

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4884853号
(P4884853)

(45) 発行日 平成24年2月29日(2012.2.29)

(24) 登録日 平成23年12月16日(2011.12.16)

(51) Int. Cl.		F I	
G03F	7/031 (2006.01)	G03F	7/031
G03F	7/004 (2006.01)	G03F	7/004 505
G03F	7/027 (2006.01)	G03F	7/027 502
G02B	5/20 (2006.01)	G02B	5/20 101

請求項の数 9 (全 23 頁)

(21) 出願番号	特願2006-170527 (P2006-170527)	(73) 特許権者	306037311 富士フイルム株式会社 東京都港区西麻布2丁目26番30号
(22) 出願日	平成18年6月20日(2006.6.20)	(74) 代理人	100079049 弁理士 中島 淳
(65) 公開番号	特開2008-3164 (P2008-3164A)	(74) 代理人	100084995 弁理士 加藤 和詳
(43) 公開日	平成20年1月10日(2008.1.10)	(74) 代理人	100085279 弁理士 西元 勝一
審査請求日	平成21年2月16日(2009.2.16)	(74) 代理人	100099025 弁理士 福田 浩志
		(72) 発明者	藤森 亨 静岡県榛原郡吉田町川尻4000 富士写真フイルム株式会社内

最終頁に続く

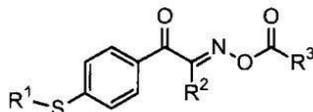
(54) 【発明の名称】 染料含有ネガ型硬化性組成物、カラーフィルタ及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

染料と、下記一般式(1)で表される光重合開始剤と、ラジカル重合性モノマーとを含み、前記ラジカル重合性モノマーの含有量が全固形分中の10質量%~50質量%であり、前記光重合開始剤の含有量が前記ラジカル重合性モノマーに対して1質量%~30質量%である染料含有ネガ型硬化性組成物。

【化1】



(1)

[一般式(1)において、R¹は無置換のフェニル基を表し、R²は炭素数4~6のアルキル基又は炭素数5~8のシクロアルキル基を表し、R³は炭素数1~4のアルキル基を表す。]

【請求項2】

バインダー樹脂を、更に含むことを特徴とする請求項1に記載の染料含有ネガ型硬化性組成物。

【請求項 3】

前記バインダー樹脂が、アルカリ可溶性樹脂であることを特徴とする請求項 2 に記載の染料含有ネガ型硬化性組成物。

【請求項 4】

前記ラジカル重合性モノマーが、多官能（メタ）アクリル化合物であることを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の染料含有ネガ型硬化性組成物。

【請求項 5】

前記染料が、吸収特性の異なる少なくとも 2 種の染料の混合物からなることを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載の染料含有ネガ型硬化性組成物。

【請求項 6】

前記染料の含有量が全固形分中の 10 質量% ～ 60 質量%であることを特徴とする請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載の染料含有ネガ型硬化性組成物。

10

【請求項 7】

前記バインダー樹脂の含有量が全固形分中の 1 質量% ～ 40 質量%であることを特徴とする請求項 2 ～ 6 のいずれか 1 項に記載の染料含有ネガ型硬化性組成物。

【請求項 8】

請求項 1 ～ 7 のいずれか 1 項に記載の染料含有ネガ型硬化性組成物を用いてなるカラーフィルタ。

【請求項 9】

請求項 1 ～ 7 のいずれか 1 項に記載の染料含有ネガ型硬化性組成物を支持体上に塗布後、マスクを通して露光し、現像してパターン画像を形成する工程を有するカラーフィルタの製造方法。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、液晶表示素子（LCD）や固体撮像素子（CCD、CMOS など）等に用いられるカラーフィルタを構成する着色画像の形成に好適な染料含有ネガ型硬化性組成物、並びに該染料含有ネガ型硬化性組成物を用いたカラーフィルタ及びその製造方法に関する。

【背景技術】

30

【0002】

液晶表示素子や固体撮像素子に用いられるカラーフィルタを作製する方法としては、染色法、印刷法、電着法および顔料分散法が知られている。

【0003】

このうち、顔料分散法は、顔料を種々の感光性組成物に分散させた着色感放射線性組成物を用いてフォトリソ法によってカラーフィルタを作製する方法であり、顔料を使用しているために光や熱等に安定であるという利点を有している。また、フォトリソ法によってパターンニングするため、位置精度が高く、大画面、高精細カラーディスプレイ用カラーフィルタを作製するのに好適な方法として広く利用されてきた。

【0004】

40

顔料分散法によりカラーフィルタを作製する場合、ガラス基板上に感放射線性組成物をスピンコーターやロールコーター等により塗布し乾燥させて塗膜を形成し、該塗膜をパターン露光・現像することによって着色された画素が形成され、この操作を各色ごとに繰り返し行うことでカラーフィルタを得ることができる。

【0005】

上記の顔料分散法としては、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併用したネガ型感光性組成物が記載されたものがある（例えば、特許文献 1、2 参照）。

【0006】

一方、近年、固体撮像素子用のカラーフィルタにおいては更なる高精細化が望まれてい

50

る。しかしながら、従来の顔料分散系では解像度を更に向上させることは困難であり、顔料の粗大粒子により色ムラが発生する等の問題があるため、固体撮像素子のように微細パターンが要求される用途には適さなかった。

【0007】

かかる問題に鑑み、従来から顔料に代えて染料を使用する技術が提案されている（例えば、特許文献3参照）。

【特許文献1】特開平2-181704号公報

【特許文献2】特開平5-273411号公報

【特許文献3】特開平6-75375号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

しかしながら、染料含有の硬化性組成物は、例えば、耐光性、耐熱性、溶解性、塗布均一性など様々な性能につき、一般的に顔料に比べて劣るという問題があった。また更に、特に固体撮像素子用カラーフィルタ作製用途の場合には $1.5\ \mu\text{m}$ 以下の膜厚が要求されるため、硬化性組成物中に多量の色素を添加しなければならない。これにより基板との密着が不十分となったり、十分な硬化が得られなかったり、露光部でも染料が抜けてしまうなど、パターン形成が著しく困難であるといった問題も生じていた。

【0009】

本発明は、染料を使用するに好適な硬化性組成物、具体的には、高感度で断面矩形な微細パターンの形成が可能で、かつ、塗布時の膜面内均一性（膜厚の均一性を含む）が高い染料含有ネガ型硬化性組成物と、これを用いてなるカラーフィルタとを提供することを課題とする。また、高感度に、パターンが鮮鋭（特に断面形状が良好な矩形）で高解像度に構成されたカラーフィルタ、特に固体撮像素子用のカラーフィルタを高い生産性（高いコストパフォーマンス）にて作製しうるカラーフィルタの製造方法を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

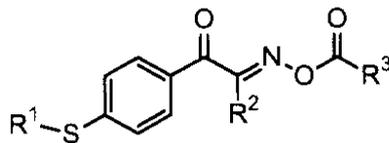
【0010】

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 > 染料と、下記一般式(1)で表される光重合開始剤と、ラジカル重合性モノマーとを含み、前記ラジカル重合性モノマーの含有量が全固形分中の10質量%~50質量%であり、前記光重合開始剤の含有量が前記ラジカル重合性モノマーに対して1質量%~30質量%である染料含有ネガ型硬化性組成物である。

【0011】

【化1】



(1)

【0012】

一般式(1)において、 R^1 は無置換のフェニル基を表し、 R^2 は炭素数4~6のアルキル基又は炭素数5~8のシクロアルキル基を表し、 R^3 は炭素数1~4のアルキル基を表す。

【0013】

< 2 > バインダー樹脂を、更に含むことを特徴とする前記< 1 >に記載の染料含有ネガ型硬化性組成物である。

< 3 > 前記バインダー樹脂が、アルカリ可溶性樹脂であることを特徴とする前記< 2

10

20

30

40

50

>に記載の染料含有ネガ型硬化性組成物である。

< 4 > 前記ラジカル重合性モノマーが、多官能（メタ）アクリル化合物であることを特徴とする前記< 1 > ~ < 3 >のいずれか1項に記載の染料含有ネガ型硬化性組成物である。

