

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5528677号
(P5528677)

(45) 発行日 平成26年6月25日 (2014. 6. 25)

(24) 登録日 平成26年4月25日 (2014. 4. 25)

(51) Int. Cl. F I
G O 2 B 5/20 (2006. 01) G O 2 B 5/20 1 O 1
G O 3 F 7/027 (2006. 01) G O 3 F 7/027 5 O 2

請求項の数 13 (全 97 頁)

(21) 出願番号	特願2008-93394 (P2008-93394)	(73) 特許権者	306037311
(22) 出願日	平成20年3月31日 (2008. 3. 31)		富士フイルム株式会社
(65) 公開番号	特開2009-244747 (P2009-244747A)		東京都港区西麻布2丁目26番30号
(43) 公開日	平成21年10月22日 (2009. 10. 22)	(74) 代理人	100079049
審査請求日	平成22年7月20日 (2010. 7. 20)		弁理士 中島 淳
		(74) 代理人	100084995
			弁理士 加藤 和詳
		(74) 代理人	100085279
			弁理士 西元 勝一
		(74) 代理人	100099025
			弁理士 福田 浩志
		(72) 発明者	嶋田 和人
			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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 重合性組成物、固体撮像素子用遮光性カラーフィルタ、固体撮像素子および固体撮像素子用遮光性カラーフィルタの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) 重合性化合物、重量平均分子量5000以上の(B) バインダーポリマー、(C) 光重合開始剤、および(D) チタンブラック分散物を少なくとも含有し、且つ前記(B) バインダーポリマーの含有量に対する前記(A) 重合性化合物の含有量の質量比が2.5以上であることを特徴とする重合性組成物。

【請求項2】

前記(B) バインダーポリマーの含有量に対する前記(A) 重合性化合物の含有量の質量比が200以下であることを特徴とする請求項1に記載の重合性組成物。

【請求項3】

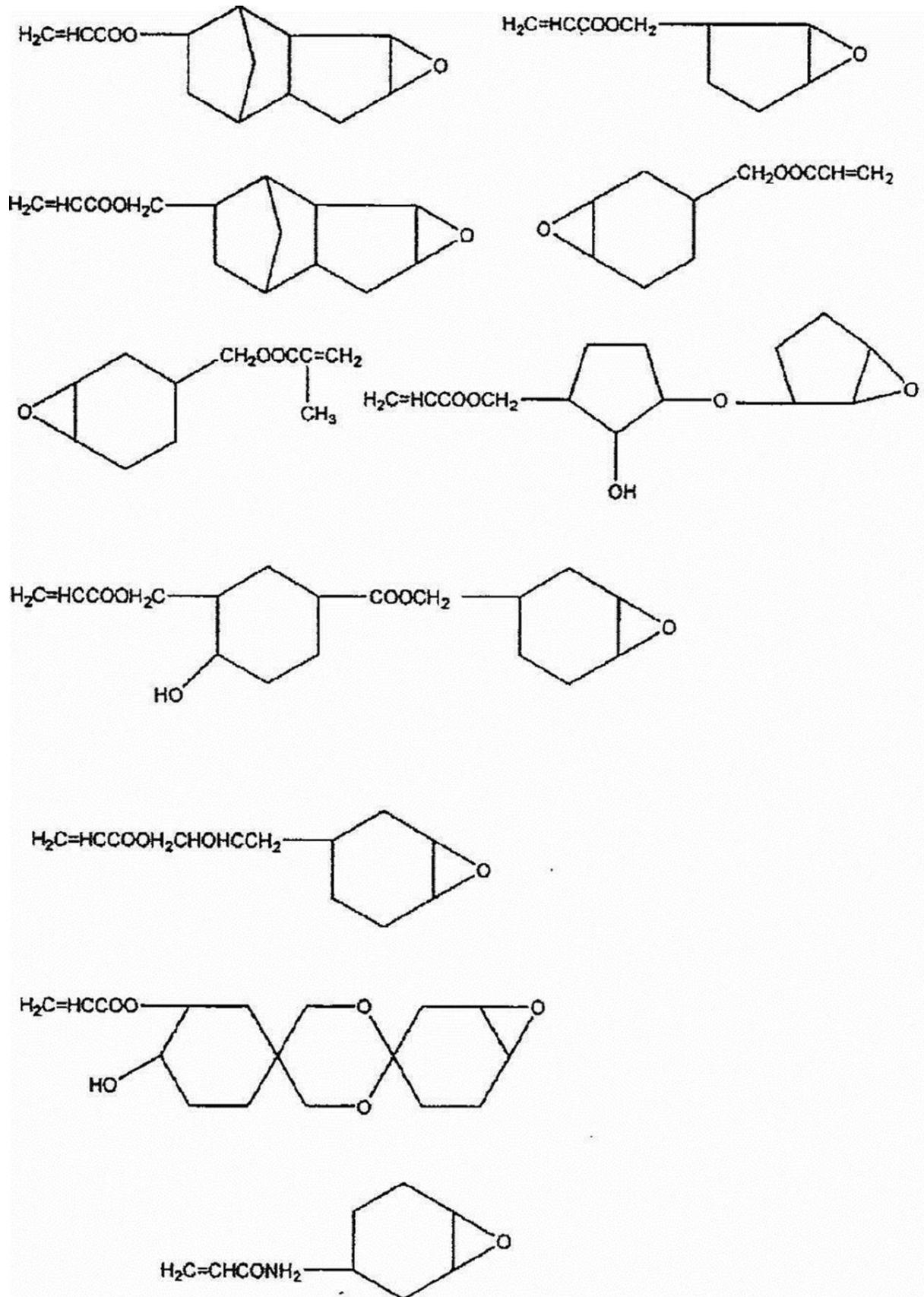
前記(A) 重合性化合物が下記化合物群1から選択される少なくとも一種であることを特徴とする請求項1又は請求項2に記載の重合性組成物。

(化合物群1)

- ビスフェノールAジアクリレート
- ビスフェノールAジアクリレートEO変性体
- トリメチロールプロパントリアクリレート
- カプロラクトン変性トリメチロールプロパントリアクリレート
- トリメチロールプロパントリメタクリレート
- トリメチロールプロパントリ(アクリロイルオキシプロピル)エーテル
- トリメチロールエタントリアクリレート

- テトラエチレングリコールジアクリレート
 ペンタエリスリトールジアクリレート
 ペンタエリスリトールトリアクリレート
 ペンタエリスリトールトリアクリレートのコハク酸変性体
 ペンタエリスリトールテトラアクリレート
 ジペンタエリスリトールテトラアクリレート
 ジペンタエリスリトールペンタアクリレート
 ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート
 ソルビトールトリアクリレート
 ソルビトールテトラアクリレート 10
 ソルビトールペンタアクリレート
 ソルビトールヘキサアクリレート
 トリ(アクリロイルオキシエチル)イソシアヌレート
 ペンタエリスリトールテトラアクリレートEO変性体
 ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートEO変性体
 2,2-ビス[4-(アクリロキシ・ジエトキシ)フェニル]プロパン
 トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートトリアクリレート
 ウレタンオリゴマー
 【請求項4】
 前記(A)重合性化合物が下記化合物群2から選択される少なくとも一種であることを 20
 特徴とする請求項1又は請求項2に記載の重合性組成物。
 (化合物群2)
 ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート
 ペンタエリスリトールテトラアクリレート
 ペンタエリスリトールトリアクリレート
 カプロラクトン変性トリメチロールプロパントリアクリレート
 2,2-ビス[4-(アクリロキシ・ジエトキシ)フェニル]プロパン
 トリメチロールプロパントリメタクリレート
 トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートトリアクリレート
 ペンタエリスリトールトリアクリレートヘキサメチレンジイソシアネートウレタンプレポ 30
 リマー
 ペンタエリスリトールトリアクリレートのコハク酸変性体
 【請求項5】
 前記(C)光重合開始剤がオキシム化合物であることを特徴とする請求項1～請求項4
 のいずれか1項に記載の重合性組成物。
 【請求項6】
 前記(A)重合性化合物の分子量が1000以下であり、前記(B)バインダーポリマ
 ーが側鎖に重合性基を有することを特徴とする請求項1～請求項5のいずれか1項に記載
 の重合性組成物。
 【請求項7】 40
 側鎖に重合性基を有する前記(B)バインダーポリマーが、カルボキシル基を有する樹
 脂の該カルボキシル基に、グリシジル(メタ)アクリレート、アリルグリシジルエーテル
 および下記化合物群3から選択される少なくとも一種のエチレン性不飽和基含有エポキシ
 化合物を付加させた重合体であることを特徴とする請求項6に記載の重合性組成物。
 (化合物群3)

【化1】



10

20

30

40

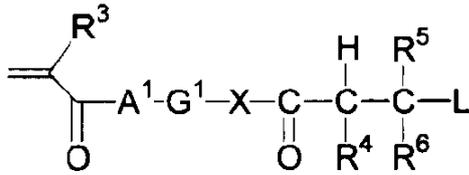
【請求項8】

前記(B)バインダーポリマーが、下記一般式(A4)または一般式(A5)で表される化合物を共重合してなる重合体であることを特徴とする請求項1～請求項7のいずれか

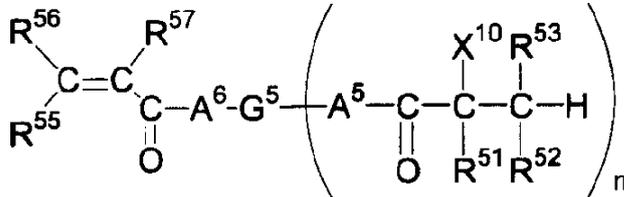
50

1 項に記載の重合性組成物。

【化 2】



一般式 (A 4)



一般式 (A 5)

10

(一般式 (A 4) 中、L はアニオン性脱離基を表し、 $\text{R}^3 \sim \text{R}^6$ はそれぞれ独立に 1 価の置換基を表し、 A^1 は酸素原子、硫黄原子、又は $-\text{N}(\text{R}^{21})-$ を表し、 R^{21} は置換基を有してもよいアルキル基を表し、 G^1 は 2 価の有機基を表し、 X は酸素原子、硫黄原子、又は $-\text{N}(\text{R}^{22})-$ を表し、 R^{22} は置換基を有してもよいアルキル基を表す。

