

(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

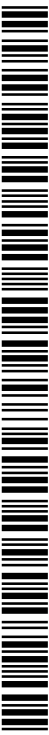


(43) 国際公開日
2009年10月8日(08.10.2009)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2009/123050 A1

- (51) 国際特許分類:
G03F 7/027 (2006.01) *G03F 7/038* (2006.01)
G02B 5/20 (2006.01) *G03F 7/075* (2006.01)
G03F 7/004 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2009/056287
- (22) 国際出願日: 2009年3月27日(27.03.2009)
- (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 2008-093395 2008年3月31日(31.03.2008) 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26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, 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, 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, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
 — 国際調査報告(条約第21条(3))
 — 補正された請求の範囲(条約第19条(1))



WO 2009/123050 A1

(54) Title: CURABLE COMPOSITION, COLOR FILTER AND PROCESS FOR PRODUCTION THEREOF, AND SOLID-STATE IMAGING DEVICE

(54) 発明の名称: 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: A curable composition which comprises (A) a polymerizable compound having an alkyleneoxy group having two or more carbon atoms, (B) a polymerizable compound free from alkyleneoxy groups having two or more carbon atoms, (C) an i-line absorber, (D) a photopolymerization initiator, (E) an alkali-soluble resin, and (F) a pigment at an (A)/((A)+(B)) mass ratio of 0.5 to 0.9 and which exhibits an i-line transmittance of 10% or below in a state of a coating film having a thickness of 0.7µm. The composition exhibits improved close adhesion in forming micropatterns and little generates scum in unexposed and non-cured areas. Further, the composition is suitable for use in color filters.

(57) 要約: (A) 炭素数2以上のアルキレンオキシ基を有する重合性化合物、(B) 炭素数2以上のアルキレンオキシ基を有しない重合性化合物、(C) i線吸収剤、(D) 光重合開始剤、(E) アルカリ可溶性樹脂、及び(F) 顔料を含み、質量比率〔前記(A) / (前記(A)+前記(B))〕が0.5以上0.9以下であり、膜厚0.7µmの塗布膜としたときのi線透過率が10%以下である硬化性組成物。本発明の硬化性組成物は、微細パターンを形成する際、密着性を向上し、かつ、未露光の非硬化部における現像残渣を低減できる。また、本発明の硬化性組成物は、カラーフィルタ用途に適している。

明 細 書

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、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。
- [0002] カラーフィルタは、液晶ディスプレイ(LCD)や固体撮像素子(CCD、CMOSなど)に不可欠な構成部品である。
- [0003] 液晶ディスプレイは、表示装置としてCRTと比較すると、コンパクトであり、かつ性能面では同等以上であることから、テレビ画面、パソコン画面、その他の表示装置の表示部として従来のCRTに置き換わりつつある。また、近年では、液晶ディスプレイの技術動向は、画面が比較的小面積であった従来のモニター用途から、画面が大型で高度な画質が求められるTV用途に向かいつつある。
- [0004] LCD用カラーフィルタ用途においては、大型TV用として基板サイズが拡大しており、大型基板を用いた場合の生産性向上のため、赤色(R)、緑色(G)、青色(B)等の着色画素(すなわちカラーフィルタ)の形成に用いられる硬化性組成物としては、低エネルギーで硬化できるものが望まれる。
- [0005] また、TV用途の液晶ディスプレイでは、従来のモニター用途のものに比し、より高度な画質が求められている。すなわち、コントラスト及び色純度の向上である。したがって、コントラスト向上の点から、着色画素(カラーフィルタ)の形成に用いられる硬化性組成物については、使用する着色剤(有機顔料等)の粒子サイズがより微小であることが求められている(例えば、特許文献1参照)。これに伴ない、顔料分散のための分散剤添加量が増加する傾向にある。また、色純度向上の点から、硬化性組成物の固形成分に占める着色剤(有機顔料等)の含有率がより高いものが求められている。これに伴ない、硬化性組成物の固形成分に占める光重合開始剤及び光重合性モノマーの含有率が相対的に減少する傾向にある。
- [0006] 一方、固体撮像素子用カラーフィルタ用途においては、パターンの薄膜化が進んでおり、これに伴なって硬化性組成物中の顔料濃度が高くなっている。更に、顔料の微細化に伴なって硬化性組成物中の顔料分散剤の割合が増加する傾向にもある。

したがって、光重合開始剤及び光重合性モノマーの含有率は相対的に少なくなる。

[0007] 以上のように、液晶ディスプレイ用、固体撮像素子用のいずれの用途においても、硬化性組成物を硬化させるために必要な成分である光重合開始剤及び光重合性モノマーの含有率が制限されるうえ、顔料濃度も高くなっているため、基板となる無機基材との間の密着性が不十分になっており、ひいては所望のパターン形成が著しく困難になっている。

[0008] 上記に関連して、無機基板への密着性を向上させるため、シランカップリング剤を導入する技術が提案されている(例えば、特許文献3~4参照)。また、本来現像除去されるべき領域(ネガ型では非露光部)における現像残渣を防止する技術として、1級アミンや2級アミン系シランカップリング剤を導入する技術が提案されている(例えば、特許文献5参照)。

特許文献1:特開2006-30541号公報

特許文献2:特開平2-127602号公報

特許文献3:特許第2874091

特許文献4:特開平11-38226号公報

特許文献5:特開2000-35670号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0009] 近年、カラーフィルタの着色パターンは薄層化傾向にあり、また、着色パターンのサイズは微細化する傾向にある。特に、固体撮像素子用カラーフィルタではこれらの傾向が顕著である。

更に、近年では、露光装置の高スループット化に伴うランプ光源照度の上昇に伴い、従来にも増して高ディスクリによる高精細化が必要となっている。

このような状況下において、下地との密着性を維持しながら現像残渣を抑え微細なパターンを形成することが困難となってきている。

[0010] 本発明は上記に鑑みなされたものであり、以下の目的を達成することを課題とする。

即ち、本発明は、微細パターンを形成する際、密着性を向上し、かつ、未露光の非

硬化部における現像残渣を低減できる硬化性組成物を提供することを目的とする。

また、本発明は、密着性に優れ、かつ、現像残渣の少ない微細パターンを有するカラーフィルタを提供することを目的とする。

更に、本発明は、ノイズが少なく色再現性に優れた固体撮像素子を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0011] 前記課題を解決するための具体的手段は以下の通りである。

<1> (A)炭素数2以上のアルキレンオキシ基を有する重合性化合物、(B)炭素数2以上のアルキレンオキシ基を有しない重合性化合物、(C)i線吸収剤、(D)光重合開始剤、(E)アルカリ可溶性樹脂、及び(F)顔料を含み、質量比率〔前記(A)／(前記(A)+前記(B))〕が0.5以上0.9以下であり、膜厚0.7 μ mの塗布膜としたときのi線透過率が10%以下である硬化性組成物である。

[0012] <2> 更に、(G)アルコキシシラン化合物を含み、該(G)アルコキシシラン化合物の含有量が全固形分量に対して0.1質量%以上10.0質量%以下である<1>に記載の硬化性組成物である。

<3> 前記(C)i線吸収剤が、ジエチルアミン構造を有する<1>又は<2>に記載の硬化性組成物である。

<4> 前記(E)アルカリ可溶性樹脂が、エチレン性不飽和二重結合を含む<1>～<3>のいずれか1つに記載の硬化性組成物である。

<5> 前記(G)アルコキシシラン化合物が、アミノ基含有アルコキシシラン化合物を含む<2>～<4>のいずれか1つに記載の硬化性組成物である。

[0013] <6> <1>～<5>のいずれか1つに記載の硬化性組成物を用いてなるカラーフィルタである。

<7> 無機基材上に直接形成された<6>に記載のカラーフィルタである。

<8> ベイヤー配列の着色パターンを含む<6>又は<7>に記載のカラーフィルタである。

<9> <6>～<8>のいずれか1つに記載のカラーフィルタを備えた固体撮像素子である。

発明の効果

[0014] 本発明によれば、微細パターンを形成する際、密着性を向上し、かつ、未露光の非硬化部における現像残渣を低減できる硬化性組成物を提供することができる。

また、本発明によれば、密着性に優れ、現像残渣の少ない微細パターンを有するカラーフィルタ及びその製造方法を提供することができる。

更に、本発明によれば、ノイズが少なく色再現性に優れた固体撮像素子を提供することができる。

発明を実施するための最良の形態

[0015] <<硬化性組成物>>

本発明の硬化性組成物は、(A)炭素数2以上のアルキレンオキシ基を有する重合性化合物、(B)炭素数2以上のアルキレンオキシ基を有しない重合性化合物、(C)i線吸収剤、(D)光重合開始剤、(E)アルカリ可溶性樹脂、及び(F)顔料を含み、質量比率〔前記(A)／(前記(A)＋前記(B))〕が0.5以上0.9以下であり、膜厚0.7 μm の塗布膜としたときのi線透過率が10%以下であることを特徴とする。

本発明の硬化性組成物は上記構成としたことにより、微細パターンを形成する際、密着性を向上し、かつ、未露光の非硬化部における現像残渣を低減できる。更に、解像力も向上する。

[0016] 上記本発明の効果をより効果的に得る観点からは、前記微細パターンとしては、線幅2.0 μm 以下の微細パターンが好ましく、線幅1.7 μm 以下の微細パターンがより好ましい。

ここにいう「線幅」とは、長方形パターンの場合には幅方向の長さ、正方形パターンの場合には一辺の長さ、円形パターンの場合には直径、楕円形パターンの場合には短径をいう。

[0017] 上述のとおり本発明の硬化性組成物は、基材(支持体)との密着性に優れた着色パターンを形成できるため、例えば、下塗り有機膜を介さずに無機基材上に直接着色パターンを形成する用途に特に好適である。

また、本発明の硬化性組成物は、密着性に優れ、かつ、現像残渣の少ない着色パターンを形成できるため、高照度露光装置を用いて露光する場合においても、低照

度露光装置を用いて露光する場合と同様の解像力を得ることができる。

このため、 $600\text{mW}/\text{cm}^2$ 以上(より好ましくは $800\text{mW}/\text{cm}^2$ 以上、更に好ましくは $1000\text{mW}/\text{cm}^2$ 以上)のランプ光源照度の高照度露光装置に特に好適である。

[0018] 本発明の硬化性組成物は、膜厚 $0.7\mu\text{m}$ の塗布膜としたときのi線透過率が10%以下である。前記塗布膜は露光前の塗布膜を指す。

本発明において、i線透過率は以下の方法によって測定された値を指す。

即ち、本発明の硬化性組成物を素ガラス上に塗布し、プレバークを行って膜厚 $0.7\mu\text{m}$ の塗布膜を形成し、該塗布膜についてMCPD-3000(大塚電子(株)製)を用いてi線透過率を測定した。

ここで、i線透過率が10%を超えると、解像力が低下する。

本発明による効果をより効果的に得る観点からは、i線透過率は8%以下が好ましく、6%以下がより好ましい。

[0019] また、本発明において、質量比率[前記(A)/(前記(A)+前記(B))]は、0.5以上0.9以下であることが必要である。

前記質量比率が0.5未満であると、現像残渣が悪化し、解像力が低下する。一方、前記質量比率が0.9を超えると密着性が悪化する。

本発明による効果をより効果的に得る観点からは、前記質量比率は、0.6以上0.8以下が好ましい。

[0020] 以下、本発明の硬化性組成物の各成分について説明する。

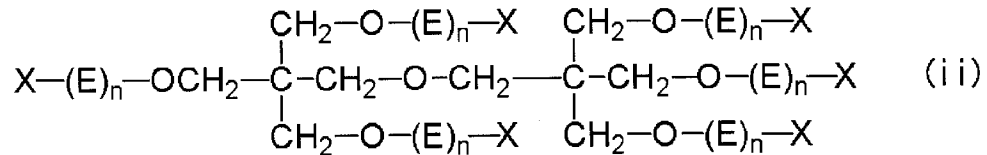
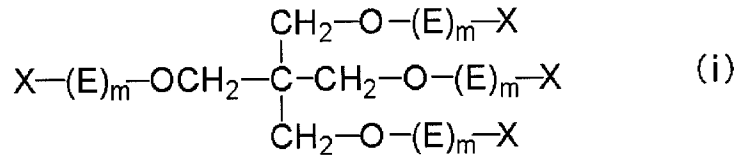
[0021] <(A)炭素数2以上のアルキレンオキシ基を有する重合性化合物>

本発明の硬化性組成物は、(A)炭素数2以上のアルキレンオキシ基を有する重合性化合物(以下、「(A)成分」ともいう)を少なくとも1種含有する。

このような重合性化合物を含有しない場合(例えば、多官能重合性化合物のみを含有する場合)、非硬化部の現像性が不足し、現像残渣が悪化し、解像力が低下する。

本発明における「炭素数2以上のアルキレンオキシ基を有する重合性化合物」としては特に限定はないが、例えば、下記一般式(i)又は(ii)で表される化合物の群から選択される少なくとも1種であることも好ましい。

[0022] [化1]



[0023] 一般式(i)及び(ii)中、Eは、各々独立に、 $-\left(\text{CH}_2\right)_y\left(\text{CH}_2\right)_2\text{O}-$ 、又は $-\left(\text{CH}_2\right)_y\text{CH}\left(\text{CH}_3\right)\text{O}-$ を表し、yは、各々独立に1~10の整数を表す。

一般式(i)及び(ii)中、Xは、各々独立に、アクリロイル基、メタクリロイル基、水素原子、又はカルボキシル基を表す。

[0024] 一般式(i)中、アクリロイル基及びメタクリロイル基の合計は3個又は4個であり、mは、各々独立に0~10の整数を表し、各mの合計は1~40の整数である。

一般式(ii)中、アクリロイル基及びメタクリロイル基の合計は5個又は6個であり、nは、各々独立に0~10の整数を表し、各nの合計は1~60の整数である。

[0025] 一般式(i)中、mは、0~6の整数が好ましく、0~4の整数がより好ましい。また、各mの合計は、2~40の整数が好ましく、2~16の整数がより好ましく、4~8の整数が特に好ましい。

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

また、一般式(i)又は一般式(ii)中の $-\left(\text{CH}_2\right)_y\left(\text{CH}_2\right)_2\text{O}-$ 又は $-\left(\text{CH}_2\right)_y\text{CH}\left(\text{C}_3\text{H}_7\right)\text{O}-$ は、酸素原子側の末端がXに結合する形態が好ましい。

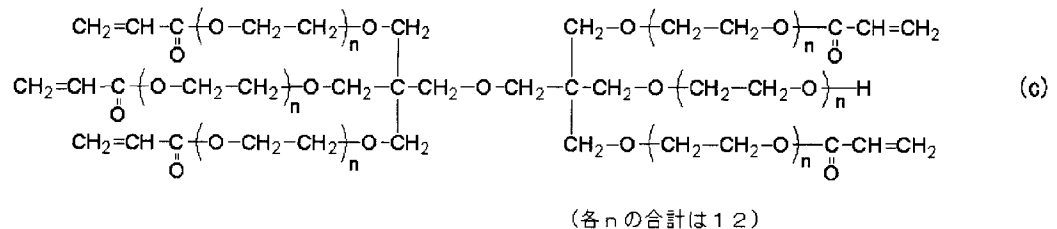
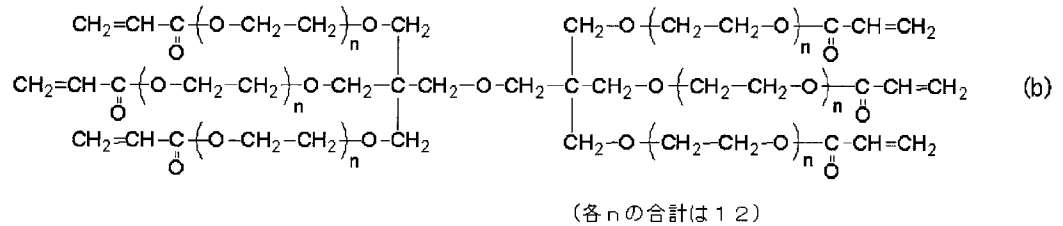
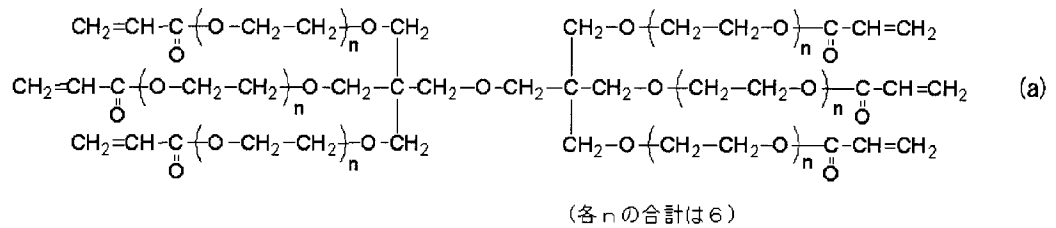
[0026] 一般式(i)又は(ii)で表される化合物は、従来公知の工程である、ペンタエリスリトール又はジペンタエリスリトールにエチレンオキシド又はプロピレンオキシドを開環付加反応により開環骨格を結合する工程と、開環骨格の末端水酸基に、例えば(メタ)

アクリロイルクロライドを反応させて(メタ)アクリロイル基を導入する工程と、から合成することができる。各工程は良く知られた工程であり、当業者は容易に一般式(i)又は(ii)で表される化合物を合成することができる。

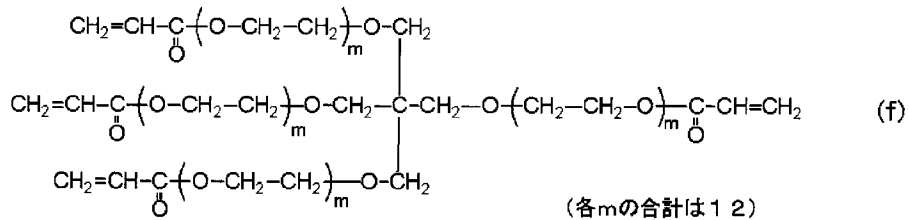
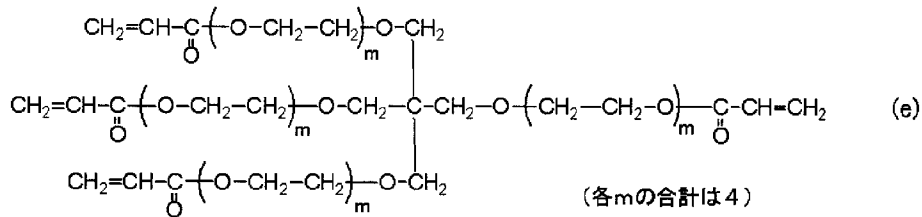
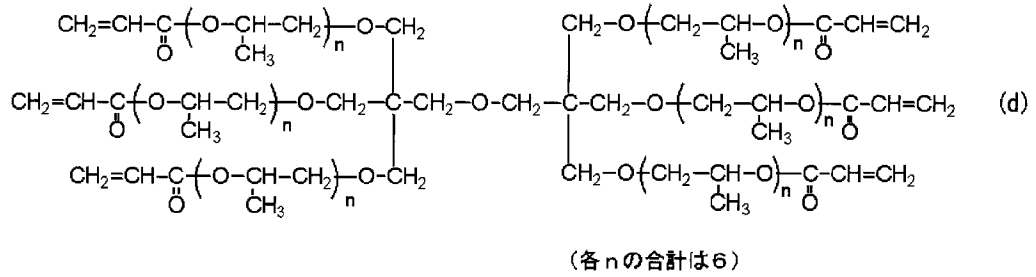
[0027] 式(i)、(ii)で表される化合物の中でも、ペンタエリスリトール誘導体及び／又はジペンタエリスリトール誘導体がより好ましい。

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

[0028] [化2]



[0029] [化3]



[0030] 一般式 (i) 又は一般式 (ii) で表される化合物の市販品としては、例えばサートマー社製 SR-494、日本化薬株式会社製 DPCA-60、TPA-330 などが挙げられる。

[0031] <(B)炭素数2以上のアルキレンオキシ基を有しない重合性化合物>

本発明の硬化性組成物は、(B)炭素数2以上のアルキレンオキシ基を有しない重合性化合物(以下、「(B)成分」ともいう)を少なくとも1種含有する。

このような重合性化合物を含有することにより、現像液に対する硬化部の溶解性が高くなる現象や線幅感度が低下する現象をより効果的に抑制できる。

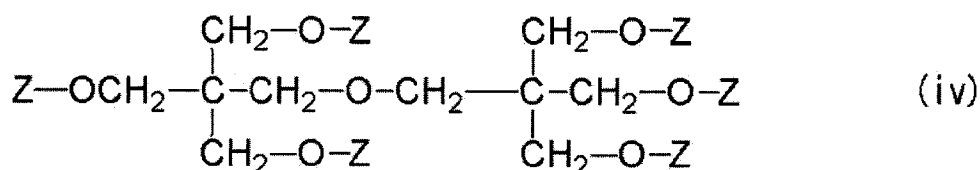
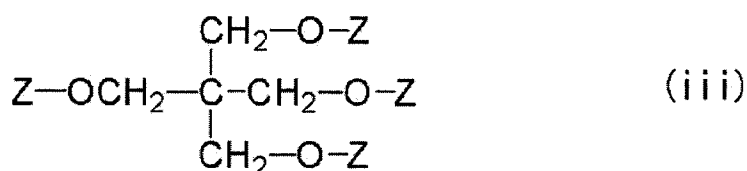
上記重合性化合物は、重合性基を有すること(即ち、「重合性基を有し炭素数2以上のアルキレンオキシ基を有しない重合性化合物」であること)が好ましい。該重合性基の数は、2以上がより好ましく、3以上が特に好ましい。

前記「重合性基を有し炭素数2以上のアルキレンオキシ基を有しない重合性化合

物]としては特に限定はないが、例えば、単官能のアクリレートやメタアクリレート(例えば、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、等)、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールエタントリ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、ヘキサンジオール(メタ)アクリレート、などを用いることができる。

また、「重合性基を有し炭素数2以上のアルキレンオキシ基を有しない重合性化合物」としては、下記一般式(iii)又は一般式(iv)で表される化合物も好適に用いることができる。

[0032] [化4]



[0033] 一般式(iii)及び(iv)中、Zは、各々独立に、アクリロイル基、メタクリロイル基、水素原子、又はカルボキシル基を表す。

一般式(iii)中、アクリロイル基及びメタクリロイル基の合計は3個又は4個である。また、一般式(iv)中、アクリロイル基及びメタクリロイル基の合計は5個又は6個である。