< 5 > 前記染料が、吸収特性の異なる少なくとも2種の染料の混合物からなることを特徴とする前記< 1 > ~ < 4 >のいずれか1項に記載の染料含有ネガ型硬化性組成物である。

< 6 > 前記染料の含有量が全固形分中の10質量% ~ 60質量%であることを特徴とする前記< 1 > ~ < 5 >のいずれか1項に記載の染料含有ネガ型硬化性組成物である。

< 7 > 前記バインダー樹脂の含有量が全固形分中の1質量% ~ 40質量%であることを特徴とする前記< 2 > ~ < 6 >のいずれか1項に記載の染料含有ネガ型硬化性組成物である。

< 8 > 前記< 1 > ~ < 7 >のいずれか1項に記載の染料含有ネガ型硬化性組成物を用いてなるカラーフィルタである。

< 9 > 前記< 1 > ~ < 7 >のいずれか1項に記載の染料含有ネガ型硬化性組成物を支持体上に塗布後、マスクを通して露光し、現像してパターン画像を形成する工程を有するカラーフィルタの製造方法である。

【発明の効果】

【0014】

本発明によれば、染料を使用するに好適な硬化性組成物、具体的には、高感度で断面矩形な微細パターンの形成が可能で、かつ、塗布時の膜面内均一性（膜厚の均一性を含む）が高い染料含有ネガ型硬化性組成物と、これを用いてなるカラーフィルタとを提供することができる。また、高感度に、パターンが鮮鋭（特に断面形状が良好な矩形）で高解像度に構成されたカラーフィルタ、特に固体撮像素子用のカラーフィルタを高い生産性（高いコストパフォーマンス）にて作製しうるカラーフィルタの製造方法を提供することができる。

特に、ステッパー露光によりパターン形成した際に効果的である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0015】

以下、本発明の染料含有ネガ型硬化性組成物、並びに該染料含有ネガ型硬化性組成物を用いて構成されるカラーフィルタ及びその製造方法について詳述する。

【0016】

《染料含有ネガ型硬化性組成物》

本発明の染料含有ネガ型硬化性組成物は、少なくとも1種の染料と、少なくとも1種の光重合開始剤と、少なくとも1種のラジカル重合性モノマーとを含む。

【0017】

<染料>

前記染料としては、特に制限なく使用することができ、従来カラーフィルタ用として公知の染料等を具体例として挙げるができる。例えば、特開昭64-90403号公報、特開昭64-91102号公報、特開平1-94301号公報、特開平6-11614号公報、特登2592207号、米国特許第4,808,501号明細書、米国特許第5,667,920号明細書、米国特許第5,059,500号明細書、特開平5-333207号公報、特開平6-35183号公報、特開平6-51115号公報、特開平6-194828号公報等に記載の染料を挙げるができる。化学構造としては、アゾ系、アンスラピリドン系、トリフェニルメタン系、アントラキノン系、ベンジリデン系、オキソノール系、シアニン系、フェノチアジン系、ピロロピラゾールアゾメチン系、キサントン系、フタロシアニン系、ベンゾピラン系、インジゴ系等の染料が使用できる。特に好ましくは、ピラゾールアゾ系、アニリノアゾ系、ピラゾロトリアゾールアゾ系、ピリドンアゾ系、アントラキノン系、アンスラピリドン系の染料である。

【0018】

10

20

30

40

50

また、水又はアルカリ現像を行うレジスト系の場合には、現像により染料を完全に除去できるという観点から、酸性染料及び/又はその誘導体が好ましい。そのほか、直接染料、塩基性染料、媒染染料、酸性媒染染料、アゾイック染料、分散染料、油溶染料、食品染料及び/又はこれらの誘導体等を好適に使用することができる。

【0019】

(酸性染料及びその誘導体)

前記酸性染料について説明する。酸性染料としては、スルホン酸基、カルボキシル基及びフェノール性水酸基等の酸性基を有する色素であれば特に限定されないが、有機溶剤や現像液に対する溶解性、塩基性化合物との塩形成性、吸光度、硬化性組成物中の他の成分との相互作用、耐光性及び耐熱性等の必要とされる性能の全てを考慮して選択される。

10

【0020】

以下、前記酸性染料の具体例を挙げる。但し、本発明においてはこれらに限定されるものではない。例えば、

acid alizarin violet N ;
 acid black 1, 2, 24, 48 ;
 acid blue 1, 7, 9, 15, 18, 23, 25, 27, 29, 40, 42,
 45, 51, 62, 70, 74, 80, 83, 86, 87, 90, 92, 96, 103,
 112, 113, 120, 129, 138, 147, 150, 158, 171, 182,
 192, 210, 242, 243, 256, 259, 267, 278, 280, 285,
 290, 296, 315, 324 : 1, 335, 340 ;
 acid chrome violet K ;
 acid Fuchsin ;
 acid green 1, 3, 5, 9, 16, 25, 27, 50, 58, 63, 65,
 80, 104, 105, 106, 109 ;
 acid orange 6, 7, 8, 10, 12, 26, 50, 51, 52, 56, 62,
 63, 64, 74, 75, 94, 95, 107, 108, 169, 173 ;

20

【0021】

acid red 1, 4, 8, 14, 17, 18, 26, 27, 29, 31, 34,
 35, 37, 42, 44, 50, 51, 52, 57, 66, 73, 80, 87, 88, 91,
 92, 94, 97, 103, 111, 114, 129, 133, 134, 138, 143,
 145, 150, 151, 158, 176, 182, 183, 198, 206, 211,
 215, 216, 217, 227, 228, 249, 252, 257, 258, 260,
 261, 266, 268, 270, 274, 277, 280, 281, 195, 308,
 312, 315, 316, 339, 341, 345, 346, 349, 382, 383,
 394, 401, 412, 417, 418, 422, 426 ;
 acid violet 6B, 7, 9, 17, 19 ;
 acid yellow 1, 3, 7, 9, 11, 17, 23, 25, 29, 34, 36,
 38, 40, 42, 54, 65, 72, 73, 76, 79, 98, 99, 111, 112,
 113, 114, 116, 119, 123, 128, 134, 135, 138, 139,
 140, 144, 150, 155, 157, 160, 161, 163, 168, 169,
 172, 177, 178, 179, 184, 190, 193, 196, 197, 199,
 202, 203, 204, 205, 207, 212, 214, 220, 221, 228,
 230, 232, 235, 238, 240, 242, 243, 251 ;

30

40

【0022】

Direct Yellow 2, 33, 34, 35, 38, 39, 43, 47, 50,
 54, 58, 68, 69, 70, 71, 86, 93, 94, 95, 98, 102, 108,
 109, 129, 136, 138, 141 ;
 Direct Orange 34, 39, 41, 46, 50, 52, 56, 57, 61,
 64, 65, 68, 70, 96, 97, 106, 107 ;
 Direct Red 79, 82, 83, 84, 91, 92, 96, 97, 98, 9

50

9, 105, 106, 107, 172, 173, 176, 177, 179, 181, 182, 184, 204, 207, 211, 213, 218, 220, 221, 222, 232, 233, 234, 241, 243, 246, 250;

Direct Violet 47, 52, 54, 59, 60, 65, 66, 79, 80, 81, 82, 84, 89, 90, 93, 95, 96, 103, 104;

【0023】

Direct Blue 57, 77, 80, 81, 84, 85, 86, 90, 93, 94, 95, 97, 98, 99, 100, 101, 106, 107, 108, 109, 113, 114, 115, 117, 119, 137, 149, 150, 153, 155, 156, 158, 159, 160, 161, 162, 163, 164, 166, 167, 170, 171, 172, 173, 188, 189, 190, 192, 193, 194, 196, 198, 199, 200, 207, 209, 210, 212, 213, 214, 222, 228, 229, 237, 238, 242, 243, 244, 245, 247, 248, 250, 251, 252, 256, 257, 259, 260, 268, 274, 275, 293;

10

Direct Green 25, 27, 31, 32, 34, 37, 63, 65, 66, 67, 68, 69, 72, 77, 79, 82;

Mordant Yellow 5, 8, 10, 16, 20, 26, 30, 31, 33, 42, 43, 45, 56, 50, 61, 62, 65;