20

一般式 (A 5) 中、 A^5 は酸素原子、硫黄原子、又は $-\text{N}(\text{R}^{54})-$ を表し、 A^6 は酸素原子、硫黄原子、又は $-\text{NR}^{58}-$ を表し、 R^{51} 、 R^{52} 、 R^{53} 、 R^{54} 、 R^{55} 、 R^{56} 、 R^{57} 、及び R^{58} は、それぞれ独立に水素又は 1 価の有機基を表し、 X^{10} は脱離反応により除去される基を表し、 G^5 は有機連結基を表し、 n は 1 ~ 10 の整数を表す。)

【請求項 9】

前記チタンブラックの含有量が、重合性組成物の全固形分に対して、40 質量% 以上 90 質量% 以下であることを特徴とする請求項 1 ~ 請求項 8 のいずれか 1 項に記載の重合性組成物。

30

【請求項 10】

固体撮像素子の着色領域の形成に用いられることを特徴とする請求項 1 ~ 請求項 9 のいずれか 1 項に記載の重合性組成物。

【請求項 11】

支持体上に、請求項 1 ~ 請求項 10 のいずれか 1 項に記載の重合性組成物を用いてなる着色領域を有する固体撮像素子用遮光性カラーフィルタ。

【請求項 12】

請求項 11 に記載の固体撮像素子用遮光性カラーフィルタを備える固体撮像素子。

40

【請求項 13】

支持体上に、請求項 1 ~ 請求項 10 のいずれか 1 項に記載の重合性組成物を塗布して着色重合性組成物層を形成する工程と、

前記着色重合性組成物層を、マスクを介して露光する工程と、

露光後の前記着色重合性組成物層を現像して着色領域を形成する工程と、

を含む、固体撮像素子用遮光性カラーフィルタの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、重合性組成物、固体撮像素子用遮光性カラーフィルタ、固体撮像素子および

50

固体撮像素子用遮光性カラーフィルタの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

液晶表示装置に用いられるカラーフィルタには着色画素間の光を遮蔽し、コントラストを向上させる等の目的で、ブラックマトリクスと呼ばれる遮光膜が備えられている。また、固体撮像素子においてもノイズ発生防止、画質の向上等を目的として遮光性カラーフィルタが設けられる。

液晶表示装置用のブラックマトリクスや固体撮像素子用の遮光性カラーフィルタを形成するための組成物としては、カーボンブラックやチタンブラック等の黒色色材を含有する重合性組成物が知られている（例えば、特許文献1～5参照）。

【特許文献1】特開平10-246955号公報

【特許文献2】特開平9-54431号公報

【特許文献3】特開平10-46042号公報

【特許文献4】特開2006-36750号公報

【特許文献5】特開2007-115921号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

液晶表示装置用ブラックマトリクスとしては、主に可視域における遮光性が要求されるのに対し、固体撮像素子用遮光性カラーフィルタとしては、可視域における遮光性に加え、赤外域における遮光性をも備える必要がある。

また、液晶表示装置用ブラックマトリクスについては微細化が要求されている一方、固体撮像素子用遮光性カラーフィルタ（特に、支持体の受光素子形成面に対し反対側の面（以下、「裏面」ともいう）を遮光するための遮光性カラーフィルタ）については、液晶表示装置用ブラックマトリクスよりも広い面積を均一に遮光する性能が要求されている。

【0004】

固体撮像素子用遮光性カラーフィルタとして、従来液晶表示装置等のブラックマトリクスで用いられているカーボンブラックなどの黒色顔料を使用した重合性組成物を用いて広い面積の遮光性カラーフィルタを形成した場合、可視域の遮光性と共に800～1300nmの光もノイズ発生防止の為に遮光する必要がある。この場合、カーボンブラックを用いると光によって硬化させる300～500nmの光透過性が著しく低下し、硬化が困難となる。チタンブラックはカーボンブラックに対し、赤外の遮光性が高く、300～500nmの光透過性はカーボンブラックに対し、高くはなるが、光透過性は不十分であり、硬化が不十分であり感度が低くなる。

また、高い遮光性を得るために黒色色材の含有量を増やすと遮光性カラーフィルタ周辺部の残渣が発生しやすくなる問題を有していた。

【0005】

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、紫外から赤外までの波長領域に対して遮光性が必要とされる場合においても、硬化させる際に高い感度を有し且つ残渣の発生が少ない重合性組成物、及びそれを用いた固体撮像素子用遮光性カラーフィルタ、該固体撮像素子用遮光性カラーフィルタの製造方法、並びに固体撮像素子を提供するものである。

【課題を解決するための手段】

【0006】

前記従来における課題は、以下の本発明により解決することができる。即ち本発明は、
<1> (A)重合性化合物、重量平均分子量5000以上の(B)バインダーポリマー、(C)光重合開始剤、および(D)チタンブラック分散物を少なくとも含有し、且つ前記(B)バインダーポリマーの含有量に対する前記(A)重合性化合物の含有量の質量比が2.5以上であることを特徴とする重合性組成物である。

<2> 前記(B)バインダーポリマーの含有量に対する前記(A)重合性化合物の含有

10

20

30

40

50

量の質量比が200以下であることを特徴とする前記<1>に記載の重合性組成物である。

<3> 前記(A)重合性化合物が下記化合物群1から選択される少なくとも一種であることを特徴とする前記<1>又は<2>に記載の重合性組成物である。

(化合物群1)

ビスフェノールAジアクリレート	
ビスフェノールAジアクリレートEO変性体	
トリメチロールプロパントリアクリレート	
カプロラクトン変性トリメチロールプロパントリアクリレート	
トリメチロールプロパントリメタクリレート	10
トリメチロールプロパントリ(アクリロイルオキシプロピル)エーテル	
トリメチロールエタントリアクリレート	
テトラエチレングリコールジアクリレート	
ペンタエリスリトールジアクリレート	
ペンタエリスリトールトリアクリレート	
ペンタエリスリトールトリアクリレートのコハク酸変性体	
ペンタエリスリトールテトラアクリレート	
ジペンタエリスリトールテトラアクリレート	
ジペンタエリスリトールペンタアクリレート	
ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート	20
ソルビトールトリアクリレート	
ソルビトールテトラアクリレート	
ソルビトールペンタアクリレート	
ソルビトールヘキサアクリレート	
トリ(アクリロイルオキシエチル)イソシアヌレート	
ペンタエリスリトールテトラアクリレートEO変性体	
ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートEO変性体	
2,2-ビス[4-(アクリロキシ・ジエトキシ)フェニル]プロパン	
トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートトリアクリレート	
ウレタンオリゴマー	30

<4> 前記(A)重合性化合物が下記化合物群2から選択される少なくとも一種であることを特徴とする前記<1>又は<2>に記載の重合性組成物である。

(化合物群2)

ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート	
ペンタエリスリトールテトラアクリレート	
ペンタエリスリトールトリアクリレート	
カプロラクトン変性トリメチロールプロパントリアクリレート	
2,2-ビス[4-(アクリロキシ・ジエトキシ)フェニル]プロパン	
トリメチロールプロパントリメタクリレート	
トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートトリアクリレート	40
ペンタエリスリトールトリアクリレートヘキサメチレンジイソシアネートウレタンプレポリマー	
ペンタエリスリトールトリアクリレートのコハク酸変性体	

<5> 前記(C)光重合開始剤がオキシム化合物であることを特徴とする前記<1>~<4>のいずれか1項に記載の重合性組成物である。

<6> 前記(A)重合性化合物の分子量が1000以下であり、前記(B)バインダーポリマーが側鎖に重合性基を有することを特徴とする前記<1>~<5>のいずれか1項に記載の重合性組成物である。

<7> 側鎖に重合性基を有する前記(B)バインダーポリマーが、カルボキシル基を有する樹脂の該カルボキシル基に、グリシジル(メタ)アクリレート、アリルグリシジルエ 50

ーテルおよび後述の化合物群 3 から選択される少なくとも一種のエチレン性不飽和基含有エポキシ化合物を付加させた重合体であることを特徴とする前記 < 6 > に記載の重合性組成物である。

< 8 > 前記 (B) バインダーポリマーが、後述の一般式 (A 4) または一般式 (A 5) で表される化合物を共重合してなる重合体であることを特徴とする前記 < 1 > ~ < 7 > のいずれか 1 項に記載の重合性組成物である。

< 9 > 前記チタンブラックの含有量が、全固形分に対して、40質量%以上90質量%以下であることを特徴とする前記 < 1 > ~ < 8 > のいずれか 1 項に記載の重合性組成物である。

< 10 > 固体撮像素子の着色領域の形成に用いられることを特徴とする前記 < 1 > ~ < 9 > のいずれか 1 項に記載の重合性組成物である。

10

【0007】

< 11 > 支持体上に、前記 < 1 > ~ < 10 > のいずれか 1 項に記載の重合性組成物を用いてなる着色領域を有する固体撮像素子用遮光性カラーフィルタである。

< 12 > 前記 < 11 > に記載の固体撮像素子用遮光性カラーフィルタを備える固体撮像素子である。

< 13 > 支持体上に、前記 < 1 > ~ < 10 > のいずれか 1 項に記載の重合性組成物を塗布して着色重合性組成物層を形成する工程と、前記着色重合性組成物層を、マスクを介して露光する工程と、露光後の前記着色重合性組成物層を現像して着色領域を形成する工程と、を含む、固体撮像素子用遮光性カラーフィルタの製造方法である。

20

【発明の効果】

【0008】

本発明によれば、紫外から赤外までの波長領域に対して遮光性が必要とされる場合においても、硬化させる際に高い感度を有し且つ残渣の少ない重合性組成物、及びそれを用いた固体撮像素子用遮光性カラーフィルタ、該固体撮像素子用遮光性カラーフィルタの製造方法、並びに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】

【0009】

重合性組成物

本発明の第一の重合性組成物は、(A) 重合性化合物、重量平均分子量 5000 以上の (B) バインダーポリマー、(C) 光重合開始剤、および (D) チタンブラック分散物を少なくとも含有し、且つ前記 (B) バインダーポリマーの含有量に対する前記 (A) 重合性化合物の含有量の質量比が 2.5 以上であることを特徴とする。

30

また、本発明の第二の重合性組成物は、(A) 重合性化合物、重量平均分子量 5000 以上の (B) バインダーポリマー、(C) 後述の化合物 I - 1、I - 2、I - 4、および I - 5 から選択される少なくとも一種の光重合開始剤、および (D) チタンブラック分散物を少なくとも含有し、且つ前記 (B) バインダーポリマーの含有量に対する前記 (A) 重合性化合物の含有量の質量比が 1 より大きいことを特徴とする。尚、上記第二の重合性組成物は、本発明に対して参考例として示すものである。