[0034] 本発明における(A)成分及び(B)成分は、公知の重合性化合物と併用してもよい。該公知の重合性化合物としては、以下のものが挙げられる。

即ち、単官能のアクリレートやメタアクリレート(例えば、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、等)、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレング

リコールモノ(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、等の単官能のアクリレートやメタアクリレート;ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールエタントリ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、ヘキサンジオール(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(アクリロイルオキシプロピル)エーテル、トリ(アクリロイロキシエチル)イソシアヌレート、グリセリンやトリメチロールエタン等の多官能アルコールにエチレンオキサイドやプロピレンオキサイドを付加させた後(メタ)アクリレート化したもの、特公昭48-41708号、特公昭50-6034号、特開昭51-37193号各公報に記載されているようなウレタンアクリレート類、特開昭48-64183号、特公昭49-43191号、特公昭52-30490号各公報に記載されているポリエステルアクリレート類、エポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸の反応生成物であるエポキシアクリレート類等の多官能のアクリレートやメタアクリレートである。更に、日本接着協会誌Vol. 20、No. 7、300~308頁に光硬化性モノマー及びオリゴマーとして紹介されているものも使用できる。

[0035] 以上、本発明における重合性化合物((A)成分及び(B)成分)について説明したが、本発明による効果をより効果的に得る観点から、(A)成分及び(B)成分を含む重合性化合物の総含有量としては、硬化性組成物の全固形分に対し、1~50質量%が好ましく、1~40質量%がより好ましく、1~30質量%が特に好ましい。

[0036] <(C) i線吸収剤>

本発明の硬化性組成物は、(C) i線吸収剤を少なくとも1種含有する。

前記(C) i線吸収剤としては、水銀灯のi線(波長365nm)を吸収する化合物であれば特に限定はないが、ジエチルアミン構造を含む化合物であることが好ましい。

前記(C) i線吸収剤としては、例えば、下記一般式(1)で表される化合物や下記一般式(2)で表される化合物が好適なものとして挙げられる。

以下、これらの化合物について説明する。

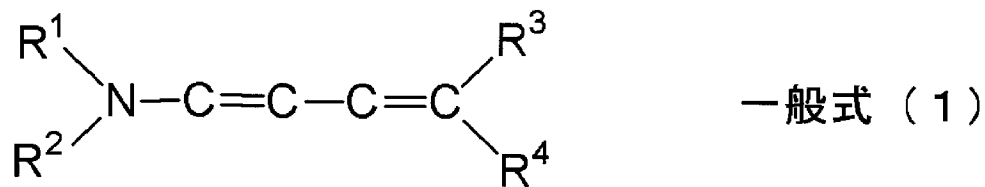
[0037] (一般式(1)で表される化合物)

本発明における(C) i線吸収剤としては、下記一般式(1)で表される化合物が好適

である。

下記一般式(1)で表される化合物は、共役ジエン系化合物であり、この共役ジエン系化合物を用いることで、特に低照度露光を行なった際のその後の現像性能変動を抑えるので、パターンの線幅、膜厚、分光スペクトル等のパターン形成性に関する露光照度依存性を抑制することができる。

[0038] [化5]



[0039] 前記一般式(1)において、 R^1 及び R^2 は、各々独立に、水素原子、炭素原子数1～20のアルキル基、又は炭素原子数6～20のアリール基を表し、 R^1 と R^2 とは互いに同一でも異なってもよいが、同時に水素原子を表すことはない。

[0040] R^1 、 R^2 で表される炭素原子数1～20のアルキル基は、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*n*-ヘキシル基、シクロヘキシル基、*n*-デシル基、*n*-ドデシル基、*n*-オクタデシル基、エイコシル基、メキシエチル基、エトキシプロピル基、2-エチルヘキシル基、ヒドロキシエチル基、クロロプロピル基、*N,N*-ジエチルアミノプロピル基、シアノエチル基、フェネチル基、ベンジル基、*p*-*t*-ブチルフェネチル基、*p*-*t*-オクチルフェノキシエチル基、3-(2,4-ジ-*t*-アミルフェノキシ)プロピル基、エトキシカルボニルメチル基、2-(2-ヒドロキシエトキシ)エチル基、2-フリルエチル基などが挙げられる。

[0041] R^1 、 R^2 で表される炭素原子数6～20のアリール基は、単環であっても縮合環であってもよく、置換基を有する置換アリール基、無置換のアリール基のいずれであってもよい。例えば、置換基を有する置換アリール基の置換基としては、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基、ハロゲン原子、アシルアミノ基、アシル基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヒドロキシ基、シアノ基、アルキルオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、置換カルバモイル基、置換スル

ファモイル基、ニトロ基、置換アミノ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基等が挙げられる。中でも、置換又は無置換のフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基が好ましい。

[0042] また、 R^1 及び R^2 は、窒素原子と共に、環状アミノ基を形成してもよい。環状アミノ基としては、例えば、ピペリジノ基、モルホリノ基、ピロリジノ基、ヘキサヒドロアゼピノ基、ピペラジノ基等が挙げられる。

[0043] 上記のうち、 R^1 、 R^2 としては、炭素数1~8の低級のアルキル基(例えば、メチル、エチル、イソプロピル、ブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、ペンチル、tert-ペンチル、ヘキシル、オクチル、2-エチルヘキシル、tert-オクチルなど)、又は置換もしくは無置換のフェニル基(例えば、トリル基、フェニル基、アニシル基、メシチル基、クロロフェニル基、2,4-ジ-tert-アミルフェニル基など)が好ましい。また、 R^1 と R^2 とが結合して、式中のNで表される窒素原子を含んで環(例えば、ピペリジン環、ピロリジン環、モルホリン環など)を形成していることも好ましい。

[0044] 前記一般式(1)において、 R^3 及び R^4 は、電子吸引基を表す。ここで、電子吸引基は、ハメットの置換基定数 σ_p 値(以下、単に「 σ_p 値」という。)が、0.20以上1.0以下の電子吸引性基である。好ましくは、 σ_p 値が0.30以上0.8以下の電子吸引性基である。

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

[0045] 前記 σ_p 値が、0.20以上1.0以下の電子吸引性基の具体例としては、アシル基、

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

[0046] 上記のうち、本発明においては、 R^3 としては、シアノ基、 $-\text{COOR}^5$ 、 $-\text{CONHR}^5$ 、 $-\text{COR}^5$ 、 $-\text{SO}_2\text{R}^5$ より選択される基が好ましく、また、 R^4 としては、シアノ基、 $-\text{COOR}^6$ 、 $-\text{CONHR}^6$ 、 $-\text{COR}^6$ 、 $-\text{SO}_2\text{R}^6$ より選択される基が好ましい。 R^5 及び R^6 は、各々独立に、炭素原子数1~20のアルキル基、又は炭素原子数6~20のアリーール基を表す。 R^5 、 R^6 で表される炭素原子数1~20のアルキル基、炭素原子数6~20のアリーール基は、前記 R^1 、 R^2 における場合と同義であり、好ましい態様も同様である。

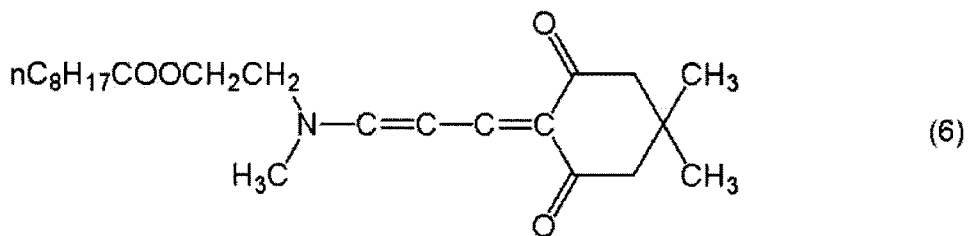
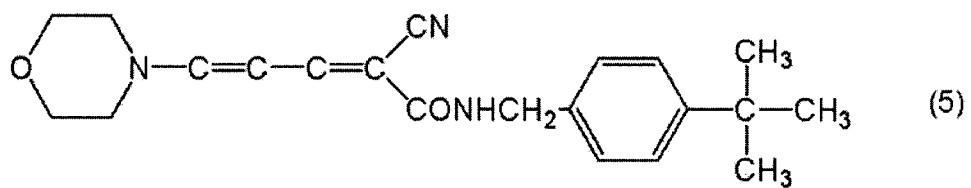
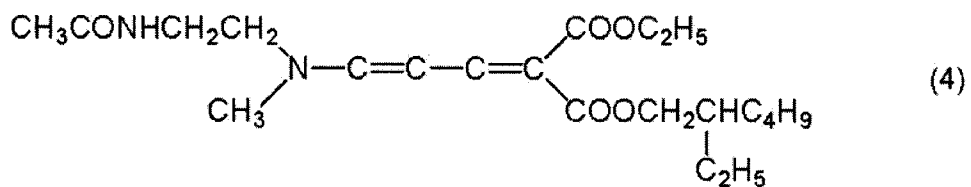
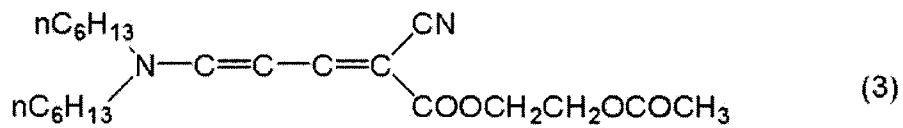
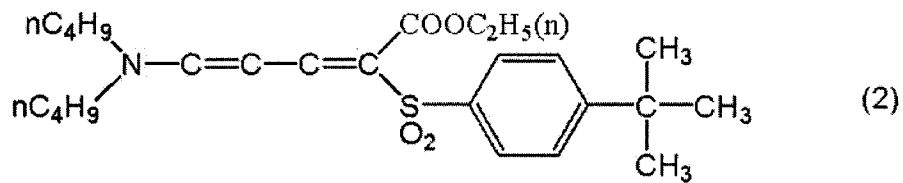
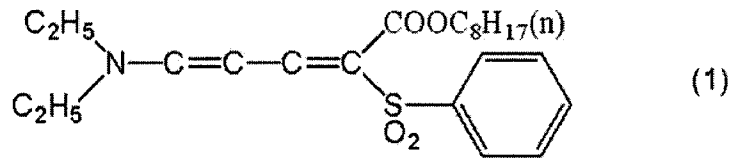
これらのうち、 R^3 、 R^4 としては、アシル基、カルバモイル基、アルキルオキシカルボニル基、アリーールオキシカルボニル基、シアノ基、ニトロ基、アルキルスルホニル基、アリーールスルホニル基、スルホニルオキシ基、スルファモイル基が好ましく、特にアシル基、カルバモイル基、アルキルオキシカルボニル基、アリーールオキシカルボニル基、シアノ基、アルキルスルホニル基、アリーールスルホニル基、スルホニルオキシ基、スルファモイル基が好ましい。

[0047] また、上記の R^1 、 R^2 、 R^3 、及び R^4 の少なくとも1つは、連結基を介して、ビニル基と結合したモノマーより導かれるポリマーの形になっていてもよい。

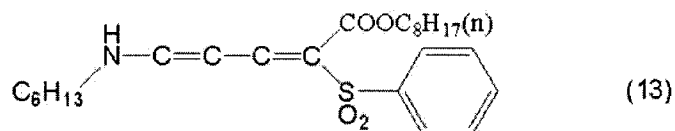
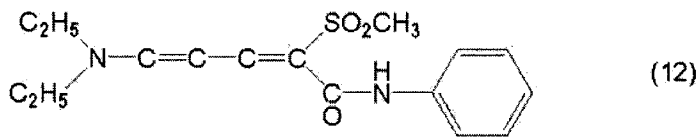
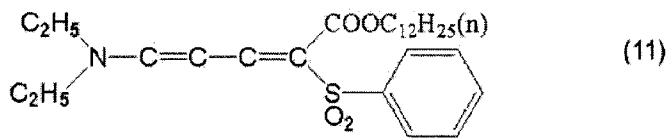
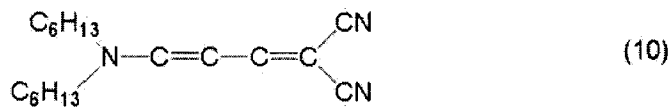
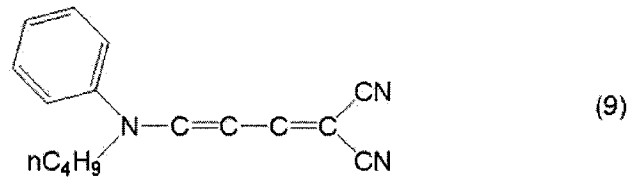
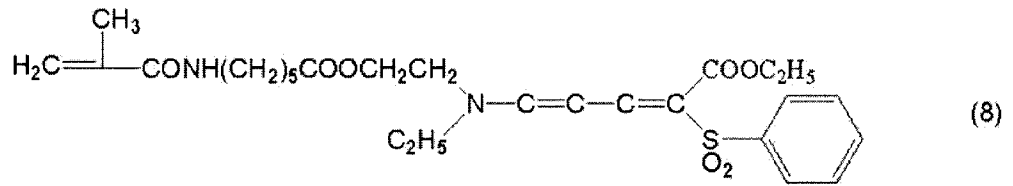
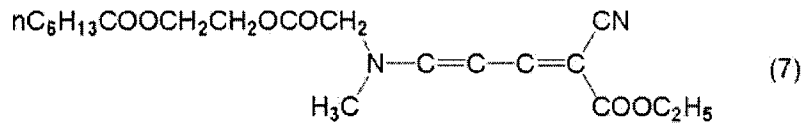
[0048] 以下、前記一般式(1)で表される化合物の好ましい具体例〔例示化合物(1)~(14)〕を示す。但し、本発明においては、これらに制限されるものではない。ここで、 n は n

ルマルを意味する。

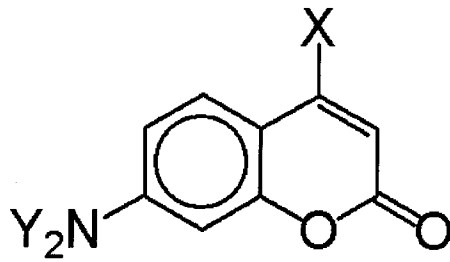
[0049] [化6]



[0050] [化7]



[0051] [化8]



一般式 (2)

[0056] 一般式(2)中、Xは、炭素数1～20のアルキル基、3位と結合した無置換シクロ環基もしくは置換シクロ環基、カルボキシル基、カルボン酸エステル残基を表す。Yは、水素原子、炭素数1～20のアルキル基、6位と結合した無置換シクロ環基もしくは置換シクロ環基、8位と結合した無置換シクロ環基もしくは置換シクロ環基、6位及び8位と結合した無置換シクロ環基もしくは置換シクロ環基を表し、同一でもまた異なっても良い。

[0057] 前記Xが表す炭素数1～20のアルキル基としては、炭素数1～10が好ましく、1～5がより好ましく、1～3が特に好ましい。具体的には、該アルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、n-ブチル、tert-ブチル、iso-ブチル、ペンチル、ヘキシル、シクロヘキシルなどが挙げられ、中でも、メチル、エチル、プロピルが特に好ましい。

[0058] 前記Xが表す3位と結合した無置換シクロ環基もしくは置換シクロ環基、前記Yが表す6位と結合した無置換シクロ環基もしくは置換シクロ環基、前記Yが表す8位と結合した無置換シクロ環基もしくは置換シクロ環基、及び前記Yが表す6位と8位に結合した無置換又は置換シクロ環基、における該シクロ環基としては、環員数3～12が好ましく、4～9がより好ましく、5～7が特に好ましい。

具体的には、該シクロ環基としては、シクロブタン、シクロペンタン、シクロヘキサンなどが挙げられ、シクロペンタン、シクロヘキサンが特に好ましい。

また、置換基としては、アルキル基(好ましくは炭素数1～10、より好ましくは炭素数1～5、特に好ましくは炭素数1～3で、例えば、メチル、エチル、プロピル、n-ブチル、tert-ブチル、iso-ブチル、ペンチル、ヘキシル、シクロヘキシルなどが挙げられ、中でも、メチル、エチル、プロピルが好ましい。)が挙げられる。

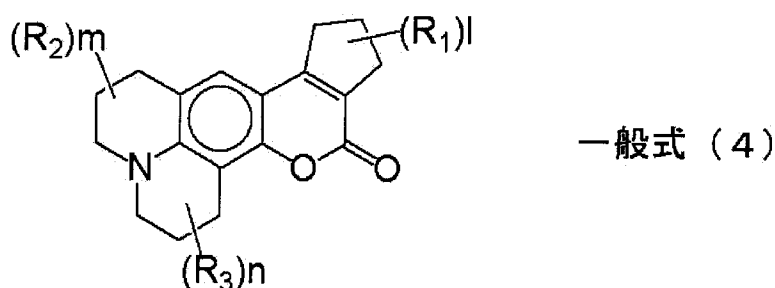
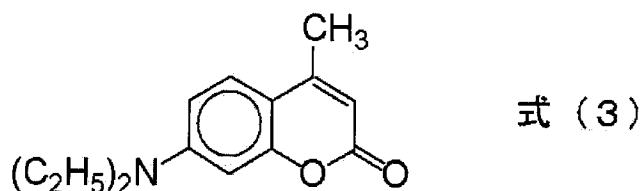
[0059] 前記Xが表す前記カルボン酸エステル残基としては、ジメチルエステル基、エチルメチルエステル基、メチルフェニルエステル基等が挙げられ、中でもジメチルエステル基、エチルメチルエステル基が好ましい。

[0060] 前記Yが表す炭素数1～20のアルキル基としては、炭素数1～10が好ましく、1～5がより好ましく、1～3が特に好ましい。具体的には、メチル、エチル、プロピル、n-ブチル、tert-ブチル、iso-ブチル、ペンチル、ヘキシル、シクロヘキシルなどが挙げられ、中でも、メチル、エチル、プロピルが特に好ましい。

前記Yが表す6位と8位に結合した無置換又は置換シクロ環基は、同一であっても異なっても良いが、同一であることが好ましい。

[0061] 一般式(2)で表される化合物のうち、好ましくは式(3)及び下記一般式(4)の少なくとも1つで表される化合物である。

[0062] [化10]



[0063] 一般式(4)中、 R_1 、 R_2 、 R_3 はそれぞれ独立に水素、炭素数1～20のアルキル基を表す。l、m及びnは、それぞれ独立に1～2の整数を表す。

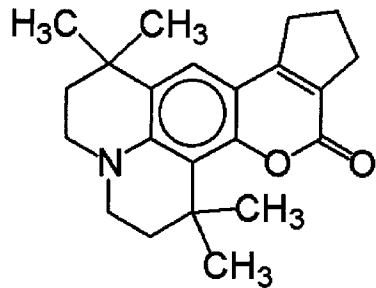
[0064] 前記 R_1 ～ R_3 の表す炭素数1～20のアルキル基としては、前記Xが表すアルキル基と同様であり好ましい範囲も同様である。

更に、具体例において、同様であり、好ましい例も同様である。

[0065] 前記l、m及びnは、それぞれ独立に1～2の整数を表す。l、m及びnが2である場合、 R_1 、 R_2 、 R_3 の各々は、同一でもまた相違していても良い。

[0066] 一般式(2)で表される化合物のうち、より好ましくは下記式(5)で表される化合物である。

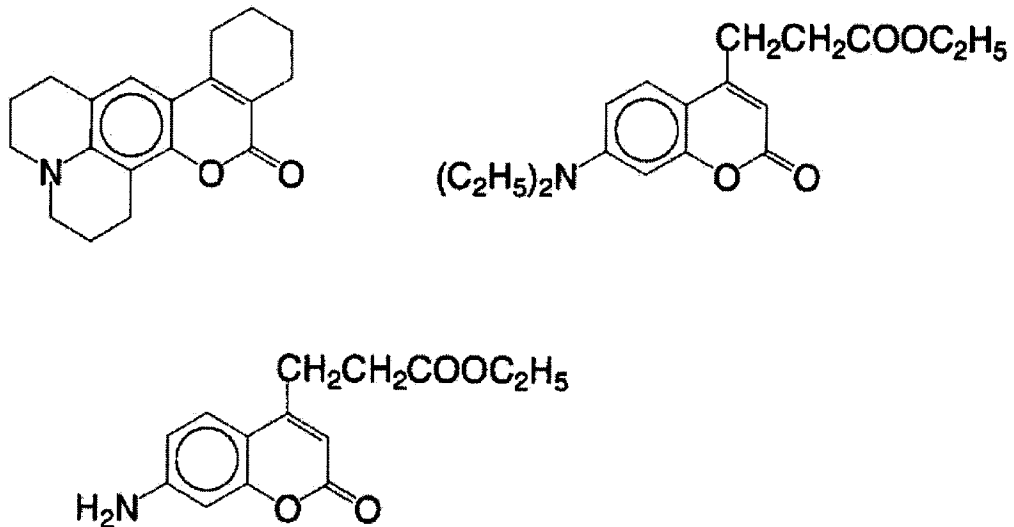
[0067] [化11]



式(5)

[0068] 本発明における前記一般式(2)で表される4,7位一置換クマリン系化合物の具体例として、前記式(3)及び(5)で表される化合物以外のものを以下に示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

[0069] [化12]



[0070] 以上で説明した(C)i線吸収剤の含有量としては、本発明の硬化性組成物の全固形分に対し、1～20質量%が好ましく、1～10質量%がより好ましい。

[0071] <(D)光重合開始剤>

本発明の硬化性組成物は、(D)光重合開始剤を少なくとも1種含有する。

前記光重合開始剤としては、光により分解し、重合性化合物の重合を開始、促進する化合物であり、波長300～500nmの領域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。

[0072] 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。

[0073] 有機ハロゲン化合物としては、具体的には、若林等、「Bull Chem. Soc Japan」42、2924(1969)、米国特許第3,905,815号明細書、特公昭46-4605号、特開昭48-36281号、特開昭55-32070号、特開昭60-239736号、特開昭61-169835号、特開昭61-169837号、特開昭62-58241号、特開昭62-212401号、特開昭63-70243号、特開昭63-298339号、M. P. Hutt「Journal of Heterocyclic Chemistry」1(No3), (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。

[0074] s-トリアジン化合物として、より好適には、すくなくとも一つのモノ、ジ、又はトリハロゲン置換メチル基がs-トリアジン環に結合したs-トリアジン誘導体、具体的には、例えば、2,4,6-トリス(モノクロロメチル)-s-トリアジン、2,4,6-トリス(ジクロロメチル)-s-トリアジン、2,4,6-トリス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-メチル-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-n-プロピル-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(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

