平1-40336号記載の特定の不飽和化合物や、特開平2-25493号記載のビニルホスホン酸化合物等も挙げることができる。また、ある場合には、特開昭61-22048号記載のペルフルオロアルキル基を含有する構造が好適に使用される。更に日本接着協会誌vol. 20、No. 7、300~308ページ(1984年)に光硬化性モノマー及びオリゴマーとして紹介されているものも使用することができる。

[0115] 本発明においては、硬化感度の観点から、重合性化合物は、2個以上のエチレン性不飽和結合を含有することが好ましく、3個以上の含有することが更に好ましい。中でも(メタ)アクリル酸エステル構造を2個以上含有することが好ましく、3個以上含有することがより好ましく、4個以上含有することが最も好ましい。更に、硬化感度、および、未露光部の現像性の観点では、EO変性体を含有することが好ましい。また、硬化感度、および、露光

部強度の観点ではウレタン結合を含有することが好ましい。

[0116] 以上の観点より、重合性化合物としては、ビスフェノールAジアクリレート、ビスフェノールAジアクリレートEO変性体、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリ（アクリロイルオキシプロピル）エーテル、トリメチロールエタントリアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ソルビトールトリアクリレート、ソルビトールテトラアクリレート、ソルビトールペンタアクリレート、ソルビトールヘキサアクリレート、トリ（アクリロイルオキシエチル）イソシアヌレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレートEO変性体、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートEO変性体などが好ましい例として挙げられる。また、市販品の例としては、ウレタンオリゴマーUAS-10、UAB-140（全て商品名、山陽国策パルプ社製）、DPHA-40H（商品名、日本化薬社製）、UA-306H、UA-306T、UA-306I、AH-600、T-600、AI-600（全て商品名、共栄社製）が好ましい。

[0117] なかでも、ビスフェノールAジアクリレートEO変性体、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、トリ（アクリロイルオキシエチル）イソシアヌレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレートEO変性体、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートEO変性体などが、市販品としては、DPHA-40H（日本化薬社製）、UA-306H、UA-306T、UA-306I、AH-600、T-600、AI-600（共栄社製）がより好ましい。

[0118] また、酸基を有するエチレン性不飽和化合物類も好適であり、市販品としては、例えば、東亜合成株式会社製のカルボキシル基含有3官能アクリレー

トであるT O - 7 5 6、及びカルボキシル基含有5官能アクリレートであるT O - 1 3 8 2（全て商品名）などが挙げられる。

[0119] (C) 重合性化合物は1種のみを用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

本発明の着色硬化性組成物における(C)重合性化合物の含有量は、固形分換算で、4~80質量%の範囲であることが好ましく、7~50質量%の範囲であることがさらに好ましい。

特に膜厚が0.8 μm 以下の場合には、添加量は、全固形分中7~40質量%であることが好ましく、特に6~25質量%の範囲であることが有効である。

[0120] (D) 顔料

本発明の着色硬化性組成物は、さらに着色剤として顔料を含有する。着色硬化性組成物が顔料を含有することにより、有色の硬化体（硬化被膜）を形成することができ、例えば、画像形成材料やカラーフィルタの着色パターン形成に適用することができる。

[0121] 本発明の硬化性組成物に含有される着色剤には、従来公知の種々の顔料を1種又は2種以上混合して用いることができる。顔料としては、その顔料構造上の観点から、赤色、若しくは黄色の顔料での効果が発揮される。

[0122] 本発明の硬化性組成物に用いることができる顔料としては、従来公知の種々の無機顔料または有機顔料を用いることができる。また、無機顔料であれ有機顔料であれ、高透過率であることが好ましいことを考慮すると、なるべく粒子径が小さい顔料の使用が好ましく、ハンドリング性をも考慮すると、上記顔料の平均粒子径は、0.01 μm ~0.1 μm が好ましく、0.01 μm ~0.05 μm がより好ましい。また、上記無機顔料としては、金属酸化物、金属錯塩等で示される金属化合物を挙げることができ、具体的には、鉄、コバルト、アルミニウム、カドミウム、鉛、銅、チタン、マグネシウム、クロム、亜鉛、アンチモン等の金属酸化物、および前記金属の複合酸化物を挙げることができる。

[0123] 上記有機顔料としては、例えば、

C. I. ピグメント イエロー 11, 24, 31, 53, 83, 93, 99, 108, 109, 110, 138, 139, 147, 150, 151, 154, 155, 167, 180, 185, 199;

C. I. ピグメント オレンジ 36, 38, 43, 71;

C. I. ピグメント レッド 81, 105, 122, 149, 150, 155, 166, 171, 175, 176, 177, 209, 220, 224, 242, 254, 255, 264, 270;

C. I. ピグメント バイオレット 19, 23, 32, 39;

C. I. ピグメント ブルー 1, 2, 15, 15:1, 15:3, 15:6, 16, 22, 60, 66;

C. I. ピグメント グリーン 7, 36, 37, 58;

C. I. ピグメント ブラウン 25, 28;

C. I. ピグメント ブラック 1, 7;

カーボンブラック等を挙げることができる。

[0124] 本発明では、特に顔料の構造式中に塩基性の窒素原子をもつものを好ましく用いることができる。塩基性の窒素原子をもつ顔料は本発明の組成物中で良好な分散性を示す。その原因については十分解明されていないが、着色硬化性組成物に含まれる他の重合成分や、(A) 特定ポリマーのうち、芳香環や窒素原子を含む構造単位を有するものと、このような顔料との親和性の良さが影響しているものと推定される。

[0125] 本願発明において好ましく用いることができる顔料として、以下のものを挙げることができる。但し本発明は、これらに限定されるものではない。

[0126] C. I. ピグメント イエロー 11, 24, 108, 109, 110, 138, 139, 150, 151, 154, 167, 180, 185;

- C. I. ピグメント オレンジ 36, 71;
- C. I. ピグメント グリーン 7, 36, 37, 58;
- C. I. ピグメント レッド 122, 150, 166, 171, 175, 177, 209, 224, 242, 254, 255, 264;
- C. I. ピグメント バイオレット 19, 23, 32;
- C. I. ピグメント ブルー 15:1, 15:3, 15:6, 16, 22, 60, 66;
- C. I. ピグメント ブラック 1

[0127] これら有機顔料は、単独で、もしくは色純度を上げるため種々組合せて用いることができる。上記組合せの具体例を以下に示す。

赤の顔料としては、アントラキノン顔料、ペリレン顔料、及びジケトピロロピロール顔料のいずれかを単独で、またはそれらの少なくとも一種と、ジスアゾ黄色顔料、イソインドリン黄色顔料、キノフタロン黄色顔料またはペリレン赤色顔料と、の混合などを用いることができる。例えば、アントラキノン顔料としては、C. I. ピグメントレッド177が挙げられ、ペリレン顔料としては、C. I. ピグメントレッド155、若しくはC. I. ピグメントレッド224が挙げられ、ジケトピロロピロール顔料としては、C. I. ピグメントレッド254が挙げられ、色再現性の点で、これらの少なくとも一種と、C. I. ピグメントイエロー139との混合が好ましい。

また、赤色顔料と黄色顔料との質量比（赤色顔料／黄色顔料）は、100／5～100／50が好ましい。上記質量比がこの範囲であると、波長400nmから500nmの領域での光透過率が十分に抑制される。また、上記質量比がこの範囲であると、色純度を上げることが出来ない、又は主波長が短波長よりになりすぎて、NTSC（National Television System Committee）目標色相からのずれが大きくなる、といった問題を生じることがない。特に、上記質量比は、100：10～100：30の範囲が最適である。尚、赤色顔料同士の組み合わせの場合

は、色度に併せて質量比を調整することができる。

- [0128] 緑の顔料としては、ハロゲン化フタロシアニン顔料を単独で、または、これとジスアゾ黄色顔料、キノフタロン黄色顔料、アゾメチン黄色顔料若しくはイソインドリン黄色顔料との混合を用いることができる。例えば、このような例としては、C. I. ピグメントグリーン7、36、37、又は58と、C. I. ピグメントイエロー83、C. I. ピグメントイエロー138、C. I. ピグメントイエロー139、C. I. ピグメントイエロー150、C. I. ピグメントイエロー180またはC. I. ピグメントイエロー185との混合が好ましい。緑顔料と黄色顔料との質量比（緑顔料／黄色顔料）は、100／5～100／150が好ましく、100／30～100／120の範囲が特に好ましい。
- [0129] 青の顔料としては、フタロシアニン顔料を単独で、若しくはこれとジオキサジン紫色顔料との混合を用いることができる。例えば、C. I. ピグメントブルー15：6とC. I. ピグメントバイオレット23との混合が好ましい。青色顔料と紫色顔料との質量比（青色顔料／紫色顔料）は、100／0～100／30が好ましく、より好ましくは100／10以下である。
- [0130] ブラックマトリクス用の顔料としては、カーボンブラック、チタンブラック、酸化鉄、酸化チタン単独または混合が用いられ、カーボンブラックとチタンブラックとの組合せが好ましい。また、カーボンブラックとチタンブラックとの質量比（カーボンブラック／チタンブラック）は、100／0～100／60の範囲が好ましい。
- [0131] 本発明の着色硬化性組成物をカラーフィルタ用として用いる場合には、色むらやコントラストの観点からは、顔料の一次粒子径は10～100 nmが好ましく、10～70 nmがより好ましく、10～50 nmが更に好ましく、10～40 nmが最も好ましい。
- [0132] また、本発明の着色硬化性組成物をカラーフィルタ用として用いる場合には、色むらやコントラストの観点からは、組成物中に均一に溶解する染料を用いることも好ましい。

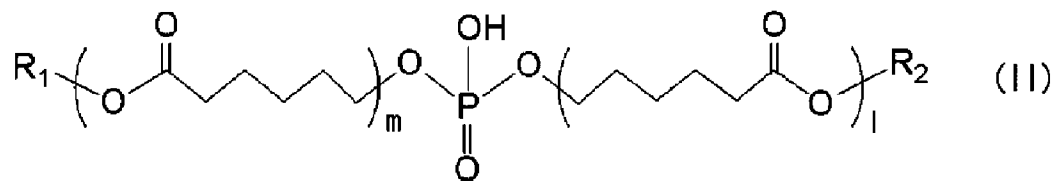
[0133] (E) リン酸基を含む分散剤

本発明の着色硬化性組成物は、さらに (E) リン酸基を含む分散剤（以下、「(E) 特定分散剤」ともいう）を少なくとも 1 種含有する。

リン酸基を含む分散剤によって分散された顔料を含む顔料分散液に、前記 (A) 特定ポリマーを添加して使用することも好ましい態様である。

(E) リン酸基を含む分散剤としては、下記一般式 (II) で表される化合物が好ましい。

[0134] [化29]



[0135] 一般式 (II) 中、 R_1 及び R_2 は、それぞれ独立に、水素原子、又は炭素原子数 1 ~ 20 の炭化水素基を表し、 m 及び l は、それぞれ独立に、1 ~ 200 の整数を表す。

ここで、塗膜の均一性及び平坦性の観点からは、 R_1 及び R_2 としては、それぞれ独立に、炭素原子数 1 ~ 20 の炭化水素基が好ましく、炭素原子数 6 ~ 20 の炭化水素基がより好ましい。

また、塗膜の均一性及び平坦性の観点からは、 m 及び l は、それぞれ独立に、2 ~ 200 の整数であることが好ましく、6 ~ 200 の整数であることがより好ましい。