ここで、「(B) バインダーポリマーの含有量に対する (A) 重合性化合物の含有量の質量比が 1 より大きい」とは、前記 (A) 重合性化合物の含有量を (a) と、前記 (B) バインダーポリマーの含有量を (b) とした場合、含有比 (a) / (b) が 1 より大きいことを表し、即ち (B) バインダーポリマーの含有量より (A) 重合性化合物の含有量が多いことを表す。

40

【0010】

上記構成において、(B) バインダーポリマーの含有量に対する (A) 重合性化合物の含有量の質量比が 1 より大きいことにより、紫外から赤外までの波長領域に対して遮光性が必要とされる場合、例えば固体撮像素子における着色領域 (パターン) を形成するための重合性組成物として用いる場合などにおいても、硬化させる際に高い感度を有し且つ残渣の発生が少ない重合性組成物を提供することができる。

50

以下、本発明の重合性組成物における上記(A)～(D)の成分、およびその他の成分について説明する。

【0011】

<(A)重合性化合物>

本発明に用いることができる(A)重合性化合物は、光により発生するラジカル及び/又は酸により、反応しうる官能基を少なくとも一つ以上有することが好ましく、環状エーテル、エチレン性不飽和二重結合等が挙げられる。中でも感度の観点からエチレン性不飽和二重結合を有する化合物が好ましく、2官能以上有することが好ましい。このような化合物群は当該産業分野において広く知られるものであり、本発明においてはこれらを特に限定無く用いることができる。これらは、例えばモノマー、プレポリマー、すなわち2量体、3量体及びオリゴマー、又はそれらの混合物並びにそれらの共重合体などの化学的形態をもつ。モノマー及びその共重合体の例としては、不飽和カルボン酸(例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸など)や、そのエステル類、アミド類が挙げられ、好ましくは、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アルコール化合物とのエステル、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アミン化合物とのアミド類が用いられる。また、ヒドロキシル基やアミノ基、メルカプト基等の求核性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル或いはアミド類と、単官能若しくは多官能イソシアネート類或いはエポキシ類と、の付加反応物、並びにヒドロキシル基やアミノ基、メルカプト基等の求核性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル或いはアミド類と、単官能若しくは多官能のカルボン酸と、の脱水縮合反応物等も好適に使用される。また、イソシアネート基や、エポキシ基等の親電子性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル或いはアミド類と、単官能若しくは多官能のアルコール類、アミン類、チオール類と、の付加反応物、更にハロゲン基や、トシルオキシ基等の脱離性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル或いはアミド類と、単官能若しくは多官能のアルコール類、アミン類、チオール類と、の置換反応物も好適である。また、別の例として、上記の不飽和カルボン酸の代わりに、不飽和ホスホン酸、スチレン、ビニルエーテル等に置き換えた化合物群を使用することも可能である。

【0012】

脂肪族多価アルコール化合物と不飽和カルボン酸とのエステルのモノマーの具体例としては、アクリル酸エステルとして、エチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、1,3-ブタンジオールジアクリレート、テトラメチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリ(アクリロイルオキシプロピル)エーテル、トリメチロールエタントリアクリレート、ヘキサジオールジアクリレート、1,4-シクロヘキサジオールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールジアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ソルビトールトリアクリレート、ソルビトールテトラアクリレート、ソルビトールペンタアクリレート、ソルビトールヘキサアクリレート、トリ(アクリロイルオキシエチル)イソシアヌレート、ポリエステルアクリレートオリゴマー、イソシアヌール酸EO変性トリアクリレート等がある。

【0013】

メタクリル酸エステルとしては、テトラメチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールエタントリメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1,3-ブタンジオールジメタクリレート、ヘキサジオールジメタクリレート、ペンタエリスリトールジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ジペンタエリスリトールジメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート、ソルビトール

10

20

30

40

50

ルトリメタクリレート、ソルビトールテトラメタクリレート、ビス〔p - (3 - メタクリルオキシ - 2 - ヒドロキシプロポキシ)フェニル〕ジメチルメタン、ビス - 〔p - (メタクリルオキシエトキシ)フェニル〕ジメチルメタン等がある。

【0014】

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

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

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

【0015】

その他のエステル为例として、例えば、特公昭51 - 47334、特開昭57 - 196231記載の脂肪族アルコール系エステル類や、特開昭59 - 5240、特開昭59 - 5241、特開平2 - 226149記載の芳香族系骨格を有するもの、特開平1 - 165613記載のアミノ基を含有するもの等も好適に用いられる。更に、前述のエステルモノマーは混合物としても使用することができる。

【0016】

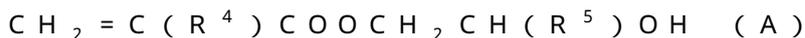
また、脂肪族多価アミン化合物と不飽和カルボン酸とのアミドのモノマーの具体例としては、メチレンビス - アクリルアミド、メチレンビス - メタクリルアミド、1, 6 - ヘキサメチレンビス - アクリルアミド、1, 6 - ヘキサメチレンビス - メタクリルアミド、ジエチレントリアミントリスアクリルアミド、キシリレンビスアクリルアミド、キシリレンビスメタクリルアミド等がある。

その他の好ましいアミド系モノマーの例としては、特公昭54 - 21726記載のシクロヘキシレン構造を有すものを挙げる事ができる。

【0017】

また、イソシアネートと水酸基の付加反応を用いて製造されるウレタン系付加重合性化合物も好適であり、そのような具体例としては、例えば、特公昭48 - 41708号公報中に記載されている1分子に2個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物に、下記一般式(A)で示される水酸基を含有するビニルモノマーを付加させた1分子中に2個以上の重合性ビニル基を含有するビニルウレタン化合物等が挙げられる。

【0018】



(ただし、一般式(A)中、 R^4 及び R^5 は、それぞれ、H又は CH_3 を示す。)

【0019】

また、特開昭51 - 37193号、特公平2 - 32293号、特公平2 - 16765号に記載されているようなウレタンアクリレート類や、特公昭58 - 49860号、特公昭56 - 17654号、特公昭62 - 39417号、特公昭62 - 39418号記載のエチレンオキサイド系骨格を有するウレタン化合物類も好適である。更に、特開昭63 - 277653号、特開昭63 - 260909号、特開平1 - 105238号に記載される、分子内にアミノ構造やスルフィド構造を有する付加重合性化合物類を用いることによっては、非常に感光スピードに優れた光重合性組成物を得ることができる。

【0020】

その他の例としては、特開昭48 - 64183号、特公昭49 - 43191号、特公昭52 - 30490号、各公報に記載されているようなポリエステルアクリレート類、エポ

10

20

30

40

50

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

【0021】

これらの付加重合性化合物について、その構造、単独使用か併用か、添加量等の使用方法の詳細は、光重合性組成物の最終的な性能設計にあわせて任意に設定できる。例えば、次のような観点から選択される。

感度の点では1分子あたりの不飽和基含量が多い構造が好ましく、多くの場合、2官能以上が好ましい。また、硬化膜の強度を高くするためには、3官能以上のものがよく、更に、異なる官能数・異なる重合性基(例えばアクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、スチレン系化合物、ビニルエーテル系化合物)のものを併用することで、感度と強度の両方を調節する方法も有効である。

また、光重合性組成物に含有される他の成分(例えば、光重合開始剤、着色剤(顔料、染料)等、バインダーポリマー等)との相溶性、分散性に対しても、付加重合性化合物の選択・使用法は重要な要因であり、例えば、低純度化合物の使用や、2種以上の併用により相溶性を向上させることができる。また、支持体などの硬質表面との密着性を向上させる目的で特定の構造を選択することもあり得る。

【0022】

本発明に具体的に用いることができる重合性化合物の例をあげると、ビスフェノールAジアクリレート、ビスフェノールAジアクリレートEO変性体、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリ(アクリロイルオキシプロピル)エーテル、トリメチロールエタントリアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ソルビトールトリアクリレート、ソルビトールテトラアクリレート、ソルビトールペンタアクリレート、ソルビトールヘキサアクリレート、トリ(アクリロイルオキシエチル)イソシアヌレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレートEO変性体、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートEO変性体などが好ましいものとして挙げられ、また、ウレタンオリゴマーUAS-10、UAB-140(山陽国策パルプ社製)、DPHA-40H(日本化薬社製)、UA-306H、UA-306T、UA-306I、AH-600、T-600、AI-600(共栄社製)なども挙げられる。

【0023】

また、酸基を有するエチレン性不飽和化合物類も好適であり、市販品としては、例えば、東亜合成株式会社製のカルボキシル基含有3官能アクリレートであるTO-756、及びカルボキシル基含有5官能アクリレートであるTO-1382などが挙げられる。

【0024】

本発明における重合性化合物とは、分子量が1000以下の低分子化合物を示し、好ましい重合性化合物は、3官能以上、好ましくは4官能以上の重合性基を有することが好ましい。また、本発明における重合性化合物は現像性、感度を制御する為、2種以上混合することが可能である。

【0025】

<(B)バインダーポリマー>

現像性制御、重合性制御、皮膜特性向上などの目的でバインダーポリマーを使用される。バインダー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

10

20

30

40

50

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。

10

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。

【0026】

また、酸基としては、スルホン酸基を有するモノマー、リン酸エステルを有するモノマーを用いてアルカリ可溶性樹脂を合成することができる。

20

例えば、リン酸エステル型のモノマーとして、ユニケミカル社製ホスマーPE、ホスマーM、ホスマーPP、ホスマーCL、ホスマーMH等が挙げられる。またスルホン酸を有するモノマーとしては、ビニルスルホン酸、3-スルホプロピルメタクリレートカリウム塩、3-スルホプロピルアクリレートカリウム塩、2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸などが挙げられる。

【0027】

アルカリ可溶性樹脂を共重合体として用いる場合、共重合させる化合物として、先にあげたモノマー以外の他のモノマーを用いることもできる。他のモノマーの例としては、下記(1)~(12)の化合物が挙げられる。

【0028】

30

(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。

40

【0029】

(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。

50

(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。

【0030】

(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。

10

(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、イソブレン等のオレフィン類。

【0031】

20

(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) 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。

【0032】

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。

30

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。

【0033】

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。

40

【0034】

使用しうるバインダーポリマーの重量平均分子量としては、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1.1~1.0の範囲である。

これらのバインダーポリマーは、ランダムポリマー、ブロックポリマー、グラフトポリマー等いずれでもよい。

【0035】

50

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

本発明の重合性組成物において用いるバインダーポリマーを合成する際に用いられるラジカル重合開始剤としては、アゾ系開始剤、過酸化物開始剤、チオール化合物等公知の化合物が挙げられる。