エニル) -4, 6-ビス(トリクロロメチル) -s-トリアジン、2-[1-(p-メトキシフェニル) -2, 4-ブタジエニル] -4, 6-ビス(トリクロロメチル) -s-トリアジン、2-スチリル-4, 6-ビス(トリクロロメチル) -s-トリアジン、2-(p-メトキシスチリル) -4, 6-ビス(トリクロロメチル) -s-トリアジン、2-(p-i-プロピルオキシスチリル) -4, 6-ビス(トリクロロメチル) -s-トリアジン、2-(p-トリル) -4, 6-ビス(トリクロロメチル) -s-トリアジン、2-(4-ナトキシナフチル) -4, 6-ビス(トリクロロメチル) -s-トリアジン、2-フェニルチオ-4, 6-ビス(トリクロロメチル) -s-トリアジン、2-ベンジルチオ-4, 6-ビス(トリクロロメチル) -s-トリアジン、2, 4, 6-トリス(ジブロモメチル) -s-トリアジン、2, 4, 6-トリス(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。

[0075] オキシジアゾール化合物としては、2-トリクロロメチル-5-スチリル-1, 3, 4-オキシジアゾール、2-トリクロロメチル-5-(シアノスチリル) -1, 3, 4-オキシジアゾール、2-トリクロロメチル-5-(ナフト-1-イル) -1, 3, 4-オキシジアゾール、2-トリクロロメチル-5-(4-スチリル) スチリル-1, 3, 4-オキシジアゾールなどが挙げられる。

[0076] カルボニル化合物としては、ベンゾフェノン、ミヒラーケトン、2-メチルベンゾフェノン、3-メチルベンゾフェノン、4-メチルベンゾフェノン、2-クロロベンゾフェノン、4-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 -ヒドトキシ-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。

[0077] ケタール化合物としては、ベンジルメチルケタール、ベンジル-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。

[0078] ベンゾイン化合物としてはmベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンゾインメチルエーテル、メチルo-ベンゾイルベンゾエートなどを挙げることができる。

[0079] アクリジン化合物としては、9-フェニルアクリジン、1,7-ビス(9-アクリジニル)ヘプタンなどを挙げることができる。

[0080] 有機過酸化化合物としては、例えば、トリメチルシクロヘキサノンパーオキシド、アセチルアセトンパーオキシド、1,1-ビス(tert-ブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサノール、1,1-ビス(tert-ブチルパーオキシ)シクロヘキサノール、2,2-ビス(tert-ブチルパーオキシ)ブタン、tert-ブチルヒドロパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、ジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキシド、2,5-ジメチルヘキサノール-2,5-ジヒドロパーオキシド、1,1,3,3-テトラメチルブチルヒドロパーオキシド、tert-ブチルクミルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルパーオキシ)ヘキサノール、2,5-オキサノールパーオキシド、過酸化こはく酸、過酸化ベンゾイル、2,4-ジクロロベンゾイルパーオキシド、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エトキシエチルパーオキシジカーボネート、ジメトキシイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ(3-メチル-3-メトキシブチル)パーオキシジカーボネート、tert-ブチルパーオキシアセテート、tert-ブチルパーオキシピバレート、tert-ブチルパーオキシネオデカノエート、tert-ブチルパーオキシオクタノエート、tert-ブチルパーオキシラウレート、ターシルカーボネート、3,3',4,4'-テトラ- (t-ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン、3,3',4,4'-テトラ- (t-ヘキシルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン、3,3',4,4'-テトラ- (p-イソプロピルクミルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン、カルボニルジ(t-ブチルパーオキシ二水素二フタレート)、カルボニルジ(t-ヘキシルパーオキシ二水素二

フタレート)等が挙げられる。

- [0081] アゾ化合物としては、例えば、特開平8-108621号公報に記載のアゾ化合物等を挙げる事ができる。
- [0082] クマリン化合物としては、例えば、3-メチル-5-アミノ-((s-トリアジン-2-イル)アミノ)-3-フェニルクマリン、3-クロロ-5-ジエチルアミノ-((s-トリアジン-2-イル)アミノ)-3-フェニルクマリン、3-ブチル-5-ジメチルアミノ-((s-トリアジン-2-イル)アミノ)-3-フェニルクマリン等を挙げる事ができる。
- [0083] アジド化合物としては、米国特許第2848328号明細書、米国特許第2852379号明細書ならびに米国特許第2940853号明細書に記載の有機アジド化合物、2,6-ビス(4-アジドベンジリデン)-4-エチルシクロヘキサノン(BAC-E)等が挙げられる。
- [0084] メタロセン化合物としては、特開昭59-152396号公報、特開昭61-151197号公報、特開昭63-41484号公報、特開平2-249号公報、特開平2-4705号公報、特開平5-83588号公報記載の種々のチタノセン化合物、例えば、ジ-シクロペンタジエニル-Ti-ビス-フェニル、ジ-シクロペンタジエニル-Ti-ビス-2,6-ジフルオロフェニ-1-イル、ジ-シクロペンタジエニル-Ti-ビス-2,4-ジフルオロフェニ-1-イル、ジ-シクロペンタジエニル-Ti-ビス-2,4,6-トリフルオロフェニ-1-イル、ジ-シクロペンタジエニル-Ti-ビス-2,3,5,6-テトラフルオロフェニ-1-イル、ジ-シクロペンタジエニル-Ti-ビス-2,3,4,5,6-ペンタフルオロフェニ-1-イル、ジ-メチルシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2,6-ジフルオロフェニ-1-イル、ジ-メチルシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2,4,6-トリフルオロフェニ-1-イル、ジ-メチルシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2,3,5,6-テトラフルオロフェニ-1-イル、ジ-メチルシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2,3,4,5,6-ペンタフルオロフェニ-1-イル、特開平1-304453号公報、特開平1-152109号公報記載の鉄-アレーン錯体等が挙げられる。
- [0085] 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、具体的には、2,2'-ビス(o-クロロフェニル)-4,4

, 5, 5'-テトラフェニルビイミダゾール、2, 2'-ビス(o-ブROMOFENIL))4, 4', 5, 5'-テトラフェニルビイミダゾール、2, 2'-ビス(o, p-ジクロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルビイミダゾール、2, 2'-ビス(o-クロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラ(m-メキシフェニル)ビイジダゾール、2, 2'-ビス(o, o'-ジクロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルビイミダゾール、2, 2'-ビス(o-ニトロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルビイミダゾール、2, 2'-ビス(o-メチルフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルビイミダゾール、2, 2'-ビス(o-トリフルオロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルビイミダゾール等が挙げられる。

[0086] 有機ホウ酸塩化合物としては、例えば、特開昭62-143044号、特開昭62-150242号、特開平9-188685号、特開平9-188686号、特開平9-188710号、特開2000-131837、特開2002-107916、特許第2764769号、特願2000-310808号、等の各公報、及び、Kunz, Martin "Rad Tech '98. Proceeding April 19-22, 1998, Chicago"等に記載される有機ホウ酸塩、特開平6-157623号公報、特開平6-175564号公報、特開平6-175561号公報に記載の有機ホウ素スルホニウム錯体或いは有機ホウ素オキソスルホニウム錯体、特開平6-175554号公報、特開平6-175553号公報に記載の有機ホウ素ヨードニウム錯体、特開平9-188710号公報に記載の有機ホウ素ホスホニウム錯体、特開平6-348011号公報、特開平7-128785号公報、特開平7-140589号公報、特開平7-306527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。

[0087] ジスルホン化合物としては、特開昭61-166544号公報、特願2001-132318号明細書等記載される化合物等が挙げられる。

[0088] オキシムエステル化合物としては、J. C. S. Perkin II (1979) 1653-1660)、J. C. S. Perkin II (1979) 156-162、Journal of Photopolymer Science and Technology (1995) 202-232、特開2000-66385号公報記載の化合物、特開2000-80068号公報、特表2004-534797号公報記載の化合物等が挙げられる。

[0089] オニウム塩化合物としては、例えば、S. I. Schlesinger, Photogr. Sci. Eng., 1

8, 387(1974)、T. S. Bal et al, Polymer, 21, 423(1980)に記載のジアゾニウム塩、米国特許第4, 069, 055号明細書、特開平4-365049号等に記載のアンモニウム塩、米国特許第4, 069, 055号、同4, 069, 056号の各明細書に記載のホスホニウム塩、欧州特許第104, 143号、米国特許第339, 049号、同第410, 201号の各明細書、特開平2-150848号、特開平2-296514号の各公報に記載のヨードニウム塩などが挙げられる。

[0090] 本発明に好適に用いることのできるヨードニウム塩は、ジアリールヨードニウム塩であり、安定性の観点から、アルキル基、アルコキシ基、アリーロキシ基等の電子供与性基で2つ以上置換されていることが好ましい。また、その他の好ましいスルホニウム塩の形態として、トリアリールスルホニウム塩の1つの置換基がクマリン、アントアキノン構造を有し、300nm以上に吸収を有するヨードニウム塩などが好ましい。

[0091] 本発明に好適に用いることのできるスルホニウム塩としては、欧州特許第370, 693号、同390, 214号、同233, 567号、同297, 443号、同297, 442号、米国特許第4, 933, 377号、同161, 811号、同410, 201号、同339, 049号、同4, 760, 013号、同4, 734, 444号、同2, 833, 827号、独国特許第2, 904, 626号、同3, 604, 580号、同3, 604, 581号の各明細書に記載のスルホニウム塩が挙げられ、安定性の感度点から好ましくは電子吸引性基で置換されていることが好ましい。電子吸引性基としては、ハメット値が0より大きいことが好ましい。好ましい電子吸引性基としては、ハロゲン原子、カルボン酸などが挙げられる。

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

[0092] また、オニウム塩化合物としては、J. V. Crivello et al, Macromolecules, 10(6), 1307(1977)、J. V. Crivello et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 1047(1979)に記載のセレニウム塩、C. S. Wen et al, Teh, Proc. Conf. Rad. Curing ASIA, p478 Tokyo, Oct(1988)に記載のアルソニウム

シム)−1−[4−(フェニルチオ)フェニル]−1, 2−オクタンジオン、2−(O−ベンゾイルオキシム)−1−[4−(メチルフェニルチオ)フェニル]−1, 2−ブタンジオン、2−(O−ベンゾイルオキシム)−1−[4−(エチルフェニルチオ)フェニル]−1, 2−ブタンジオン、2−(O−ベンゾイルオキシム)−1−[4−(ブチルフェニルチオ)フェニル]−1, 2−ブタンジオン、1−(O−アセチルオキシム)−1−[9−エチル−6−(2−メチルベンゾイル)−9H−カルバゾール−3−イル]エタノン、1−(O−アセチルオキシム)−1−[9−メチル−6−(2−メチルベンゾイル)−9H−カルバゾール−3−イル]エタノン、1−(O−アセチルオキシム)−1−[9−プロプル−6−(2−メチルベンゾイル)−9H−カルバゾール−3−イル]エタノン、1−(O−アセチルオキシム)−1−[9−エチル−6−(2−エチルベンゾイル)−9H−カルバゾール−3−イル]エタノン、1−(O−アセチルオキシム)−1−[9−エチル−6−(2−ブチルベンゾイル)−9H−カルバゾール−3−イル]エタノンなどが挙げられる。但し、これらに限定されない。

[0097] 上記の中でも、オキシム系光重合開始剤としては、2−(O−ベンゾイルオキシム)−1−[4−(フェニルチオ)フェニル]−1, 2−オクタンジオン、1−(O−アセチルオキシム)−1−[9−エチル−6−(2−メチルベンゾイル)−9H−カルバゾール−3−イル]エタノン、が最も好ましい。このようなオキシム系光重合性開始剤としては、CGI−124、CGI−242(以上、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製)が挙げられる。

[0098] 本発明の硬化性組成物に含有される(D)光重合開始剤の含有量は、硬化性組成物の全固形分に対し0.1~50質量%であることが好ましく、より好ましくは0.5~30質量%、特に好ましくは1~20質量%である。この範囲で、良好な感度とパターン形成性が得られる。

[0099] <(E)アルカリ可溶性樹脂>

本発明の硬化性組成物は、(E)アルカリ可溶性樹脂を少なくとも1種含有する。
前記(E)アルカリ可溶性樹脂としては線状有機ポリマーを用いることが好ましい。
このような「線状有機ポリマー」としては、公知のものを任意に使用できる。好ましくは水現像或いは弱アルカリ水現像を可能とするために、水或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、弱アルカリ水或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。このような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もの、すなわち、カルボキシル基を有するモノマーを単独或いは共重合させた樹脂、酸無水物を有するモノマーを単独或いは共重合させ酸無水物ユニットを加水分解若しくはハーフエステル化若しくはハーフアミド化させた樹脂、エポキシ樹脂を不飽和モノカルボン酸及び酸無水物で変性させたエポキシアクリレート等が挙げられる。カルボキシル基を有するモノマーとしては、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としては、無水マレイン酸等が挙げられる。

また、同様に側鎖にカルボン酸基を有する酸性セルロース誘導体がある。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。

[0100] 本発明における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は、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(1)～(12)の化合物が挙げられる。

[0101] (1) 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。

(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

。

[0102] (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。

(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、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。

[0103] (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、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。

(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。

(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、p-アセトキシ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。

[0104] (10)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。

(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。

(12) α 位にヘテロ原子が結合したメタクリル酸系モノマー。例えば、特願2001-115595号明細書、特願2001-115598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。

[0105] 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強度、感度、現像性のバランスに優れており、好適である。

[0106] また、特公平7-12004号、特公平7-120041号、特公平7-120042号、特公平8-12424号、特開昭63-287944号、特開昭63-287947号、特開平1-271741号、特願平10-116232号等に記載される酸基を含有するウレタン系バインダーポリマーや、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系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系バインダーポリマーは、膜強度、現像性のバランスに優れており、好適である。

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

[0107] 本発明のアルカリ可溶性樹脂としては、以上で説明した樹脂のうち、エチレン性不飽和二重結合を含むアルカリ可溶性樹脂が好ましく、アクリロイル基又はメタクリロイル基を含むアルカリ可溶性樹脂がより好ましい。

[0108] 本発明における硬化性組成物に含まれるアルカリ可溶性樹脂の重量平均分子量としては、好ましくは5,000以上であり、更に好ましくは1万~30万の範囲であり、数平均分子量については好ましくは1,000以上であり、更に好ましくは2,000~25万の範囲である。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、更に

好ましくは1. 1～10の範囲である。

これらの樹脂は、ランダムポリマー、ブロックポリマー、グラフトポリマー等いずれでもよい。

[0109] 本発明におけるアルカリ可溶性樹脂は、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。

本発明における樹脂を合成する際に用いられるラジカル重合開始剤としては、アゾ系開始剤、過酸化物開始剤等公知の化合物が挙げられる。

[0110] 本発明の硬化性組成物の全固形分中におけるアルカリ可溶性樹脂の含有量(2種以上の場合は総含有量)としては特に限定はないが、本発明の効果をより効果的に得る観点からは、1～80質量%が好ましく、1～70質量%がより好ましく、1～60質量%が特に好ましい。

[0111] <(F) 顔料>

本発明の硬化性組成物は、顔料を少なくとも1種含有する。

前記顔料としては、特に制限はなく、従来公知の種々の顔料を1種単独であるいは2種以上を混合して用いることができる。

[0112] 前記顔料としては、従来公知の種々の無機顔料又は有機顔料を用いることができる。また、無機顔料及び有機顔料のいずれも高透過率であることが好ましいことを考慮すると、なるべく細かいものの使用が好ましく、ハンドリング性をも考慮すると、顔料の平均粒子径としては、0.01～0.1 μm が好ましく、0.01～0.05 μm がより好ましい。

[0113] 前記無機顔料としては、例えば、金属酸化物、金属錯塩等の金属化合物を挙げることができる。具体的な例として、鉄、コバルト、アルミニウム、カドミウム、鉛、銅、チタ

ン、マグネシウム、クロム、亜鉛、アンチモン等の金属酸化物、及び前記金属の複合酸化物を挙げることができる。

[0114] 前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;

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;

[0115] 本発明では、特に顔料の構造中に塩基性のN原子を持つものを好ましく用いることができる。塩基性のN原子を持つ顔料は、組成物中で良好な分散性を示す。その原因については充分解明されていないが、感光性重合成分と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。

[0116] 好ましい顔料としては、以下のものを挙げることができる。但し、本発明はこれらに限定されるものではない。

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,

[0117] 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。組合せの具体例を以下に表す。

例えば、赤色用の顔料として、アントラキノン系顔料、ペリレン系顔料、ジケトピロロピロール系顔料単独又はそれらの少なくとも一種と、ジスアゾ系黄色顔料、イソインドリン系黄色顔料、キノフタロン系黄色顔料又はペリレン系赤色顔料と、の混合などを用いることができる。例えば、アントラキノン系顔料としては、C. I. ピグメントレッド177が挙げられ、ペリレン系顔料としては、C. I. ピグメントレッド155、C. I. ピグメントレッド224が挙げられ、ジケトピロロピロール系顔料としては、C. I. ピグメントレッド254が挙げられ、色再現性の点でC. I. ピグメントイエロー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は、100:5~100:50が好ましい。質量比が前記範囲内であると、400nmから500nmの光透過率を抑えることが可能で色純度を上げるのに効果的であり、主波長が短波長よりになるのを抑えて、色再現性を確保しやすい。質量比は、特に100:30~100:50の範囲が最適である。なお、赤色顔料同士の組み合わせの場合は、色度に併せて調整することができる。

[0118] また、緑色用の顔料としては、ハロゲン化フタロシアニン系顔料を単独で、又は、これとジスアゾ系黄色顔料、キノフタロン系黄色顔料、アゾメチン系黄色顔料もしくはイソインドリン系黄色顔料との混合を用いることができる。このような例としては、C. I. ピグメントグリーン7、36、37とC. I. ピグメントイエロー83、C. I. ピグメントイエロー138、C. I. ピグメントイエロー139、C. I. ピグメントイエロー150、C. I. ピグメントイエロー180又はC. I. ピグメントイエロー185との混合が好ましい。緑色顔料と黄色顔料との質量比は、100:5~100:150が好ましく、100:30~100:120の範囲が特に好ましい。

[0119] 青色用の顔料としては、フタロシアニン系顔料を単独で、又はこれとジオキサジン系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は、100:0~100:30が好ましく、より好ましくは100:10~100:30である。

[0120] カラーフィルタを作製したときの色ムラやコントラストの観点から、顔料の一次粒子径は10~100nmが好ましく、10~70nmがより好ましく、10~50nmが更に好ましく、10~40nmが最も好ましい。

[0121] 顔料の硬化性組成物中における含有量としては、硬化性組成物の全固形分に対し

て、20質量%以上が好ましく、より好ましくは30質量%以上であり、特に好ましくは30～70質量%である。顔料の含有量が前記範囲内であると、高濃度で色相の良好な着色パターンが得られ、コントラストの高い鮮やかなカラーフィルタを得る点で好ましい。

[0122] (分散剤)

本発明における硬化性組成物は、(F)顔料の分散性を向上させる観点から、分散剤の少なくとも一種を添加することが好ましい。

[0123] 本発明に用いる分散剤(顔料分散剤)としては、高分子分散剤[例えば、ポリアミドアミンとその塩、ポリカルボン酸とその塩、高分子量不飽和酸エステル、変性ポリウレタン、変性ポリエステル、変性ポリ(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル系共重合体、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物]、及び、ポリオキシエチレンアルキルリン酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、アルカノールアミン、顔料誘導体等を挙げることができる。

高分子分散剤は、その構造からさらに直鎖状高分子、末端変性型高分子、グラフト型高分子、ブロック型高分子に分類することができる。

[0124] 高分子分散剤は、顔料の表面に吸着し、再凝集を防止するように作用する。そのため、顔料表面へのアンカー部位を有する末端変性型高分子、グラフト型高分子、ブロック型高分子が好ましい構造として挙げるができる。一方で、顔料誘導体は顔料表面を改質することで、高分子分散剤の吸着を促進させる効果を有する。

[0125] 顔料分散剤の具体例としては、BYK Chemie社製「Disperbyk-101(ポリアミドアミンリン酸塩)、107(カルボン酸エステル)、110(酸基を含む共重合体)、130(ポリアミド)、161、162、163、164、165、166、170(高分子共重合体)」、「BYK-P104、P105(高分子量不飽和ポリカルボン酸)、EFKA社製「EFKA4047、4050、4010、4165(ポリウレタン系)、EFKA4330、4340(ブロック共重合体)、4400、4402(変性ポリアクリレート)、5010(ポリエステルアミド)、5765(高分子量ポリカルボン酸塩)、6220(脂肪酸ポリエステル)、6745(フタロシアニン誘導体)、6750(アゾ顔料誘導体)」、味の素ファンテクノ社製「アジスパーPB821、PB822」、共栄社化学社製「フローレンTG-710(ウレタンオリゴマー)」、「ポリフローNo. 50E、No. 300(ア

クリル系共重合体)」、楠本化成社製「デイスパロンKS-860、873SN、874、#2150(脂肪族多価カルボン酸)、#7004(ポリエーテルエステル)、DA-703-50、DA-705、DA-725」、花王社製「デモールRN、N(ナフタレンスルホン酸ホルマリン重縮合物)、MS、C、SN-B(芳香族スルホン酸ホルマリン重縮合物)」、「ホモゲノールL-18(高分子ポリカルボン酸)」、「エマルゲン920、930、935、985(ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル)」、「アセタミン86(ステアリルアミンアセテート)」、ルーブリゾール社製「ソルスパース5000(フタロシアニン誘導体)、22000(アゾ顔料誘導体)、13240(ポリエステルアミン)、3000、17000、27000(末端部に機能部を有する高分子)、24000、28000、32000、38500(グラフト型高分子)」、日光ケミカル者製「ニコールT106(ポリオキシエチレンソルビタンモノオレート)、MYS-IE X(ポリオキシエチレンモノステアレート)」等が挙げられる。

[0126] これらの分散剤は、単独で使用してもよく、2種以上を組み合わせ使用してもよい。本発明においては、特に、顔料誘導体と高分子分散剤とを組み合わせ使用することが好ましい。

[0127] 分散剤の硬化性組成物中における含有量としては、顔料に対して、1~100質量%が好ましく、3~100質量%がより好ましく、5~80質量%が更に好ましい。