[0136] 上記 (E) 特定分散剤の顔料分散液中における含有量は、(D) 顔料 100 質量部に対して、0 ~ 100 質量部であることが好ましく、3 ~ 70 質量部であることがより好ましい。

[0137] 顔料誘導体

本発明の着色硬化性組成物は、必要に応じて、顔料誘導体を含んでもよい。

顔料誘導体を用いることで、分散剤と親和性のある部分、あるいは極性基を導入した顔料誘導体を顔料表面に吸着させて分散剤の吸着点として用いる

るため、顔料を微細な粒子として着色硬化性組成物中に分散させ、その再凝集を防止することができ、分散安定性に優れたカラーフィルタを構成するのに有効である。

[0138] 顔料誘導体としては、有機顔料を母体骨格として有する公知のものを適宜用いることができる。該有機顔料としては、具体的には、キナクリドン顔料、フタロシアニン顔料、アゾ顔料、キノフタロン顔料、イソインドリン顔料、イソインドリノン顔料、キノリン顔料、ジケトピロロピロール顔料、ベンゾイミダゾロン顔料等が挙げられる。一般に、色素と呼ばれていないナフタレン系、アントラキノン系、トリアジン系、キノリン系等の淡黄色の芳香族多環化合物も含まれる。また、顔料誘導体としては、特開平11-49974号公報、特開平11-189732号公報、特開平10-245501号公報、特開2006-265528号公報、特開平8-295810号公報、特開平11-199796号公報、特開2005-234478号公報、特開2003-240938号公報、特開2001-356210号公報等に記載されているものも使用できる。

[0139] 本発明における顔料誘導体の顔料分散液中における含有量は、顔料100質量部に対して、0~30質量部が好ましく、3~20質量部がより好ましい。該含有量が前記範囲内であると、粘度を低く抑えながら、分散を良好に行なえると共に分散後の分散安定性を向上させることができる。

[0140] 顔料分散液の調製

顔料を着色硬化性組成物に用いる場合には、予め顔料分散液を調製して、分散液の形態で添加することが顔料の分散性、分散安定性の観点から好ましい。

顔料分散液は、顔料と分散剤、必要に応じ顔料誘導体を予め混合して、ホモジナイザー等で分散しておいたものを、ジルコニアビーズ等を用いたビーズ分散機（例えばGETZMANN社製のディスパーマット（商品名））等を用いて微分散させることによって調製することができる。分散時間としては、3~6時間程度が好適である。特定顔料誘導体の添加は、顔料分散液形

成する為のどの工程でも添加可能であるが、微細化工程及び／或いは微分散時に添加することが好ましい。

[0141] このようにして調製された（D）顔料と（E）特定分散剤とを含む顔料分散液を用い、前述の（A）特定ポリマー、（B）光重合開始剤、（C）重合性化合物、及び、その他の成分を配合することで本発明の着色硬化性組成物を得ることができる。また、顔料分散液の調製に（A）特定ポリマーを使用することもできる。

本発明の着色硬化性組成物に含まれる（D）顔料の量は、5～90質量%の範囲であることが好ましく、25～85質量%の範囲であることがより好ましい。

[0142] 本発明の着色硬化性組成物においては、前記（A）～（D）成分に加え、本発明の効果を損なわない範囲において、種々の添加剤を目的に応じて使用することができる。

以下、本発明の着色硬化性組成物に含まれる任意成分について説明する。

[0143] バインダーポリマー

本発明の着色硬化性組成物においては、皮膜特性向上、現像性の調整などの目的で、必要に応じて、前記（A）特定ポリマーに加えて、さらに、他のバインダーポリマーを使用することができる。本発明における任意成分としての他のバインダーポリマーは、前記一般式（I）で表される構造単位を含まないポリマーである。

バインダーとしては線状有機ポリマーであって前記一般式（I）で表される構造単位を含まないポリマーを用いることが好ましい。このような「線状有機ポリマー」としては、公知のものを任意に使用できる。好ましくは水現像あるいは弱アルカリ水現像を可能とするために、水あるいは弱アルカリ水に可溶性又は膨潤性である線状有機ポリマーが選択される。線状有機ポリマーは、皮膜形成剤としてだけでなく、水、弱アルカリ水あるいは有機溶剤現像剤としての用途に応じて選択使用される。例えば、水可溶性有機ポリマー

を用いると水現像が可能になる。上記線状有機ポリマーとしては、側鎖にカルボン酸基を有するラジカル重合体、例えば特開昭59-44615号、特公昭54-34327号、特公昭58-12577号、特公昭54-25957号、特開昭54-92723号、特開昭59-53836号、特開昭59-71048号に記載されているポリマー、すなわち、カルボキシル基を有するモノマーを単独あるいは共重合させた樹脂、酸無水物を有するモノマーを単独あるいは共重合させ、酸無水物ユニットを加水分解もしくはハーフエステル化もしくはハーフアミド化させて得られた樹脂、エポキシ樹脂を不飽和モノカルボン酸および酸無水物で変性させたエポキシアクリレート等が挙げられる。カルボキシル基を有するモノマーの例としては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、4-カルボキシルスチレン等があげられ、酸無水物を有するモノマーの例としては、無水マレイン酸等が挙げられる。

また、側鎖にカルボン酸基を有する酸性セルロース誘導体が挙げられる。この他に、水酸基を有する重合体に環状酸無水物を付加させたものなどが有用である。

[0144] アルカリ可溶性樹脂として共重合体を用いる場合、共重合させる化合物として、先にあげたモノマー以外の他のモノマーを用いることもできる。他のモノマーの例としては、下記(a)～(l)の化合物が挙げられる。

[0145] (a) 2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、3-ヒドロキシプロピルアクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、3-ヒドロキシプロピルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルメタクリレート等の脂肪族水酸基を有するアクリル酸エステル類、及びメタクリル酸エステル類。

(b) アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸アミル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸ベン

ジル、アクリル酸-2-クロロエチル、グリシジルアクリレート、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチルアクリレート、ビニルアクリレート、2-フェニルビニルアクリレート、1-プロペニルアクリレート、アリルアクリレート、2-アリロキシエチルアクリレート、プロパルギルアクリレート等のアルキルアクリレート。

[0146] (c) メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸アミル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸-2-クロロエチル、グリシジルメタクリレート、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチルメタクリレート、ビニルメタクリレート、2-フェニルビニルメタクリレート、1-プロペニルメタクリレート、アリルメタクリレート、2-アリロキシエチルメタクリレート、プロパルギルメタクリレート等のアルキルメタクリレート。

(d) アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N-ヘキシルメタクリルアミド、N-シクロヘキシルアクリルアミド、N-ヒドロキシエチルアクリルアミド、N-フェニルアクリルアミド、N-ニトロフェニルアクリルアミド、N-エチル-N-フェニルアクリルアミド、ビニルアクリルアミド、ビニルメタクリルアミド、N, N-ジアリルアクリルアミド、N, N-ジアリルメタクリルアミド、アリルアクリルアミド、アリルメタクリルアミド等のアクリルアミド若しくはメタクリルアミド。

[0147] (e) エチルビニルエーテル、2-クロロエチルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、フェニルビニルエーテル等のビニルエーテル類。

(f) ビニルアセテート、ビニルクロロアセテート、ビニルブチレート、安息香酸ビニル等のビニルエステル類。

(g) スチレン、 α -メチルスチレン、メチルスチレン、クロロメチルスチ

レン、*p*-アセトキシスチレン等のスチレン類。

(h) メチルビニルケトン、エチルビニルケトン、プロピルビニルケトン、フェニルビニルケトン等のビニルケトン類。

(i) エチレン、プロピレン、イソブチレン、ブタジエン、イソプレン等のオレフィン類。

[0148] (j) *N*-ビニルピロリドン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等。

(k) マレイミド、*N*-アクリロイルアクリルアミド、*N*-アセチルメタクリルアミド、*N*-プロピオニルメタクリルアミド、*N*-(*p*-クロロベンジル)メタクリルアミド等の不飽和イミド。

(l) α 位にヘテロ原子が結合したメタクリル酸モノマー。例えば、特開2002-309057号明細書、特開2002-311569号明細書等に記載されている化合物を挙げる事ができる。

[0149] これらの中で、側鎖にアリル基やビニルエステル基とカルボキシル基を有する(メタ)アクリル樹脂及び特開2000-187322号公報、特開2002-62698号公報に記載されている側鎖に二重結合を有するアルカリ可溶性樹脂や、特開2001-242612号公報に記載されている側鎖にアミド基を有するアルカリ可溶性樹脂が膜形成性、感度、現像性のバランスに優れており、好適である。

[0150] また、特公平7-12004号、特公平7-120041号、特公平7-120042号、特公平8-12424号、特開昭63-287944号、特開昭63-287947号、特開平1-271741号等に記載される酸基を含有するウレタンバインダーポリマーや、特開2002-107918に記載される酸基と二重結合を側鎖に有するウレタンバインダーポリマーは、非常に、強度に優れるので、耐刷性・低露光適性の点で有利である。

また、欧州特許993966、欧州特許1204000、特開2001-318463等に記載の酸基を有するアセタール変性ポリビニルアルコールバインダーポリマーは、膜強度、現像性のバランスに優れており、好適である。

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

[0151] 本発明で使用するバインダーポリマーの重量平均分子量は、好ましくは3, 000以上であり、さらに好ましくは5, 000~30万の範囲であり、数平均分子量は好ましくは1, 000以上であり、さらに好ましくは2, 000~25万の範囲である。バインダーポリマーの多分散度(重量平均分子量/数平均分子量)は1以上が好ましく、さらに好ましくは1.1~10の範囲である。

これらのバインダーポリマーは、ランダムポリマー、ブロックポリマー、グラフトポリマー等いずれの形態であってもよい。

[0152] 本発明で用いるバインダーポリマーは、従来公知の方法により合成できる。合成する際に用いられる溶媒としては、例えば、テトラヒドロフラン、エチレンジクロリド、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、アセトン、メタノール、エタノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、2-メトキシエチルアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、1-メトキシ-2-プロパノール、1-メトキシ-2-プロピルアセテート、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、トルエン、酢酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、ジメチルスルホキシド、水等が挙げられる。これらの溶媒は単独で又は2種以上混合して用いられる。

本発明において用いるバインダーポリマーを合成する際に用いられるラジカル重合開始剤としては、アゾ開始剤、過酸化物開始剤等公知の化合物が挙げられる。

[0153] また、本発明の着色硬化性組成物を、液晶用或いは固体撮像素子用カラーフィルタにおける着色パターンの形成などのため、アルカリ現像工程を有する画像形成に用いる場合には、バインダーポリマーとして、酸基及び/又は

親水性基を有するバインダーポリマーを使用することが好ましい。

このような目的で使用されるバインダーポリマーが有する好ましい酸基の例としては、カルボキシル基、スルホンアミド基、スルホン酸基、ホスホン酸基、フェノール基が挙げられ、現像性及び感度の観点から、好ましい酸価は0.1 mmol/g ~ 10 mmol/g であり、より好ましくは0.2 mmol/g ~ 5 mmol/g、最も好ましくは0.3 mmol/g ~ 3 mmol/g である。

[0154] バインダーポリマーは、顔料分散時に、顔料分散液の原料と共に添加することも可能であり、また、分散済みの顔料分散液を用いて着色硬化性組成物を調製する際に添加することも可能である。