【0036】

本発明において、好ましいポリマーは、側鎖にエチレン性重合性基を有する樹脂が感度の点から好ましく、好ましい重合性基としては、アリル基、メタクリルエステル基、アクリルエステル基、スチリル基を有することが好ましい。

【0037】

本発明に最も好ましい樹脂は、酸基と側鎖に重合性基を有するものである。側鎖二重結合は例えばカルボキシル基を有するアルカリ可溶性樹脂のカルボキシル基にエチレン性不飽和基含有エポキシ化合物を付加させることにより得ることができる。

【0038】

カルボキシル基を有する樹脂としては1)カルボキシル基を有するモノマーをラジカル重合あるいはイオン重合させた樹脂、2)酸無水物を有するモノマーをラジカルあるいはイオン重合させ酸無水物ユニットを加水分解もしくはハーフエステル化させた樹脂、3)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。

【0039】

具体例としてカルボキシル基を有するビニル系樹脂を挙げるならば、カルボキシル基を有するモノマーとして(メタ)アクリル酸、メタクリル酸2-サクシノロイルオキシエチル、メタクリル酸2-マレイノロイルオキシエチル、メタクリル酸2-フタロイルオキシエチル、メタクリル酸2-ヘキサヒドロフタロイルオキシエチル、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、クロトン酸等の不飽和カルボン酸を単独重合させた樹脂や、これらの不飽和カルボン酸をスチレン、 α -メチルスチレン、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、酢酸ビニル、アクリロニトリル、(メタ)アクリルアミド、グリシジル(メタ)アクリレート、アリルグリシジルエーテル、エチルアクリル酸グリシジル、クロトン酸グリシジルエーテル、(メタ)アクリル酸クロライド、ベンジル(メタ)アクリレート、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、N-メチロールアクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、N-メタクリロイルモルホリン、N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノエチルアクリルアミドなどカルボキシル基を有さないビニルモノマーと共重合させた樹脂が挙げられる。

【0040】

また、無水マレイン酸をスチレン、 α -メチルスチレン等と共重合させ、無水マレイン酸ユニット部分をメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート等の一価アルコールでハーフエステル化あるいは水により加水分解させた樹脂も挙げられる。

【0041】

また、エポキシ基を有する樹脂に求核性基と重合性基を有する化合物を反応させることでも得ることができる。グリシジルメタクリレートを共重合させたポリマーにアクリル酸、メタクリル酸、ヒドロキシエチルメタクリレートなどを反応させることにより本発明に係る樹脂を得ることもできる。また、この場合、酸価が低くなることも考えられるが、エ

10

20

30

40

50

ポキシとカルボン酸の反応により発生する水酸基にコハク酸、無水マレイン酸、シクロヘキサンジカルボン酸無水物、イタコン酸無水物等の酸無水物と反応させることで所望の酸価を有する樹脂を得ることができる。

【 0 0 4 2 】

また、ノボラックエポキシアクリレート樹脂、ビスフェノールエポキシ樹脂等に(メタ)アクリル酸、メタクリル酸2-サクシノロイルオキシエチル、メタクリル酸2-マレインロイルオキシエチル、メタクリル酸2-フタロイルオキシエチル、メタクリル酸2-ヘキサヒドロフタロイルオキシエチル、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、クロトン酸、等の不飽和カルボン酸あるいは酢酸、プロピオン酸、ステアリン酸等の飽和カルボン酸を付加させた後、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水テトラヒドロフタル酸、無水フタル酸等の酸無水物で変性させた樹脂も挙げられる。

10

【 0 0 4 3 】

以上の中では、現像性の点から、カルボキシル基を有する樹脂、特に、(メタ)アクリル酸を含有する(メタ)アクリル酸(共)重合樹脂が好ましく、これらの共重合体としては、具体的には、例えば、特開昭60-208748号公報記載のメタクリル酸メチル/メタクリル酸共重合体、特開昭60-214354号公報記載のメタクリル酸メチル/アクリル酸メチル/メタクリル酸共重合体、特開平5-36581号公報記載のメタクリル酸ベンジル/メタクリル酸メチル/メタクリル酸/アクリル酸2-エチルヘキシル共重合体、特開平5-333542号公報記載のメタクリル酸メチル/メタクリル酸n-ブチル/アクリル酸2-エチルヘキシル/メタクリル酸共重合体、特開平7-261407号公報記載のスチレン/メタクリル酸メチル/アクリル酸メチル/メタクリル酸共重合体、特開平10-110008号公報記載のメタクリル酸メチル/アクリル酸n-ブチル/アクリル酸2-エチルヘキシル/メタクリル酸共重合体、特開平10-198031号公報記載のメタクリル酸メチル/アクリル酸n-ブチル/アクリル酸2-エチルヘキシル/スチレン/メタクリル酸共重合体等を挙げることができる。

20

【 0 0 4 4 】

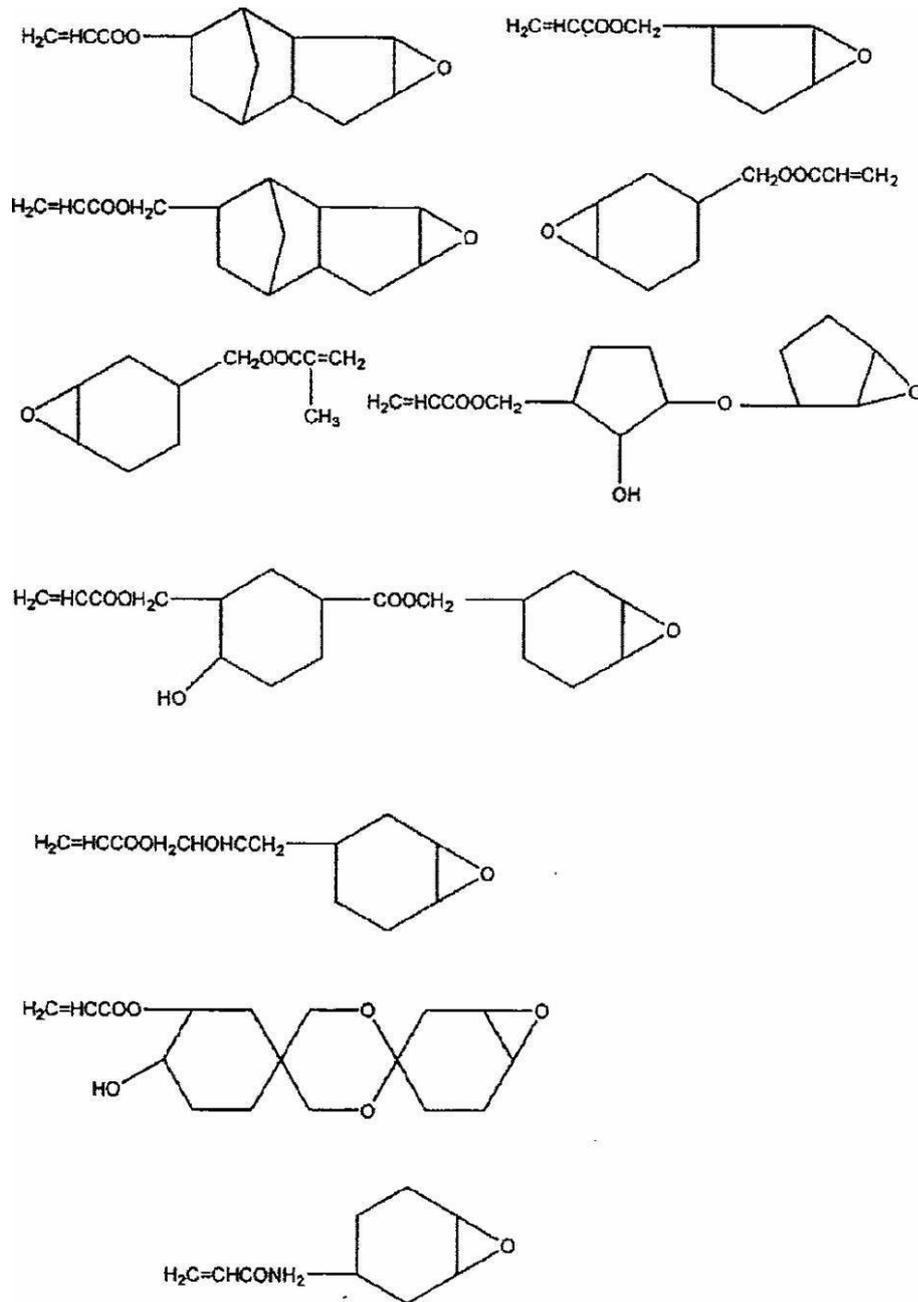
エポキシ不飽和化合物としてはグリシジル(メタ)アクリレートやアリルグリシジルエーテル等のエポキシ基としてグリシジル基を有するものも使用可能であるが、好ましいものは脂環式エポキシ基を有する不飽和化合物である。このようなものとしては例えば以下の化合物群3に示す化合物を例示することができる。

30

(化合物群3)

【 0 0 4 5 】

【化1】



10

20

30

【0046】

樹脂側鎖への導入反応は例えばトリエチルアミン、ベンジルメチルアミン等の3級アミン、ドデシルトリメチルアンモニウムクロライド、テトラメチルアンモニウムクロライド、テトラエチルアンモニウムクロライド、等の4級アンモニウム塩、ピリジン、トリフェニルフォスフィン等を触媒として有機溶剤中、反応温度50～150で数～数十時間反応させることにより行える。脂環式エポキシ不飽和化合物の導入量は得られる樹脂の酸価が5～200 KOH・mg/gを満たす範囲になるように制御するとアルカリ現像性の点で好ましいものとなる。また、分子量は重量平均で500～5000000、更には1000～5000000の範囲が好ましい。

40

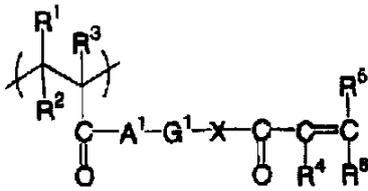
【0047】

また更に、本発明における(B)バインダーポリマーとしては、不飽和二重結合部分として、下記一般式(B1)～(B3)のいずれかで表される構造単位から選ばれる少なくとも一つを有する高分子化合物が好ましい。

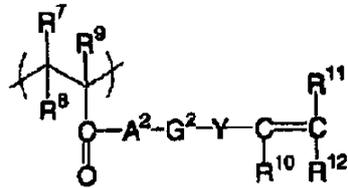
50

【 0 0 4 8 】

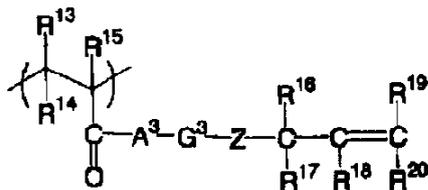
【 化 2 】



一般式 (B 1)