具体的には、高分子分散剤を用いる場合であれば、その使用量としては、顔料に対して、5~100質量%の範囲が好ましく、10~80質量%の範囲がより好ましい。また、顔料誘導体を使用する場合であれば、その使用量としては、顔料に対して1~30質量%の範囲が好ましく、3~20質量%の範囲がより好ましく、5~15質量%の範囲が特に好ましい。

[0128] 顔料と分散剤とを用いる場合、硬化感度、色濃度の観点から、顔料及び分散剤の含有量の総和が、硬化性組成物を構成する全固形分に対して、30質量%以上90質量%以下であることが好ましく、40質量%以上85質量%以下であることがより好ましく、50質量%以上80質量%以下であることがさらに好ましい。

[0129] <(G)アルコキシシラン化合物>

本発明の硬化性組成物は、密着性を更に向上させる観点から、(G)アルコキシシラン化合物を少なくとも1種を含有することが好ましい。

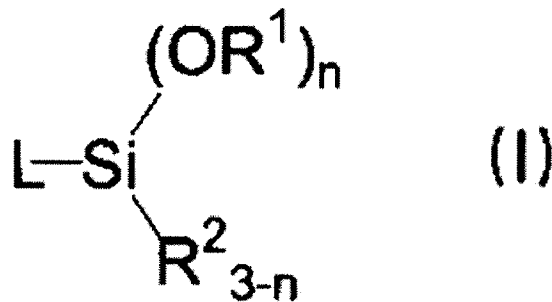
特に、支持体として無機基材を用い、該無機基材上に有機層を介さず直接本発明の硬化性組成物を塗布する場合には、密着性を更に向上させる観点より、該(G)アルコキシシラン化合物を少なくとも1種を含有することが好ましい。

本発明におけるアルコキシシラン化合物としては特に限定はないが、本発明による効果をより効果的に得る観点からは、アミノ基を有するアミノ基含有アルコキシシラン化合物が好ましい。

また、本発明におけるアルコキシシラン化合物としては、下記一般式(I)で表されるアルコキシシラン化合物が好ましい。

下記一般式(I)で表されるアルコキシシラン化合物を含有することで、例えば、無機材料との間で高い密着性が得られる。しかも、硬化性組成物が未露光状態のときには、現像良好であり、現像残渣を抑えることができる。

[0130] [化13]



[0131] 前記一般式(I)において、Lは1価の有機基を表し、R¹及びR²は各々独立に炭化水素基を表す。nは1～3の整数を表す。

[0132] Lで表される1価の有機基としては、例えば、炭素数1以上の置換されていてもよいアルキル基、アルケニル基、アリール基、アルコキシ基、アミノ基、又はこれらの組み合わせられた基が挙げられる。中でも、炭素数1～20の置換されていてもよいアルキル基が好ましい。

[0133] R¹、R²で表される炭化水素基としては、例えば、直鎖、分岐鎖、又は環状のアルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、フェニル基)などが挙げられる。

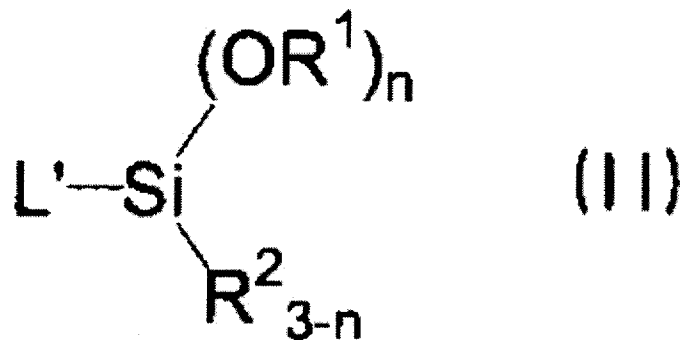
中でも、 R^1 、 R^2 は、炭素数1～12の直鎖、分岐鎖又は環状のアルキル基が好ましく、炭素数1～6の直鎖のアルキル基がより好ましく、メチル基、エチル基は特に好ましい。

また、 n は1～3の整数を表し、安定性と密着性の観点から、好ましくは2～3である。

[0134] 前記一般式(I)で表されるアルコキシシラン化合物は、分子内に親水性部位が少なくとも1つ有する化合物が好ましく、複数の親水性部位を有する化合物がより好ましい。複数の親水性部位が分子内に存在する場合、親水性部位は同一であっても異なってもよい。

[0135] 前記一般式(I)で表されるアルコキシシラン化合物のうち、硬化性の点及び硬化後の硬化部以外を現像等して除去する場合の除去性の点から、下記一般式(II)で表されるアルコキシシラン化合物が好ましい。すなわち、親水性部位を含む1価の有機基を有するアルコキシシラン化合物である。

[0136] [化14]



[0137] 前記一般式(II)において、 L' は、親水性部位を含む1価の有機基を表す。

R^1 及び R^2 は各々独立に炭化水素基を表し、一般式(I)の R^1 及び R^2 と同義であり、 R^1 、 R^2 で表される炭化水素基の詳細及びその好ましい態様については、一般式(I)における場合と同様である。

また、 n は1～3の整数を表し、安定性と密着性の観点から、好ましくは2～3である。

[0138] 以下、 L' で表される「親水性部位を含む1価の有機基」について説明する。

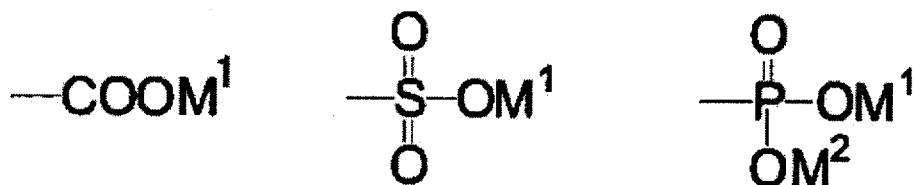
1価の有機基 L' に含まれる「親水性部位」とは、水に代表される高極性物質との親和性が高い有極性の原子団を表し、例えば酸素、窒素、硫黄、リンなどの原子を含

む。このような親水性部位として、水に代表される高極性物質との双極子-双極子相互作用、双極子-イオン相互作用、イオン結合、水素結合等が可能な部位が挙げられる。

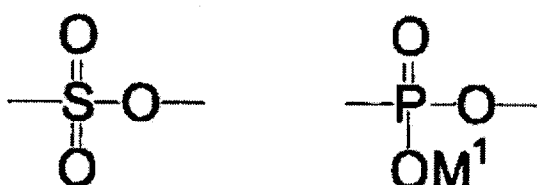
[0139] 親水性部位の例としては、酸素、窒素、硫黄などの原子を含む極性基や解離基、水素結合ドナー、水素結合アクセプター、複数の孤立電子対を有しこれらが集まって親水場を提供できる部位等が挙げられる。具体的には、例えば、ヒドロキシ基、アミノ基、カルボニル基、チオカルボニル基、メルカプト基、カルバモイル基、カルバモイルオキシ基、カルバモイルアミノ基などの親水性基、スルホンアミド部位、ウレタン部位、チオウレタン部位、アミド部位、エステル部位、チオエーテル部位、ウレア部位、チオウレア部位、オキシカルボニルオキシ部位、アンモニウム基、2級アミン部位、3級アミン部位、 $-(\text{CH}_2)_2(\text{CH}_2)_2(\text{O})_a-$ で表されるポリエチレンオキシ部位(但し、aは2以上の整数)、オキシカルボニルオキシ部位、及び下記構造式で表される部分構造(1価ないし3価の親水性部位)などが挙げられる。

[0140] [化15]

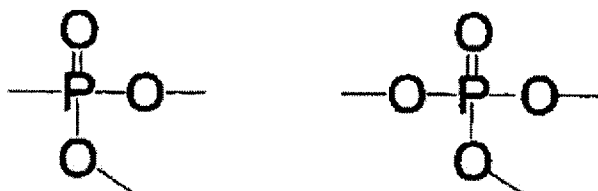
1 価の親水性部位



2 価の親水性部位



3 価の親水性部位



[0141] 前記構造式中、 M^1 及び M^2 は、それぞれ独立に水素原子、1価の金属原子(例えば、リチウム、ナトリウム、カリウムなど)を表す。

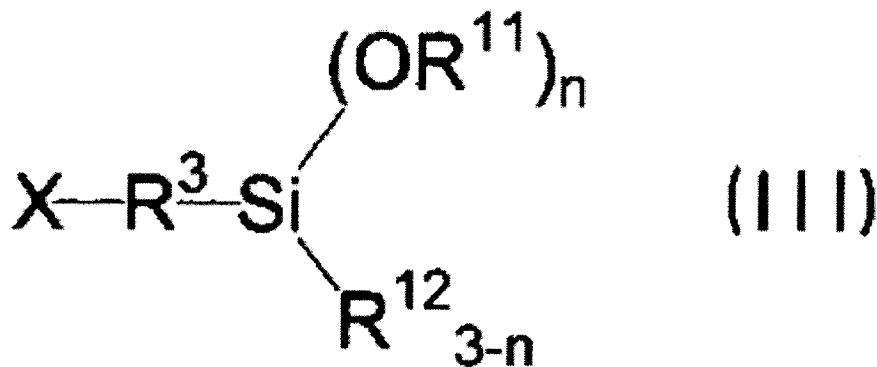
[0142] このような親水性部位の中でも、硬化性組成物の経時安定性の観点から、前記重合性化合物(前記(A)成分及び前記(B)成分を含む)のエチレン性二重結合に対してマイケル付加反応を起こさない構造がより好ましい。かかる観点から、ヒドロキシ基、カルボニル基、チオカルボニル基、カルバモイル基、カルバモイルオキシ基、カルバモイルアミノ基、ウレタン部位、チオウレタン部位、アミド部位、エステル部位、チオエーテル部位、ウレア部位、チオウレア部位、オキシカルボニルオキシ部位、アンモニウム基、3級アミン部位、 $\text{—(CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_a\text{—}$ で表されるポリエチレンオキシ部位(但し、 a は2以上の整数)、オキシカルボニルオキシ部位、及び前記構造式で表される部分構造(1価ないし3価の親水性部位)が好ましい。

[0143] また、前記一般式(II)の部分構造である $-\text{Si}(\text{OR}^1)_n \text{R}^2_{3-n}$ が加水分解反応を受けると、硬化性組成物が経時により増粘する等の要因となることがある。このような加水分解反応を誘発しにくいという観点からは、親水性部位の中でも、ヒドロキシ基、カルボニル基、チオカルボニル基、ウレタン部位、チオウレタン部位、アミド部位、エステル部位、チオエーテル部位、カルバモイル基、カルバモイルオキシ基、カルバモイルアミノ基、ウレア部位、チオウレア部位、3級アミン部位、ポリエチレンオキシ部位が好ましく、ヒドロキシ基、ウレタン部位、チオウレタン部位、アミド部位、スルホンアミド部位、エステル部位、ウレア部位、チオウレア部位、3級アミン部位、ポリエチレンオキシ部位が更に好ましく、ヒドロキシ基、ウレタン部位、チオウレタン部位、ウレア部位、3級アミン部位、 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_a-$ で表されるポリエチレンオキシ部位(但し、 a は2以上の整数)が最も好ましい。

[0144] 上記のアルコキシシラン化合物のうち、更に好ましくは、下記一般式(III)又は一般式(IV)で表される化合物である。

[0145] 〈一般式(III)表されるアルコキシシラン化合物〉

[化16]



[0146] 前記一般式(III)において、 R^{11} 及び R^{12} は、各々独立に、炭素数1~6の炭化水素基を表す。 R^{11} 、 R^{12} で表される炭素数1~6の炭化水素基としては、直鎖、分岐鎖、又は環状の炭素数1~6のアルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、フェニル基)などが挙げられる。中でも、 R^{11} 、 R^{12} は、好ましくはメチル基、エチル基

である。

[0147] R^3 は、炭素数1～12の2価の炭化水素基を表し、炭化水素基は無置換でも置換基を有していてもよい。また、炭化水素基の炭化水素構造中には、環構造及び／又は不飽和結合を有していてもよい。また、炭化水素構造中に1価の親水性部位を有していてもよい。ここでいう親水性部位は、前記L'において説明したのものうち、1価の親水性部位として挙げたものをさし、好ましい例も同様である。

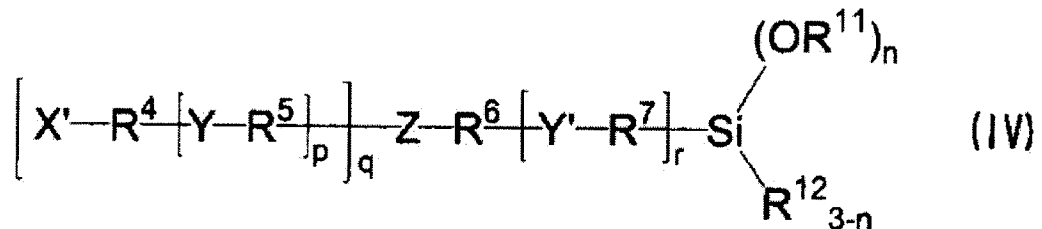
R^3 で表される2価の炭化水素基の詳細については後述する。

[0148] Xは1価の親水性部位を表す。ここでいう親水性部位は、前記L'において説明したのものうち、1価の親水性部位として挙げたものをさし、好ましい例も同様である。

nは1～3の整数を表し、安定性と密着性の観点から、好ましくは2～3である。

[0149] 〈一般式(IV)表されるアルコキシシラン化合物〉

[化17]



[0150] 前記一般式(IV)において、 R^{11} 及び R^{12} は、各々独立に炭素数1～6の炭化水素基を表す。 R^{11} 、 R^{12} で表される炭素数1～6の炭化水素基としては、直鎖、分岐鎖、又は環状の炭素数1～6のアルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、フェニル基)などが挙げられる。中でも、 R^{11} 、 R^{12} は、好ましくはメチル基、エチル基である。

[0151] R^4 、 R^5 、 R^6 及び R^7 は、各々独立に、単結合、又は無置換でも置換基を有していてもよい炭素数1～12の炭化水素鎖(2価の炭化水素基)を表す。ただし、 R^4 、 R^5 、 R^6 及び R^7 が炭化水素鎖(2価の炭化水素基)を表す場合、その炭化水素構造中に環構造及び／又は不飽和結合を有していてもよい。また、炭化水素鎖(2価の炭化水素

基)は、置換基として1価の親水性部位を有するものであってもよい。

$R^4 \sim R^7$ で表される2価の炭化水素基の詳細については後述する。

[0152] X' は、水素原子、又は1価の置換基を表し、1価の置換基は親水性部位を含んでもよい。ここでいう親水性部位は、前記 L' において説明したのものうち、1価の親水性部位として挙げたものをさし、好ましい例も同様である。

[0153] Y 及び Y' は、各々独立に2価の親水性部位を表し、 Z は、 q の値に応じた2価又は3価の親水性部位を表し、 q は1又は2である。すなわち、 q が1の場合、 Z は2価の親水性部位を表し、 q が2の場合、 Z は3価の親水性部位を表す。2価又は3価の親水性部位としては、前記一般式(I)又は一般式(II)において説明した親水性部位のうち、2価又は3価の親水性部位として例示したものと同様のものを挙げることができる。

p は0~20の整数を表し、 r は0~3の整数を表す。 n は1~3の整数を表す。

[0154] 前記一般式(III)中の R^3 、又は、前記一般式(IV)中の R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 が2価の炭化水素基である場合、直鎖、分岐鎖、又は環状構造を含むアルキル基、芳香環基が好ましく、これらは置換基を有していてもよい。

また、この2価の炭化水素基に導入可能な置換基としては、例えば、脂肪族基、芳香族基、ヘテロ環基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、脂肪族オキシ基、芳香族オキシ基、ヘテロ環オキシ基、親水性基が挙げられ、中でも、炭素数1~12の脂肪族基、芳香族基、ヘテロ環基、塩素原子、シアノ基、親水性基が好ましい。

炭素数1~12の脂肪族基の好ましい例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基などが挙げられ、中でもメチル基、エチル基、プロピル基が好ましい。

芳香族基の例としては、フェニル基、ナフチル基、アントラセン基が挙げられ、フェニル基が好ましい。

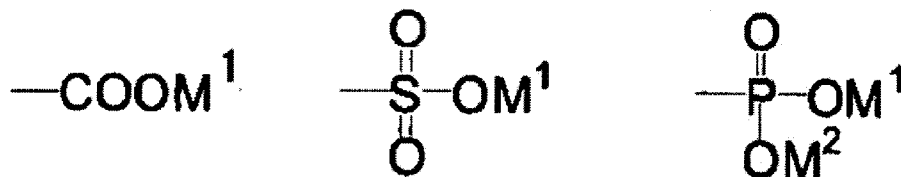
ヘテロ環基の例としては、モルホリノ基、テトラヒドロフルフリル基、ピロリル基、フリル基、チオフェニル基、ベンゾピロリル基、ベンゾフリル基、ベンゾチオフェニル基、ピラゾリル基、イソキサゾリル基、イソチアゾリル基、インダゾリル基、ベンゾイソキサゾリル基、ベンゾイソチアゾリル基、イミダゾリル基、オキサゾリル基、チアゾリル基、ベンゾイ

ミダゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、ベンゾチアゾリル基、ピリジル基、キノリニル基、イソキノリニル基、ピリダジニル基、ピリミジニル基、ピラジニル基、シンノリニル基、フタラジニル基、キナゾリニル基、キノキサリニル基、アクリジニル基、フェナンスリジニル基、フタラジニル基、カルバゾリル基、カルボリニル基、プリニル基、トリアゾリル基、オキサジアゾリル基、チアジアゾリル基が挙げられ、モルホリノ基、テトラヒドロフルフリル基、ピリジル基が好ましい。

親水性基の例としては、ヒドロキシ基、アミノ基、カルボニル基、チオカルボニル基、メルカプト基、カルバモイル基、カルバモイルオキシ基、カルバモイルアミノ基などが挙げられ、ヒドロキシ基、カルボニル基、アミノ基が好ましい。

[0155] 前記一般式(III)中の R^3 、又は、前記一般式(IV)中の R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 が2価の炭化水素基である場合に有していてもよい「1価の親水性部位」としては、例えば、ヒドロキシ基、アミノ基、メルカプト基、アンモニウム基、カルバモイル基、カルバモイルオキシ基、カルバモイルアミノ基、及び下記構造式で表される部分構造部位(M^1 、 M^2 については既述の通りである)が挙げられる。

[0156] [化18]



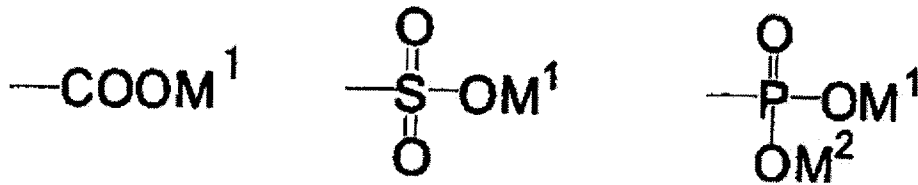
[0157] 上記のうち、前記一般式(III)中の R^3 で表される「2価の炭化水素基」は、好ましくは炭素数1~5のメチレン鎖、又は置換基を有していてもよく鎖中に酸素原子を含んでもよいメチレン鎖であり(より好ましくは、炭素数3のメチレン鎖)である。

前記一般式(IV)中の R^4 ~ R^7 で表される「2価の炭化水素基」は、好ましくは炭素数1~5のメチレン鎖、又は置換基を有していてもよく鎖中に酸素原子を含んでもよいメチレン鎖であり(より好ましくは、炭素数3のメチレン鎖)である。

[0158] 前記一般式(III)中のX、又は前記一般式(IV)中のX'における1価の親水性部位

の好ましい例としては、ヒドロキシ基、アミノ基、メルカプト基、アンモニウム基、カルバモイル基、カルバモイルオキシ基、カルバモイルアミノ基、及び下記構造式で表される部分構造部位 (M^1 、 M^2 については既述の通りである) が挙げられる。

[0159] [化19]



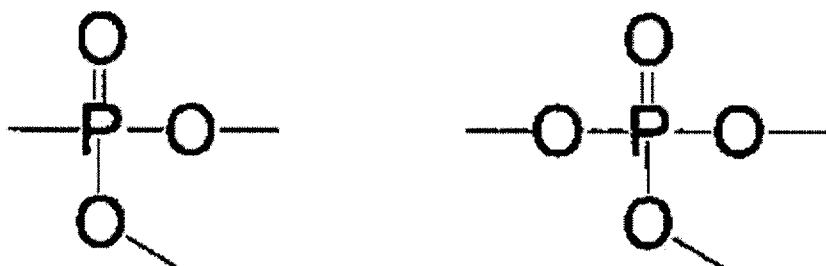
[0160] 前記一般式(IV)中、 Y 、 Y' 、 Z が2価の親水性部位である場合、その好ましい例としては、カルボニル基、チオカルボニル基、ウレタン部位、チオウレタン部位、アミド部位、エステル部位、チオエーテル部位、スルホンアミド部位、ウレア部位、チオウレア部位、2級アミン部位、 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_a-$ で表されるポリエチレンオキシ部位(但し、 a は2以上の整数)、オキシカルボニルオキシ部位、及び下記構造式で表される部分構造部位 (M^1 については既述の通りである) 等が挙げられる。

[0161] [化20]



[0162] 前記一般式(IV)中、 Z が3価の親水性部位である場合、その好ましい例としては、3級アミン部位、ウレア部位、チオウレア部位及び下記構造式で表される部分構造等が挙げられる。

[0163] [化21]



[0164] 前記一般式(III)で表される化合物のうち、好ましくは、 R^{11} 、 R^{12} がメチル基又ははエチル基であって、 R^3 が炭素数1～5のメチレン鎖、又は置換基を有していてもよく、鎖中に酸素原子を含んでもよいメチレン鎖(より好ましくは、炭素数3のメチレン鎖)であって、Xがアミノ基であって、nが2～3(より好ましくは2)である場合がより好ましい。