Mordant Orange 3, 4, 5, 8, 12, 13, 14, 20, 21, 23, 24, 28, 29, 32, 34, 35, 36, 37, 42, 43, 47, 48;

20

【0024】

Mordant Red 1, 2, 3, 4, 9, 11, 12, 14, 17, 18, 19, 22, 23, 24, 25, 26, 30, 32, 33, 36, 37, 38, 39, 41, 43, 45, 46, 48, 53, 56, 63, 71, 74, 85, 86, 88, 90, 94, 95;

Mordant Violet 2, 4, 5, 7, 14, 22, 24, 30, 31, 32, 37, 40, 41, 44, 45, 47, 48, 53, 58;

Mordant Blue 2, 3, 7, 8, 9, 12, 13, 15, 16, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 26, 30, 31, 32, 39, 40, 41, 43, 44, 48, 49, 53, 61, 74, 77, 83, 84;

30

Mordant Green 1, 3, 4, 5, 10, 15, 19, 26, 29, 33, 34, 35, 41, 43, 53;

Food Yellow 3;

及びこれらの染料の誘導体を挙げることができる。

【0025】

上記の酸性染料の中でも、

acid black 24;

acid blue 23, 25, 29, 62, 80, 86, 87, 92, 138, 158, 182, 243, 324:1;

40

acid orange 8, 51, 56, 74, 63, 74;

acid red 1, 4, 8, 34, 37, 42, 52, 57, 80, 97, 114, 143, 145, 151, 183, 217, 249;

acid violet 7;

acid yellow 17, 25, 29, 34, 42, 72, 76, 99, 111, 112, 114, 116, 134, 155, 169, 172, 184, 220, 228, 230, 232, 243;

Acid Green 25;

などの染料及びこれらの誘導体が好ましい。

【0026】

50

また、上記以外の、アゾ系、キサンテン系、フタロシアニン系の酸性染料も好ましく、C. I. Solvent Blue 44, 38、C. I. Solvent Orange 45、Rhodamine B、Rhodamine 110、3 - [(5 - chloro - 2 - phenoxyphenyl) hydrazono] - 3, 4 - dihydro - 4 - oxo - 5 - [(phenylsulfonyl) amino] - 2, 7 - Naphthalenedisulfonic acid等の酸性染料及びこれらの染料の誘導体も好適に使用することができる。

【0027】

酸性染料の誘導体としては、スルホン酸基やカルボキシル基等の酸性基を有する酸性染料の無機塩、酸性染料と含窒素化合物との塩及び酸性染料のスルホンアミド誘導体等を挙げることができる。前記酸性染料の誘導体は、硬化性組成物溶液として溶解させることが出来るものであれば特に限定されないが、後述の有機溶剤や現像液に対する溶解性、吸光度、硬化性組成物中の他の成分との相互作用、耐光性及び耐熱性等の必要とする性能の全てを考慮して選択することができる。

10

【0028】

酸性染料と含窒素化合物との塩について説明する。酸性染料と含窒素化合物とが塩を形成することによって、酸性染料の溶解性改良（有機溶剤への溶解性付与）、耐熱性及び耐光性の改良が可能である。

【0029】

酸性染料と塩を形成する含窒素化合物、及び、酸性染料とアミド結合を形成する含窒素化合物について説明する。

20

含窒素化合物は、塩又はアミド化合物の有機溶剤や現像液に対する溶解性、塩形成性、染料の吸光度・色価、硬化性組成物中の他の成分との相互作用、着色剤としての耐熱性及び耐光性等の全てを勘案して選択することができる。吸光度・色価の観点から選択する場合には、前記含窒素化合物としてはできるだけ分子量の低いものが好ましい。中でも分子量300以下のものが好ましく、分子量280以下のものがより好ましく、分子量250以下のものが特に好ましい。

【0030】

酸性染料と含窒素化合物との塩における、含窒素化合物/酸性染料のモル比（以下、 n という。）について説明する。 n は、酸性染料分子と対イオンであるアミン化合物とのモル比率を決定する値であり、酸性染料 - アミン化合物の塩形成条件によって自由に選択することができる。具体的には、酸性染料中の酸性官能基数に応じて $0 < n \leq 5$ の間の数値が用いられるが、有機溶剤や現像液に対する溶解性、塩形成性、吸光度、硬化性組成物中の他の成分との相互作用、耐光性、耐熱性等、必要とする性能の全てを考慮して選択することができる。吸光度の観点で選択する場合には、前記 n は $0 < n \leq 4.5$ の範囲の数値をとることが好ましく、 $0 < n \leq 4$ の範囲の数値をとることがさらに好ましく、 $0 < n \leq 3.5$ の範囲の数値をとることが特に好ましい。

30

【0031】

上記に示した酸性染料はその構造上、酸性基を導入したことにより、酸性染料となっていることから、その酸性基を変更することにより、非酸性染料とすることが出来る。

40

酸性染料は、一般的にはアルカリ現像の際に好適に作用する。しかし、現像条件によっては過現像となってしまうことがある。その場合には、非酸性染料を好適に使用することができる。非酸性染料としては、上記酸性染料の酸性基を有さない染料等を好適に使用できる。

【0032】

これら染料は、補色系であるイエロー、マゼンタ、シアンを構成させる場合にはそれぞれ単色の染料を用いることができる。また、原色系であるレッド、グリーン、ブルーを構成させる場合は、単色の染料又は少なくとも2種の染料の組合わせを用いることができる。所望の色相を得るという観点から、少なくとも2種の染料を組合わせて原色系を構成することが好ましい。

50

【0033】

前記染料の含有濃度について説明する。本発明の染料含有ネガ型硬化性組成物の全固形成分中における染料の含有濃度としては、所望の膜厚における色濃度の観点から、0.5～80質量%が好ましく、10～60質量%がより好ましい。また、2種以上の染料を組合わせて調色する場合、最も少量添加する染料の量は、全染料量を100%とした場合に、少なくとも10%であることが好ましい。

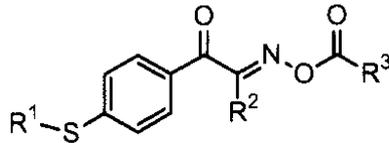
【0034】

光重合開始剤

次に、光重合開始剤について説明する。本発明の染料含有ネガ型硬化性組成物は、光重合開始剤として下記一般式(1)で表される構造で表される化合物を少なくとも1種含有する。

【0035】

【化2】



(1)

【0036】

一般式(1)において、 R^1 は置換基を有してもよいフェニル基を表す。前記置換基としては、炭素数1～6のアルキル基、フェニル基、ハロゲン原子、 $-OR^8$ 、 $-SR^9$ 及び $-N(R^{10})(R^{11})$ から選ばれる少なくとも1種を挙げることができる。また、 R^2 は炭素数1～20のアルキル基又は炭素数5～8のシクロアルキル基を表し、 R^3 は炭素数1～4のアルキル基を表し、 $R^8 \sim R^{11}$ はそれぞれ独立に炭素数1～6のアルキル基を表す。

【0037】

上記一般式(1)で表されるオキシム系光重合開始剤は、特開2000-80068号公報、国際公開第02/100903A1号パンフレット、特開2001-233842号公報等に記載されているオキシム系光重合開始剤に包含されるものであり、前記公報等に記載の方法で合成することができる。本発明におけるオキシム系光重合開始剤は、特に R^3 が炭素数1～4の低級アルキル基であることが特徴である。これにより、一般に上市されているオキシム系光重合開始剤(例えば、 R^3 がフェニル基であるチバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製のOXE01)に比し、高感度化を達成することができる。

中でも、 R^1 が無置換のフェニル基であって、 R^2 が炭素数4～6のアルキル基又はシクロアルキル基であって、 R^3 が炭素数1～4の低級アルキル基である場合がより好ましい。