一般式 (B 2)



一般式 (B 3)

10

20

【 0 0 4 9 】

前記一般式 (B 1) ~ (B 3) において、 A^1 、 A^2 、及び A^3 は、それぞれ独立に、酸素原子、硫黄原子、又は $-N(R^{2.1})-$ を表し、 $R^{2.1}$ は置換基を有してもよいアルキル基を表す。 G^1 、 G^2 、及び G^3 は、それぞれ独立に 2 価の有機基を表す。 X 及び Z は、それぞれ独立に酸素原子、硫黄原子、又は $-N(R^{2.2})-$ を表し、 $R^{2.2}$ は置換基を有してもよいアルキル基を表す。 Y は、単結合、酸素原子、硫黄原子、置換基を有してもよいフェニレン基、又は $-N(R^{2.3})-$ を表し、 $R^{2.3}$ は置換基を有してもよいアルキル基を表す。 $R^1 \sim R^{2.0}$ は、それぞれ独立に 1 価の置換基を表す。

30

【 0 0 5 0 】

前記一般式 (B 1) において、 $R^1 \sim R^3$ はそれぞれ独立に、1 価の置換基を表すが、水素原子、置換基を更に有してもよいアルキル基などが挙げられ、中でも、 R^1 、 R^2 は水素原子が好ましく、 R^3 は水素原子、メチル基が好ましい。

$R^4 \sim R^6$ はそれぞれ独立に、1 価の置換基を表すが、 R^4 としては、水素原子または置換基を更に有してもよいアルキル基などが挙げられ、中でも、水素原子、メチル基、エチル基が好ましい。また、 R^5 、 R^6 は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルコキシカルボニル基、スルホ基、ニトロ基、シアノ基、置換基を更に有してもよいアルキル基、置換基を更に有してもよいアリール基、置換基を更に有してもよいアルコキシ基、置換基を更に有してもよいアリールオキシ基、置換基を更に有してもよいアルキルスルホニル基、置換基を更に有してもよいアリールスルホニル基などが挙げられ、中でも、水素原子、アルコキシカルボニル基、置換基を更に有してもよいアルキル基、置換基を更に有してもよいアリール基が好ましい。

40

ここで、導入しうる置換基としては、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、イソプロピオキシカルボニル基、メチル基、エチル基、フェニル基等が挙げられる。

【 0 0 5 1 】

A^1 は、酸素原子、硫黄原子、又は、 $-N(R^{2.1})-$ を表し、 X は、酸素原子、硫黄

50

原子、又は $-N(R^{22})-$ を表す。ここで、 R^{21} 、 R^{22} としては、置換基を有してもよいアルキル基が挙げられる。

G^1 は、2 価の有機基を表すが、置換基を有してもよいアルキレン基が好ましい。より好ましくは、炭素数 1 ~ 20 の置換基を有してもよいアルキレン基、炭素数 3 ~ 20 の置換基を有してもよいシクロアルキレン基、炭素数 6 ~ 20 の置換基を有してもよい芳香族基などが挙げられ、中でも、置換基を有してもよい炭素数 1 ~ 10 の直鎖状あるいは分岐アルキレン基、炭素数 3 ~ 10 の置換基を有してもよいシクロアルキレン基、炭素数 6 ~ 12 の置換基を有してもよい芳香族基が強度、現像性等の性能上、好ましい。

ここで、 G^1 における置換基としては、水酸基がこのましい。

【0052】

前記一般式 (B2) において、 $R^7 \sim R^9$ はそれぞれ独立に、1 価の置換基を表すが、水素原子、置換基を更に有してもよいアルキル基などが挙げられ、中でも、 R^7 、 R^8 は水素原子が好ましく、 R^9 は水素原子、メチル基が好ましい。

$R^{10} \sim R^{12}$ は、それぞれ独立に 1 価の置換基を表すが、この置換基としては、具体的には例えば、水素原子、ハロゲン原子、ジアルキルアミノ基、アルコキシカルボニル基、スルホ基、ニトロ基、シアノ基、置換基を更に有してもよいアルキル基、置換基を更に有してもよいアリアル基、置換基を更に有してもよいアルコキシ基、置換基を更に有してもよいアリアルオキシ基、置換基を更に有してもよいアルキルスルホニル基、置換基を更に有してもよいアリアルスルホニル基などが挙げられ、中でも、水素原子、アルコキシカルボニル基、置換基を更に有してもよいアルキル基、置換基を更に有してもよいアリアル基が好ましい。

ここで、導入可能な置換基としては、一般式 (B1) において挙げたものが同様に例示される。

【0053】

A^2 は、それぞれ独立して、酸素原子、硫黄原子、又は、 $-N(R^{21})-$ を表し、ここで、 R^{21} としては、水素原子、置換基を有してもよいアルキル基などが挙げられる。

G^2 は、2 価の有機基を表すが、置換基を有してもよいアルキレン基が好ましい。好ましくは、炭素数 1 ~ 20 の置換基を有してもよいアルキレン基、炭素数 3 ~ 20 の置換基を有してもよいシクロアルキレン基、炭素数 6 ~ 20 の置換基を有してもよい芳香族基などが挙げられ、中でも、置換基を有してもよい炭素数 1 ~ 10 の直鎖状あるいは分岐アルキレン基、炭素数 3 ~ 10 の置換基を有してもよいシクロアルキレン基、炭素数 6 ~ 12 の置換基を有してもよい芳香族基が強度、現像性等の性能上、好ましい。

ここで、 G^2 における置換基としては、水酸基が好ましい。

【0054】

Y は、単結合、酸素原子、硫黄原子、 $-N(R^{23})-$ または置換基を有してもよいフェニレン基を表す。ここで、 R^{23} としては、水素原子、置換基を有してもよいアルキル基などが挙げられる。

【0055】

前記一般式 (B3) において、 $R^{13} \sim R^{15}$ はそれぞれ独立に、1 価の置換基を表すが、水素原子、置換基を有してもよいアルキル基などが挙げられ、中でも、 R^{13} 、 R^{14} は水素原子が好ましく、 R^{15} は水素原子、メチル基が好ましい。

$R^{16} \sim R^{20}$ は、それぞれ独立に 1 価の置換基を表すが、 $R^{16} \sim R^{20}$ は、例えば、水素原子、ハロゲン原子、ジアルキルアミノ基、アルコキシカルボニル基、スルホ基、ニトロ基、シアノ基、置換基を更に有してもよいアルキル基、置換基を更に有してもよいアリアル基、置換基を更に有してもよいアルコキシ基、置換基を更に有してもよいアリアルオキシ基、置換基を更に有してもよいアルキルスルホニル基、置換基を更に有してもよいアリアルスルホニル基などが挙げられ、中でも、水素原子、アルコキシカルボニル基、置換基を更に有してもよいアルキル基、置換基を更に有してもよいアリアル基が好ましい。導入しうる置換基としては、一般式 (B1) においてあげたものが例示される。

A^3 は、酸素原子、硫黄原子、又は $-N(R^{21})-$ を表し、 Z は、酸素原子、硫黄原

10

20

30

40

50

子、又は - N (R ^{2 2}) - を表す。R ^{2 1}、R ^{2 2} としては、一般式 (B 1) におけるのと同様のものが挙げられる。

【 0 0 5 6 】

G ³ は、2 価の有機基を表すが、置換基を有してもよいアルキレン基が好ましい。好ましくは、炭素数 1 ~ 2 0 の置換基を有してもよいアルキレン基、炭素数 3 ~ 2 0 の置換基を有してもよいシクロアルキレン基、炭素数 6 ~ 2 0 の置換基を有してもよい芳香族基などが挙げられ、中でも、置換基を有してもよい炭素数 1 ~ 1 0 の直鎖状あるいは分岐アルキレン基、炭素数 3 ~ 1 0 の置換基を有してもよいシクロアルキレン基、炭素数 6 ~ 1 2 の置換基を有してもよい芳香族基が強度、現像性等の性能上、好ましい。

ここで、G ³ における置換基としては、水酸基が好ましい。

10

【 0 0 5 7 】

本発明における (B) バインダーポリマーとしては、前記一般式 (B 1) ~ (B 3) で表される構造単位を、硬化性向上及び現像残渣低減の観点から、1 分子中に 2 0 モル % 以上 9 5 モル % 未満の範囲で含む化合物であることが好ましい。より好ましくは、2 5 ~ 9 0 モル % である。更に好ましくは 3 0 モル % 以上 8 5 モル % 未満の範囲である。

【 0 0 5 8 】

前記一般式 (B 1) ~ (B 3) で表される構造単位を有する高分子化合物の合成は、特開 2 0 0 3 - 2 6 2 9 5 8 号公報の段落番号 [0 0 2 7] ~ [0 0 5 7] に記載の合成方法に基づいて行なうことができる。この中では、同公報中の合成方法 1) によるのが好ましく、これについては下記 (1) に示す。

20

【 0 0 5 9 】

前記一般式 (B 1) ~ (B 3) で表される構造単位を有する高分子化合物の具体的な化合物例としては、下記の高分子化合物 1 ~ 1 7 を挙げるができる。

【 0 0 6 0 】

【化3】

高分子化合物	組成(モル%)	Mw
1		2980
2		1340
3		1950
4		960
5		3560

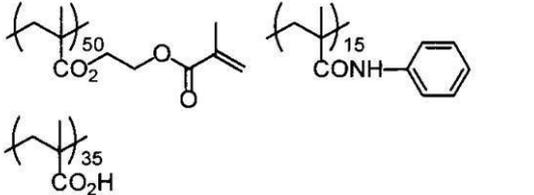
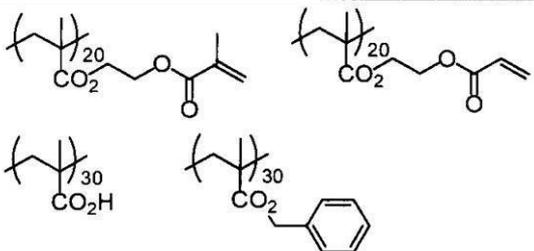
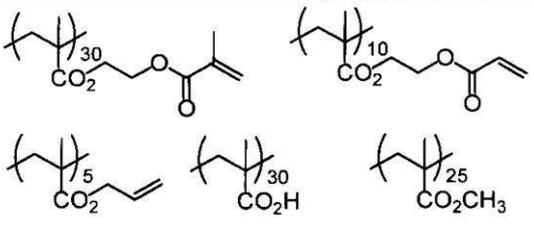
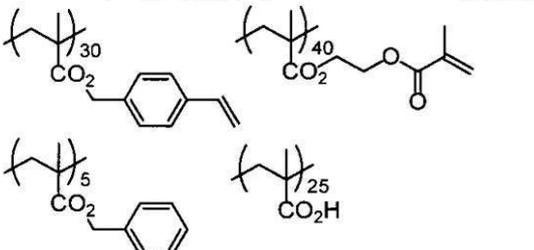
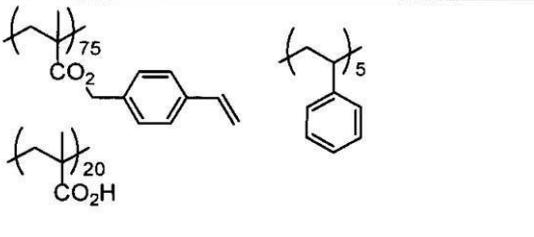
10