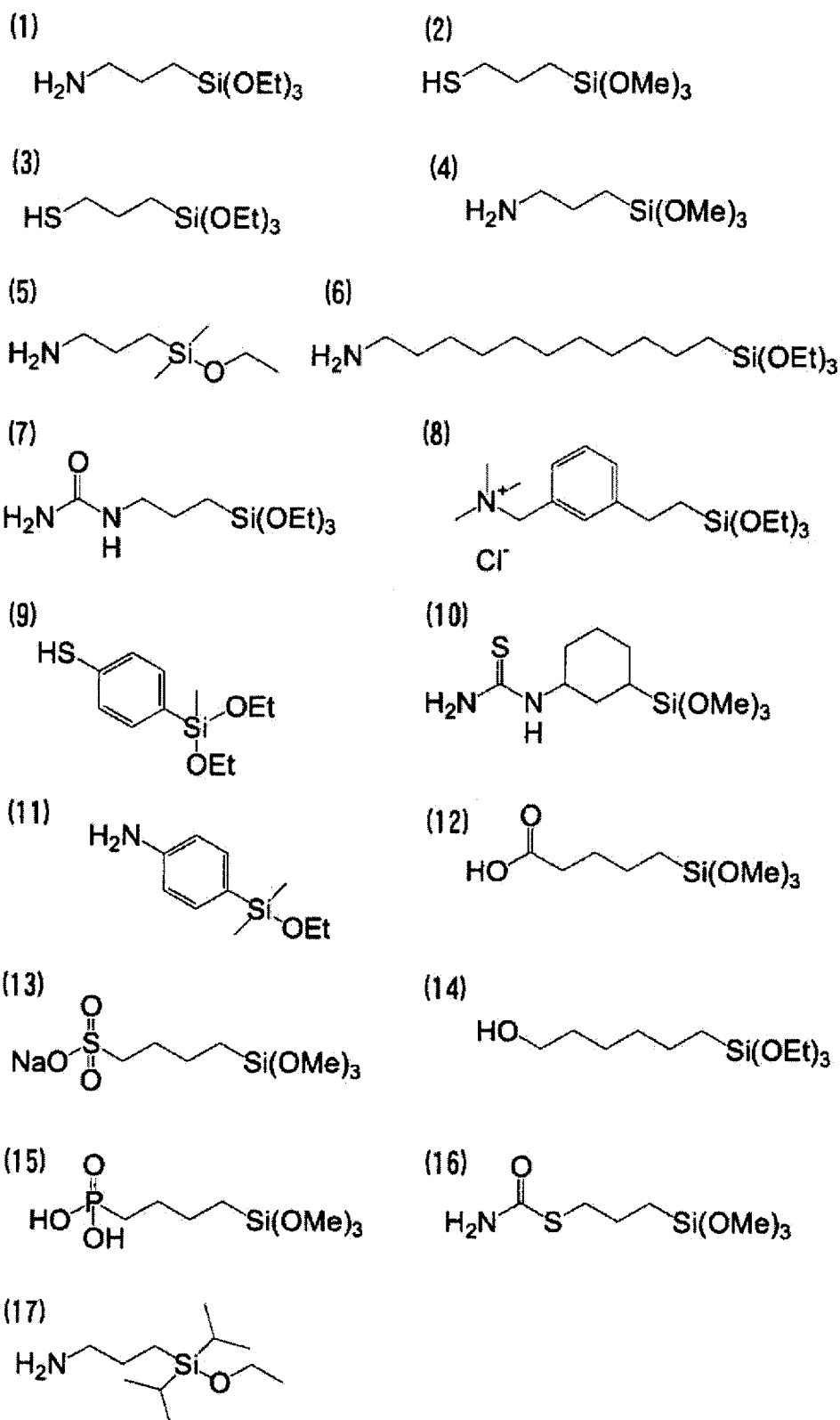
また、前記一般式(IV)で表される化合物のうち、好ましくは、 R^{11} 、 R^{12} がメチル基又ははエチル基であって、 R^4 、 R^5 が炭素数1～5のメチレン鎖(より好ましくは、炭素数2のメチレン鎖)であって、 R^6 、 R^7 が炭素数1～5のメチレン鎖(より好ましくは、炭素数3のメチレン鎖)であって、 X' がアミノ基であって、Y、 Y' 、Zがアミノ基であって、pが0であって、qが1であって、rが0であって、nが2～3(より好ましくは2)である場合がより好ましい。

[0165] 以下、前記一般式(I)ないし(IV)で表されるアルコキシシラン化合物の具体例を示す。但し、本発明においてはこれらに限定されるものではない。

前記一般式(I)で表されるアルコキシシラン化合物としては、例えば、 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 -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、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、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、 γ -クロロプロピルメチルジメトキシシラン、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等が挙げられる。

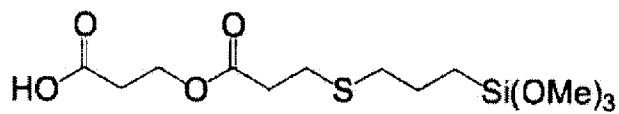
[0166] 更に好ましい形態である前記一般式(II)、(III)又は(IV)で表されるアルコキシシラン化合物の具体例[例示化合物(1)～(145)]を挙げる。

[0167] [化22]

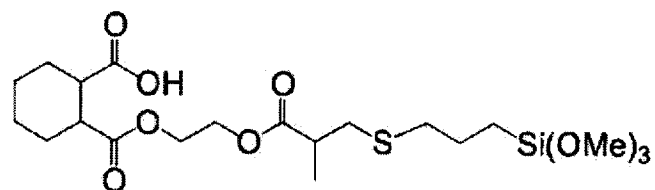


[0168] [化23]

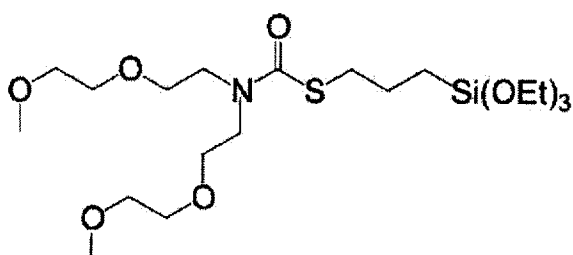
(18)



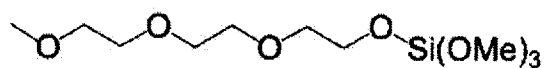
(19)



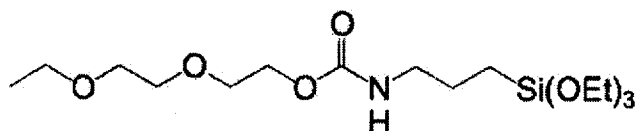
(20)



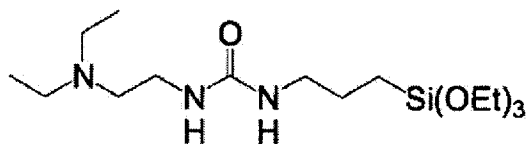
(21)



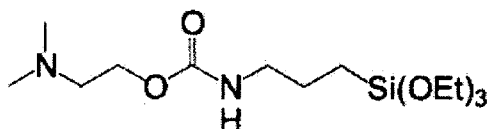
(22)



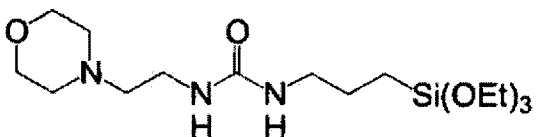
(23)



(24)

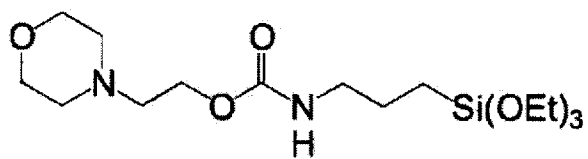


(25)

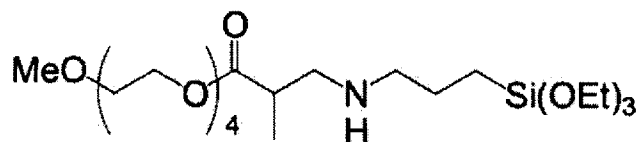


[0169] [化24]

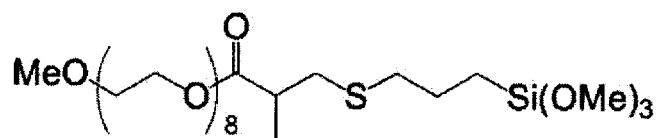
(26)



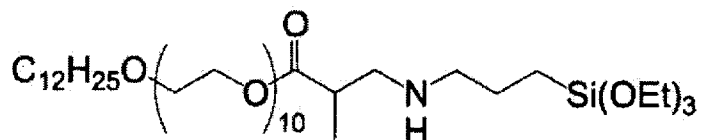
(27)



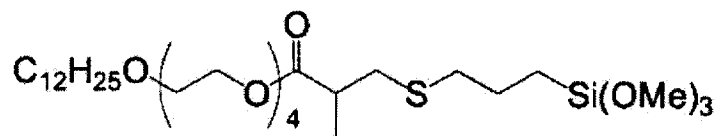
(28)



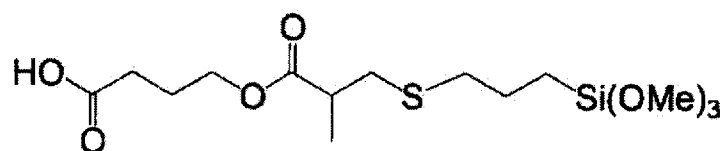
(29)



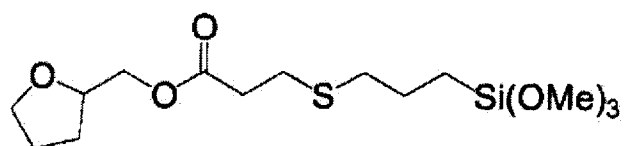
(30)



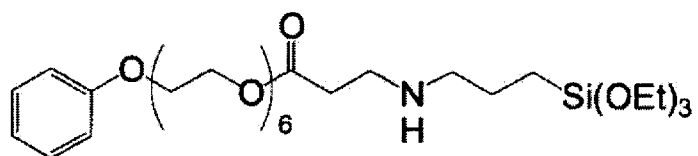
(31)



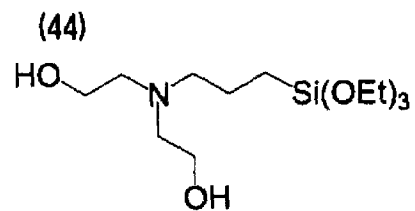
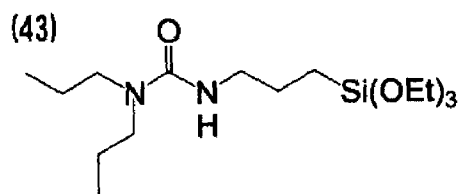
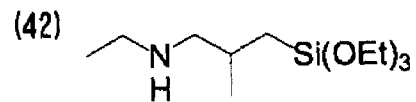
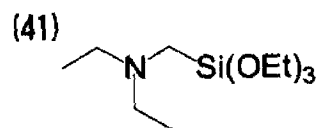
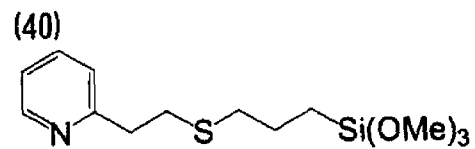
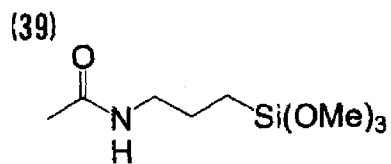
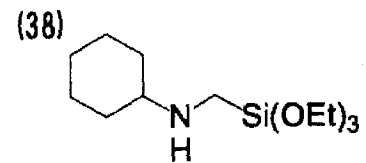
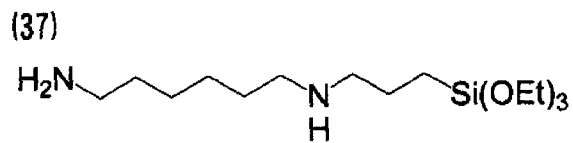
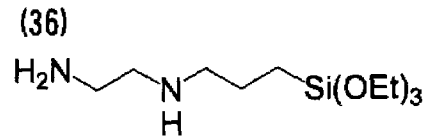
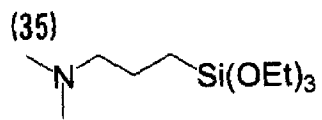
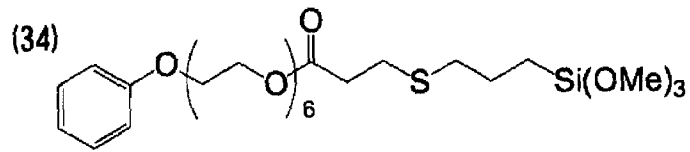
(32)



(33)

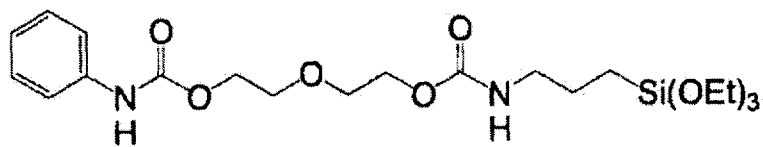


[0170] [化25]

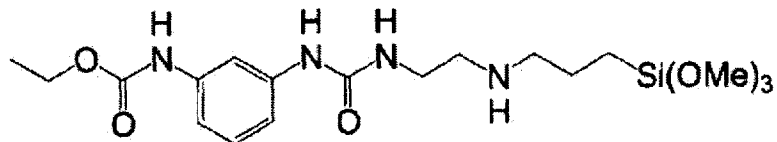


[0171] [化26]

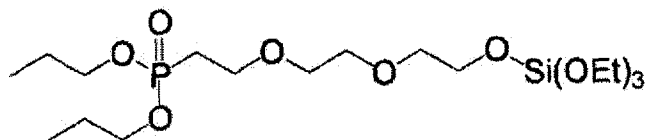
(45)



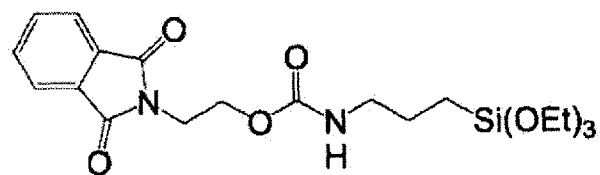
(46)



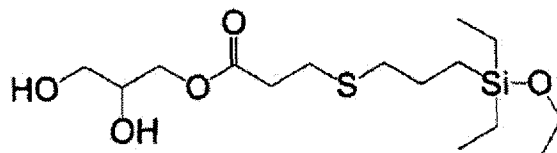
(47)



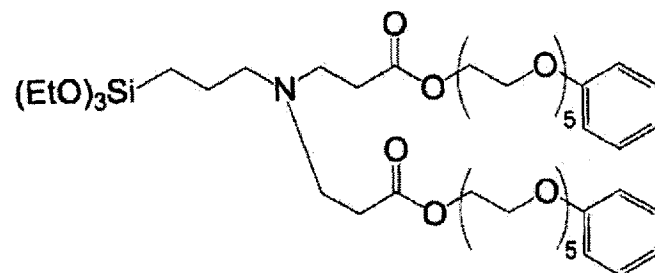
(48)



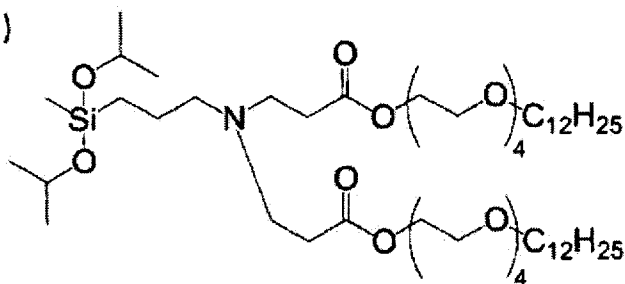
(49)

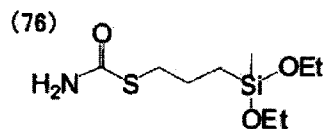
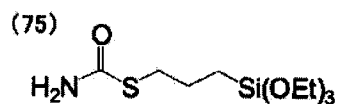
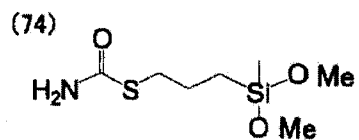
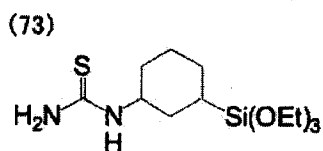
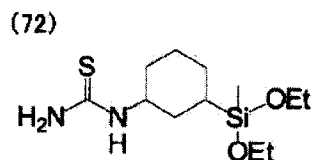
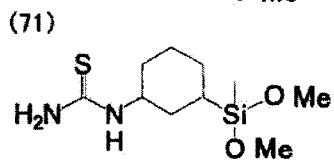
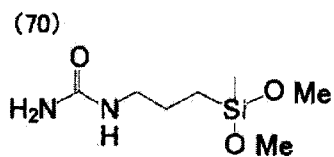
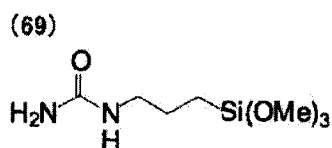
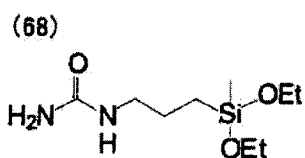
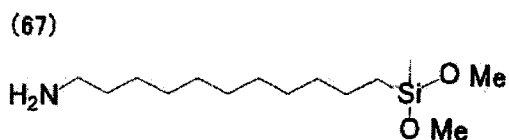
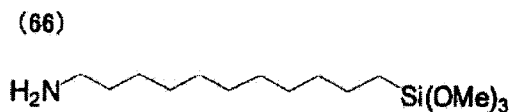
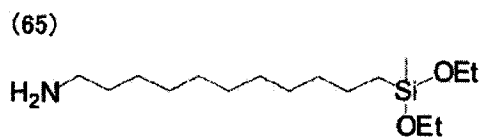
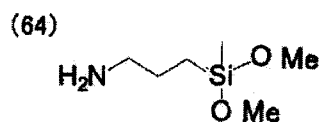
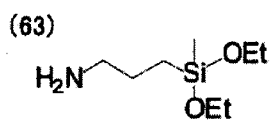


(50)

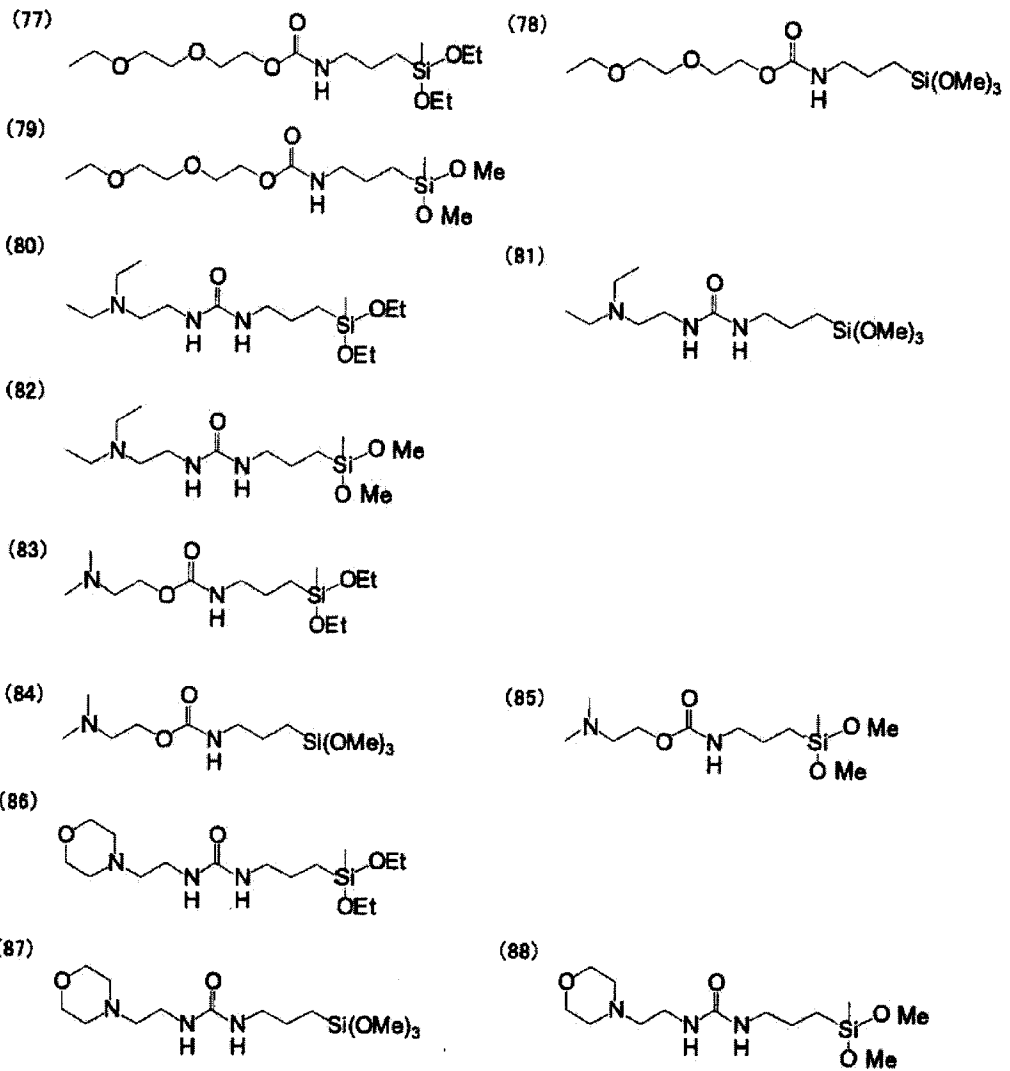


(51)