バインダーポリマーの添加量は、着色硬化性組成物の全固形分中、好ましくは0質量% ~ 50質量%、より好ましくは2質量% ~ 30質量%である。

[0155] 増感剤

本発明の着色硬化性組成物は、ラジカル開始剤のラジカル発生効率の向上、感光波長の長波長化の目的で、増感剤を含有していてもよい。本発明に用いることができる増感剤としては、前記した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。

[0156] 本発明に用いることができる増感剤としては、以下に列挙する化合物類に属しており、且つ300 nm ~ 450 nmの波長領域に吸収波長を有するものが挙げられる。

好ましい増感剤の例としては、以下の化合物類に属しており、かつ330 nmから450 nm域に吸収波長を有するものを挙げるができる。

例えば、多核芳香族類（例えば、フェナントレン、アントラセン、ピレン、ペリレン、トリフェニレン、9,10-ジアルコキシアントラセン）、キサントン類（例えば、フルオレッセイン、エオシン、エリスロシン、ローダミンB、ローズベンガル）、チオキサントン類（イソプロピルチオキサントン、ジエチルチオキサントン、クロロチオキサントン）、シアニン類（例えばチアカルボシアニン、オキサカルボシアニン）、メロシアニン類（例えば

、メロシアニン、カルボメロシアニン)、フタロシアニン類、チアジン類(例えば、チオニン、メチレンブルー、トルイジンブルー)、アクリジン類(例えば、アクリジンオレンジ、クロロフラビン、アクリフラビン)、アントラキノン類(例えば、アントラキノン)、スクアリウム類(例えば、スクアリウム)、アクリジンオレンジ、クマリン類(例えば、7-ジエチルアミノ-4-メチルクマリン)、ケトクマリン、フェノチアジン類、フェナジン類、スチリルベンゼン類、アゾ化合物、ジフェニルメタン、トリフェニルメタン、ジスチリルベンゼン類、カルバゾール類、ポルフィリン、スピロ化合物、キナクリドン、インジゴ、スチリル、ピリリウム化合物、ピロメテン化合物、ピラゾロトリアゾール化合物、ベンゾチアゾール化合物、バルビツール酸誘導体、チオバルビツール酸誘導体、アセトフェノン、ベンゾフェノン、チオキサントン、ミヒラーズケトンなどの芳香族ケトン化合物、N-アリアルオキサゾリジノンなどのヘテロ環化合物等が挙げられ、更に欧州特許第568,993号明細書、米国特許第4,508,811号明細書、同5,227,227号明細書、特開2001-125255号公報、特開平11-271969号公報等に記載の化合物等などが挙げられる。

[0157] 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。

本発明の着色硬化性組成物における増感剤の含有量は、塗膜の深部への光吸収効率と重合開始剤の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。

[0158] 共増感剤

本発明の着色硬化性組成物は、共増感剤を含有することも好ましい。本発明において共増感剤は、増感色素や開始剤の活性放射線に対する感度を一層向上させる、あるいは酸素による重合性化合物の重合阻害を抑制する等の作用を有する。

このような共増感剤の例としては、アミン類、例えばM. R. Sanderら著「Journal of Polymer Society」第10巻3173頁(1972)、特公昭44-20189号公報、特開昭51

－ 8 2 1 0 2 号公報、特開昭 5 2 － 1 3 4 6 9 2 号公報、特開昭 5 9 － 1 3 8 2 0 5 号公報、特開昭 6 0 － 8 4 3 0 5 号公報、特開昭 6 2 － 1 8 5 3 7 号公報、特開昭 6 4 － 3 3 1 0 4 号公報、Research Disclosure 33825 号記載の化合物等が挙げられ、具体的には、トリエタノールアミン、p-ジメチルアミノ安息香酸エチルエステル、p-ホルミルジメチルアニリン、p-メチルチオジメチルアニリン等が挙げられる。

[0159] 共増感剤の別の例としては、チオール類及びスルフィド類、例えば、特開昭 5 3 － 7 0 2 号公報、特公昭 5 5 － 5 0 0 8 0 6 号公報、特開平 5 － 1 4 2 7 7 2 号公報記載のチオール化合物、特開昭 5 6 － 7 5 6 4 3 号公報のジスルフィド化合物等が挙げられ、具体的には、2-メルカプトベンゾチアゾール、2-メルカプトベンゾオキサゾール、2-メルカプトベンゾイミダゾール、2-メルカプト-4(3H)-キナゾリン、 β -メルカプトナフタレン等が挙げられる。

[0160] また、共増感剤の別の例としては、アミノ酸化合物（例、N-フェニルグリシン等）、特公昭 4 8 － 4 2 9 6 5 号公報記載の有機金属化合物（例、トリブチル錫アセテート等）、特公昭 5 5 － 3 4 4 1 4 号公報記載の水素供与体、特開平 6 － 3 0 8 7 2 7 号公報記載のイオウ化合物（例、トリチアン等）等が挙げられる。

[0161] これら共増感剤の含有量は、重合成長速度と連鎖移動のバランスによる硬化速度の向上の観点から、着色硬化性組成物の全固形分の質量に対し、0.1～30質量%の範囲が好ましく、1～25質量%の範囲がより好ましく、0.5～20質量%の範囲が更に好ましい。

[0162] 重合禁止剤

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

本発明に用いる熱重合防止剤の例としては、ヒドロキノン、p-メトキシフェノール、ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、ピロガロール、tert-

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。

[0163] 熱重合防止剤の添加量は、全組成物の質量に対して約0. 01質量%~約5質量%が好ましい。また必要に応じて、酸素による重合阻害を防止するためにベヘン酸やベヘン酸アミドのような高級脂肪酸誘導体等を添加して、塗布後の乾燥の過程で感光層の表面に偏在させてもよい。高級脂肪酸誘導体の添加量は、全組成物の約0. 5質量%~約10質量%が好ましい。

[0164] 熱重合成分

本発明の顔料分散組成物には、熱重合成分を含有させることも有効である。必要によっては、塗膜の強度を上げるために、エポキシ化合物を添加することができる。エポキシ化合物の例としては、ビスフェノールA型化合物、クレゾールノボラック型化合物、ビフェニル型化合物、脂環式エポキシ化合物などのエポキシ環を分子中に2個以上有する化合物が挙げられる。例えばビスフェノールA型化合物としては、エポトートYD-115、YD-118T、YD-127、YD-128、YD-134、YD-8125、YD-7011R、ZX-1059、YDF-8170、YDF-170など（以上、商品名、東都化成製）、デナコールEX-1101、EX-1102、EX-1103など（以上、商品名、ナガセ化成製）、プラクセルGL-61、GL-62、G101、G102（以上、商品名、ダイセル化学製）、並びに、これらの類似のビスフェノールF型化合物、ビスフェノールS型化合物が挙げられる。またEbecryl 3700、3701、600（以上、商品名、ダイセルユーシービー製）などのエポキシアクリレートも使用可能である。クレゾールノボラック型化合物の例としては、エポトートYDPN-638、YDPN-701、YDPN-702、YDPN-703、YDPN-704など（以上、商品名、東都化成製）、デナコールEM-125など（以上、商品名、ナガセ化成製）が挙げられ、ビフェニル型化合

物の例としては3, 5, 3', 5'-テトラメチル-4, 4'-ジグリシジルビフェニルなどが挙げられ、脂環式エポキシ化合物の例としては、セロキサイド2021、2081、2083、2085、エポリードGT-301、GT-302、GT-401、GT-403、EHPE-3150（以上、商品名、ダイセル化学製）、サントートST-3000、ST-4000、ST-5080、ST-5100など（以上、商品名、東都化成製）などを挙げる事ができる。また1, 1, 2, 2-テトラキス（p-グリシジルオキシフェニル）エタン、トリス（p-グリシジルオキシフェニル）メタン、トリグリシジルトリス（ヒドロキシエチル）イソシアヌレート、o-フタル酸ジグリシジルエステル、テレフタル酸ジグリシジルエステル、他にアミン型エポキシ樹脂であるエポトートYH-434、YH-434L、ビスフェノールA型エポキシ樹脂の骨格中にダイマー酸を変性したグリシジルエステル等も使用できる。

[0165] 界面活性剤

本発明の顔料分散組成物は、塗布性を改良する観点から、各種の界面活性剤を用いて構成することが好ましく、使用できる界面活性剤の例としては、フッ素系界面活性剤、並びにノニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、アニオン界面活性剤を使用できる。中でも、フッ素系界面活性剤及びノニオン界面活性剤が好ましい。

[0166] ノニオン界面活性剤の例としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルアリアルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルエステル類、ソルビタンアルキルエステル類、モノグリセリドアルキルエステル類などのノニオン界面活性剤が特に好ましい。具体的には、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などのポリオキシエチレンアルキルエーテル類；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ポリスチリル化エーテル、ポリオキシエチレントリベンジルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン-プロピレンポリスチリルエーテル、ポリ

オキシエチレンノニルフェニルエーテルなどのポリオキシエチレンアリールエーテル類；ポリオキシエチレンジラウレート、ポリオキシエチレンジステアレートなどのポリオキシエチレンジアルキルエステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類、エチレンジアミンポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレン縮合物などのノニオン界面活性剤が挙げられ、これらは花王（株）、日本油脂（株）、竹本油脂（株）、（株）ADEKA、三洋化成（株）などから市販されているものが適宜使用できる。上記の他に前述の分散剤も界面活性剤として使用可能である。

[0167] 密着向上剤

着色硬化性組成物には、支持体などの硬質表面と形成された硬化被膜との密着性を向上させるために、密着向上剤を添加することができる。密着向上剤の例としては、シランカップリング剤、チタンカップリング剤等が挙げられる。

[0168] シランカップリング剤としては、例えば、 γ -（2-アミノエチル）アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -（2-アミノエチル）アミノプロピルジメトキシシラン、 β -（3, 4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -イソシアネートプロピルトリメトキシシラン、 γ -イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、N- β -（N-ビニルベンジルアミノエチル）- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン・塩酸塩、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、アミノシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、 γ -クロロプロピルトリメトキシシラン、ヘキサメチルジシラザン、 γ -アニリノプロピルトリメトキシシラ

ン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス
(β -メトキシエトキシ)シラン、

[0169] オクタデシルジメチル [3-(トリメトキシシリル)プロピル]アンモニウムクロライド、 γ -クロロプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、メチルトリクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、トリメチルクロロシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、ビスアリルトリメトキシシラン、テトラエトキシシラン、ビス(トリメトキシシリル)ヘキサン、フェニルトリメトキシシラン、N-(3-アクリロキシ-2-ヒドロキシプロピル)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(3-メタクリロキシ-2-ヒドロキシプロピル)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、(メタクリロキシメチル)メチルジエトキシシラン、(アクリロキシメチル)メチルジメトキシシラン、等が挙げられる。

[0170] なかでも、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、が好ましく、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシランが最も好ましい。

[0171] 密着向上剤の添加量は、着色硬化性組成物の全固形分中0.1~30質量%が好ましく、0.5~20質量%がより好ましい。

[0172] その他の添加剤

上記以外に、本発明の着色硬化性組成物には各種の添加物を添加してよい。添加物の具体例としては、2-(3-*t*-ブチル-5-メチル-2-ヒドロキシフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、アルコキシベンゾフェノン等の紫外線吸収剤、ポリアクリル酸ナトリウム等の凝集防止剤、ガラス、アルミナ等の充填剤；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、酸性セルロース誘導体

、水酸基を有するポリマーに酸無水物を付加させたもの、アルコール可溶性ナイロン、ビスフェノールAとエピクロルヒドリンとから形成されたフェノキシ樹脂などのアルカリ可溶の樹脂などが挙げられる。