20

30

【0061】

【化4】

6		2460
7		3980
8		3350
9		2860
10		2130

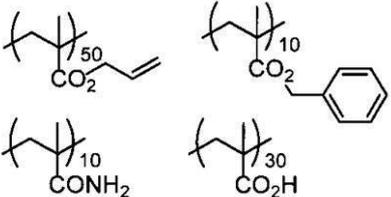
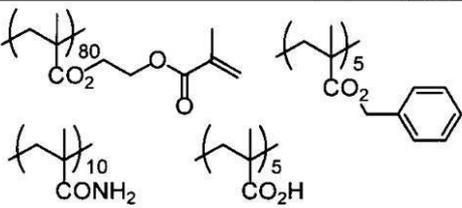
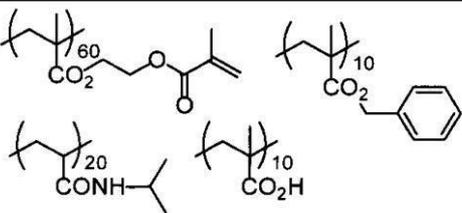
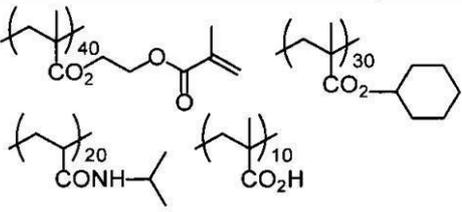
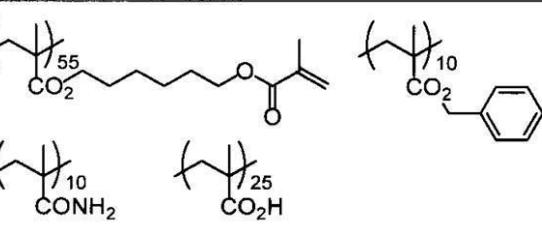
10

20

30

【0062】

【化5】

11		3720
12		3110
13		3730
14		2760
15		3240

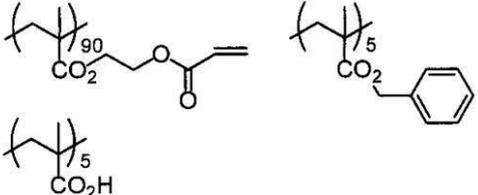
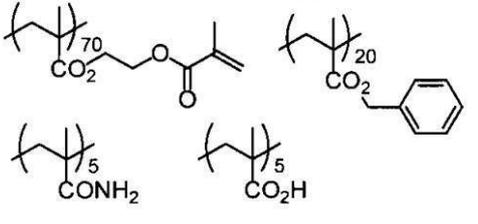
10

20

30

【0063】

【化6】

16		1650
17		2530

10

【0064】

また、下記(1)又は(2)の合成法により得られる樹脂を好適に挙げることができる。

20

(1) 下記一般式(A4)で表される化合物を共重成分として用いた重合体に、塩基を用いてプロトンを引き抜き、Lを脱離させ、前記一般式(B1)で表される構造を有する所望の高分子化合物を得る方法。

尚、一般式(A4)中、Lはアニオン性脱離基を表し、好ましくはハロゲン原子、スルホン酸エステル等が挙げられる。R³~R⁶、A¹、G¹、及びXについては前記一般式(B1)における場合と同義であり、脱離反応を生起させるために用いる塩基としては、無機化合物、有機化合物のどちらを使用してもよい。また、この方法の詳細及び好ましい態様については、特開2003-262958号公報の段落番号[0028]~[0033]に記載されている。

【0065】

30

好ましい無機化合物塩基としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素カリウム等が挙げられ、有機化合物塩基としては、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、カリウムt-ブトキシドのような金属アルコキシド、トリエチルアミン、ピリジン、ジイソプロピルエチルアミンのような有機アミン化合物等が挙げられる。

【0066】

(2) 下記一般式(A5)で表される化合物を共重成分として用いた重合体に対し、塩基処理によって特定官能基に脱離反応を生起させ、X¹⁰を除去し、ラジカル反応性基を得る方法。

尚、一般式(A5)中、A⁵は酸素原子、硫黄原子、又は-N(R⁵⁴)-を表し、A⁶は酸素原子、硫黄原子、又は-NR⁵⁸-を表し、R⁵¹、R⁵²、R⁵³、R⁵⁴、R⁵⁵、R⁵⁶、R⁵⁷、及びR⁵⁸は、それぞれ独立に水素又は1価の有機基を表し、X¹⁰は脱離反応により除去される基を表し、G⁵は有機連結基を表す。nは、1~10の整数を表す。また、この方法の詳細及び好ましい態様については、特開2003-335814号公報に詳細に記載されている。

40

【0067】

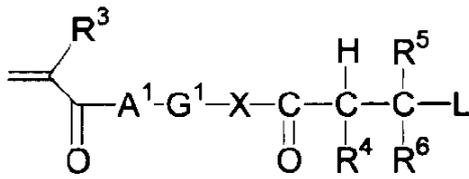
前記(2)の合成法により得られる樹脂としては、特開2003-335814号公報に記載の高分子化合物、具体的には、例えば(i)ポリビニル系高分子化合物、(ii)ポリウレタン系高分子化合物、(iii)ポリウレア系高分子化合物、(iv)ポリ(ウレタン-ウレア)系高分子化合物、(v)ポリエステル系高分子化合物、(vi)ポリア

50

ミド系高分子化合物、(vii)アセタール変性ポリビニルアルコール系の高分子化合物、及びこれらの各々の記載から得られる具体的な化合物を好適に挙げる事ができる。

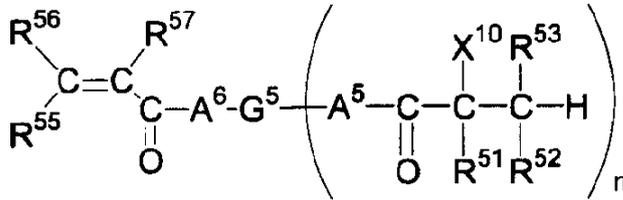
【0068】

【化7】



一般式(A4)

10



一般式(A5)

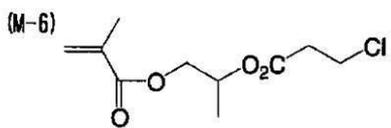
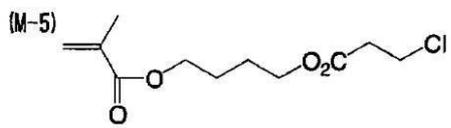
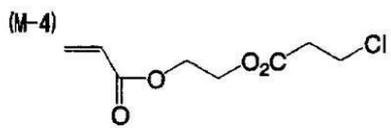
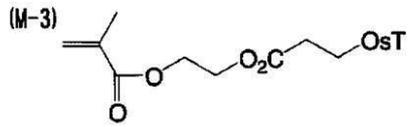
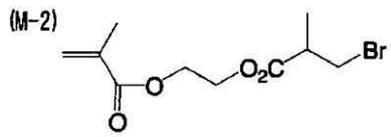
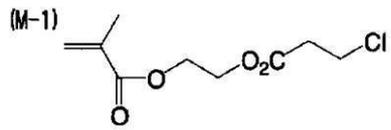
20

【0069】

前記一般式(A4)で表される化合物の例としては、下記化合物(M-1)~(M-12)を挙げる事ができるが、これらに限定されるものではない。

【0070】

【化 8】



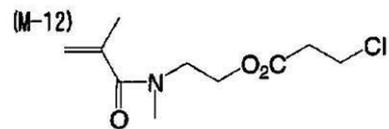
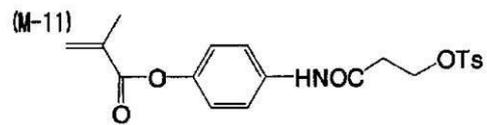
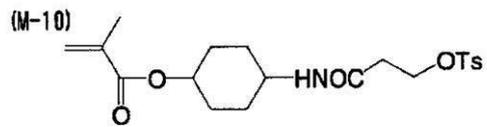
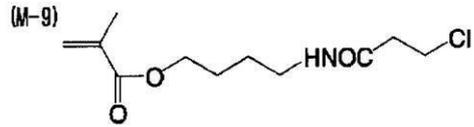
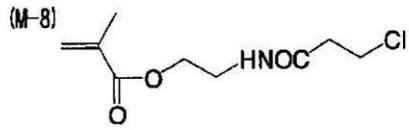
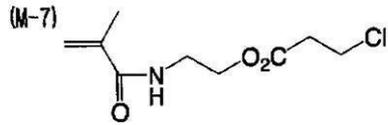
【 0 0 7 1 】