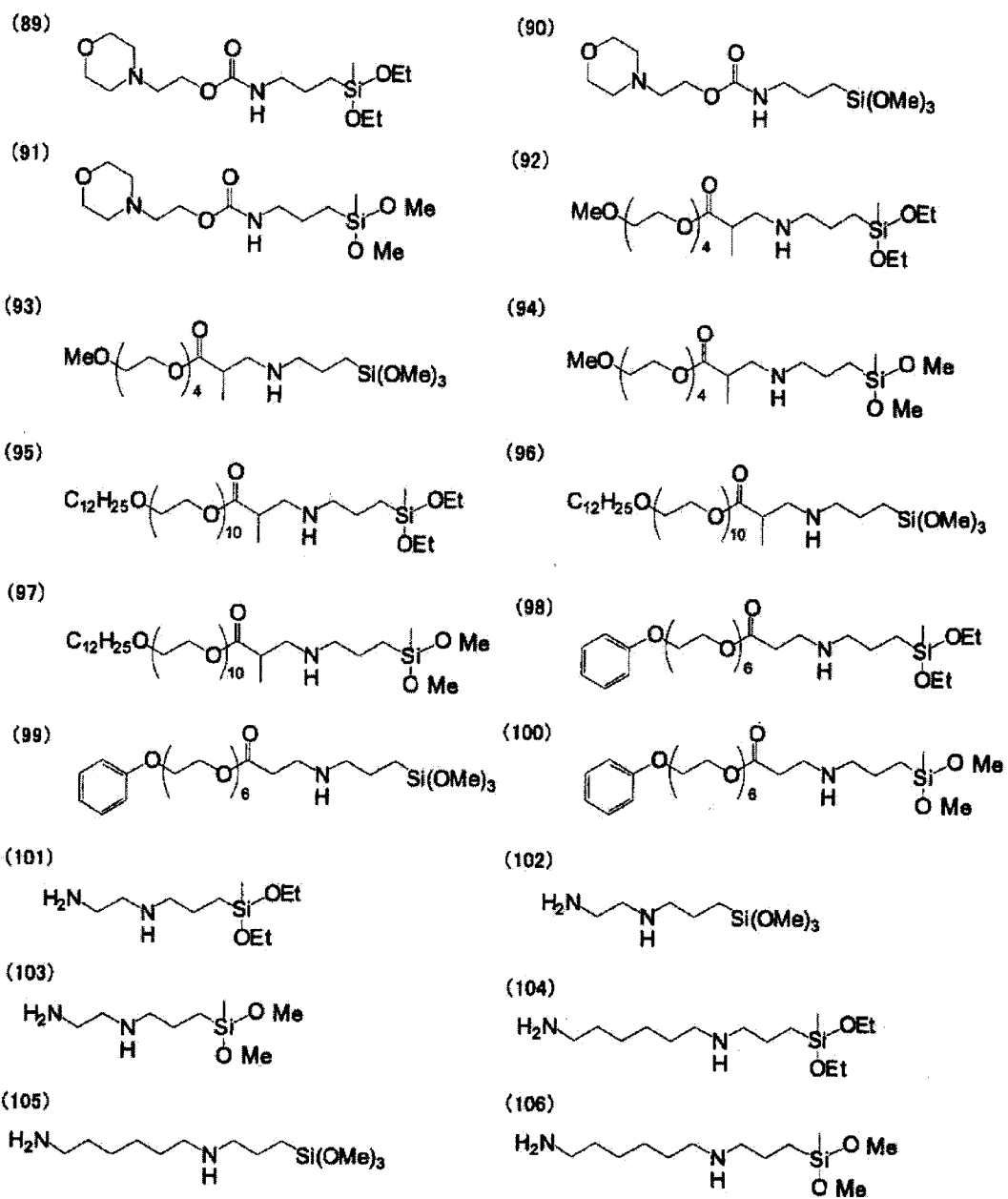




[0174] [化29]

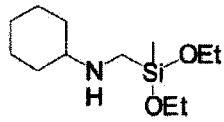


[0175] [化30]

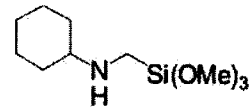


[0176] [化31]

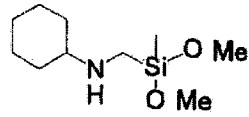
(107)



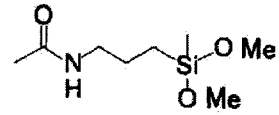
(108)



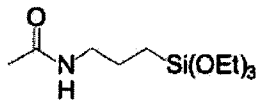
(109)



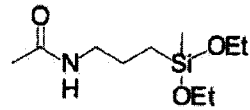
(110)



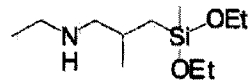
(111)



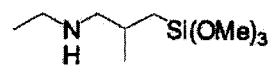
(112)



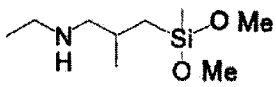
(113)



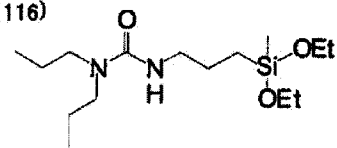
(114)



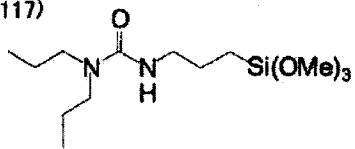
(115)



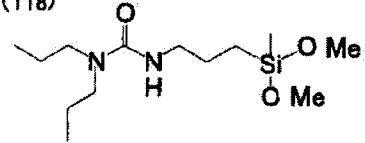
(116)



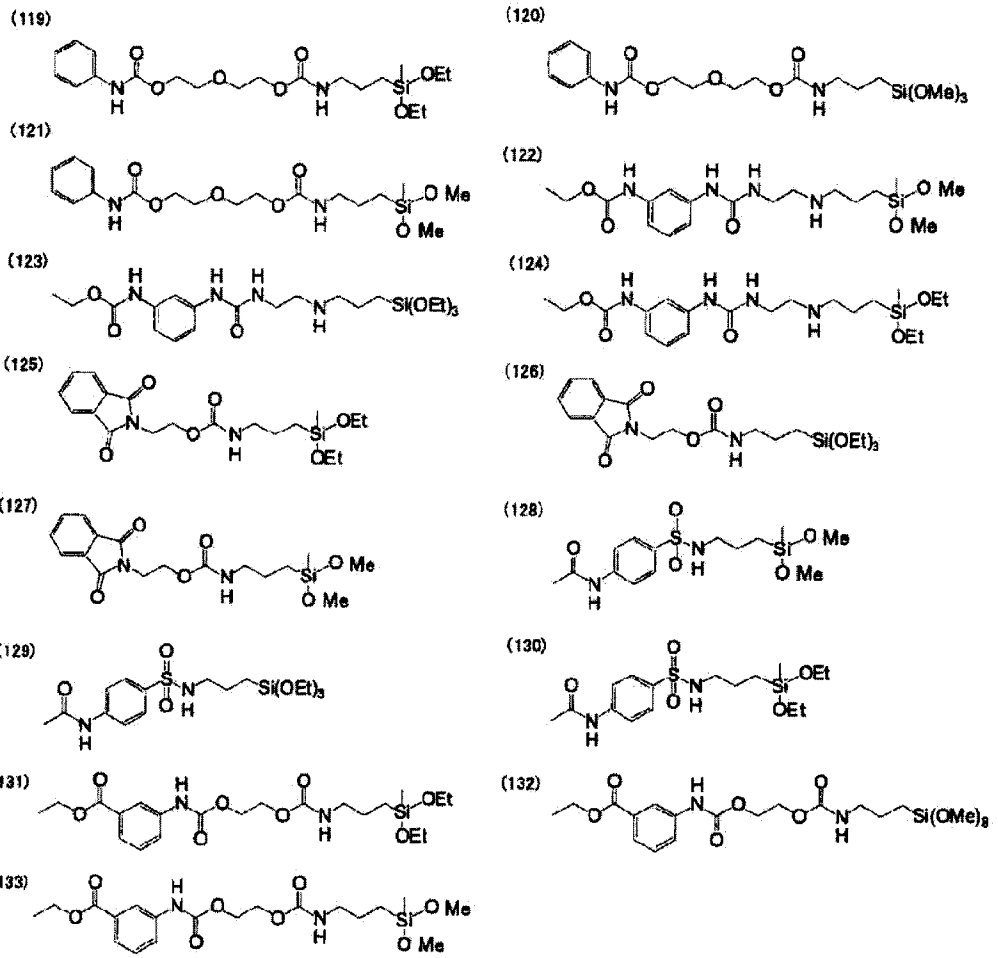
(117)



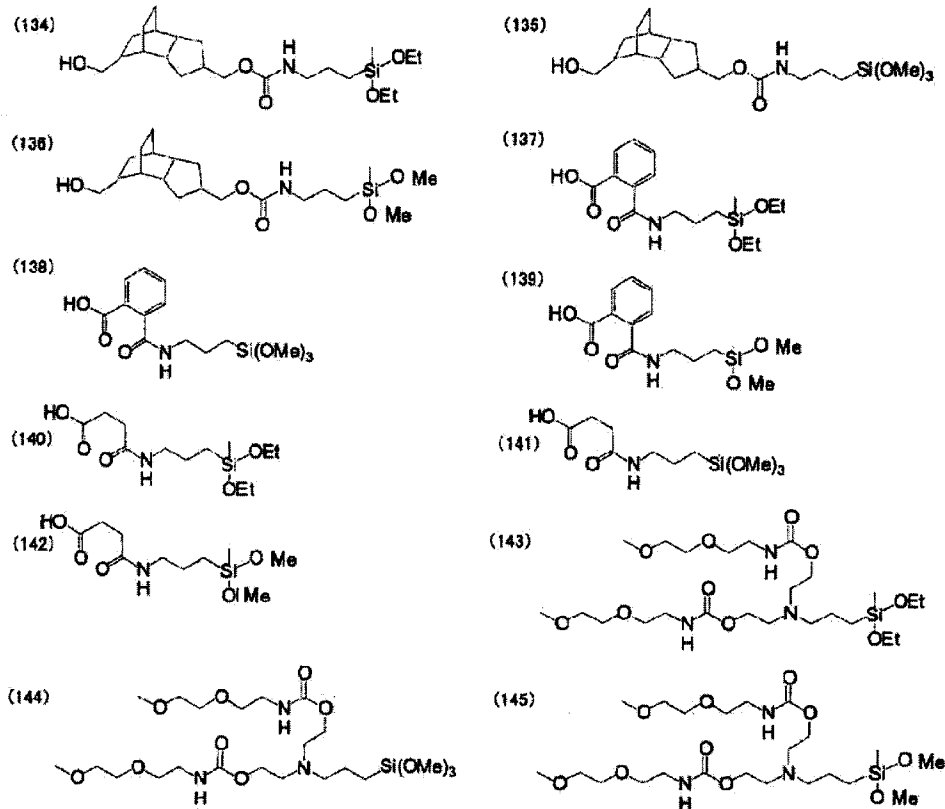
(118)



[0177] [化32]



[0178] [化33]



[0179] 以上で説明したアルコキシシラン化合物の総含有量としては、現像残渣低減と密着性向上とをより効果的に両立させる観点より、本発明の硬化性組成物の全固形分に対し、0.1質量%以上10.0質量%以下が好ましく、0.1質量%以上8.0質量%以下がより好ましく、0.1質量%以上6.0質量%以下が特に好ましい。

[0180] <溶剤>

本発明の硬化性組成物は、溶剤を少なくとも1種含有することが好ましい。

本発明の硬化性組成物を調製する際に使用可能な溶剤としては、エステル類、例えば酢酸エチル、酢酸-n-ブチル、酢酸イソブチル、ギ酸アミル、酢酸イソアミル、酢酸イソブチル、プロピオン酸ブチル、酪酸イソプロピル、酪酸エチル、酪酸ブチル、アルキルエステル類、乳酸メチル、乳酸エチル、オキシ酢酸メチル、オキシ酢酸エチル、オキシ酢酸ブチル、メトキシ酢酸メチル、メトキシ酢酸エチル、メトキシ酢酸ブチル、エトキシ酢酸メチル、エトキシ酢酸エチル、等；

[0181] 3-オキシプロピオン酸メチル、3-オキシプロピオン酸エチル等の3-オキシプロピオン酸アルキルエステル類(例えば、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロ

ロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、等)、2-オキシプロピオン酸メチル、2-オキシプロピオン酸エチル、2-オキシプロピオン酸プロピル等の2-オキシプロピオン酸アルキルエステル類(例えば、2-メトキシプロピオン酸メチル、2-メトキシプロピオン酸エチル、2-メトキシプロピオン酸プロピル、2-エトキシプロピオン酸メチル、2-エトキシプロピオン酸エチル、2-オキシ-2-メチルプロピオン酸メチル、2-オキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、2-メトキシ-2-メチルプロピオン酸メチル、2-エトキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、等);

[0182] ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、ピルビン酸プロピル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、2-オキソブタン酸メチル、2-オキソブタン酸エチル等;

エーテル類、例えばジエチレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフラン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、エチルカルビトールアセテート、ブチルカルビトールアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、

[0183] プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート等;ケトン類、例えばメチルエチルケトン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン等;芳香族炭化水素類、例えばトルエン、キシレン等が好ましい。

[0184] これらのうち、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、エチルセロソルブアセテート、乳酸エチル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、酢酸ブチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、2-ヘプタノン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、エチルカルビトールアセテート、ブチルカルビトールアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、等がより好ましい。中でも、乳酸エチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートが最も好ましい。

[0185] また、本発明の硬化性組成物が前述のアルコキシシラン化合物を含む場合には、本発明における溶剤としては、該アルコキシシラン化合物との相溶性の観点より、ケトン類が好ましく、環状ケトンがより好ましく、シクロヘキサノン又はシクロペンタノンが特に好ましい。

[0186] <その他の成分>

本発明の硬化性組成物は、上記以外のその他の成分を含有してもよい。

[0187] (増感剤)

本発明の硬化性組成物は増感剤を含有してもよい。

前記増感剤としては、前述の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。

[0188] 前記増感剤としては、以下に列挙する化合物類に属しており、且つ、300nm～450nmの波長領域に吸収波長を有するものが挙げられる。

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

[0189] 本発明の硬化性組成物が増感剤を含有する場合、硬化性組成物中における増感剤の含有量は、深部への光吸収効率と開始分解効率の観点から、固形分換算で、0.1～20質量%であることが好ましく、0.5～15質量%がより好ましい。

[0190] (共増感剤)

本発明の硬化性組成物は共増感剤を含有してもよい。

前記共増感剤は、前記光重合開始剤や前記増感剤の活性放射線に対する感度を一層向上させる、或いは、酸素による光重合性化合物の重合阻害を抑制する等の作用を有する。

[0191] このような共増感剤の例としては、アミン類、例えば、M. R. Sanderら著「Journal of Polymer Society」第10巻3173頁(1972)、特公昭44-20189号公報、特開昭51-82102号公報、特開昭52-134692号公報、特開昭59-138205号公報、特開昭60-84305号公報、特開昭62-18537号公報、特開昭64-33104号公報、Research Disclosure 33825号記載の化合物等が挙げられ、具体的には、トリエタノールアミン、p-ジメチルアミノ安息香酸エチルエステル、p-ホルミルジメチルアニリン、p-メチルチオジメチルアニリン等が挙げられる。

[0192] 共増感剤の別の例としては、チオール及びスルフィド類、例えば、特開昭53-702号公報、特公昭55-500806号公報、特開平5-142772号公報記載のチオール化合物、特開昭56-75643号公報のジスルフィド化合物等が挙げられ、具体的には、2-メルカプトベンゾチアゾール、2-メルカプトベンゾオキサゾール、2-メルカプトベンゾイミダゾール、2-メルカプト-4(3H)-キナゾリン、 β -メルカプトナフタレン等が挙げられる。

[0193] また、共増感剤の別の例としては、アミノ酸化合物(例、N-フェニルグリシン等)、特公昭48-42965号公報記載の有機金属化合物(例、トリブチル錫アセテート等)、特公昭55-34414号公報記載の水素供与体、特開平6-308727号公報記載のイオウ化合物(例、トリチアン等)等が挙げられる。

[0194] 本発明の硬化性組成物が共増感剤を含有する場合、該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、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。

[0195] (熱重合防止剤)

本発明の硬化性組成物においては、組成物の製造中或いは保存中において、光重合性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できる。

本発明に用いる熱重合防止剤としては、ハイドロキノン、p-メキシフェノール、ジ-t-ブチル-p-クレゾール、ピロガロール、t-ブチルカテコール、ベンゾキノン、4,4'-チオビス(3-メチル-6-t-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-t-ブチルフェノール)、N-ニトロソフェニルヒドロキシアミン第一セリウム塩等が挙げられる。

[0196] 本発明の硬化性組成物が熱重合防止剤を含有する場合、熱重合防止剤の添加量は、硬化性組成物の全固形分に対し約0.01～約5質量%が好ましい。

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

[0197] (密着向上剤)

本発明の硬化性組成物においては、上述したアルコキシシラン化合物と、公知の密着向上剤とを併用してもよい。

公知の密着向上剤としては、シラン系カップリング剤、チタンカップリング剤等が挙げられる。

[0198] シラン系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、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。

中でも、 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。

[0199] (その他の添加剤)

更に、本発明の硬化性組成物に対しては、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あり、結合剤を使用した場合、光重合性化合物と樹脂との合計質量に対し10質量%以下添加することができる。

[0200] 《カラーフィルタ》

本発明のカラーフィルタは、前記本発明の硬化性組成物を用いてなるものであり、例えば、後述の支持体上に、既述の本発明の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では、支持体と着色パターンとの密着性に優れ、現像残渣が低減される。

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、密着性向上の効果及び現像残渣低減の効果をより効果的に得る観点からは、固体撮像素子用カラーフィルタであることが好ましい。

[0201] 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）としては、密着性向上の効果及び現像残渣低減の効果をより効果的に得る観点からは、 $2.0\mu\text{m}$ 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としては、密着性向上の効果及び現像残渣低減の効果をより効果的に得る観点から、 $0.1\sim 2.0\mu\text{m}$ が好ましく、 $0.2\sim 1.0\mu\text{m}$ がより好ましい。

[0202] 固体撮像素子用カラーフィルタにおいては、一般的には、着色パターンの密着性改善などを目的として、無機基材上に下塗り層としての有機膜（以下、「下塗り有機膜」ともいう）を介して着色パターンを形成することが行われている。

しかし、近年では、工程短縮、材料コスト低減、カラーフィルタの薄膜化、等の観点より、下塗り有機膜を介さずに無機基材上に直接着色パターンを形成する技術が求められている。下塗り有機膜を介さずに無機基材上に直接着色パターンを形成する場合、着色パターンの密着性が悪化する。

以上の観点より、密着性に優れ現像残渣が少ない本発明のカラーフィルタは、下塗り有機膜を介さずに無機基材上に直接形成されるカラーフィルタとして特に好適である。

[0203] また、本発明のカラーフィルタは、密着性向上の効果及び現像残渣低減の効果をより効果的に得る観点からは、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。

[0204] 《カラーフィルタの製造方法》

本発明のカラーフィルタを製造する方法としては特に限定はないが、例えば、既述の本発明の硬化性組成物を支持体上に塗布後、塗布形成された塗布膜をマスクを通して露光し、現像して着色パターンを形成する工程を有するカラーフィルタの製造方法が好適である。3色あるいは4色のカラーフィルタとする場合には、前記工程を各色ごとに繰り返して各色のパターンを形成することにより作製できる。

以下、より具体的なカラーフィルタの製造方法の例について説明する。

即ち、本発明の硬化性組成物を支持体上に塗布する塗布工程と、(必要に応じて、更に、塗布された硬化性組成物をプリベークするプリベーク工程と)、塗布された硬化性組成物をマスクを通してパターン露光する露光工程と、パターン露光された硬化性組成物をアルカリ現像する現像工程と、(必要に応じて、更に、アルカリ現像された硬化性組成物をポストベークするポストベーク工程と)、を有して構成される製造方法が挙げられる。

[0205] さらに具体的には、例えば、塗布工程において、本発明の硬化性組成物を、スピナー等により、適当な支持体上に乾燥時の膜厚が一般的に0.1~5 μ m、好ましくは0.2~2 μ mになるように塗布し、平滑な塗膜を得る。

[0206] 硬化性組成物を塗布した後、溶媒を蒸発させ乾燥塗布膜を得るため通常プリベークを行う(プリベーク工程)。このプリベークの方法としては、高温の空気などによる間接加熱乾燥、ホットプレート等による直接加熱乾燥(約80~140 $^{\circ}$ C、50~200秒)等がある。プリベークの前に、減圧乾燥を行ってもよい。

また、現像後に得られたパターンを、十分硬化させて機械強度を高め永久膜とするためにポストベークが行われる(ポストベーク工程)。例えば、3色のカラーフィルタの製造に際しては、最初に形成されたパターンは、その後、他色のレジスト液の塗布、露光、現像を2度受ける。この際に、塗布されたレジスト液との混色、露光、現像によ

るパターンの欠落が生じないようにポストベークを行うものである。このポストベークはプリベーク同様の方法が用いられるが、プリベークの条件よりも、高温、長時間で行われる。例えば、オーブンによる間接加熱の場合、約180～250℃、約0.5～2時間、ホットプレートによる直接加熱の場合、約180～250℃、約2～10分間行われる。

[0207] 露光工程におけるパターン露光のための光源は特に限定されないが、パターン形成性に関して顕著な効果がもたらされる光源としては、410nm以下の波長の光が好ましく、中でも水銀灯のi線(365nm)が特に好ましい。

[0208] 硬化性組成物の現像に使用する現像液は特に制限はなく、従来公知の現像液を使用することができる。中でも、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)などの4級アンモニウム塩類の有機アルカリ系の現像液が本発明の目的を達成する上で好ましい。

[0209] 支持体としては、無機基材、有機基材のいずれも使用できるが、密着性向上効果をより効果的に得る観点からは、無機基材が好ましい。無機基材の詳細については後述する。

前記支持体の具体例としては、例えば、ガラス基板、プラスチック基板、アルミ基板、固体撮像素子用シリコンウエハ等の電子部品の基材、さらには透明樹脂基板、樹脂フィルム、ブラウン管表示面、撮像感の受光面、固体撮像素子(CCD、CMOS、BBD、CID、BASIS等)が形成された半導体ウエハが挙げられる。また、薄膜半導体を用いた密着型イメージセンサー、液晶ディスプレイ面、カラー電子写真用感光体、エレクトロクロミィー(EC)表示装置を用いることもできる。

[0210] また、カラーフィルタ(着色パターン)との密着性を向上させるために、支持体上に密着処理を施すことが好ましい。この密着処理による効果は、前述のとおり、支持体が無機基材であり、該無機基材上に下塗り有機膜を介さずに直接着色パターン(カラーフィルタ)を形成する場合に特に有効である。

以下、支持体としての無機基材上に密着助剤を付与する場合の密着処理工程について説明する。

[0211] ー密着処理工程ー

密着処理工程では、無機基材上に密着助剤を付与する。密着助剤の付与は、塗

布、インクジェット付与、印刷、蒸着などの方法により行なうことができる。

[0212] 塗布による場合、スリット塗布、回転塗布、流延塗布、ロール塗布、スプレー塗布等の各種公知の塗布方法を適用することができる。

[0213] インクジェット付与による場合、インクジェットヘッドを用いたインクジェット法により吐出する方法を適用できる。インクジェットヘッドとしては、例えば、静電誘引力を利用してインクを吐出させる電荷制御方式、ピエゾ素子の振動圧力を利用するドロップオンデマンド方式(圧カパルス方式)、電気信号を音響ビームに変えインクに照射して放射圧を利用してインクを吐出させる音響インクジェット方式、インクを加熱して気泡を形成し、生じた圧力を利用するサーマルインクジェット(バブルジェット(登録商標))方式、等のヘッドが好適である。