[0173] また、未硬化部のアルカリ溶解性を促進し、顔料分散組成物の現像性の更なる向上を図る目的で、前記(D)顔料を含む顔料分散液の調製に際して、有機カルボン酸、好ましくは分子量1000以下の低分子量有機カルボン酸を添加してもよい。具体的には、例えば、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、ピバル酸、カプロン酸、ジエチル酢酸、エナント酸、カプリル酸等の脂肪族モノカルボン酸；シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ブラシル酸、メチルマロン酸、エチルマロン酸、ジメチルマロン酸、メチルコハク酸、テトラメチルコハク酸、シトラコン酸等の脂肪族ジカルボン酸；トリカルバリル酸、アコニット酸、カンホロン酸等の脂肪族トリカルボン酸；安息香酸、トルイル酸、クミン酸、ヘメリト酸、メシチレン酸等の芳香族モノカルボン酸；フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリト酸、トリメシン酸、メロファン酸、ピロメリト酸等の芳香族ポリカルボン酸；フェニル酢酸、ヒドロアトロパ酸、ヒドロケイ皮酸、マンデル酸、フェニルコハク酸、アトロパ酸、ケイ皮酸、ケイ皮酸メチル、ケイ皮酸ベンジル、シンナミリデン酢酸、クマル酸、ウンベル酸等のその他のカルボン酸が挙げられる。

[0174] さらに、本発明においては、硬化皮膜の物性を改良するために無機充填剤や、可塑剤、感光層表面のインク着肉性を向上させうる感脂化剤等の公知の添加剤を加えてもよい。

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

[0175] 前記本発明の着色硬化性組成物は高感度で硬化し、かつ、保存安定性も良好である。また、着色硬化性組成物を適用する支持体（基板）などの硬質材料表面への高い密着性を示す。従って、本発明の着色硬化性組成物は、3次元光造形やホログラフィー、カラーフィルタといった画像形成材料やインク、塗料、接着剤、コーティング剤等の分野において好ましく使用することができる。

[0176] 本発明の着色硬化性組成物の調製方法

本発明の着色硬化性組成物は、既述の（A）特定ポリマー、（B）光重合開始剤、（C）重合性化合物、（D）顔料、（E）リン酸基を含む分散剤及び、所望により併用されるアルカリ可溶性樹脂（バンダーポリマー）を、好ましくは溶剤と共に含有させ、これに必要なに応じて界面活性剤等の添加剤を混合し、各種の混合機、分散機を使用して混合分散する混合分散工程を経ることによって調製することができる。

なお、混合分散工程は、混練分散とそれに続けて行なう微分散処理からなるのが好ましいが、混練分散を省略することも可能である。

[0177] カラーフィルタ

本発明のカラーフィルタは、前記本発明の着色硬化性組成物を用いて形成される。

例えば、後述の支持体上に、既述の本発明の着色硬化性組成物を用いてなる1色以上（好ましくは、3色または4色）の着色パターンを有して構成される。

本発明のカラーフィルタは、塗膜の均一性、表面平坦性に優れ、且つ、現像性にも優れる、高解像度の着色パターンを形成しうる着色硬化性組成物を用いて作製されるため、高い解像度を得ることができる。

本発明のカラーフィルタは、液晶表示装置用カラーフィルタであっても固体撮像素子用カラーフィルタであってもよいが、高解像度の観点からは、固体撮像素子用カラーフィルタであることが好ましい。

[0178] 本発明のカラーフィルタを構成する着色パターン（着色画素）のサイズ（

線幅)は、高解像度の観点からは、 $2.0\ \mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $1.7\ \mu\text{m}$ 以下が特に好ましい。

また、前記着色パターンの膜厚は、高解像度の観点から、 $0.1\sim 2.0\ \mu\text{m}$ が好ましく、 $0.2\sim 1.0\ \mu\text{m}$ がより好ましい。

[0179] また、本発明のカラーフィルタは、高解像度の観点からは、ベイヤー配列の着色パターン（以下、「Bayerパターン」ともいう）を含むことが好ましい。

本発明において、ベイヤー配列とは、複数の正方形が市松模様状に配置された配列（例えば、図1中、黒色で示した配列）をいう。前記ベイヤー配列は、例えば、固体撮像素子用カラーフィルタにおける緑色画素の配列に適用される。

本発明のカラーフィルタを製造する方法には特に限定はないが、例えば、後述する本発明のカラーフィルタの製造方法を用いて好適に製造できる。

[0180] カラーフィルタの製造方法

前述の本発明のカラーフィルタの製造する方法には特に限定はないが、下記の本発明のカラーフィルタの製造方法が好適である。

即ち、本発明のカラーフィルタの製造方法は、支持体上に、前述の本発明の着色硬化性組成物を塗布して着色層を形成すること（着色層形成工程）と、前記着色層を露光すること（露光工程）と、露光後の前記着色層を現像すること（現像工程）と、を含む。

以下、本発明の製造方法における各工程について説明する。

[0181] 着色層形成工程

前記着色層形成工程は、支持体上に、直接若しくは他の層を介して、前述の本発明の着色硬化性組成物を、例えばスリット塗布によって塗布し、必要に応じ塗布して得られた塗膜を乾燥させて着色層を形成する工程である。

[0182] 前記支持体としては、例えば、液晶表示素子等に用いられる無アルカリガラス、ソーダガラス、パイレックス（登録商標）ガラス、石英ガラス、及びこれらに透明導電膜を付着させたものや、固体撮像素子等に用いられる光電

変換素子基板、例えばシリコン基板等、並びにプラスチック基板が挙げられる。これらの支持体上には、通常、各画素を隔離するブラックマトリクスが形成されていたり、密着促進等のために透明樹脂層を設けたりしている。

プラスチック基板には、その表面にガスバリアー層及び／又は耐溶剤性層を有していることが好ましい。このほかに、薄膜トランジスター（TFT）方式カラー液晶表示装置の薄膜トランジスター（TFT）が配置された駆動用基板（以下、「TFT方式液晶駆動用基板」という）上にも本発明の着色硬化性組成物からなるパターン状皮膜を形成し、カラーフィルタを作製することができる。その際に使用されるフォトマスクには、画素を形成するためのパターンのほか、スルーホールあるいはU字型の窪みを形成するためのパターンも設けられている。TFT方式液晶駆動用基板における基板の材料としては、例えば、ガラス、シリコン、ポリカーボネート、ポリエステル、芳香族ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリイミド等を挙げることができる。これらの基板には、所望により、シランカップリング剤等による薬品処理、プラズマ処理、イオンプレーティング、スパッタリング、気相反応法、真空蒸着等の適宜の前処理を施しておくこともできる。例えば、TFT方式液晶駆動用基板の表面上、あるいは該駆動基板の表面に窒化ケイ素膜等のパッシベーション膜を形成した基板等を挙げることができる。

[0183] また、本発明の着色硬化性組成物は、凹凸のある基板上に塗布する場合であっても塗膜の均一性及び平滑性に優れる。このような効果をより効果的に奏する観点より、本発明における支持体として、表面に凹凸のある基板を用いることが好ましい。

基板としては前述のガラス基板、シリコン基板、プラスチック基板等が挙げられる。前記凹凸としては、薄膜トランジスタ、光電変換素子、パッシベーション膜等の各種のパターンを挙げることができる。また、前記凹凸としては、本発明のカラーフィルタの製造方法において形成しようとする着色パターンに先立って、既に基板上に設けられている着色パターン（例えば、後述する第n色目の着色パターン）であってもよい。

[0184] 本発明の着色硬化性組成物を支持体に塗布する方法としては特に限定はなく、回転塗布、スリット塗布、流延塗布、ロール塗布、バー塗布等の公知の塗布方法を用いることができるが、中でも、スリット塗布が好ましい。

前記スリット塗布は、スリットノズルを用いる方法（以下、スリットノズル塗布法ともいう）であり、例えば、スリット・アンド・スピン法、スピネス塗布法を挙げることができる。

スリットノズル塗布法において、スリット・アンド・スピン塗布法とスピネス塗布法は、塗布基板の大きさによって条件は異なる。例えばスピネス塗布法により第五世代のガラス基板（ $1100\text{mm} \times 1250\text{mm}$ ）を塗布する場合、スリットノズルからの着色硬化性組成物の吐出量は、通常、 $500 \sim 2000$ マイクロリットル/秒、好ましくは $800 \sim 1500$ マイクロリットル/秒であり、また塗工速度は、通常、 $50 \sim 300\text{mm}/\text{秒}$ 、好ましくは $100 \sim 200\text{mm}/\text{秒}$ である。着色硬化性組成物の固形分は通常、 $10 \sim 20\%$ 、好ましくは $13 \sim 18\%$ である。基板上に本発明の着色硬化性組成物による塗膜を形成する場合、該塗膜の厚み（プリベーク処理後）としては、一般に $0.3 \sim 5.0\ \mu\text{m}$ であり、望ましくは $0.5 \sim 4.0\ \mu\text{m}$ 、最も望ましくは $0.8 \sim 3.0\ \mu\text{m}$ である。

なお、本発明の着色硬化性組成物を高解像度の固体撮像素子用カラーフィルタの形成に適用する場合には、膜厚は最も好ましくは $0.4 \sim 2.0\ \mu\text{m}$ の範囲である。

本発明の着色硬化性組成物は、特に $0.4 \sim 1.0\ \mu\text{m}$ 、 $0.45 \sim 0.8\ \mu\text{m}$ のごとき薄層の着色膜を形成する際に有効である。

[0185] 通常は塗布後にプリベーク処理を施す。必要によってプリベーク前に真空処理を施すことができる。真空乾燥の条件は、真空度が、通常、 $0.1 \sim 1.0\ \text{torr}$ 、好ましくは $0.2 \sim 0.5\ \text{torr}$ 程度である。

プリベーク処理は、ホットプレート、オープン等を用いて $50 \sim 140^\circ\text{C}$ の温度範囲で、好ましくは $70 \sim 110^\circ\text{C}$ 程度であり、 $10 \sim 300$ 秒の条件にて行なうことができる。高周波処理などを併用しても良い。高周波処理

は単独でも使用可能である。

[0186] 露光工程

露光工程では、前記着色層形成工程において形成された着色層を、露光（好ましくはパターン露光）する。パターン露光は、所定のマスクパターンを有するマスクを介して露光する方法であってもよく、レーザーなどによる走査露光であってもよい。

本工程における露光では、例えば、塗布膜のパターン露光を、所定のマスクパターンを介して行い、光照射された塗布膜部分だけを硬化させる。その後、現像液で現像して未硬化部を除去して着色パターンを形成する（現像工程）。これらの操作を各色（3色あるいは4色）繰り返して、各色の画素からなるパターン状皮膜を形成することにより行うことができる。

露光に際して用いることができる放射線としては、特に、g線、i線等の紫外線が好ましく用いられる。照射量は5～1500mJ/cm²が好ましく、10～1000mJ/cm²がより好ましく、10～500mJ/cm²が最も好ましい。

[0187] 本発明のカラーフィルタを液晶表示素子用に使用する場合には、上記範囲の中で5～200mJ/cm²が好ましく、10～150mJ/cm²がより好ましく、10～100mJ/cm²が最も好ましい。

また、本発明のカラーフィルタを固体撮像素子用に使用する場合は、上記範囲の中で30～1500mJ/cm²が好ましく、50～1000mJ/cm²がより好ましく、80～500mJ/cm²が最も好ましい。