【0038】

以下に一般式(1)で表される化合物の具体例(例示化合物1～12)を示すが、本発明における光重合開始剤は下記に限定されるものではない。

【0039】

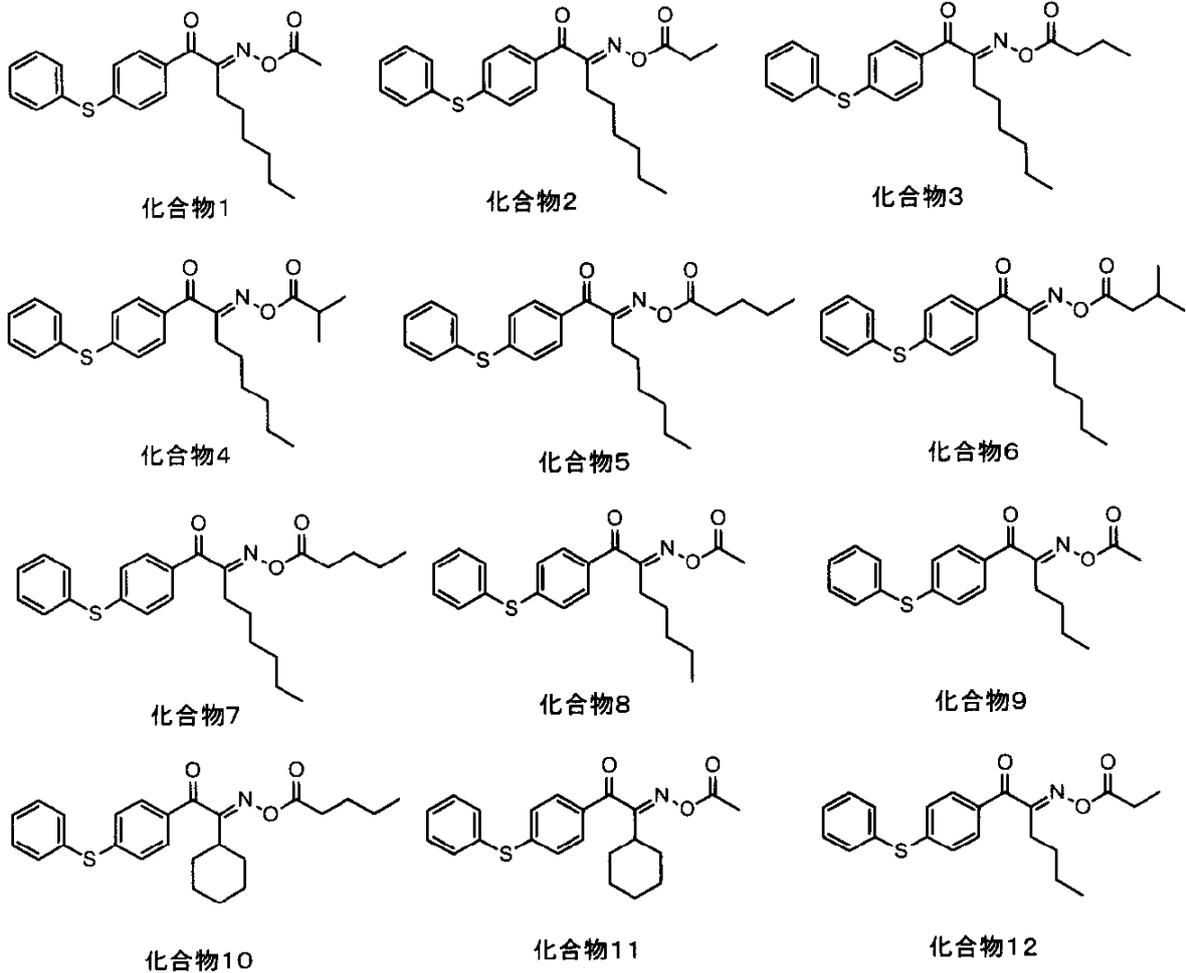
10

20

30

40

【化3】



10

20

【0040】

また、光重合開始剤としては、上記一般式(1)で表される化合物のほかに少なくとも1種の別の光重合開始剤を含有することができる。別の光重合開始剤としては、例えば、上記一般式(1)以外のオキシム化合物、ハロメチルオキサジアゾール化合物、ハロメチル-s-トリアジン化合物、3-アリール置換クマリン化合物、ロフィン2量体、ベンゾフェノン化合物、アセトフェノン化合物及びその誘導体、シクロペンタジエン-ベンゼン-鉄錯体及びその塩、等を挙げることができる。

30

【0041】

上記一般式(1)以外のオキシム化合物としては、前記公報等に記載されているオキシム化合物を挙げることができる。

例えば、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-ブタンジオン、2-(O-ベンゾイルオキシム)-1-[4-(フェニルチオ)フェニル]-1,2-ペンタンジオン、2-(O-ベンゾイルオキシム)-1-[4-(フェニルチオ)フェニル]-1,2-ヘキサンジオン、2-(O-ベンゾイルオキシム)-1-[4-(フェニルチオ)フェニル]-1,2-ヘプタンジオン、2-(O-ベンゾイルオキシム)-1-[4-(フェニルチオ)フェニル]-1,2-オクタンジオン、2-(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]

40

50

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) - 9 H - 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) - 9 H - 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 - メチルベンゾイル) - 9 H - カルバゾール - 3 - イル] エタノン及び 1 - (O - アセチルオキシム) - 1 - [9 - エチル - 6 - (2 - プチルベンゾイル) - 9 H - カルバゾール - 3 - イル] エタノン等を挙げることができるが、これらに限定されない。

【 0 0 4 2 】

ハロメチルオキサジアゾール化合物としては、特公昭 5 7 - 6 0 9 6 号公報に記載の 2 - ハロメチル - 5 - ビニル - 1 , 3 , 4 - オキサジアゾール化合物等、2 - トリクロロメチル - 5 - スチリル - 1 , 3 , 4 - オキサジアゾール、2 - トリクロロメチル - 5 - (p - シアノスチリル) - 1 , 3 , 4 - オキサジアゾール及び 2 - トリクロロメチル - 5 - (p - メトキシスチリル) - 1 , 3 , 4 - オキサジアゾール等を挙げることができるが、これらに限定されない。

10

【 0 0 4 3 】

ハロメチル - s - トリアジン系化合物としては、特公昭 5 9 - 1 2 8 1 号公報に記載のビニル - ハロメチル - s - トリアジン化合物、特開昭 5 3 - 1 3 3 4 2 8 号公報に記載の 2 - (ナフト - 1 - イル) - 4 , 6 - ビスハロメチル - s - トリアジン化合物及び 4 - (p - アミノフェニル) - 2 , 6 - ビスハロメチル - s - トリアジン化合物等を挙げることができる。

20

【 0 0 4 4 】

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

30

【 0 0 4 5 】

2 - [4 - (2 - エトキシエチル) ナフト - 1 - イル] - 4 , 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - [4 - (2 - ブトキシエチル) ナフト - 1 - イル] - 4 , 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - (2 - メトキシナフト - 1 - イル) - 4 , 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - (6 - メトキシ - 5 - メチルナフト - 2 - イル) - 4 , 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - (6 - メトキシナフト - 2 - イル) - 4 , 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - (5 - メトキシナフト - 1 - イル) - 4 , 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - (4 , 7 - ジメトキシナフト - 1 - イル) - 4 , 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - (6 - エトキシナフト - 2 - イル) - 4 , 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - (4 , 5 - ジメトキシナフト - 1 - イル) - 4 , 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、

40

【 0 0 4 6 】

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

50

トリアジン及び4-(o-フルオロ-p-N-クロロエチルアミノフェニル)-2,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン等を挙げることができる。

【0051】

その他の光重合開始剤としては、みどり化学(株)社製のTAZシリーズ(例えば、TAZ-107、TAZ-110、TAZ-104、TAZ-109、TAZ-140、TAZ-204、TAZ-113、TAZ-123)、PANCHIM社製のTシリーズ(例えば、T-OMS、T-BMP、T-R、T-B)、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)製のイルガキュアシリーズ(例えば、イルガキュア651、イルガキュア184、イルガキュア500、イルガキュア1000、イルガキュア149、イルガキュア819、イルガキュア261)、ダロキュアシリーズ(例えばダロキュア1173)、4,4'-ビス(ジエチルアミノ)-ベンゾフェノン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-4-モルホリノブチロフェノン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、