10

20

30

【化9】



10

20

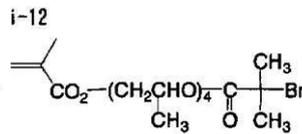
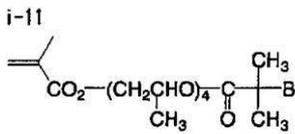
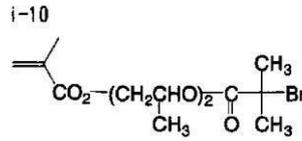
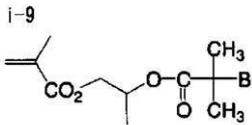
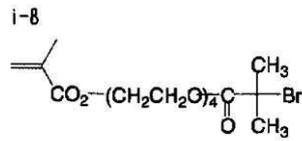
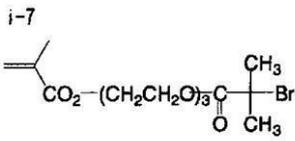
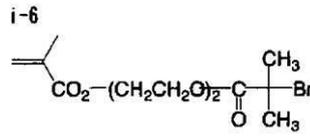
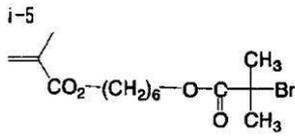
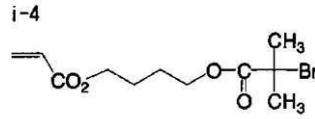
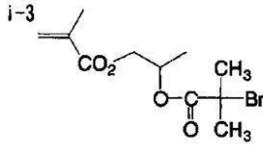
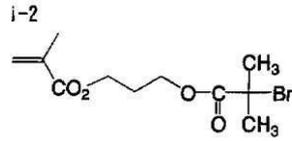
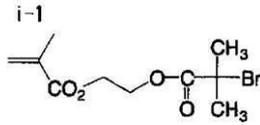
【0072】

次に、前記一般式(A5)で表される化合物の例(i-1~i-52)を以下に列挙する。

【0073】

30

【化 1 0】



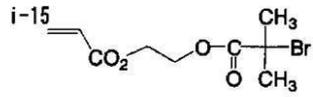
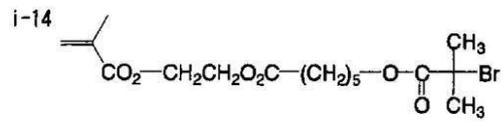
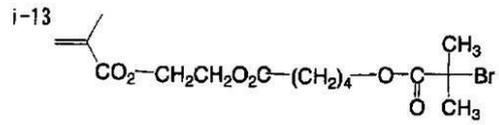
10

20

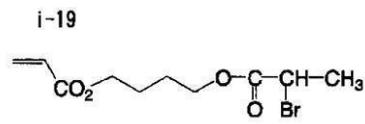
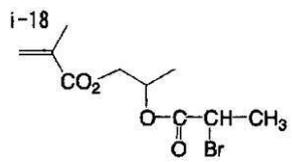
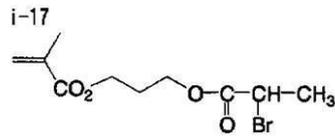
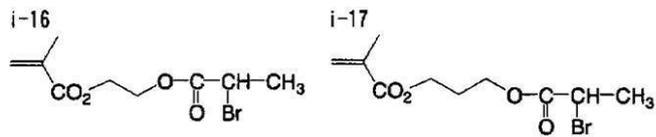
【 0 0 7 4】

30

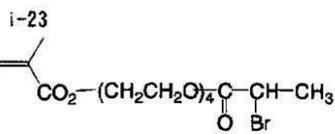
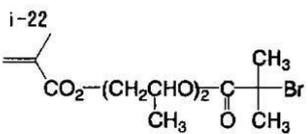
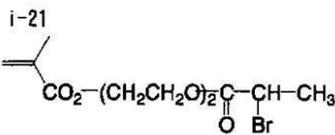
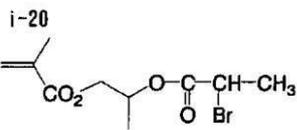
【化 1 1】



10



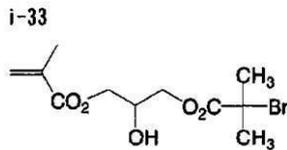
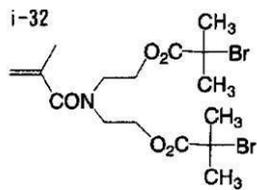
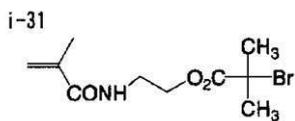
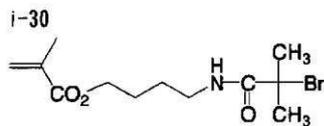
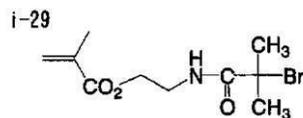
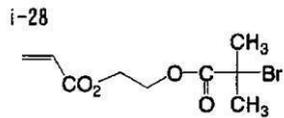
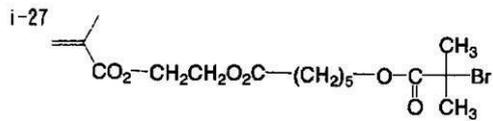
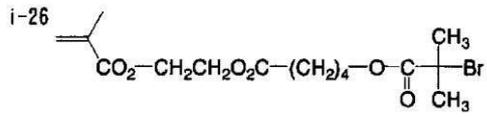
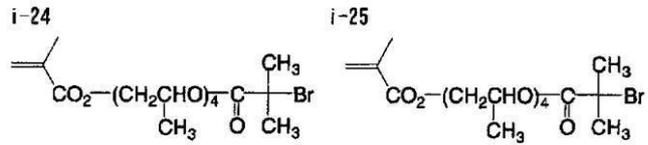
20



30

【 0 0 7 5 】

【化 1 2】



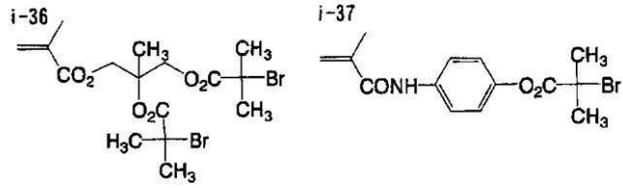
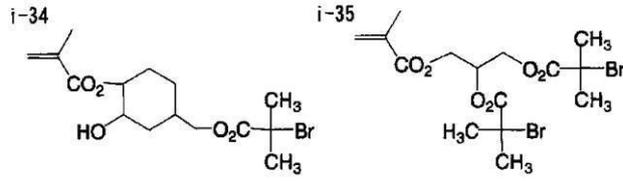
【 0 0 7 6 】

10

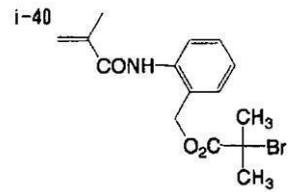
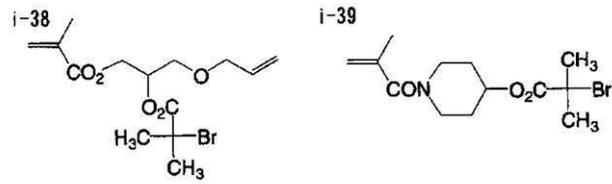
20

30

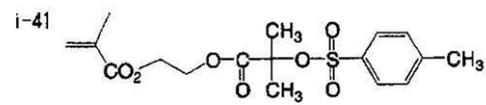
【化 1 3】



10



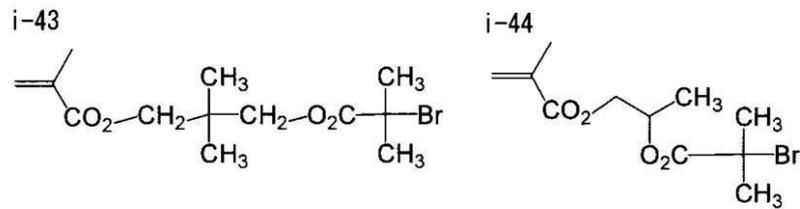
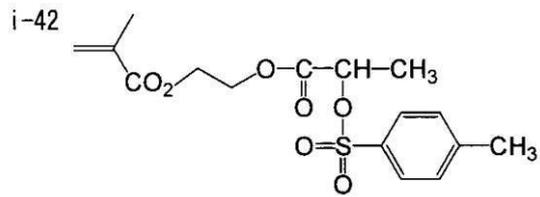
20



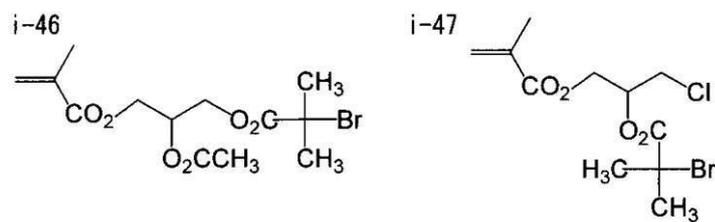
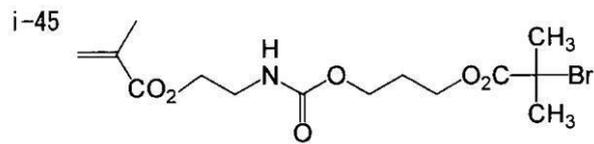
【 0 0 7 7 】

30

【化 1 4】



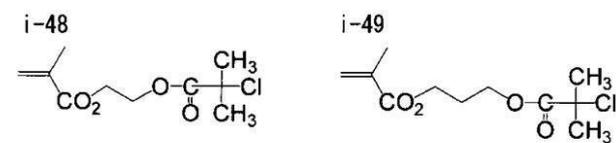
10



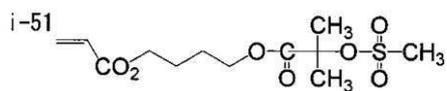
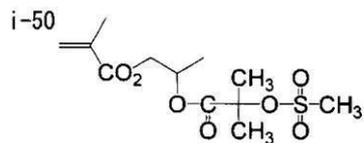
20

【 0 0 7 8】

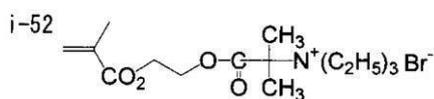
【化 1 5】



30



40



【 0 0 7 9】

本発明における (B) バインダーポリマーは、光感度を向上させる観点から光重合性の不飽和結合を有していることが好ましく、アルカリ現像を可能とする観点からは、C O O

50

H, SO₃H, PO₃H₂, OSO₃H, OPO₂H₂を有していることが好ましい。また、本発明における(B)バインダーポリマーは、分散安定性、現像性と感度のバランスの観点からは、酸価が20~300、好ましくは40~200、より好ましくは60~150の範囲であることが好ましい。

本発明における(B)バインダーポリマーを合成する際に、共重合モノマーとして用いることができるモノマーの例を、下記(1)~(13)に示す。

【0080】

(1) 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-カルボキシスチレン等のカルボキシ基を有するモノマー、側鎖にカルボキシ基を有する酸性セルロース誘導体も用いることができる。

10

(2) 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、及びこれらのエチレンオキシ変性体、ヒドロキシスチレンなどの水酸基を有するモノマー。

【0081】

(3) 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。

20

(4) 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。

30

(5) 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。

【0082】

(6) 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。

40

(7) 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。

(8) 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。

(9) 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。

(10) 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。

50

【0083】

(11) 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。

(12) 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。

(13) 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、特開2002 - 309057号公報、特開2002 - 311569号公報等に記載されている化合物。