固体撮像素子用のカラーフィルタを作製する場合には、高精細のパターン形成が必要とされるため、ステッパー露光機で主としてi線を使用することが好ましい。

[0188] 現像工程

本発明における現像工程は、露光された着色層を現像する（現像処理する）工程である。

前記現像処理では、例えば、露光後の未硬化部を現像液に溶出させ、硬化

部分のみを残存させる。現像温度としては、通常20～30℃が好ましく、現像時間としては20～90秒が好ましい。

現像液としては、未硬化部における光硬化性の光硬化性組成物の塗膜を溶解する一方、硬化部を溶解しないものであれば、いずれのものも用いることができる。具体的には、種々の有機溶剤の組合せやアルカリ性の水溶液を用いることができる。

[0189] 前記有機溶剤としては、本発明の顔料分散組成物又は着色硬化性組成物を調製する際に使用できる既述の溶剤が挙げられる。

前記アルカリ性の水溶液としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、珪酸ナトリウム、メタ珪酸ナトリウム、アンモニア水、エチルアミン、ジエチルアミン、ジメチルエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、コリン、ピロール、ピペリジン、1,8-ジアザビシクロ[5,4,0]-7-ウンデセン等のアルカリ性化合物を、濃度が0.001～10質量%、好ましくは0.01～1質量%となるように溶解したアルカリ性水溶液が挙げられる。アルカリ性水溶液には、例えばメタノール、エタノール等の水溶性有機溶剤や界面活性剤等を適量添加することもできる。

現像方式は、ディップ方式、シャワー方式、スプレー方式などいずれでもよく、これにスウィング方式、スピン方式、超音波方式などを組み合わせても良い。現像液に触れる前に、被現像面を予め水等で湿しておいて、現像むらを防ぐこともできる。また基板を傾斜させて現像することもできる。

固体撮像素子用カラーフィルタを作製する場合にはパドル現像を用いてもよい。

[0190] 現像処理後は、余剰の現像液を洗浄除去するリンス工程を経て、乾燥を施した後、硬化を完全なものとするために、加熱処理（ポストバーク）が施される。

リンス工程は通常は純水で行うが、省液のために、最終洗浄で純水を用い

、洗浄はじめは使用済の純水を使用したり、基板を傾斜させて洗浄したり、超音波照射を併用したりできる。

[0191] リンスの後で水切り、乾燥をした後に、通常約200℃～250℃の加熱処理を行なう。この加熱処理（ポストベーク）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なうことができる。

以上の操作を所望の色相数に合わせて各色毎に順次繰り返し行なうことにより、複数色の着色された硬化膜が形成されてなるカラーフィルタを作製することができる。

[0192] 着色硬化性組成物の用途として、主にカラーフィルタへの用途を中心に説明したが、カラーフィルタを構成する各着色画素を隔離するブラックマトリックスの形成にも適用することができる。

前記ブラックマトリックスは、顔料としてカーボンブラック、チタンブラックなどの黒色顔料を用いた本発明の顔料分散組成物を露光、現像し、その後必要に応じて更にポストベークして膜の硬化を促進させることで形成できる。

[0193] 本発明の着色硬化性組成物は、基板上に凹凸がある場合であっても塗布均一性、塗膜の柔軟性に優れ、且つ、高感度で硬化し、現像性に優れることから、複数の微細なパターンを順次形成する場合であっても、後から形成される着色パターンの膜厚均一性、パターン形成性に優れ、複数色の着色パターンを順次、高解像度で形成することができ、特に、カラーフィルタの着色パターン（着色画素）の形成に有用であり、その応用範囲は広い。

[0194] 上記観点からは、本発明のカラーフィルタの製造方法としては、以下の形態が特に好ましい。

即ち、前記着色層形成工程が、少なくとも第 n 色目（ n は1以上の整数を表す。以下同じ。）の着色パターンが形成されている支持体の着色パターン形成面側に、第 $n+1$ 色目（ n は1以上の整数を表す。以下同じ。）以降の

着色パターンを形成するための前記着色硬化性組成物を、形成されている着色パターン上に重なるように塗布して着色層を形成する形態である。この形態では、既に形成されている着色パターン上に重なるようにして塗布された着色層が、露光、現像されて、第 $n+1$ 色目以降の着色パターンとなる。

この形態によれば、支持体上に第 n 色目の着色パターンが形成されている場合であっても（即ち、基板上に凹凸がある場合であっても）、第 $n+1$ 色目の着色パターン用の着色硬化性組成物の塗布均一性に優れ、且つ、現像性に優れる。このため、より高解像度のカラーフィルタの作製が可能となる。

上記の形態のうち、特に、下記（１）（２）の形態が好適である。

（１）第１色目の着色パターンが形成されている支持体の着色パターン形成面側に、第２色目の着色パターンを形成するための前記着色硬化性組成物を、既に形成されている第１色目の着色パターン上に重なるように塗布して着色層を形成し、露光し、現像して第２色目の着色パターンを形成する。

（２）第１色目及び第２色目の着色パターンが形成されている支持体の着色パターン形成面側に、第３色目の着色パターンを形成するための前記着色硬化性組成物を、既に形成されている第１色目及び第２色目の着色パターン上に重なるように塗布して着色層を形成し、露光し、現像して第３色目の着色パターンを形成する。

[0195] 固体撮像素子

本発明の固体撮像素子は、本発明のカラーフィルタを備える。

本発明の固体撮像素子は、解像度が高い本発明のカラーフィルタを備えているため、色特性に優れる。

本発明の固体撮像素子の構成としては、本発明のカラーフィルタを備えており、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イメージセンサー、CMOSイメージセンサー、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、前記フォトダイオード及び前記転送電極

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、前記デバイス保護膜上に、本発明のカラーフィルタを有する構成である。

更に、前記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

[0196] 以下、本発明を、実施例を用いて更に詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。尚、特に断りのない限り、以下において「部」、「%」および「分子量」は、「質量部」、「質量%」および「重量平均分子量」を表す。

[0197] (A) 特定ポリマーの合成

反応容器に、1-メトキシ-2-プロパノール 43.4部を入れ、容器に窒素ガスを注入しながら内部温度を87°Cに加熱して、同温度で、M5300（商品名、東亜合成社製）27.9部、メタクリル酸ベンジル30.0部、1-メトキシ-2-プロパノール 43.4部、重合開始剤V-601（商品名、和光純薬製）1.8部の混合物を2時間かけて滴下して重合反応を行った。

滴下後さらにV-601を0.8部加え、2時間攪拌し、90°Cに昇温し、更に1時間加熱した。重量平均分子量 19000、酸価 90.2 mg KOH/gの特定ポリマーJ-1を得た。

また、モノマー種を適宜変更し、特定ポリマーJ-2~J-10を合成した。

特定ポリマーJ-1~J-10の構造については後述する。

[0198] 下塗り層付シリコン基板の作製

下記組成（1）の成分を混合して溶解し、下塗り層用のレジスト液を調製した。

組成 (1)

・プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (溶剤: 以下、「PGMEA」と表記することがある)

19.20部

・乳酸エチル 3

6.67部

・バインダーポリマー 3

0.51部

[メタクリル酸ベンジル/メタクリル酸ヒドロキシエチル/メタクリル酸

(モル比=40/40/20)の40%PGMEA溶液]

・ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート 1

2.20部

・重合禁止剤 (p-メトキシフェノール) 0.

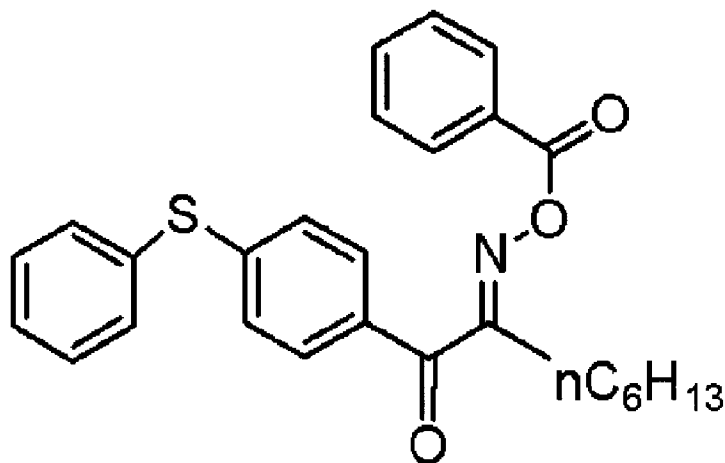
0065部

・フッ素界面活性剤 (F-475、商品名、大日本インキ化学工業(株)製)
0.80部

・光重合開始剤 (I-1: 下記構造)

0.50部

[0199] [化30]



I-1

[0200] 8 i n c hシリコンウエハーをオーブン中で200°Cのもと30分加熱処理した。次いで、このシリコンウエハー上に前記レジスト液（下塗り層用レジスト液）を乾燥膜厚が2 μmになるように塗布し、更に220°Cのオーブン中で1時間加熱乾燥させて下塗り層を形成し、下塗り層付シリコンウエハー基板を得た。

[0201] 第1の着色パターン用顔料分散液の調製

下記組成（2）の成分を混ぜ、ホモジナイザーを用いて回転数3,000 r. p. m. で3時間攪拌して混合し、顔料を含む混合溶液（G）を調製した。

組成（2）

・ C. I. ピグメントグリーン36

50部

・ C. I. ピグメントイエロー139

50部

・ アクリル樹脂溶液（ベンジルメタクリレート／メタクリル酸（60／40質量%）

20質量%プロピレングリコールメチルエーテルアセテート溶液）

200部

・ ソルスパス32000GR（商品名、日本ルーブリゾール社製；ポリエステル分散剤）

20部

・ 溶剤：プロピレングリコールメチルエーテルアセテート

520部

・ 下記銅フタロシアニンスルホン酸変性体

5部

$Cu-pc-(SO_3H)_4$ (Cu-pc：銅フタロシアニン)

続いて、上記より得られた混合溶液（G）に下記成分を加え、サンドミルで一昼夜微分散処理を行い、第1の着色パターン用顔料分散液として、顔料

分散液（G）を得た。

・ 溶剤（PGMEA）

3

50質量部

[0202] 第1の着色パターン用着色硬化性組成物の調製

前記分散処理して得た顔料分散液（G）に、更に下記成分を添加し、攪拌混合して、第1の着色パターン用着色硬化性組成物として、緑色の着色硬化性組成物（G）を調製した。

・ 顔料分散液（G）

100部

・ ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート

3.8部

・ 重合開始剤〔I-1：前記構造〕

0.5部

・ ベンジルメタクリレート／メタクリル酸〔mol比、65／35、重量平均分子量17000、20%PGMEA溶液〕

3.5部

・ 界面活性剤（商品名：テトロニック150R1、BASF社）

0.2部

・ 溶剤：PGMEA

100部

[0203] 第1の着色パターンの形成

上述のようにして得られた緑色の着色硬化性組成物溶液（G）を、前記下塗り層を有する8inchシリコン基板上に塗布し、着色層（G）（塗布膜）を形成した。そして、この着色層（G）の乾燥膜厚が0.8μmになるように、100℃のホットプレートを用いて120秒間加熱処理（プリベーク）を行なった。

次いで、プリベーク後の着色層（G）に対し、i線ステッパー露光装置FPA-3000i5+（商品名、Canon（株）製）を使用して365nm

mの波長により、パターンが1.4 μm 四方のBayerパターンマスクを通しパターン露光した。パターン露光は、図1中黒色で示すような、1.4 μm 四方の画像の集合となるように行った。