10

【0052】

2-(o-クロルフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾリル二量体、2-(o-フルオロフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾリル二量体、2-(o-メトキシフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾリル二量体、2-(p-メトキシフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾリル二量体、2-(p-ジメトキシフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾリル二量体、2-(2,4-ジメトキシフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾリル二量体及びベンゾインイソプロピルエーテル等を挙げることができる。

20

【0053】

これら光重合開始剤には、増感剤や光安定剤を併用することができる。

その具体例としては、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、9-フルオレノン、2-クロロ-9-フルオレノン、2-メチル-9-フルオレノン、9-アントロン、2-プロモ-9-アントロン、2-エチル-9-アントロン、9,10-アントラキノン、2-エチル-9,10-アントラキノン、2-t-ブチル-9,10-アントラキノン、2,6-ジクロロ-9,10-アントラキノン、キサントン、2-メチルキサントン、2-メトキシキサントン、2-エトキシキサントン、チオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、アクリドン、10-ブチル-2-クロロアクリドン、ベンジル、ジベンジルアセトン、p-(ジメチルアミノ)フェニルスチリルケトン、p-(ジメチルアミノ)フェニル-p-メチルスチリルケトン、ベンゾフェノン、p-(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン(又はミヒラーケトン)、p-(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、ベンゾアントロン、特公昭51-48516号公報記載のベンゾチアゾール系化合物、チヌピン1130及び同400等を挙げることができる。

30

【0054】

本発明の染料含有ネガ型硬化性組成物には、上述の光重合開始剤のほかに他の公知の開始剤を使用することができる。

具体的には、米国特許第2,367,660号明細書に開示されているビシナールポリケトルアルドニル化合物、米国特許第2,367,661号及び第2,367,670号明細書に開示されている-カルボニル化合物、米国特許第2,448,828号明細書に開示されているアシロインエーテル、米国特許第2,722,512号明細書に開示されている-炭化水素で置換された芳香族アシロイン化合物、米国特許第3,046,127号及び第2,951,758号明細書に開示されている多核キノン化合物、米国特許第3,549,367号明細書に開示されているトリアリルイミダゾールダイマー/p-アミノフェニルケトンの組合せ、特公昭51-48516号公報に開示されているベンゾチアゾール系化合物/トリハロメチル-s-トリアジン系化合物等を挙げることができる。

40

【0055】

本発明における、光重合開始剤(及び公知の開始剤)の総使用量としては、後述のラジカル重合性モノマー固形分(質量)に対して、0.01質量%~50質量%が好ましく、

50

1質量%～30質量%がより好ましく、1質量%～20質量%が特に好ましい。該使用量が0.01質量%以上であることにより重合が進みやすくなる。また、50質量%以下であることにより重合体の分子量を大きくなり膜強度が向上する。

【0056】

<ラジカル重合性モノマー>

次に、ラジカル重合性モノマーについて説明する。本発明の染料含有ネガ型硬化性組成物は少なくとも1種のラジカル重合性モノマーを含有する。ラジカル重合性モノマーとしては、常圧下で100以上の沸点を持つ、少なくとも1つの付加重合可能なエチレン性二重結合を有する化合物が好ましい。前記エチレン性二重結合を有する化合物は、(メタ)アクリル化合物であることがより好ましい。感度と高硬化の観点から、前記ラジカル重合性モノマーが多官能(メタ)アクリル化合物であることが更に好ましい。ラジカル重合性モノマーを前述の光重合開始剤等と共に含有することにより、染料含有硬化性組成物をネガ型に構成することができる。

10

【0057】

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

20

【0058】

トリメチロールプロパントリス(アクリロイルオキシプロピル)エーテル、トリス(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に(メタ)アクリレート化したもの、特公昭48-41708号、特公昭50-6034号、特開昭51-37193号の各公報に記載されているようなウレタンアクリレート類、特開昭48-64183号、特公昭49-43191号、特公昭52-30490号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及びこれらの混合物を挙げることができる。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を挙げることができる。

30

【0059】

本発明における、ラジカル重合性モノマーの含有量は、全固形分中の1質量%～60質量%であることが好ましく、10質量%～50質量%であることがより好ましい。該含有量が1質量%以上であることにより露光部の硬化性が十分になる。また、60質量%以下であることにより未露光部の溶出性が向上する。

【0060】

<バインダー樹脂>

次に、バインダー樹脂について説明する。本発明の染料含有ネガ型硬化性組成物は、少なくとも1種のバインダー樹脂を含有することが好ましい。バインダー樹脂を含有することにより、膜面状態を改質することができる。本発明におけるバインダー樹脂は有機溶剤可溶であれば特に限定されないが、有機高分子重合体が好ましい。中でも、現像により完全に除去できるという観点から、アルカリ可溶性バインダーがより好ましい。アルカリ可溶性バインダーとしては水可溶性又はアルカリ可溶性であれば特に限定はないが、耐熱性、現像性及び入手性等の観点から好適なものを選ぶことができる。

40

【0061】

前記アルカリ可溶性バインダーとしては、線状有機高分子重合体であることが好ましい

50

。また、有機溶剤に可溶で、弱アルカリ水溶液で現像できるものが好ましい。このような線状有機高分子重合体としては側鎖にカルボン酸を有するポリマーを挙げることができる。例えば、特開昭59-44615号、特公昭54-34327号、特公昭58-12577号、特公昭54-25957号、特開昭59-53836号、特開昭59-71048号の各公報に記載されている、メタクリル酸共重合体、アクリル酸共重合体、イタコン酸共重合体、クロトン酸共重合体、マレイン酸共重合体及び部分エステル化マレイン酸共重合体等を挙げることができる。

【0062】

また、上記のほかに前記線状有機高分子重合体として、側鎖にカルボキシル基を有する酸性セルロース誘導体、水酸基を有するポリマーに酸無水物を付加させたもの、ポリヒドロキシスチレン系樹脂、ポリシロキサン系樹脂、ポリ(2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート)、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンオキサイド、ポリビニルアルコール等を挙げることができる。

10

【0063】

更に、前記線状有機高分子重合体は、親水性を有するモノマーを共重合した高分子重合体であってもよい。親水性を有するモノマーの具体例としては、アルコキシアシル(メタ)アクリレート、ヒドロキシアシル(メタ)アクリレート、グリセロール(メタ)アクリレート、(メタ)アクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、2級又は3級のアルキルアクリルアミド、ジアルキルアミノアルキル(メタ)アクリレート、モルホリン(メタ)アクリレート、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタム、ビニルイミダゾール、ビニルトリアゾール、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、分岐又は直鎖のプロピル(メタ)アクリレート、分岐又は直鎖のブチル(メタ)アクリレート及びフェノキシヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート等を挙げることができる。

20

また、テトラヒドロフルフリル基、燐酸、燐酸エステル、4級アンモニウム塩、エチレンオキシ鎖、プロピレンオキシ鎖、スルホン酸及びその塩、モルホリノエチル基等を含んでなるモノマーを、前記親水性を有するモノマーとして更に挙げることができる。

【0064】

また、本発明におけるバインダー樹脂は、架橋効率を向上させるために、重合性基を側鎖に有してもよい。例えば、アシル基、(メタ)アクリル基、アシルオキシアシル基等の重合性基を側鎖に有するポリマー等を挙げることができる。前記重合性基を有するポリマーの例としては、KSレジスト-106(大阪有機化学工業(株)製)、サイクロマーPシリーズ(ダイセル化学工業(株)製)等が挙げられる。また、硬化皮膜の強度を上げるためにアルコール可溶性ナイロンや2,2-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-プロパンとエピクロルヒドリンのポリエーテル等を用いることができる。

30

【0065】

これら各種アルカリ可溶性バインダーの中でも、耐熱性の観点から、ポリヒドロキシスチレン系樹脂、ポリシロキサン系樹脂、アクリル系樹脂、アクリルアミド系樹脂、アクリル/アクリルアミド共重合体樹脂が好ましく、現像性制御の観点から、アクリル系樹脂、アクリルアミド系樹脂、アクリル/アクリルアミド共重合体樹脂が好ましい。