[0214] 印刷による場合、スクリーン印刷法を適用することができる。

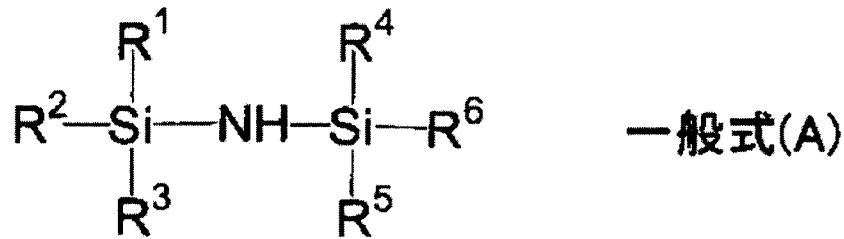
蒸着による場合、スプレーによる噴霧、気化による蒸着、ディッピング等が挙げられる。中でも、気化による蒸着が好ましく、その場合、減圧下で30～600秒程度処理されることが好ましい。

[0215] 塗布やインクジェット付与による場合、密着助剤を用いて調製した溶液が用いられる。この溶液には、例えば、シクロヘキサノンなどの溶剤に、所望の密着助剤を混合、溶解して調製したものをを用いることができる。

[0216] 上記のように密着助剤の付与後は、ホットプレート、オーブン等を用いて、50～300℃で30～600秒程度乾燥させることが好ましい。

[0217] 本発明に用いる密着助剤としては、後述の硬化性層(特にアルコキシシラン化合物)との間に働く硬化部(画像)密着性と未硬化部現像性の点から、シリコン窒化物、シリコン酸化物などを用いることができる。中でも、非硬化部(非露光部)の現像残渣を悪化することなく、無機の基板面との密着性に優れた着色パターンを形成する点から、下記一般式(A)で表される化合物が好ましい。但し、本発明においてはこれに限定されるものではない。

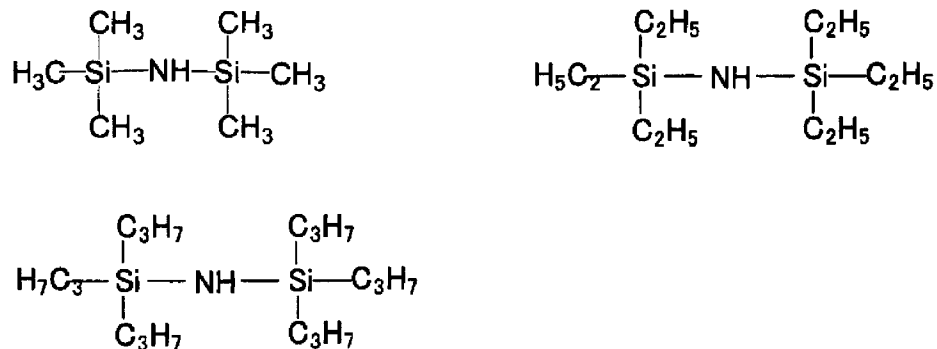
[0218] [化34]



[0219] 前記一般式(A)中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^6$ は、各々独立に炭素数1～4の炭化水素基を表し、構造中に環構造及び／又は不飽和結合を有していてもよい。炭素数1～4の炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等が挙げられる。中でも、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^6$ の全てがメチル基である場合が好ましい。

[0220] 前記一般式(A)で表される化合物の具体例を列挙する。但し、本発明においてはこれらに制限されるものではない。

[0221] [化35]



[0222] 密着助剤の無機基材上における存在量としては、密着助剤が処理された無機基材上の水の接触角が 50° 以上が好ましく、 60° 以上が好ましい。前記範囲内であると、本来現像除去される未露光領域の後述の硬化性層の現像残渣を少なく抑えつつ、カラーフィルタを構成する着色パターンの密着性を効果的に向上させることができる。

[0223] 本発明にいう無機基材としては、無機基材(基板、シート、フィルム等を含む)自身その他、表面に無機膜が形成された任意の基材(有機基材でも無機基材でもよい)も含まれる。

無機基材の更に好ましい例として、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(特にSiN、SiO₂、SiON基板等の無機基板)等や、相補性金属酸化膜半導体(CMOS)等が挙げられる。これらの基板は、各画素を隔離するブラックストライプが形成されている場合もある。

中でも特に、無機基板が前記一般式(A)で表される化合物で処理されている場合が好ましい。

[0224] <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て構成される。

本発明の固体撮像素子は、密着性に優れ、現像残渣が抑制された本発明のカラーフィルタが備えられているため、ノイズが少なく色再現性に優れる。

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が備えられた構成であり、固体撮像素子として機能する構成であれば特に限定はないが、例えば、以下のような構成が挙げられる。

支持体上に、固体撮像素子(CCDイメージセンサー、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

[0225] 以下、本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明はその主旨を越えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。なお、特に断りのない限り、「部」は質量基準である。

また、以下の実施例において、i線透過率は、硬化性組成物を素ガラス上に塗布し、プレバークを行って膜厚0.7 μmの塗布膜を形成し、該塗布膜についてMCPD-

3000(大塚電子(株)製)を用いて測定した。

[0226] [実施例1]

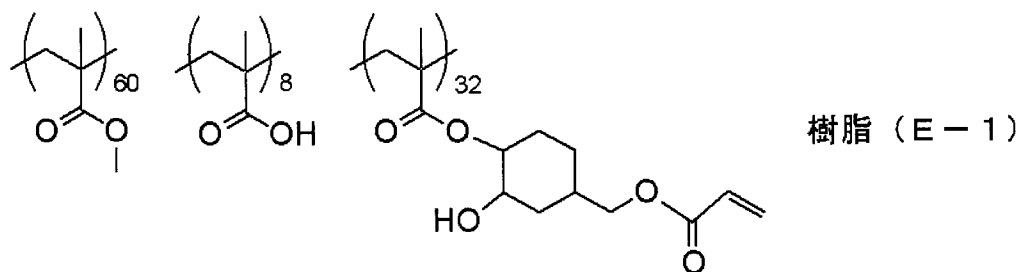
－1. 硬化性組成物の調製－

(1-1) 顔料分散液の調製

顔料として、C. I. ピグメントグリーン36とC. I.ピグメントグリーン7とC. I. ピグメントイエロー139とを80/20/35(質量比)の割合で混合した混合物15部、分散剤としてBYK2001(Disperbyk:ビックケミー(BYK)社製、固形分濃度45.0%)10部(固形分換算約4.5部)、メチルメタクリレート/メタクリル酸/2-ヒドロキシ-4-アクリロイルオキシメチルーシクロヘキシルメタクリレート共重合体(共重合比(モル比)=60/8/32、重量平均分子量14000;下記樹脂(E-1))[エチレン不飽和二重結合を有する(E)アルカリ可溶性樹脂]5.5部及び溶媒としてシクロヘキサノン69.5部を混合した混合液を、ビーズミルにより15時間混合、分散して、顔料分散液(P1)を調製した。

顔料分散液(P1)について、顔料の平均粒子径をマイクロトラック ナノトラックUPA-EX150(日機装(株)製)を用いて、動的光散乱法により測定したところ、200nmであった。

[0227] [化36]



[0228] (1-2) 硬化性組成物(塗布液)の調製

上記の顔料分散液P1を用い、下記組成中の各成分を混合、攪拌して硬化性組成物P1の溶液を調製した。

〈組成〉

・前記顔料分散液(P1) … 65部

- ・下記化合物(A-1) [(A)炭素数2以上のアルキレンオキシ基を有する重合性化合物] … 3.3部
- ・ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート(DPHA) [(B)炭素数2以上のアルキレンオキシ基を有しない重合性化合物] … 0.8部
- ・下記化合物(C-1) [ジエチルアミン構造を有する(C) i線吸収剤] … 0.9部
- ・CGI-242 [チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)製のオキシム系光重合開始剤(構造を以下に示す); (D)光重合開始剤] … 0.9部
- ・下記化合物(G-1) [アミノ基含有(G)アルコキシシラン化合物] … 1.3部
- ・界面活性剤(メガファックF-781-F) … 0.1部
- ・重合禁止剤(p-メキシフェノール) … 0.1部
- ・シクロヘキサノン … 2.5部
- ・プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA; 溶媒) … 9.0部

[0229] [化37]

B: 5%未満の粘度変動が認められた。

C: 5%以上10%未満の粘度変動が認められた。

D: 10%以上の粘度変動が認められた。

[0231] -2. カラーフィルタの作製-

(2-1) 硬化性層の形成

以下のようにして、下塗り有機膜を設けることなく、Si基板上に直接(即ち、下塗り有機膜を介さずに)硬化性層を形成した。

具体的には、まず、Si基板を準備し、このSi基板の表面に、減圧密着処理装置LP AH(スピン塗布用塗布装置SK-60BWに内蔵)(大日本スクリーン(株)製)を用いて下記条件で、HMDS(富士フイルムエレクトロニクスマテリアルズ(株)製;ヘキサメチルジシラザン)を蒸気蒸着した。このとき、Drop Master 500(協和界面科学(株)製)で測定したSi基板上の水の接触角は、 62° であった。

その後、Si基板のHMDSを蒸着した側に、スピン塗布用塗布装置SK-60BW(大日本スクリーン(株)製)を用いて下記条件で、硬化性組成物P1の溶液をスピン塗布した後、 100°C で120秒間のプリベーク(prebake)を施して硬化性層を形成した。

[0232] 〈HMDS蒸気蒸着条件〉

・基板温度… 110°C

・蒸着時間…45秒

〈硬化性組成物P1のスピン塗布条件〉

・滴下量…2g

・塗布速度…1000r.p.m.

・塗布厚(乾燥厚)… $1.0\mu\text{m}$

・塗布温度… 23°C

[0233] (2-2) 露光、現像

上記より形成された硬化性層を、高照度($1000\text{mW}/\text{cm}^2$)露光の場合はi線露光装置FPA-3000i5(Canon(株)製)、低照度露光($500\text{mW}/\text{cm}^2$)の場合はi線露光装置NSR2005i9(Nikon)を用いて、線幅 $1.2\mu\text{m}$ /線幅 $1.7\mu\text{m}$ /線幅 $2.0\mu\text{m}$ /線幅 $2.2\mu\text{m}$ のBayerパターンテスト用フォトマスクを用いて露光し、露光後、

硬化性層の全面を有機系現像液(商品名:CD2000、富士フイルムエレクトロニクスマテリアルズ(株)製)の60%水溶液で覆い、60秒間静止した。このようにして、Si基板上に着色パターンを形成した。

上記Bayerパターンテスト用フォトマスクのマスクパターンは、複数の正方形パターンが市松模様状に配列されたパターン(Bayerパターン)が、上記各線幅ごとに設けられたマスクパターンである。

[0234] (2-3)リンス処理

静止後、純水をストレート状に噴射して現像液を洗い流し、露光及び現像処理を施した後の硬化性層(着色パターン)を220°Cのホットプレートにて5分間加熱した(ポストバーク)。以上のようにして、Si基板上に緑色単色のカラーフィルタを形成した。

[0235] -3. 性能評価-

上記の硬化性層及びカラーフィルタについて、解像力、現像残渣、及び着色パターンの基板密着性を下記のようにして評価した。評価結果は下記表1に示す。

なお、実施例1の結果については、他の実施例との比較のため、表1に加え、表2～表5にも記載した。

[0236] (1)解像力

露光量を50～1250mJ/cm²の種々の露光量に変更して露光を行ない、線幅2.0μmのBayerパターン及び線幅1.7μmのBayerパターンのそれぞれについて、露光量100mJ/cm²にて露光したときのポストバーク後の断面形状を断面SEM(S-4800、日立ハイテクノロジーズ(株)製)にて観察し、テーパー角を評価した。

<評価基準>

A:85° 以上

B:80° 以上～85° 未満

C:75° 以上～80° 未満

D:75° 未満

[0237] (2)現像残渣(硬化性層の残渣)

露光量を50～1250mJ/cm²の種々の露光量に変更して露光を行ない、Bayerパターンにおける100mJ露光時のポストバーク後にパターン間の残渣を、寸法SEM(

S-9260A、日立ハイテクノロジーズ(株)製)にて観察し、下記の評価基準にしたがって評価した。

〈評価基準〉

A:未露光部には、残渣が全く確認されなかった。

B:未露光部に残渣がわずかに確認されたが、実用上問題のない程度であった。

C:未露光部に残渣が確認された。

D:未露光部に残渣が著しく確認された。

[0238] (3)基板密着性

線幅1.2 μ m/線幅1.7 μ m/線幅2.0 μ m/線幅2.2 μ mのBayerパターンにおいて、パターン欠損が発生しているか否かを顕微鏡により観察し、下記の評価基準にしたがって、ポストバーク後の基板密着性を評価した。

この基板密着性の評価は、保存する前(初期)の硬化性組成物を用いた場合と、室温で1ヶ月保存後、更に45°Cで3日保存した後の硬化性組成物を用いた場合と、の双方について行った。

なお、表1～表10では、線幅1.7 μ m以下(即ち、線幅1.2 μ m及び線幅1.7 μ m)のBayerパターンについての結果を示す。

〈評価基準〉

A:パターン欠損が全く観察されなかった。

B:パターン欠損がほとんど観察されなかった。

C:パターン欠損が部分的に僅かに観察された。

D:パターン欠損が著しく観察された。

[0239] [実施例2～3、比較例1～4]

実施例1中、硬化性組成物の調製において、(A)成分及び(B)成分の総質量[(A)+(B)]を変えず、質量比率[(A)/((A)+(B))]を表1に示すように変えた以外は実施例1と同様にして硬化性組成物及びカラーフィルタを作製し、実施例1と同様の評価を行った。評価結果を表1に示す。

[0240] [表1]

<無機基板上(下塗り有機膜無し)>

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
(A)	使用	使用	使用	不使用	使用	使用	使用
(B)	使用	使用	使用	使用	使用	使用	不使用
(C)	使用	使用	使用	使用	使用	使用	使用
(D)	-	-	-	-	-	-	-
	使用	使用	使用	使用	使用	使用	使用
(E)	使用	使用	使用	使用	使用	使用	使用
(G)	使用	使用	使用	使用	使用	使用	使用
	-	-	-	-	-	-	-
	5%	5%	5%	5%	5%	5%	5%
	0.70	0.90	0.50	0.00	0.95	0.45	1.00
	5%	5%	5%	5%	5%	5%	5%
	低照度	低照度	低照度	低照度	低照度	低照度	低照度
	A	A	A	A	A	A	A
	高照度	高照度	高照度	高照度	高照度	高照度	高照度
	A	A	A	A	A	A	A
	2.0um	2.0um	2.0um	2.0um	2.0um	2.0um	2.0um
	1.7um	1.7um	1.7um	1.7um	1.7um	1.7um	1.7um
	初期	初期	初期	初期	初期	初期	初期
	経時後(45℃、3日)	経時後(45℃、3日)	経時後(45℃、3日)	経時後(45℃、3日)	経時後(45℃、3日)	経時後(45℃、3日)	経時後(45℃、3日)
	現像残渣	現像残渣	現像残渣	現像残渣	現像残渣	現像残渣	現像残渣
	経時粘度安定性	経時粘度安定性	経時粘度安定性	経時粘度安定性	経時粘度安定性	経時粘度安定性	経時粘度安定性
	A	A	A	A	A	A	A

[0241] 表1に示すように、質量比率[(A)/((A)+(B))]が0.5以上0.9以下である実施例1～実施例3では、密着性が良好であり、現像残渣が低減されていた。更に、経時

粘度安定性及び解像力も良好であった。

これに対し、質量比率 $[(A) / ((A) + (B))]$ が0.5未満である比較例1及び比較例3では、現像残渣及び解像力が悪化した。また、比率 $[(A) / ((A) + (B))]$ が0.9を超える比較例2及び比較例4では、密着性が悪化した。

[0242] [実施例4、比較例5]

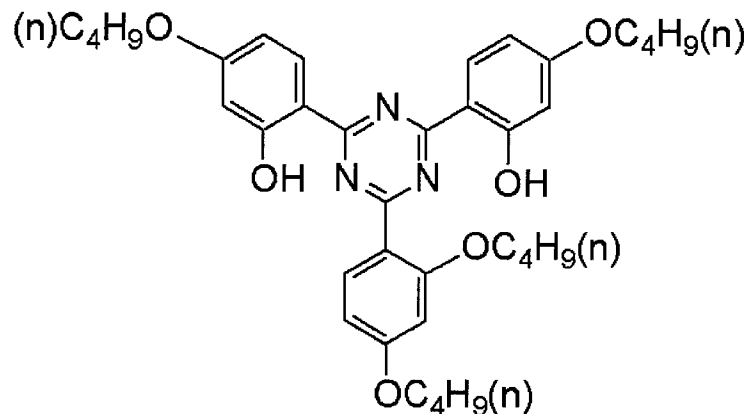
実施例1中、硬化性組成物の調製において、(C) i線吸収剤の含有量を変更することにより、i線透過率を表2に示すように変更した以外は実施例1と同様にして硬化性組成物及びカラーフィルタを作製し、実施例1と同様の評価を行った。評価結果を表2に示す。

[0243] [実施例5]

実施例1中、硬化性組成物の調製において、化合物(C-1) [ジエチルアミン構造を有する紫外線吸収剤]を、同質量の下記化合物(C-2) [ジエチルアミン構造を有しない紫外線吸収剤]に変更した以外は実施例1と同様にして硬化性組成物及びカラーフィルタを作製し、実施例1と同様の評価を行った。評価結果を表2に示す。

[0244] [化38]

・ 化合物 (C-2)



[0245] [表2]

<無機基板上（下塗り有機膜無し）>

				実施例 1		実施例 4		比較例 5		実施例 5		
(A)	アルキレンオキシ基を有する重合性化合物			使用	使用	使用	使用	使用	使用	使用	使用	
(B)	アルキレンオキシ基を有しない重合性化合物			使用	使用	使用	使用	使用	使用	使用	使用	
(C)	ジエチルアミン構造を有する i 線吸収剤			使用	使用	使用	使用	不使用	不使用	-	-	
	ジエチルアミン構造を有しない i 線吸収剤			-	-	-	-	-	-	-	使用	
(D)	光重合開始剤			使用	使用	使用	使用	使用	使用	使用	使用	
(E)	エチレン性二重結合を有するアルカリ可溶性樹脂			使用	使用	使用	使用	使用	使用	使用	使用	
	エチレン性二重結合を有しないアルカリ可溶性樹脂			-	-	-	-	-	-	-	-	
(G)	アミノ基を有するアルコキシシラン化合物			使用	使用	使用	使用	使用	使用	使用	使用	
	アミノ基を有しないアルコキシシラン化合物			-	-	-	-	-	-	-	-	
	添加量(全固形分中)			5%	5%	5%	5%	5%	5%	5%	5%	
(A)/((A)+(B))質量比率				0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	
i 線透過率				5%	5%	10%	10%	15%	15%	5%	5%	
				低照度	高照度	低照度	高照度	低照度	高照度	低照度	高照度	
特性	加工特性	解像力	2.0um	A	A	A	B	B	D	A	A	
			1.7um	A	A	A	B	B	D	A	A	
		1.7um以下密着性	初期	A	A	A	A	A	A	A	A	A
			経時後(45℃、3日)	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	現像残渣			A	A	A	B	C	D	C	C	
	薬液特性	経時粘度安定性			A	A	A	A	A	A	C	

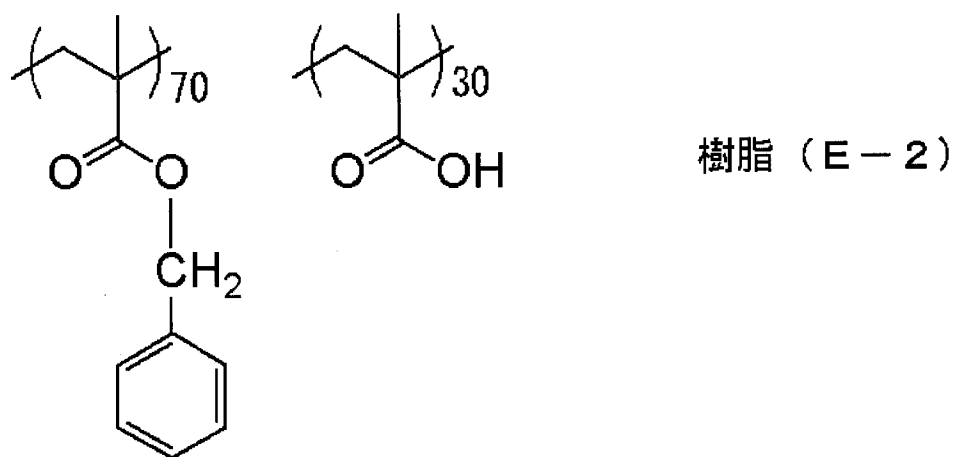
[0246] 表2に示すように、i線透過率が10%以下である実施例1、実施例4及び実施例5では密着性が良好であった。

これに対し、i線透過率が10%を超える比較例5では、解像力及び現像残渣が悪化した。

[0247] [実施例6]

実施例1中、硬化性組成物の調製において、エチレン性不飽和結合を有する(E)アルカリ可溶性樹脂を、同質量の、エチレン性不飽和結合を有しない(E)アルカリ可溶性樹脂(下記樹脂E-2;ベンジルメタクリレート/メタクリル酸共重合物(共重合比(モル比)=70/30、重量平均分子量30000))に変更した以外は実施例1と同様にして硬化性組成物及びカラーフィルタを作製し、実施例1と同様の評価を行った。評価結果を表3に示す。

[0248] [化39]



[0249] [表3]

<無機基板上(下塗り有機膜無し)>

		実施例 1	実施例 6
(A)	アルキレンオキシ基を有する重合性化合物	使用	使用
(B)	アルキレンオキシ基を有しない重合性化合物	使用	使用
(C)	ジエチルアミン構造を有する i 線吸収剤	使用	使用
	ジエチルアミン構造を有しない i 線吸収剤	-	-
(D)	光重合開始剤	使用	使用
(E)	エチレン性二重結合を有するアルカリ可溶性樹脂	使用	-
	エチレン性二重結合を有しないアルカリ可溶性樹脂	-	使用
(G)	アミノ基を有するアルコキシシラン化合物	使用	使用
	アミノ基を有しないアルコキシシラン化合物	-	-
	添加量(全固形分中)	5%	5%
(A)/((A)+(B))質量比率		0.7	0.7
i 線透過率		5%	5%