その後、パターン露光された着色層(G)を有するシリコンウエハー基板をスピン・シャワー現像機(DW-30型、商品名、(株)ケミトロニクス製)の水平回転テーブル上に載置し、CD-2000(商品名、富士フィルムエレクトロニクスマテリアルズ(株)製)を用いて23°Cで60秒間パドル現像を行ない、シリコンウエハー基板に着色パターンを形成した。

[0204] 着色パターンが形成されたシリコンウエハー基板を真空チャック方式で前記水平回転テーブルに固定し、回転装置によって該シリコンウエハー基板を回転数50 r. p. m. で回転させつつ、その回転中心の上方より純水を噴出ノズルからシャワー状に供給してリンス処理を行い、その後スプレー乾燥した。

[0205] 実施例1

第2の着色パターン用顔料分散液の調製

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

組成(3)

- ・ C. I. ピグメントレッド254
80部
- ・ C. I. ピグメントイエロー139
20部
- ・ (A) 特定ポリマー〔表に記載のポリマー〕
280部
- ・ 1-メトキシ-2-プロピルアセテート
630部
- ・ 下記に示す特定顔料誘導体 Y

5部

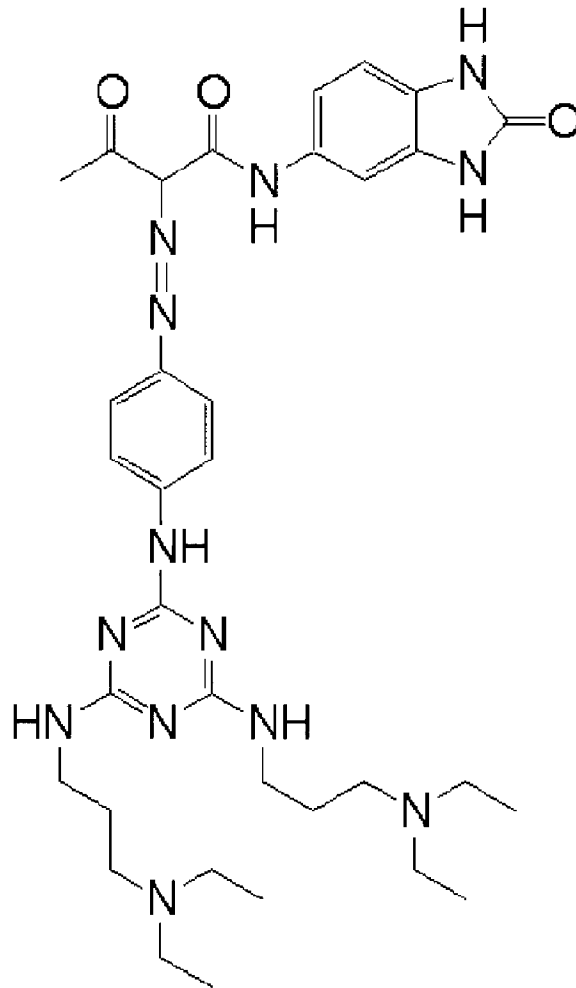
- ・ (E) 特定分散剤〔表に記載の化合物〕

20部

[0206] 続いて、上記より得られた混合溶液（R）を、さらに0.3mmφジルコニアビーズを用いたビーズ分散機ディスパーマツト（GETZMANN社製）にて6時間分散処理を行い、その後さらに、減圧機構付き高圧分散機NANO-3000-10（商品名、日本ビーイーイー（株）製）を用いて、2000kg/cm³の圧力下で流量500g/minとして分散処理を行った。この分散処理を10回繰り返し、第2の着色パターン用顔料分散液として、赤色の顔料分散液（R）を得た。

[0207]

[化31]



顔料誘導体Y

[0208] 第2の着色パターン用着色硬化性組成物の調製

前記分散処理して得た顔料分散液（R）に、更に下記成分を添加し、攪拌混合して、第2の着色パターン用着色硬化性組成物として、赤色の着色硬化性組成物溶液（R）を調製した。

- ・顔料分散液（R）

100部

- ・（C）重合性化合物〔表に記載の化合物〕

4.0部

- ・ (B) 光重合開始剤〔表に記載の化合物〕

0. 5部

- ・ (A) 特定ポリマー〔表に記載のポリマー〕

1. 0部

- ・ 界面活性剤（商品名：テトロニック150R1、BASF社）

0. 2部

- ・ 溶剤：PGMEA

100部

[0209] 着色硬化性組成物の評価

1. 塗布均一性の評価

前述のように着色パターンGを予め形成した基板（8inchシリコン基板）表面に、上記で調製した着色硬化性組成物（R）を塗布し、着色層（R）を形成した。そして、この着色層（R）の乾燥膜厚が0.8μmになるように、100℃のホットプレートを用いて120秒間加熱処理（プリベーク）を行なった。

塗布、乾燥後の着色層（R）断面をSEM「S-4800」（商品名、日立ハイテクノロジーズ（株）製）を用いて、膜厚測定を行った。

着色パターンGが形成された領域上と、着色パターンG未形成領域上で波打つ表面が観測された。基板上に形成した着色（R）層の全ての領域において膜厚を測定し、膜厚の最も厚い部分と最も薄い部分の膜厚の差を測定した。この差を表す数値が小さい程、膜均一性に優れており、膜厚の差異0.10μm以下であるものを良好と評価する。

結果を下記表1に示す。

[0210] 2. パターン形成性と感度の評価

前述の下塗り層付き基板（着色パターンGを形成していない基板）上に、上記で調製した着色硬化性組成物（R）を塗布し、着色層（R）を形成した。そして、この着色層（R）の乾燥膜厚が0.9μmになるように、100℃のホットプレートを用いて120秒間加熱処理（プリベーク）を行なった

。

次いで、i線ステッパー露光装置FPA-3000i5+（Canon（株）製）を使用して365nmの波長で、パターンが1.4 μ m四方のIslandパターンマスクを介する露光によって、マスクパターンと同サイズの1.4 μ m四方のIslandパターンが得られるように50~1600mJ/cm²の種々の露光量で露光した。

その後、露光後の塗布膜が形成されているシリコンウエハー基板を、スピン・シャワー現像機（DW-30型、（株）ケミトロニクス製）の水平回転テーブル上に載置し、CD-2000（富士フイルムエレクトロニクスマテリアルズ（株）製）を用いて23°Cで60秒間パドル現像を行ない、未硬化部を除去してシリコンウエハー基板に赤色の着色パターンRを形成した。

[0211] 着色パターンRが形成されたシリコンウエハー基板を真空チャック方式で前記水平回転テーブルに固定し、回転装置によって該シリコンウエハー基板を回転数50r.p.m.で回転させつつ、その回転中心の上方より純水を噴出ノズルからシャワー状に供給してリンス処理を行い、その後スプレー乾燥した。

その後、測長SEM「S-9260A」（商品名、日立ハイテクノロジーズ（株）製）を用いて、倍率：20,000倍で、形成された1.4 μ m四方の着色パターン及びその周辺部を観察した。露光工程において、光が照射されなかった領域（未露光部）の残渣の有無を観察し、現像性の評価とした。残渣がないものを現像性が良好であると評価する。

結果を表1に示す。

[0212] 実施例2~10

実施例1中、第2の着色パターン用である着色硬化性組成物（R）の調製において、組成を下記表1に示すように変更した以外は実施例1と同様にして着色硬化性組成物を調製し、実施例1と同様の評価を行った。

評価結果を下記表1に示す。

[0213] 比較例1~15

実施例 1 中、第 2 の着色パターン用である着色硬化性組成物 (R) の調製において、組成を下記表 1 に示すように変更した以外は実施例 1 と同様にして着色硬化性組成物を調製し、実施例 1 と同様の評価を行った。

評価結果を下記表 1 に示す。

表 1 中、「BH-1」は比較ポリマーであるメタクリル酸ベンジル/メタクリル酸共重合体 (質量比 75/25、重量平均分子量 19000) である。

また、表 1 中、「PD-2」、「PD-3」、「PD-4」、「PD-5」及び「PD-A」は後述する構造の比較分散剤である。

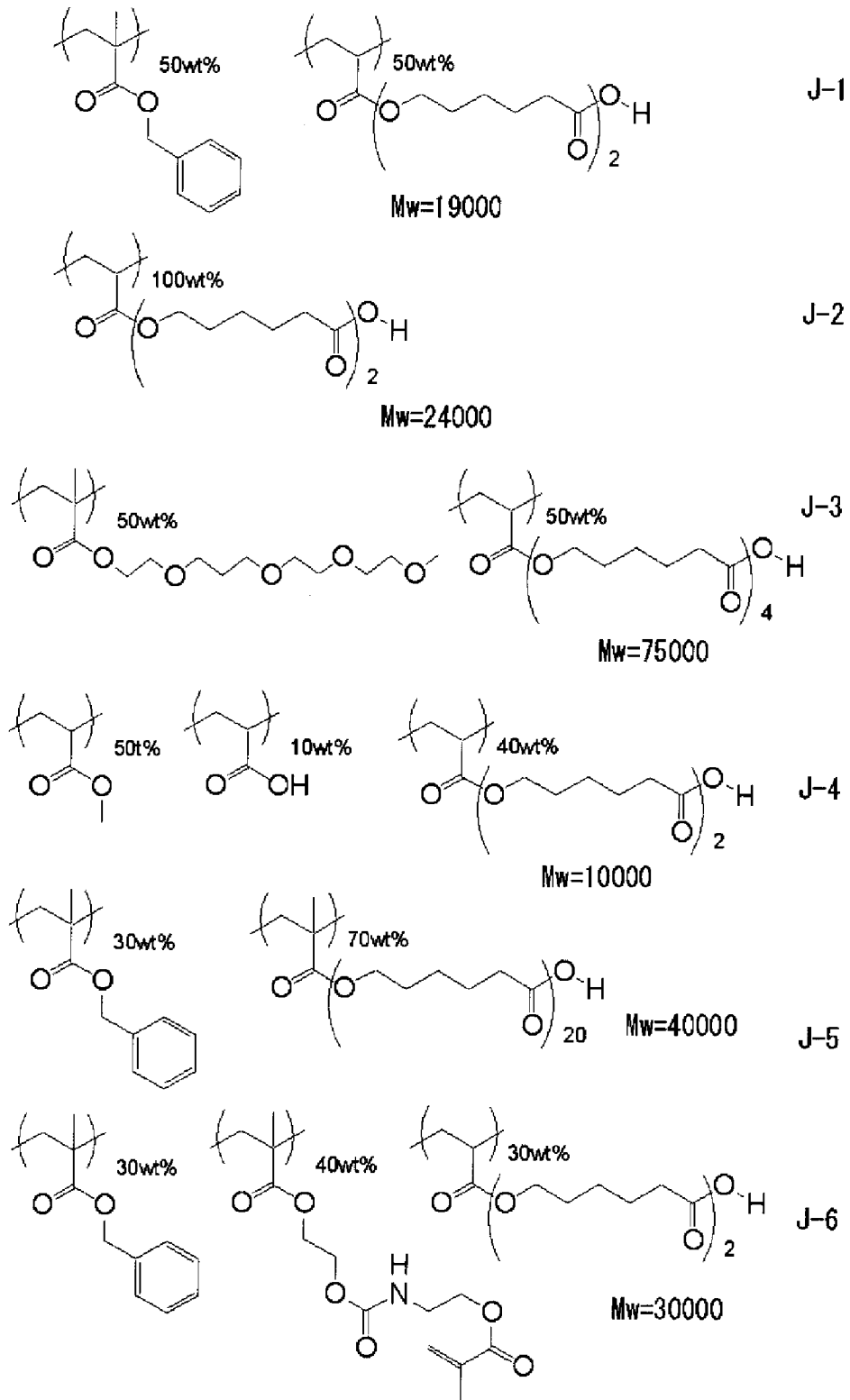
[0214] [表1]