40

【0066】

前記アクリル系樹脂としては、ベンジル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート及び(メタ)アクリルアミド等から選ばれるモノマーからなる共重合体、KSレジスト-106(大阪有機化学工業(株)製)、サイクロマーPシリーズ(ダイセル化学工業(株)製)等が好ましい。

【0067】

前記アルカリ可溶性バインダーとしては、質量平均分子量(GPC法で測定されたポリスチレン換算値)が $1000 \sim 2 \times 10^5$ の重合体が好ましく、 $2000 \sim 1 \times 10^5$ の重合体がより好ましく、 $5000 \sim 5 \times 10^4$ の重合体が特に好ましい。

【0068】

50

本発明におけるバインダー樹脂の含有量としては、全固形分中の1質量%～40質量%であることが好ましく、1質量%～30質量%であることがより好ましい。該含有量が1質量%以上であることにより塗布膜面均一性が良好になる。また、40質量%以下であることにより露光部の溶出抑制性が向上する。

【0069】

<架橋剤>

本発明の染料含有ネガ型硬化性組成物においては、少なくとも1種の架橋剤を更に含有することができる。熱架橋により上塗りフォトレジストとのインターミキシングを抑制すると共に更に高度に硬化させた膜を形成することができる。以下、架橋剤について説明する。

本発明における架橋剤としては、架橋反応により膜硬化を行えるものであれば特に限定されない。例えば、(a)エポキシ化合物、(b)メチロール基、アルコキシメチル基及びアシロキシメチル基から選ばれる少なくとも1種の置換基で置換された、メラミン化合物、グアナミン化合物、グリコールウリル化合物又はウレア化合物、(c)メチロール基、アルコキシメチル基及びアシロキシメチル基から選ばれる少なくとも1種の置換基で置換された、フェノール化合物、ナフトール化合物又はヒドロキシアントラセン化合物、を挙げることができる。中でも、エポキシ化合物、特に多官能のエポキシ化合物が好ましい。

【0070】

前記(a)エポキシ化合物としては、エポキシ基を有し、かつ架橋性を有するものであれば特に制限はない。例えば、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ブタンジオールジグリシジルエーテル、ヘキサジオールジグリシジルエーテル、ジヒドロキシビフェニルジグリシジルエーテル、フタル酸ジグリシジルエステル、N,N-ジグリシジルアニリン等の2価のグリシジル基含有低分子化合物と、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、トリメチロールフェノールトリグリシジルエーテル、TrisP-PAトリグリシジルエーテル等に代表される3価のグリシジル基含有低分子化合物と、ペンタエリスリトールテトラグリシジルエーテル、テトラメチロールビスフェノールAテトラグリシジルエーテル等に代表される4価のグリシジル基含有低分子化合物と、ジペンタエリスリトールペンタグリシジルエーテル、ジペンタエリスリトールヘキサグリシジルエーテル等の多価グリシジル基含有低分子化合物と、ポリグリシジル(メタ)アクリレート、2,2-ビス(ヒドロキシメチル)-1-ブタノールの1,2-エポキシ-4-(2-オキシラニル)シクロヘキサン付加物等に代表されるグリシジル基含有高分子化合物と、を挙げることができる。

これら(a)に係る化合物は、単独で使用してもよく、2種以上を組合せて使用してもよい。

【0071】

前記(b)に係る化合物に含まれる、メチロール基、アルコキシメチル基及びアシロキシメチル基の置換基数としては、メラミン化合物の場合は2～6、グリコールウリル化合物、グアナミン化合物及びウレア化合物の場合は2～4が好ましい。より好ましくはメラミン化合物の場合は5～6、グリコールウリル化合物、グアナミン化合物及びウレア化合物の場合は3～4である。

以下、前記(b)のメラミン化合物、グアナミン化合物、グリコールウリル化合物及びウレア化合物を総じて、(b)に係る(メチロール基、アルコキシメチル基又はアシロキシメチル基)含有化合物という。

【0072】

前記(b)に係るメチロール基含有化合物は、(b)に係るアルコキシメチル基含有化合物をアルコール中で塩酸、硫酸、硝酸、メタンスルホン酸等の酸触媒存在下、加熱することにより得られる。また、前記(b)に係るアシロキシメチル基含有化合物は、(b)に係るメチロール基含有化合物を塩基性触媒存在下、アシルクロリドと混合攪拌することにより得られる。

10

20

30

40

50

【0073】

以下、前記（b）に係る化合物の具体例を挙げる。

メラミン化合物としては、例えば、ヘキサメチロールメラミン、ヘキサキス（メトキシメチル）メラミン、ヘキサメチロールメラミンのメチロール基の1～5個をメトキシメチル化した化合物又はその混合物、ヘキサキス（メトキシエチル）メラミン、ヘキサキス（アシロキシメチル）メラミン、ヘキサメチロールメラミンのメチロール基の1～5個をアシロキシメチル化した化合物又はその混合物等を挙げるができる。

【0074】

グアナミン化合物としては、例えば、テトラメチロールグアナミン、テトラキス（メトキシメチル）グアナミン、テトラメチロールグアナミンの1～3個のメチロール基をメトキシメチル化した化合物又はその混合物、テトラキス（メトキシエチル）グアナミン、テトラキス（アシロキシメチル）グアナミン、テトラメチロールグアナミンの1～3個のメチロール基をアシロキシメチル化した化合物又はその混合物等を挙げるができる。

10

【0075】

グリコールウリル化合物としては、例えば、テトラメチロールグリコールウリル、テトラキス（メトキシメチル）グリコールウリル、テトラメチロールグリコールウリルのメチロール基の1～3個をメトキシメチル化した化合物又はその混合物、テトラメチロールグリコールウリルのメチロール基の1～3個をアシロキシメチル化した化合物又はその混合物等を挙げるができる。

【0076】

ウレア化合物としては、例えば、テトラメチロールウレア、テトラキス（メトキシメチル）ウレア、テトラメチロールウレアの1～3個のメチロール基をメトキシメチル化した化合物又はその混合物、テトラキス（メトキシエチル）ウレア等を挙げるができる。

20

これら（b）に係る化合物は、単独で使用してもよく、2種以上を組合せて使用してもよい。

【0077】

前記（c）に係る化合物、即ち、メチロール基、アルコキシメチル基及びアシロキシメチル基から選ばれる少なくとも1種の置換基で置換された、フェノール化合物、ナフトール化合物又はヒドロキシアントラセン化合物（以下、これら化合物を総じて、（c）に係る（メチロール基、アルコキシメチル基又はアシロキシメチル基）含有化合物ということがある。）に含まれる、メチロール基、アシロキシメチル基又はアルコキシメチル基の置換基数としては、一分子当たり少なくとも2以上である。また、前記（c）に係る化合物は、熱架橋性及び保存安定性の観点から、フェノール化合物の場合は、2位、4位及び6位が全て置換されている化合物であることが好ましい。また、ナフトール化合物又はヒドロキシアントラセン化合物場合も、水酸基のオルト位及びパラ位が全て置換されている化合物が好ましい。

30

前記フェノール化合物において、3位及び5位は未置換であっても置換基を有していてもよい。また、前記ナフトール化合物において、水酸基のオルト位及びパラ位以外は未置換であっても置換基を有していてもよい。

【0078】

前記（c）に係るメチロール基含有化合物は、フェノール性水酸基の2位又は4位が水素原子である化合物を原料に用い、これを水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア、テトラアルキルアンモニウムヒドロキシド等の塩基性触媒の存在下で、ホルマリンと反応させることにより得られる。前記（c）に係るアルコキシメチル基含有化合物は、（c）に係るメチロール基含有化合物をアルコール中で塩酸、硫酸、硝酸、メタンスルホン酸等の酸触媒の存在下で加熱することにより得られる。前記（c）に係るアシロキシメチル基含有化合物は、（c）に係るメチロール基含有化合物を塩基性触媒の存在下アシルクロリドと反応させることにより得られる。