				低照度	高照度	低照度	高照度
特性	加工特性	解像力	2.0um	A	A	A	A
			1.7um	A	A	A	A
		1.7um以下密着性	初期	A	A	C	C
			経時後(45℃、3日)	A	A	C	C
		現像残渣		A	A	A	A
	薬液特性	経時粘度安定性		A		A	

[0250] 表3に示すように、エチレン性不飽和結合を有しない(E)アルカリ可溶性樹脂を用いた実施例6と、エチレン性不飽和結合を有する(E)アルカリ可溶性樹脂を用いた実施例1と、の比較では、実施例1の方が密着性に優れていた。

[0251] [実施例7~実施例11]

実施例1中、硬化性組成物の調製において、(G)アルコキシシラン化合物の質量を

変更した以外は実施例1と同様にして硬化性組成物及びカラーフィルタを作製し、実施例1と同様の評価を行った。評価結果を表4に示す。

[0252] [実施例12]

実施例1中、硬化性組成物の調製において、(G)アルコキシシラン化合物をメチルトリメトキシシラン〔アミノ基を有しないアルコキシシラン化合物〕に変更した以外は実施例1と同様にして硬化性組成物及びカラーフィルタを作製し、実施例1と同様の評価を行った。評価結果を表4に示す。

[0253] [表4]

＜無機基板上（下塗り有機膜無し）＞

	実施例 1	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12
(A)	使用	使用	使用	使用	使用	使用	使用
(B)	使用	使用	使用	使用	使用	使用	使用
(C)	使用	使用	使用	使用	使用	使用	使用
	-	-	-	-	-	-	-
(D)	使用	使用	使用	使用	使用	使用	使用
(E)	使用	使用	使用	使用	使用	使用	使用
	-	-	-	-	-	-	-
	使用	使用	使用	使用	使用	使用	使用
(G)	使用	使用	使用	不使用	使用	使用	-
	-	-	-	-	-	-	使用
	5%	10%	0.1%	0%	15%	0.05%	5%
	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
	5%	5%	5%	5%	5%	5%	5%
	低照度	低照度	低照度	低照度	低照度	低照度	低照度
	高照度	高照度	高照度	高照度	高照度	高照度	高照度
特性	解像力	A	A	A	A	A	A
	加工特性	2.0um	A	A	A	A	A
		1.7um	A	A	A	A	A
	密着性	初期	A	B	C	A	C
経時後(45°C、3日)		A	B	C	A	C	
現像残渣	A	B	A	A	C	A	
薬液特性	A	B	A	A	C	A	A

[0254] 表4に示すように、実施例1、及び実施例7～実施例12のうち、ジエチルアミン構造を有する(G)アルコキシシラン化合物を用い、(G)アルコキシシラン化合物の含有率

が0.1質量%以上10質量%以下である実施例1、実施例7、及び実施例8では、密着性が特に優れ、現像残渣も特に抑制されていた。

[0255] [実施例13～実施例16]

実施例1中、硬化性組成物の調製において、(C) i線吸収剤及び(G)アルコキシシラン化合物の種類を表5に示すように変更した以外は実施例1と同様にして硬化性組成物及びカラーフィルタを作製し、実施例1と同様の評価を行った。評価結果を表5に示す。

[0256] [表5]

実施例 1		実施例 13	実施例 14	実施例 15	実施例 16	
(A)	アルキレンオキシ基を有する重合性化合物	A-1	A-1	A-1	A-1	
(B)	アルキレンオキシ基を有しない重合性化合物	DPHA	DPHA	DPHA	DPHA	
(C)	ジエチルアミン構造を有する i 線吸収剤	C-1	C-1	C-1	C-1	
	ジエチルアミン構造を有しない i 線吸収剤	-	-	-	-	
(D)	光重合開始剤	CGI-242	CGI-242	CGI-242	CGI-242	
(E)	エチレン性二重結合を有するアルカリ可溶性樹脂	E-1	E-1	E-1	E-1	
	エチレン性二重結合を有しないアルカリ可溶性樹脂	-	-	-	-	
(G)	アミノ基を有するアルコキシラン化合物	G-1	G-2	G-3	G-4	
	アミノ基を有しないアルコキシラン化合物	-	-	-	-	
	添加量(全固形分中)	5%	5%	5%	5%	
	(A)/((A)+(B))質量比率	0.7	0.7	0.7	0.7	
	i 線透過率	5%	5%	5%	5%	
特性	解像力	低照度	低照度	低照度	低照度	低照度
		高照度	高照度	高照度	高照度	高照度
	加工特性	低照度	低照度	低照度	低照度	低照度
		高照度	高照度	高照度	高照度	高照度
	薬液特性	低照度	低照度	低照度	低照度	低照度

[0257] ー表5中の記号の説明ー

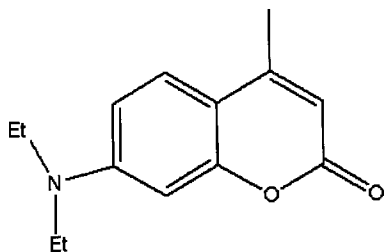
・「A-1」、「C-1」、「E-1」、「G-1」は、それぞれ、前述の化合物(A-1)、化合

物(C-1)、化合物(E-1)、化合物(G-1)を示す。

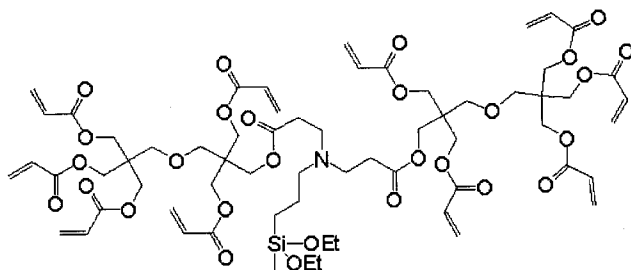
・「C-3」、「G-2」、「G-3」、「G-4」は、それぞれ下記の化合物(C-3)、化合物(G-2)、化合物(G-3)、化合物(G-4)を示す。

[0258] [化40]

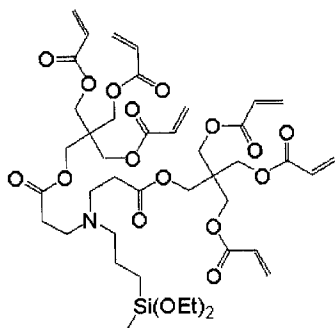
・化合物(C-3)



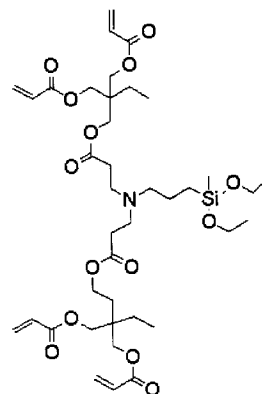
・化合物(G-2)



・化合物(G-3)



・化合物(G-4)



[0259] 表5に示すように、化合物の種類を種々変更した実施例13～実施例16においても、実施例1と同様に、密着性が良好であり、現像残渣が低減されていた。更に、経時

粘度安定性及び解像力も良好であった。

なお、実施例13～実施例16のそれぞれについて、質量比率[(A)/((A)+(B))]
]、i線透過率、アルカリ可溶性樹脂の種類、アルコキシシラン化合物の含有量・種類
、を変更して評価を行ったところ、実施例1の場合と同様の挙動を示した。

[0260] [実施例101～実施例116、比較例101～比較例105]

実施例1～実施例16及び比較例1～比較例5において、硬化性層の形成を以下
に示すように変更した以外は実施例1～実施例16及び比較例1～比較例5と同様に
してカラーフィルタを作製し、実施例1と同様の評価を行った。

即ち、実施例101～実施例116及び比較例101～比較例105では、Si基板上に
下塗り有機膜を介して硬化性層を形成した。

[0261] ー硬化性層の形成ー

Si基板を準備し、このSi基板上に有機膜形成用レジスト(CT4000L:富士フイルム
エレクトロニクスマテリアルズ(株)製)をスピン塗布用塗布装置SK-60BW(大日本
スクリーン(株)製)を使用して下記条件にてスピン塗布後、220°C/5minの熱硬化処
理を実施し、Si基板上に下塗り有機膜を形成した。

その後、Si基板の下塗り有機膜を形成した側に、スピン塗布用塗布装置SK-60B
W(大日本スクリーン(株)製)を用いて下記条件で、硬化性組成物P1の溶液をスピン
塗布した後、100°Cで120秒間のプリベーク(prebake)を施して硬化性層を形成した
。

[0262] 〈下塗り有機膜スピン塗布条件〉

- ・滴下量…2g
- ・塗布速度…1500r.p.m.
- ・塗布厚(乾燥厚)…0.1 μm
- ・塗布温度…23°C

〈硬化性組成物P1のスピン塗布条件〉

- ・滴下量…2g
- ・塗布速度…1000r.p.m.
- ・塗布厚(乾燥厚)…1.0 μm

・塗布温度…23℃

[0263] 実施例101～実施例116、及び比較例101～比較例105の評価結果を下記表6～表10に示す。

[0264] [表6]

<下塗り有機層有り>

		実施例 101	実施例 102	実施例 103	比較例 101	比較例 102	比較例 103	比較例 104
(A)	アルキレンオキシ基を有する重合性化合物	使用	使用	使用	不使用	使用	使用	使用
(B)	アルキレンオキシ基を有しない重合性化合物	使用	使用	使用	使用	使用	使用	不使用
(C)	ジエチルアミン構造を有する i 線吸収剤	使用	使用	使用	使用	使用	使用	使用
	ジエチルアミン構造を有しない i 線吸収剤	-	-	-	-	-	-	-
(D)	光重合開始剤	使用	使用	使用	使用	使用	使用	使用
(E)	エチレン性二重結合を有するアルカリ可溶性樹脂	使用	使用	使用	使用	使用	使用	使用
	エチレン性二重結合を有しないアルカリ可溶性樹脂	-	-	-	-	-	-	-
(G)	アミノ基を有するアルコキシラン化合物	使用	使用	使用	使用	使用	使用	使用
	アミノ基を有しないアルコキシラン化合物	-	-	-	-	-	-	-
添加量(全固形分中)		5%	5%	5%	5%	5%	5%	5%
(A)/((A)+(B))質量比率		0.70	0.90	0.50	0.00	0.95	0.45	1.00
i 線透過率		5%	5%	5%	5%	5%	5%	5%
特性	解像力	低照度	A	A	A	A	A	A
		高照度	A	A	A	A	A	A
	加工特性	低照度	A	A	B	D	A	D
		高照度	A	A	A	A	C	A
薬液特性	初期	A	A	A	A	C	A	
	経時後(45℃、3日)	A	A	A	A	C	A	
現像残渣		A	A	B	D	A	D	
経時粘度安定性		A	A	A	A	A	A	

[0265] [表7]

<下塗り有機膜有り>

			実施例 101	実施例 104	比較例 105	実施例 105						
(A)	アルキレンオキシ基を有する重合性化合物		使用	使用	使用	使用						
(B)	アルキレンオキシ基を有しない重合性化合物		使用	使用	使用	使用						
(C)	ジエチルアミン構造を有する i 線吸収剤		使用	使用	不使用	-						
	ジエチルアミン構造を有しない i 線吸収剤		-	-	-	使用						
(D)	光重合開始剤		使用	使用	使用	使用						
(E)	エチレン性二重結合を有するアルカリ可溶性樹脂		使用	使用	使用	使用						
	エチレン性二重結合を有しないアルカリ可溶性樹脂		-	-	-	-						
(G)	アミノ基を有するアルコキシシラン化合物		使用	使用	使用	使用						
	アミノ基を有しないアルコキシシラン化合物		-	-	-	-						
	添加量(全固形分中)		5%	5%	5%	5%						
(A)/((A)+(B))質量比率			0.70	0.70	0.70	0.70						
i 線透過率			5%	10%	15%	5%						
			低照度	高照度	低照度	高照度	低照度	高照度				
特性	加工特性	解像力	2.0um	A	A	A	B	B	D	A	A	
			1.7um	A	A	A	B	B	D	A	A	
		1.7um以下密着性	初期	A	A	A	A	A	A	A	A	A
			経時後(45°C、3日)	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	現像残渣		A	A	A	B	C	D	C	C		
薬液特性	経時粘度安定性		A	A	A	A	C					

[0266] [表8]

<下塗り有機膜有り>

				実施例 101		実施例 106	
(A)	アルキレンオキシ基を有する重合性化合物			使用		使用	
(B)	アルキレンオキシ基を有しない重合性化合物			使用		使用	
(C)	ジエチルアミン構造を有する i 線吸収剤			使用		使用	
	ジエチルアミン構造を有しない i 線吸収剤			-		-	
(D)	光重合開始剤			使用		使用	
(E)	エチレン性二重結合を有するアルカリ可溶性樹脂			使用		-	
	エチレン性二重結合を有しないアルカリ可溶性樹脂			-		使用	
(G)	アミノ基を有するアルコキシシラン化合物			使用		使用	
	アミノ基を有しないアルコキシシラン化合物			-		-	
	添加量(全固形分中)			5%		5%	
(A)/((A)+(B)) 質量比率				0.7		0.7	
i 線透過率				5%		5%	
				低照度	高照度	低照度	高照度
特性	加工特性	解像力	2.0um	A	A	A	A
			1.7um	A	A	A	A
		1.7um 以下密着性	初期	A	A	C	C
			経時後 (45°C、3日)	A	A	C	C
		現像残渣		A	A	A	A
	薬液特性	経時粘度安定性		A		A	

[0267] [表9]

[0268] [表10]

<下塗り有機膜有り>

		実施例 101	実施例 113	実施例 114	実施例 115	実施例 116	
(A)	アルキレンオキシ基を有する重合性化合物	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	
(B)	アルキレンオキシ基を有しない重合性化合物	DPHA	DPHA	DPHA	DPHA	DPHA	
(C)	ジエチルアミン構造を有する i 線吸収剤	C-1	C-3	C-1	C-1	C-1	
(D)	ジエチルアミン構造を有しない i 線吸収剤 光重合開始剤	-	-	-	-	-	
(E)	エチレン性二重結合を有するアルカリ可溶性樹脂	E-1	E-1	E-1	E-1	E-1	
	エチレン性二重結合を有しないアルカリ可溶性樹脂	-	-	-	-	-	
(G)	アミノ基を有するアルコキシシラン化合物	G-1	G-1	G-2	G-3	G-4	
	アミノ基を有しないアルコキシシラン化合物	-	-	-	-	-	
	添加量(全固形分中)	5%	5%	5%	5%	5%	
(A)/((A)+(B))質量比率		0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	
i 線透過率		5%	5%	5%	5%	5%	
特性	解像力	高照度	高照度	高照度	高照度	高照度	
		低照度	低照度	低照度	低照度	低照度	
	加工特性	2.0um	A	A	A	A	A
		1.7um	A	A	A	A	A
薬液特性	初期	A	A	A	A	A	
	経時後(45°C、3日)	A	A	A	A	A	
現像残渣		A	A	A	A	A	
経時粘度安定性		A	A	A	A	A	

[0269] 表6～表10に示すように、下塗り有機膜上にカラーフィルタを形成した実施例101～116では、実施例1～16と同様に、密着性が良好であり、現像残渣が低減されていた。更に、経時粘度安定性及び解像力も良好であった。

[0270] 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と同様の効果を得ることができる。

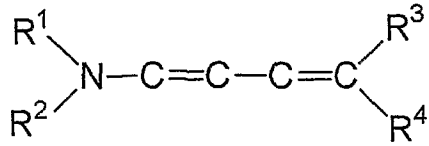
また、以上の実施例では緑色単色のカラーフィルタを作製したが、上記同様の操作を色の数だけ繰り返すことにより、複数色のカラーフィルタを作製することができ、この場合にも上記の緑色単色カラーフィルタと同様な効果を得ることができる。また、上記実施例では、Si基板上にカラーフィルタを形成したが、Si基板を、フォトダイオード等の受光素子が形成された固体撮像素子用基板に変更することで、ノイズが少なく色再現性に優れた固体撮像素子を作製することができる。

請求の範囲

- [1] (A)炭素数2以上のアルキレンオキシ基を有する重合性化合物、(B)炭素数2以上のアルキレンオキシ基を有しない重合性化合物、(C) i線吸収剤、(D) 光重合開始剤、(E) アルカリ可溶性樹脂、及び(F) 顔料を含み、質量比率〔前記(A) / (前記(A) + 前記(B))〕が0.5以上0.9以下であり、膜厚0.7 μ mの塗布膜としたときのi線透過率が10%以下である硬化性組成物。
- [2] 更に、(G) アルコキシシラン化合物を含み、該(G) アルコキシシラン化合物の含有量が全固形分量に対して0.1質量%以上10.0質量%以下である請求項1に記載の硬化性組成物。
- [3] 前記(C) i線吸収剤が、ジエチルアミン構造を含む請求項1に記載の硬化性組成物。
- [4] 前記(E) アルカリ可溶性樹脂が、エチレン性不飽和二重結合を含む請求項1に記載の硬化性組成物。
- [5] 前記(G) アルコキシシラン化合物が、アミノ基含有アルコキシシラン化合物を含む請求項2に記載の硬化性組成物。
- [6] 請求項1に記載の硬化性組成物を用いてなるカラーフィルタ。
- [7] 無機基材上に直接形成された請求項6に記載のカラーフィルタ。
- [8] ベイヤー配列の着色パターンを含む請求項6に記載のカラーフィルタ。
- [9] 請求項6に記載のカラーフィルタを備えた固体撮像素子。

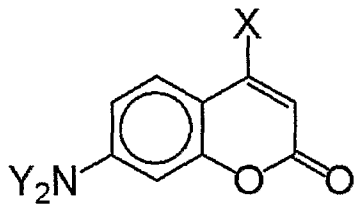
補正された請求の範囲
[2009年7月28日 (28 . 07 . 2009) 国際事務局受理]

- [1] (補正後) (A) 炭素数2以上のアルキレンオキシ基を有する重合性化合物、(B) 炭素数2以上のアルキレンオキシ基を有しない重合性化合物、(C) i線吸収剤、(D) 光重合開始剤、(E) アルカリ可溶性樹脂、及び(F) 顔料を含み、
質量比率〔前記(A) / (前記(A) + 前記(B))〕が0.6以上0.9以下であり、
膜厚0.7 μ mの塗布膜としたときのi線透過率が10%以下である硬化性組成物。
- [2] 更に、(G) アルコキシシラン化合物を含み、該(G) アルコキシシラン化合物の含有量が全固形分量に対して0.1質量%以上10.0質量%以下である請求項1に記載の硬化性組成物。
- [3] 前記(C) i線吸収剤が、ジエチルアミン構造を含む請求項1に記載の硬化性組成物。
- [4] 前記(E) アルカリ可溶性樹脂が、エチレン性不飽和二重結合を含む請求項1に記載の硬化性組成物。
- [5] 前記(G) アルコキシシラン化合物が、アミノ基含有アルコキシシラン化合物を含む請求項2に記載の硬化性組成物。
- [6] 請求項1に記載の硬化性組成物を用いてなるカラーフィルタ。
- [7] 無機基材上に直接形成された請求項6に記載のカラーフィルタ。
- [8] ベイヤー配列の着色パターンを含む請求項6に記載のカラーフィルタ。
- [9] 請求項6に記載のカラーフィルタを備えた固体撮像素子。
- [10] (追加) 前記質量比率〔前記(A) / (前記(A) + 前記(B))〕が0.6以上0.8以下である請求項1に記載の硬化性組成物。
- [11] (追加) 前記質量比率〔前記(A) / (前記(A) + 前記(B))〕が0.7以上0.9以下である請求項1に記載の硬化性組成物。
- [12] (追加) 前記(C) i線吸収剤が、下記一般式(1)又は一般式(2)で表される化合物である、請求項3に記載の硬化性組成物。



一般式 (1)

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



一般式 (2)

[一般式(2)中、Xは、炭素数1~20のアルキル基、3位と結合した無置換シクロ環基もしくは置換シクロ環基、カルボキシ基、カルボン酸エステル残基を表し、Yは、水素原子、炭素数1~20のアルキル基、6位と結合した無置換シクロ環基もしくは置換シクロ環基、8位と結合した無置換シクロ環基もしくは置換シクロ環基、6位及び8位と結合した無置換シクロ環基もしくは置換シクロ環基を表し、同一でもまた異なってもよい。]

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/056287

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03F7/027(2006.01)i, G02B5/20(2006.01)i, G03F7/004(2006.01)i, G03F7/038(2006.01)i, G03F7/075(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)

G03F7/027, G02B5/20, G03F7/004, G03F7/038, G03F7/075

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)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2007-65640 A (Fujifilm Electronic Materials Co., Ltd.), 15 March, 2007 (15.03.07), Claims 1, 2, 4, 5; Par. Nos. [0039], [0064], [0121], [0123], [0124] to [0125], [0166], [0170], [0172] to [0178] & CN 1908815 A	1, 3-4, 6-7, 9 2, 5, 8
Y	JP 2000-35670 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 02 February, 2000 (02.02.00), Claim 1; Par. No. [0006] (Family: none)	2, 5
Y	JP 2008-34509 A (Toppan Printing Co., Ltd.), 14 February, 2008 (14.02.08), Par. No. [0022] (Family: none)	8

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

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
13 April, 2009 (13.04.09)Date of mailing of the international search report
21 April, 2009 (21.04.09)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/056287

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 8-239509 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 17 September, 1996 (17.09.96), Claim 1; Par. Nos. [0022] to [0023] & US 5806834 A	3

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. G03F7/027(2006.01)i, G02B5/20(2006.01)i, G03F7/004(2006.01)i, G03F7/038(2006.01)i, G03F7/075(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. G03F7/027, G02B5/20, G03F7/004, G03F7/038, G03F7/075

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)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 2007-65640 A (富士フイルムエレクトロニクスマテリアルズ株式会社) 2007.03.15, [請求項 1], [請求項 2], [請求項 4], [請求項 5], [0039], [0064], [0121], [0123], [0124]-[0125], [0166], [0170], [0172]-[0178] & CN 1908815 A	1, 3-4, 6-7, 9 2, 5, 8
Y	JP 2000-35670 A (住友化学工業株式会社) 2000.02.02, [請求項 1], [0006] (ファミリーなし)	2, 5

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

13.04.2009

国際調査報告の発送日

21.04.2009

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

2H

3709

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 2008-34509 A (凸版印刷株式会社) 2008.02.14, [0022] (ファミリーなし)	8
A	JP 8-239509 A (富士写真フイルム株式会社) 1996.09.17, [請求項1], [0022]-[0023] & US 5806834 A	3