	(A) 特定 ポリマー	(B) 光重合 開始剤	(C) 重合性 化合物	(D) 顔料		(E) 特定 分散剤	膜均一性 (μm)	残渣
実施例 1	J-1					PD-1	0.08	無し
実施例 2	J-2						0.07	無し
実施例 3	J-3						0.08	無し
実施例 4	J-4						0.08	無し
実施例 5	J-5						0.09	無し
実施例 6	J-6						0.08	無し
実施例 7	J-7						0.08	無し
実施例 8	J-8						0.08	無し
実施例 9	J-9						0.07	無し
実施例 10	J-10						0.08	無し
比較例 1	J-1	I-1	MA-1	PR254	PY139	PD-A	0.25	無し
比較例 2	J-2						0.23	無し
比較例 3	J-3						0.24	無し
比較例 4	J-4						0.23	無し
比較例 5	J-5						0.24	無し
比較例 6	J-6						0.26	無し
比較例 7	J-7						0.25	無し
比較例 8	J-8						0.24	無し
比較例 9	J-9						0.22	無し
比較例 10	J-10						0.23	無し
比較例 11	J-7					PD-2	0.15	有り
比較例 12						PD-3	0.16	有り
比較例 13						PD-4	0.02	有り
比較例 14						PD-5	0.02	有り
比較例 15	BH-1					PD-A	0.23	有り

[0215] 表 1 に記載の、化合物 (J-1) ~ 化合物 (J-10)、化合物 (I-1)、化合物 (MA-1)、化合物 (PD-1) ~ 化合物 (PD-5)、化合

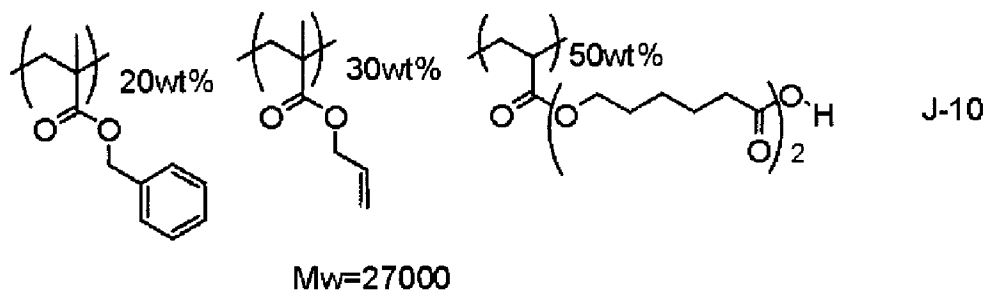
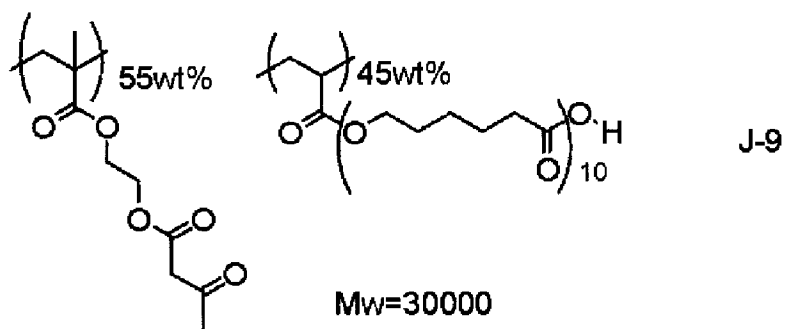
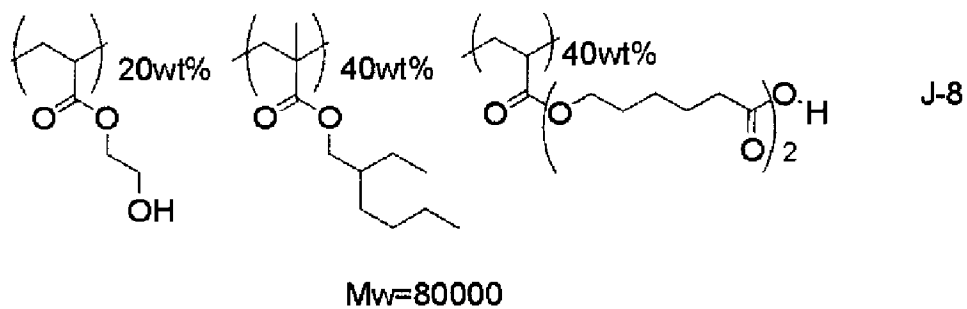
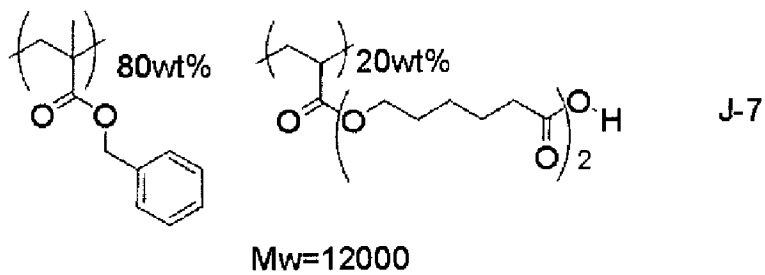
物 (PD-A) の構造は、それぞれ以下に示すとおりである。

[0216] [化32]



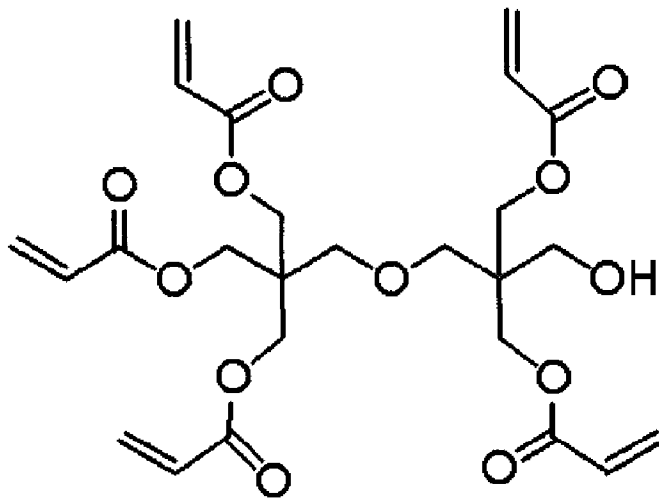
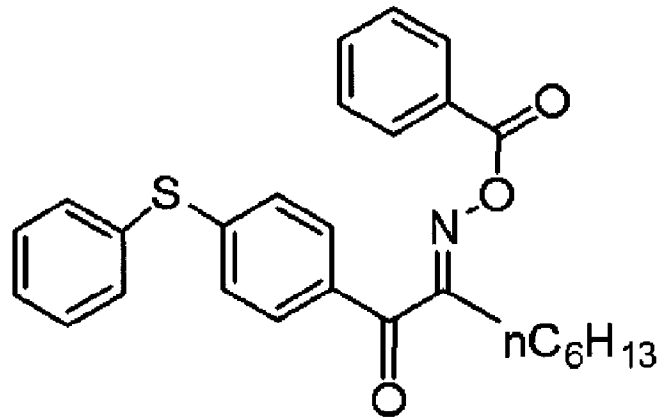
[0217]

[化33]



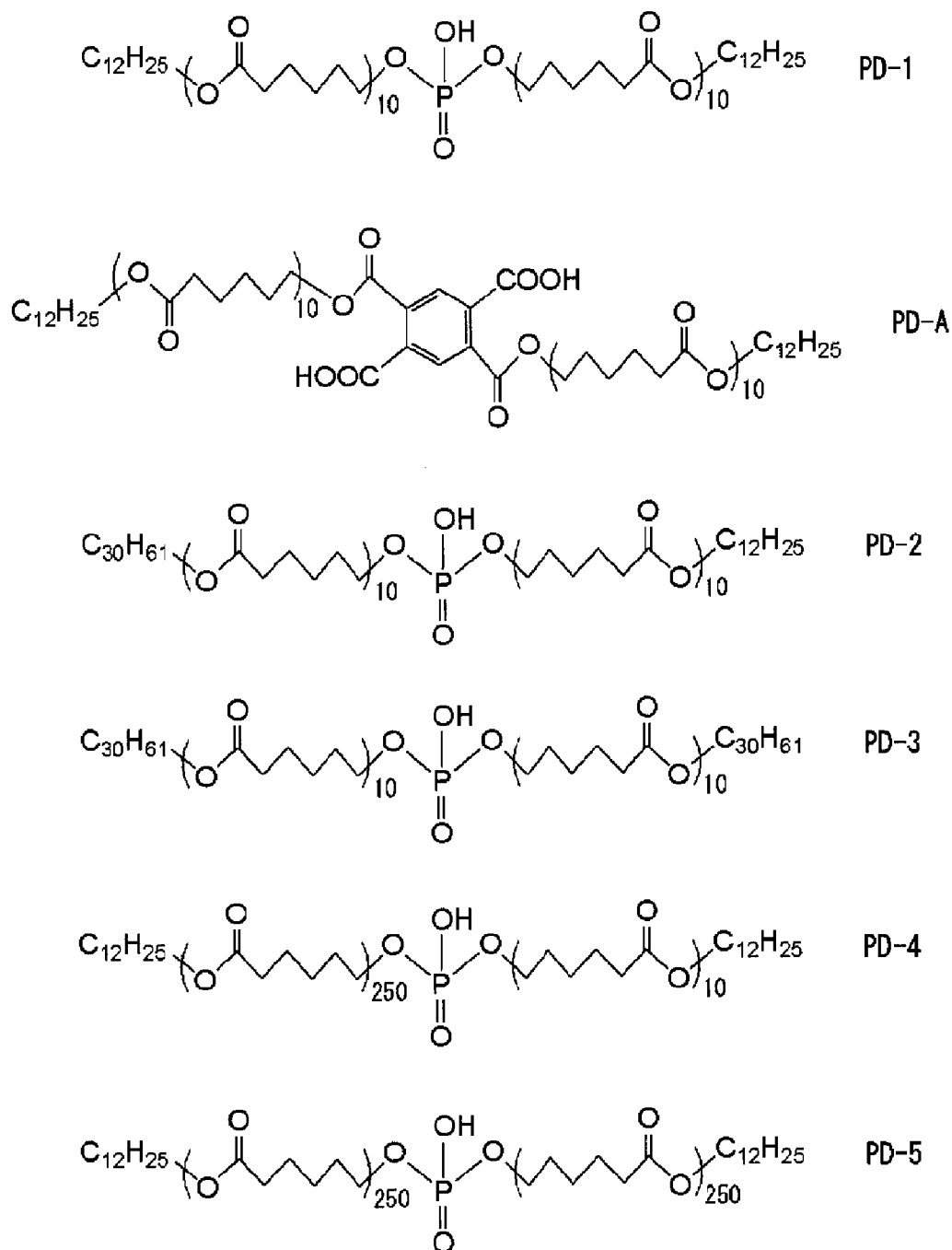
[0218]

[化34]



[0219]

[化35]