40

【0079】

前記（c）に係る化合物における骨格化合物としては、フェノール性水酸基のオルト位

50

及びノ又はパラ位が未置換の、フェノール化合物、ナフトール、ヒドロキシアントラセン化合物等を挙げることができる。例えば、フェノール、クレゾールの各異性体、2,3-キシレノール、2,5-キシレノール、3,4-キシレノール、3,5-キシレノール、ビスフェノールAなどのビスフェノール類、4,4'-ジヒドロキシビフェニル、Tris P - PA (本州化学工業(株)製)、ナフトール、ジヒドロキシナフタレン、2,7-ジヒドロキシアントラセン等を、前記(c)における骨格化合物として用いることができる。

【0080】

以下(c)に係る化合物の具体例を挙げる。フェノール化合物及びナフトール化合物として、例えば、トリメチロールフェノール、トリス(メトキシメチル)フェノール、トリメチロールフェノールの1~2個のメチロール基をメトキシメチル化した化合物、トリメチロール-3-クレゾール、トリス(メトキシメチル)-3-クレゾール、トリメチロール-3-クレゾールの1~2個のメチロール基をメトキシメチル化した化合物、2,6-ジメチロール-4-クレゾール等のジメチロールクレゾール、テトラメチロールビスフェノールA、テトラキス(メトキシメチル)ビスフェノールA、テトラメチロールビスフェノールAの1~3個のメチロール基をメトキシメチル化した化合物、テトラメチロール-4,4'-ジヒドロキシビフェニル、テトラキス(メトキシメチル)-4,4'-ジヒドロキシビフェニル、Tris P - PAのヘキサメチロール体、Tris P - PAのヘキサキスメトキシメチル体、Tris P - PAのヘキサメチロール体の1~5個のメチロール基をメトキシメチル化した化合物、ビス(ヒドロキシメチル)ナフタレンジオール等が挙げられる。

【0081】

また、ヒドロキシアントラセン化合物として、例えば、1,6-ビス(ヒドロキシメチル)-2,7-ジヒドロキシアントラセン等を挙げることができ、アシロキシメチル基含有化合物として、例えば、上記メチロール基含有化合物のメチロール基の一部又は全部をアシロキシメチル化した化合物等を挙げることができる。

【0082】

これらの化合物の中で好ましいものとしては、トリメチロールフェノール、ビスヒドロキシメチル-p-クレゾール、テトラメチロールビスフェノールA、Tris P - PA (本州化学工業(株)製)のヘキサメチロール体、及び、これら化合物のメチロール基が、アルコキシメチル基で及びメチロール基とアルコキシメチル基の両方で置換されたフェノール化合物を挙げることができる。

これら(c)に係る化合物は、単独で使用してもよく、2種以上を組合わせて使用してもよい。

【0083】

本発明の染料含有ネガ型硬化性組成物における、前記架橋剤の総含有量としては、該硬化性組成物の総固形分質量に対して、1~70質量%が好ましく、5~50質量%がより好ましく、7~30質量%が特に好ましい。

【0084】

<熱重合防止剤>

本発明の染料含有ネガ型硬化性組成物は、少なくとも1種の熱重合防止剤を更に含有することが好ましい。熱重合防止剤としては、例えば、ヒドロキノン、p-メトキシフェノール、ジ-t-ブチル-p-クレゾール、ピロガロール、t-ブチルカテコール、ベンゾキノン、4,4'-チオビス(3-メチル-6-t-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-t-ブチルフェノール)及び2-メルカプトベンゾイミダゾール等を挙げることができる。

【0085】

<有機溶剤>

本発明の染料含有ネガ型硬化性組成物は、少なくとも1種の有機溶剤を更に含有することができる。含有される有機溶剤は各成分の溶解性や染料含有ネガ型硬化性組成物の塗布

性を満足すれば特に限定されない。特に染料、バインダーの溶解性、塗布性及び安全性等を考慮して選ばれることが好ましい。

【0086】

前記有機溶剤としては、エステル類、例えば、酢酸エチル、酢酸 - n - ブチル、酢酸イソブチル、ギ酸アミル、酢酸イソアミル、酢酸イソブチル、プロピオン酸ブチル、酪酸イソプロピル、酪酸エチル、酪酸ブチル、アルキルエステル類、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；

【0087】

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及びその誘導体、例えば、3 - メトキシプロピオン酸メチル、3 - メトキシプロピオン酸エチル、3 - エトキシプロピオン酸メチル、3 - エトキシプロピオン酸エチル等；2 - オキシプロピオン酸メチル、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及びその誘導体、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；ピルピン酸メチル、ピルピン酸エチル、ピルピン酸プロピル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、2 - オキシブタン酸メチル、2 - オキシブタン酸エチル等；

【0088】

エーテル類、例えば、ジエチレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフラン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート等；

【0089】

ケトン類、例えば、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、2 - ヘプタノン、3 - ヘプタノン等；芳香族炭化水素類、例えば、トルエン、キシレン等が好ましい。

【0090】

<各種添加物>

本発明の染料含有ネガ型硬化性組成物は、必要に応じて、各種添加物、例えば充填剤、上記以外的高分子化合物、界面活性剤、密着促進剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、凝集防止剤等を更に含有することができる。

【0091】

前記各種添加物の具体例としては、ガラス、アルミナ等の充填剤；ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、ポリエチレングリコールモノアルキルエーテル、ポリフロロアルキルアクリレート等のバインダー樹脂以外的高分子化合物；ノニオン系、カチオン系、アニオン系等の界面活性剤；ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス(2 - メトキシエトキシ)シラン、N - (2 - アミノエチル) - 3 - アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N - (2 - アミノエチル) - 3 - アミノプロピルトリメトキシシラン、3 - アミノプロピルトリエトキシシラン、3 - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3 - グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、2 - (3, 4 - エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、3 - クロロプロピルメチルジメトキシシラン、3 - クロロプロピルトリメトキシシラン、3 - メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3 - メルカプトプロピルトリメトキシシラン等の密着促進剤；2, 2 - チオビス(4 - メチル - 6 - t - ブチルフェノール)、2, 6 - ジ - t - ブチルフェノール等の

10

20

30

40

50

酸化防止剤；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；及びポリアクリル酸ナトリウム等の凝集防止剤等を挙げることができる。

【0092】

また、本発明の染料含有ネガ型硬化性組成物は、少なくとも1種のカルボン酸を更に含有することができる。含有されるカルボン酸としては、分子量1000以下の低分子量カルボン酸が好ましい。これにより、非画像部のアルカリ溶解性を促進し、現像性の更なる向上を図ることができる。

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、スペリン酸、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、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を挙げることができる。

【0093】

《カラーフィルタ及びその製造方法》

本発明のカラーフィルタは、既述の本発明の染料含有ネガ型硬化性組成物を用いて製造されるものである。本発明のカラーフィルタは、例えば、以下に述べるカラーフィルタの製造方法によって製造することができる。

本発明のカラーフィルタの製造方法は、既述の本発明の染料含有ネガ型硬化性組成物を支持体上に塗布後、マスクを通して露光し、現像してパターンを形成する工程（画像形成工程）を有する。

本発明の染料含有ネガ型硬化性組成物を回転塗布、流延塗布及びロール塗布等の塗布方法により支持体上に塗布することによって、感放射線性組成物層を形成することができる。次に該組成物層を所定のマスクパターンを介して露光し、現像液で現像することによって、ネガ型の着色パターンを形成することができる。必要に応じて、形成された着色パターンを加熱及び/又は露光により硬化する硬化工程を含んでいてもよい。

【0094】

カラーフィルタの作製においては、前記画像形成工程（及び必要により硬化工程）を所望の色相数だけ繰り返すことにより、所望の色相数よりなるカラーフィルタを作製することができる。

【0095】

本発明における、露光の際に使用される光若しくは放射線としては、特にg線、h線、i線等の紫外線が好ましく用いられる。

本発明の染料含有ネガ型硬化性組成物の露光には、プロキシミティ方式、ミラープロジェクション方式、およびステッパー方式のいずれの方式も適用可能であるが、特にステッパー方式（縮小投影露光機を用いた縮小投影露光方式）で露光を行なうのが好ましい。このステッパー方式は、露光量を段階的に変動しながら露光を行なうことによってパターンを形成するものであり、ステッパー露光を行なった際に特に本発明の効果の1つであるパターンの矩形性をより良好にすることができる。ステッパー露光に用いる露光装置としては、例えば、i線ステッパー（商品名：FPA-3000i5+、キャノン（株）製）等を用いることができる。