[0220] 表1から明らかなように、実施例1～10の着色硬化性組成物は、すでに着色パターンが形成された凹凸のある基板上においても膜厚の均一な塗膜を形成することができ、現像性も良好であった。特定の側鎖構造を有しないポリマー、特定のリン酸構造を有しない分散剤を用いた比較例は、膜厚の均一性で劣ることがわかる。

[0221] 以上、特定の化合物を用いた場合の実施例について説明したが、上記以外の化合物を用いた場合にも、本発明の構成を満たす限り上記実施例 1 ~ 10 と同様の効果を得ることができる。

[0222] また、以上の実施例では、既に 1 色目の着色パターン（緑色の着色パターン）が形成されている基板の上に、本実施例の着色硬化性組成物を塗布して着色層を形成した。ここで形成された着色層を露光し、現像することで、2 色目の着色パターン（赤色の着色パターン）を形成できる。

同様の方法により、1 色目及び 2 色目の着色パターンが形成されている基板の上に、本実施例の着色硬化性組成物を用いて 3 色目の着色パターンを形成してもよい。

また、1 色目、2 色目及び 3 色目の着色パターンが形成されている基板の上に、本実施例の着色硬化性組成物を用いて 4 色目の着色パターンを形成してもよい。

また、少なくとも第 n 色目の着色パターンが形成されている基板の上に、本実施例の着色硬化性組成物を用いて第 $n + 1$ 色目以降の着色パターンを形成してもよい。

いずれの場合においても上記実施例 1 ~ 10 と同様の効果を得ることができる。

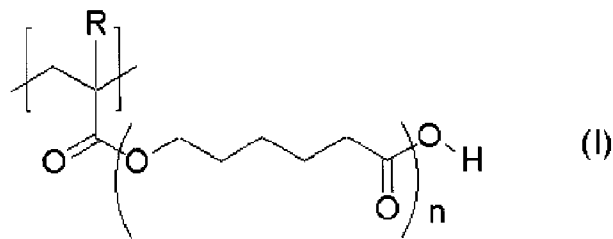
[0223] また、以上の実施例では、シリコンウエハー上にカラーフィルタを形成したが、シリコンウエハーを、フォトダイオード等の受光素子が形成された固体撮像素子用基板に変更することで、色特性に優れた固体撮像素子を作製することができる。

請求の範囲

[請求項1] (A) エステル基を含む連結基を介して主鎖に結合するカルボキシル基を有する構造単位を含むポリマー、(B) 光重合開始剤、(C) 重合性化合物、(D) 顔料、及び(E) リン酸基を含む分散剤を含有する着色硬化性組成物。

[請求項2] 前記(A) エステル基を含む連結基を介して主鎖に結合するカルボキシル基を有する構造単位を含むポリマーが、下記式(I)で表される構造単位を含むポリマーである請求項1に記載の着色硬化性組成物：

[化1]



一般式(I)中、Rは、水素原子、又は炭素原子数1～4の炭化水素基を表し、nは、1～200の整数を表す。

[請求項3] 前記一般式(I)中、Rが水素原子又はメチル基である請求項2に記載の着色硬化性組成物。

[請求項4] 前記一般式(I)中、nが1～100の整数である請求項2又は3に記載の着色硬化性組成物。

[請求項5] 前記一般式(I)で表される構造単位が、前記(A) エステル基を含む連結基を介して主鎖に結合するカルボキシル基を有する構造単位を含むポリマー中に、5～100質量%含まれる請求項2～4のいずれか1項に記載の着色硬化性組成物。

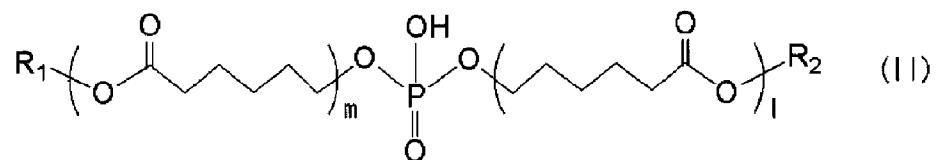
[請求項6] 前記(A) エステル基を含む連結基を介して主鎖に結合するカルボ

キシル基を有する構造単位を含むポリマーが、前記式 (I) で表される構造単位以外に他の構造単位を有する請求項 2～5 のいずれか 1 項に記載の着色硬化性組成物。

[請求項7] 前記 (A) エステル基を含む連結基を介して主鎖に結合するカルボキシル基を有する構造単位を含むポリマーの含有量が、着色硬化性組成物の固形分中、2～50 質量%である請求項 1～6 のいずれか 1 項に記載の着色硬化性組成物。

[請求項8] 前記 (E) リン酸基を含む分散剤が、下記式 (II) で表される化合物である請求項 1～7 のいずれか 1 項に記載の着色硬化性組成物：

[化2]



一般式 (II) 中、 R_1 及び R_2 は、それぞれ独立に、水素原子、又は炭素原子数 1～20 の炭化水素基を表し、 m 及び l は、それぞれ独立に、1～200 の整数を表す。

[請求項9] 前記一般式 (II) 中、 R_1 及び R_2 は、それぞれ独立に、炭素原子数 6～20 の炭化水素基である請求項 8 に記載の着色硬化性組成物。

[請求項10] 前記一般式 (II) 中、 m 及び l は、それぞれ独立に、2～20 の整数である請求項 8 又は 9 に記載の着色硬化性組成物。

[請求項11] 前記 (C) 重合性化合物が、ラジカル重合性化合物である請求項 1～10 のいずれか 1 項に記載の着色硬化性組成物。

[請求項12] 前記 (D) 顔料及び前記 (E) リン酸基を含む分散剤が顔料分散液として調製されており、前記顔料分散液中における前記 (E) リン酸基を含む分散剤の量が、前記 (D) 顔料 100 質量部に対して、0～

100質量部である請求項1～11のいずれか1項に記載の着色硬化性組成物。

[請求項13] 着色硬化性組成物に含まれる前記(D)顔料の量が、5～90質量%である請求項1～12のいずれか1項に記載の着色硬化性組成物。

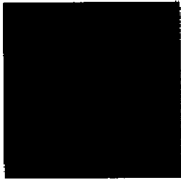
[請求項14] 請求項1～請求項13のいずれか1項に記載の着色硬化性組成物を用いて形成されたカラーフィルタ。

[請求項15] 支持体上に、請求項1～請求項13のいずれか1項に記載の着色硬化性組成物を塗布して着色層を形成することと、
前記着色層を露光することと、
露光後の前記着色層を現像することと、
を含むカラーフィルタの製造方法。

[請求項16] 前記着色層の形成においては、少なくとも第 n 色目(n は1以上の整数を表す)の着色パターンが形成されている支持体の着色パターン形成面側に、第 $n+1$ 色目(n は1以上の整数を表す)以降の着色パターンを形成するための前記着色硬化性組成物を、形成されている着色パターン上に重なるように塗布して着色層を形成する、請求項15に記載のカラーフィルタの製造方法。

[請求項17] 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。

[1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No. PCT/JP2009/066252
--

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 G03F7/033(2006.01)i, C09B67/20(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, C09B67/20, G02B5/20, G03F7/004

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	1996-2009
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2009	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2009

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 11-258415 A (JSR Corp.), 24 September 1999 (24.09.1999), claim 1; paragraphs [0009], [0010] to [0022], [0042], [0044] to [0048], [0049] (Family: none)	1-7, 11-17
Y	JP 2005-316388 A (JSR Corp.), 10 November 2005 (10.11.2005), claim 1; paragraphs [0013] to [0018], [0019] to [0029], [0070], [0075], [0076], [0079] to [0096] & KR 10-2006-0044916 A & CN 1677138 A & SG 115803 A	1-7, 11-17

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

* Special categories of cited documents:	“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
“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“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
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“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
“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)	“&” document member of the same patent family
“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	

Date of the actual completion of the international search 14 October, 2009 (14.10.09)	Date of mailing of the international search report 27 October, 2009 (27.10.09)
--	---

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/066252

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 9-227635 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 02 September 1997 (02.09.1997), claims 1, 2; paragraphs [0004], [0026] to [0029], [0045] to [0052] & US 5800952 A & EP 780731 A2 & DE 69620723 T	1-7, 11-17
Y	JP 2001-164142 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 19 June 2001 (19.06.2001), claim 1; paragraphs [0003], [0005] to [0008] (Family: none)	1-7, 11-17
Y	JP 2007-171853 A (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 05 July 2007 (05.07.2007), claim 1; paragraphs [0004], [0011] to [0030] (Family: none)	1-7, 11-17
A	JP 3-112992 A (BYK Chemie, GmbH), 14 May 1991 (14.05.1991), entire text & US 5130463 A & EP 417490 A2 & DE 3930687 A & ES 2090065 T & DK 417490 T & AT 138070 T & CA 2022957 A	8-10
A	JP 61-192727 A (Dainichiseika Color & Chemicals Mfg. Co., Ltd.), 27 August 1986 (27.08.1986), entire text & US 4698099 A & EP 192160 A2 & CA 1279140 A & AT 89301 T	8-10
A	JP 61-266472 A (Dainichiseika Color & Chemicals Mfg. Co., Ltd.), 26 November 1986 (26.11.1986), entire text & US 4704165 A & EP 202394 A2 & CA 1267752 A & AT 78845 T	8-10

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, C09B67/20(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, C09B67/20, G02B5/20, G03F7/004

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 1971-2009年
 日本国実用新案登録公報 1996-2009年
 日本国登録実用新案公報 1994-2009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)
 CPlus(STN), REGISTRY(STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 11-258415 A (ジェイエスアール株式会社) 1999.09.24, [請求項1], [0009], [0010]-[0022], [0042], [0044]-[0048], [0049] (ファミリーなし)	1-7, 11-17
Y	JP 2005-316388 A (J S R 株式会) 2005.11.10, [請求項1], [0013]-[0018], [0019]-[0029], [0070], [0075], [0076], [0079]-[0096] & KR 10-2006-0044916 A & CN 1677138 A & SG 115803 A	1-7, 11-17

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	の日の後に公表された文献
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの	「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
「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	「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
「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)	「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
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 14.10.2009	国際調査報告の発送日 27.10.2009
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 中村 博之 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
Y	JP 9-227635 A (三菱化学株式会社) 1997.09.02, [請求項 1], [請求項 2], [0004], [0026]-[0029], [0045]-[0052] & US 5800952 A & EP 780731 A2 & DE 69620723 T	1-7, 11-17
Y	JP 2001-164142 A (三菱化学株式会社) 2001.06.19, [請求項 1], [0003], [0005]-[0008] (ファミリーなし)	1-7, 11-17
Y	JP 2007-171853 A (東洋インキ製造株式会社) 2007.07.05, [請求項 1], [0004], [0011]-[0030] (ファミリーなし)	1-7, 11-17
A	JP 3-112992 A (ブエクーヘミー・ゲゼルシャフト・ミット・ベシュレンクテル・ハフツング) 1991.05.14, 全文 & US 5130463 A & EP 417490 A2 & DE 3930687 A & ES 2090065 T & DK 417490 T & AT 138070 T & CA 2022957 A	8-10
A	JP 61-192727 A (大日精化工業株式会社) 1986.08.27, 全文 & US 4698099 A & EP 192160 A2 & CA 1279140 A & AT 89301 T	8-10
A	JP 61-266472 A (大日精化工業株式会社) 1986.11.26, 全文 & US 4704165 A & EP 202394 A2 & CA 1267752 A & AT 78845 T	8-10