【0096】

本発明における、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ソーダガラス、ホウケイ酸ガラス、石英ガラス及びこれらに透明導電膜を付着させたものと、撮像

10

20

30

40

50

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と、相補性金属酸化膜半導体（ＣＭＯＳ）等とを挙げることができる。これらの支持体（基板）上に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てもよい。

また、これらの基板上には必要に応じて下塗り層を設けてもよい。これにより、上部の層との密着改良、物質の拡散防止又は基板表面の平坦化を図ることができる。

【 0 0 9 7 】

本発明における、前記現像液としては、本発明の染料含有ネガ型硬化性組成物の未硬化部を溶解する一方、照射部は溶解しない組成よりなる現像液であれば特に制限はない。具体的には、種々の有機溶剤の組み合わせやアルカリ性の水溶液等を挙げることができる。前記有機溶剤としては、本発明の染料含有ネガ型硬化性組成物を調製する際に使用される前述の有機溶剤を挙げることができる。

10

【 0 0 9 8 】

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、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てなるアルカリ性水溶液が好ましい。尚、このようなアルカリ性水溶液からなる現像液を使用した場合は、現像後に水で洗浄することができる。

20

【 0 0 9 9 】

本発明のカラーフィルタは、液晶表示素子やＣＣＤ等の固体撮像素子に用いることができ、特に400万画素を超えるような高解像度のＣＣＤ素子やＣＭＯＳ等に好適である。また、本発明のカラーフィルタは、例えば、ＣＣＤを構成する各画素の受光部と集光するためのマイクロレンズとの間に配置されるカラーフィルタとして用いることができる。

【 実施例 】

【 0 1 0 0 】

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。尚、特に断りのない限り、「部」は質量基準である。

30

【 0 1 0 1 】

（実施例1~8、比較例1）

1) 染料含有ネガ型硬化性組成物の調製

下記表1に示す組成で各化合物を混合して溶解し、本発明の染料含有ネガ型硬化性組成物（実施例1~8）及び比較例の染料含有ネガ型硬化性組成物（比較例1）を調製した。

【 0 1 0 2 】

【表 1】

	バインダー樹脂	ラジカル重合性モノマー	染料	光重合開始剤1	光重合開始剤2	有機溶剤
実施例1	樹脂A (5.2g)	モノマーA (7.7g)	Valifast Yellow 1101 (6.0g)	化合物1 (1.1g)	—	乳酸エチル (80g)
実施例2	—	モノマーA (12.9g)	Valifast Yellow 1101 (6.0g)	化合物1 (1.1g)	—	乳酸エチル (80g)
実施例3	—	モノマーA (12.9g)	Valifast Yellow 1101 (6.0g)	化合物1 (1.1g)	—	シクロヘキサノン (80g)
実施例4	樹脂A (2.1g)	モノマーA (10.8g)	Valifast Yellow 1101 (2.0g) Acid Red 57 (4.0g)	化合物1 (1.1g)	—	シクロヘキサノン (80g)
実施例5	—	モノマーA (12.9g)	Valifast Yellow 1101 (2.0g) Acid Red 57 (4.0g)	化合物1 (1.1g)	—	シクロヘキサノン (80g)
実施例6	樹脂A (2.1g)	モノマーA (10.8g)	Valifast Yellow 1101 (2.0g) Acid Red 57 (4.0g)	化合物2 (1.1g)	—	シクロヘキサノン (80g)
実施例7	樹脂A (2.1g)	モノマーA (10.8g)	Valifast Yellow 1101 (2.0g) Acid Red 57 (4.0g)	化合物3 (0.7g)	オキシムA (0.4g)	シクロヘキサノン (80g)
実施例8	—	モノマーA (12.9g)	Valifast Yellow 1101 (2.0g) Acid Red 57 (4.0g)	化合物1 (0.7g)	オキシムB (0.4g)	シクロヘキサノン (80g)
比較例1	樹脂A (5.2g)	モノマーA (7.7g)	Valifast Yellow 1101 (6.0g)	オキシムA (1.1g)	—	乳酸エチル (80g)

10

20

【0103】

樹脂A：ベンジルメタクリレート/メタクリル酸共重合体 (= 80 / 20 [モル比])

モノマーA：日本化薬(株)製、DPHA (主成分：ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート)

オキシムA：チバ・スペシャリティ・ケミカルズ(株)製

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

30

オキシムB：チバ・スペシャリティ・ケミカルズ(株)製

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

化合物1、2、3：既述の一般式(1)で表される光重合開始剤の例示化合物

【0104】

2) 下塗り層付シリコンウェハーの作成

レジストCT - 2010L溶液(富士フイルムエレクトロニクスマテリアルズ(株)社製)を、シリコンウェハー上に膜厚1 μmになるようにスピナーを用いて塗布し、220 °Cで1時間加熱乾燥し、硬化膜(下塗り層)を形成した。

40

【0105】

3) 染料含有ネガ型硬化性組成物の露光・現像(画像形成工程)

前記1)で得られた染料含有ネガ型硬化性組成物を、前記2)で得られた下塗り層付シリコンウェハー上に膜厚が1 μmになるようにスピナーを用いて塗布し、100 °Cで120秒間プリベークした。

次いで、i線縮小投影露光装置を使用して、塗布膜に365 nmの波長で2 μmマスクを通して露光量をふって照射した。照射後、60% CD - 2000(富士フイルムエレクトロニクスマテリアルズ(株)社製)現像液を使用して、23 °Cで60秒間現像、次いで、流水で20秒間リンスした後、スピン乾燥して、パターン画像を得て、カラーフィルタを作製した。形成された画像は光学顕微鏡及びSEM写真観察により通常の方法で確認し

50

た。

【0106】

4) 評価

(1) 塗布膜面内均一性

前記1)で得られた染料含有ネガ型硬化性組成物を、下塗り層付シリコンウェハー上に膜厚が1 μ mになるようにスピンコーターを用いて塗布し、100で120秒間プリベークした。ウェハー面内10箇所を膜を基板までキズをいれ、触針式膜厚計(Dektak6)にて膜厚を測定した。

この10点のうち上下1点ずつをはずした8点で平均値を出し、その平均値から絶対値で最も離れた値である1点を8点から選び、その差を算出した。その数値の小さい方が面内均一性が高いことを意味する。

10

【0107】

(2) 感度

2 μ mパターンのドットとスペースの幅が1:1になる露光量を適正露光量とし、その露光量を感度とした。数字の小さい方が高感度である。

(3) プロファイル

上記適正露光量時にSEM画像にてパターン画像断面を観察し、矩形なプロファイルであるものを○で、ラウンドトップ(頭が丸い)形状のものを×で記した。

【0108】

【表2】

20

	感度 (mJ/cm ²)	プロファイル	塗布膜面内均一性 (膜厚差)(μ m)
実施例1	200	○	0.02
実施例2	250	○	0.03
実施例3	250	○	0.03
実施例4	300	○	0.04
実施例5	300	○	0.03
実施例6	350	○	0.04
実施例7	300	○	0.04
実施例8	300	○	0.03
比較例1	1000	×	0.14

30

【0109】

表2から、本発明の染料含有ネガ型硬化性組成物は高い感度を示すことがわかる。また、本発明の染料含有ネガ型硬化性組成物を用いることで矩形なプロファイルのパターン画像が形成できることがわかる。更に、塗布膜面内均一性が高いことがわかる。

40

フロントページの続き

(72)発明者 佐々木 知也

静岡県榛原郡吉田町川尻4000 富士写真フイルム株式会社内

審査官 中村 博之

(56)参考文献 特開2000-080068(JP,A)

特開2006-133508(JP,A)

特開2006-010793(JP,A)

"Photosensitive compositions comprising a ketoxime-ester as photoinitiator and the use thereof for manufacturing color filters", IP.com Journal, 米国, 2003年 5月 8日, vol. 3, No. 6, 11-12 (No. IPCOM000012462D)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03F 7/004-7/18

G02B 5/20

C A p l u s (S T N)

R E G I S T R Y (S T N)