【0084】

また、本発明における(B)バインダーポリマーとしては、上記(メタ)アクリル系樹脂の他に側鎖に重合性基を有する非アクリル系の樹脂も使用することができる。

10

【0085】

そのようなバインダーポリマーの具体例としては、それぞれ側鎖にエチレン性不飽和結合を有する、ウレタン樹脂、ノボラック樹脂、アセタール樹脂、スチレン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリウレア樹脂、ポリイミド樹脂などが挙げられ、中でも、ウレタン樹脂(以下、適宜「特定ウレタン樹脂」と称する)、スチレン系樹脂(以下、適宜「特定スチレン系樹脂」と称する)が効果の観点から特に好ましい。

まず、本発明の好ましい態様である、特定ウレタン樹脂について詳細に説明する。

【0086】

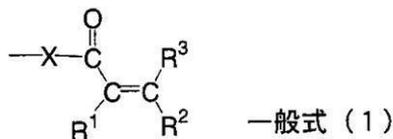
(側鎖にエチレン性不飽和結合を有するウレタン樹脂)

本発明に用いられる特定ウレタン樹脂は、その側鎖に、下記一般式(1)~(3)で表される官能基のうち少なくとも1つを有するものが挙げられる。まず、下記一般式(1)~(3)で表される官能基について説明する。

20

【0087】

【化16】



【0088】

上記一般式(1)において、 $R^1 \sim R^3$ はそれぞれ独立に、水素原子又は1価の有機基を表すが、 R^1 としては、好ましくは、水素原子又は置換基を有してもよいアルキル基などが挙げられ、なかでも、水素原子、メチル基が、ラジカル反応性が高いことから好ましい。また、 R^2 、 R^3 は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アミノ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、スルホ基、ニトロ基、シアノ基、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいアリールオキシ基、置換基を有してもよいアルキルアミノ基、置換基を有してもよいアリールアミノ基、置換基を有してもよいアルキルスルホニル基、置換基を有してもよいアリールスルホニル基などが挙げられ、なかでも、水素原子、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基がラジカル反応性が高いことから好ましい。

30

40

【0089】

Xは、酸素原子、硫黄原子、又は $-N(R^{12})-$ を表し、 R^{12} は、水素原子、又は1価の有機基を表す。ここで、 R^{12} は、置換基を有してもよいアルキル基などが挙げられ、なかでも、水素原子、メチル基、エチル基、イソプロピル基がラジカル反応性が高いことから好ましい。

【0090】

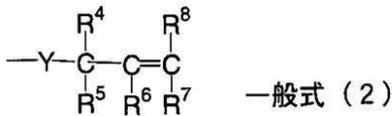
ここで、導入し得る置換基としては、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アルコキシ基、アリーロキシ基、ハロゲン原子、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、スルホ基、ニトロ基、シ

50

アノ基、アミド基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基などが挙げられる。

【0091】

【化17】



【0092】

上記一般式(2)において、 $R^4 \sim R^8$ は、それぞれ独立に水素原子又は1価の有機基を表すが、 $R^4 \sim R^8$ は、好ましくは、水素原子、ハロゲン原子、アミノ基、ジアルキルアミノ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、スルホ基、ニトロ基、シアノ基、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいアリールオキシ基、置換基を有してもよいアルキルアミノ基、置換基を有してもよいアリールアミノ基、置換基を有してもよいアルキルスルホニル基、置換基を有してもよいアリールスルホニル基などが挙げられ、なかでも、水素原子、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基が好ましい。

10

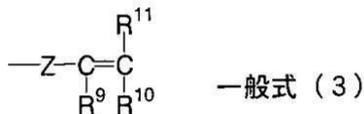
【0093】

導入し得る置換基としては、一般式(1)と同様のものが例示される。また、Yは、酸素原子、硫黄原子、又は $-N(R^{12})-$ を表す。 R^{12} は、一般式(1)の R^{12} の場合と同義であり、好ましい例も同様である。

20

【0094】

【化18】



【0095】

上記一般式(3)において、 $R^9 \sim R^{11}$ は、それぞれ独立に水素原子又は1価の有機基を表すが、 R^9 としては、好ましくは、水素原子又は置換基を有してもよいアルキル基などが挙げられ、なかでも、水素原子、メチル基が、ラジカル反応性が高いことから好ましい。 R^{10} 、 R^{11} は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アミノ基、ジアルキルアミノ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、スルホ基、ニトロ基、シアノ基、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいアリールオキシ基、置換基を有してもよいアルキルアミノ基、置換基を有してもよいアリールアミノ基、置換基を有してもよいアルキルスルホニル基、置換基を有してもよいアリールスルホニル基などが挙げられ、なかでも、水素原子、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基がラジカル反応性が高いことから好ましい。

30

40

【0096】

ここで、導入し得る置換基としては、一般式(1)と同様のものが例示される。また、Zは、酸素原子、硫黄原子、 $-N(R^{13})-$ 、又は置換基を有してもよいフェニレン基を表す。 R^{13} は、水素原子又は1価の有機基を表すが、置換基を有してもよいアルキル基などが挙げられ、なかでも、メチル基、エチル基、イソプロピル基がラジカル反応性が高いことから好ましい。

【0097】

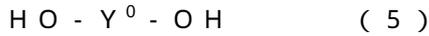
次に、本発明に係る特定ウレタン樹脂の基本骨格について説明する。

本発明に係る特定ウレタン樹脂は、下記一般式(4)で表されるジイソシアネート化合

50

物の少なくとも1種と、一般式(5)で表されるジオール化合物の少なくとも1種と、の反応生成物で表される構造単位を基本骨格とするポリウレタン樹脂(以下、適宜「特定ポリウレタン樹脂と称する)である。

【0098】



【0099】

一般式(4)及び(5)中、 X^0 、 Y^0 は、それぞれ独立に2価の有機残基を表す。

【0100】

上記一般式(4)で表されるジイソシアネート化合物、又は、一般式(5)で表されるジオール化合物の少なくともどちらか一方が、一般式(1)~(3)で表される基のうち少なくとも1つを有していれば、当該ジイソシアネート化合物と当該ジオール化合物との反応生成物として、側鎖に上記一般式(1)~(3)で表される基が導入された特定ポリウレタン樹脂が生成される。かかる方法によれば、ポリウレタン樹脂の反応生成後に所望の側鎖を置換、導入するよりも、容易に本発明に係る特定ポリウレタン樹脂を製造することができる。

10

【0101】

1) ジイソシアネート化合物

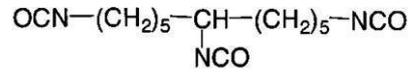
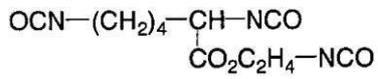
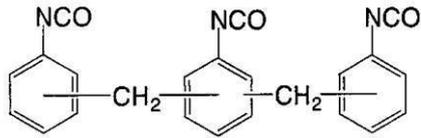
上記一般式(4)で表されるジイソシアネート化合物としては、例えば、トリイソシアネート化合物と、不飽和基を有する単官能のアルコール又は単官能のアミン化合物1当量とを付加反応させて得られる生成物がある。

20

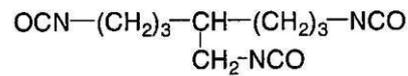
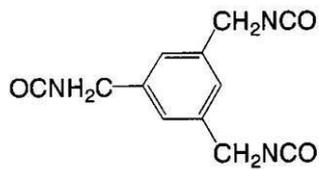
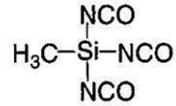
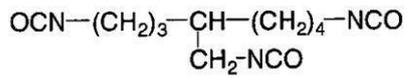
トリイソシアネート化合物としては、例えば下記に示すものが挙げられるが、これに限定されるものではない。

【0102】

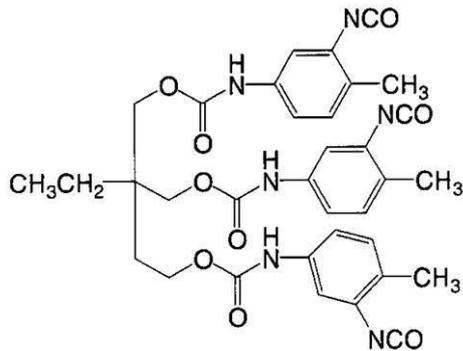
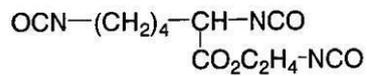
【化 1 9】



10



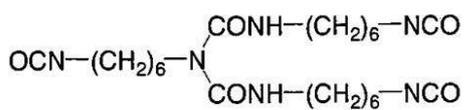
20



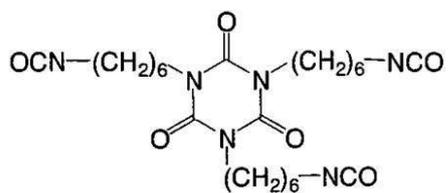
30

【 0 1 0 3】

【化 2 0】



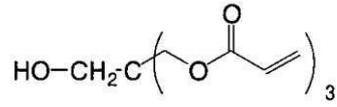
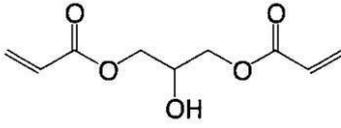
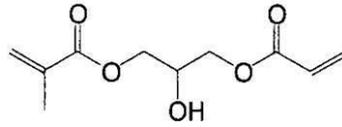
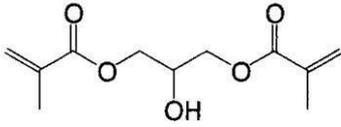
40



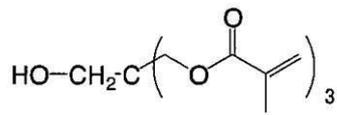
【 0 1 0 4】

50

【化 2 2】

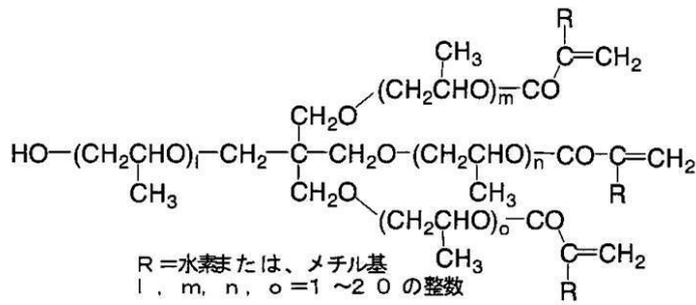
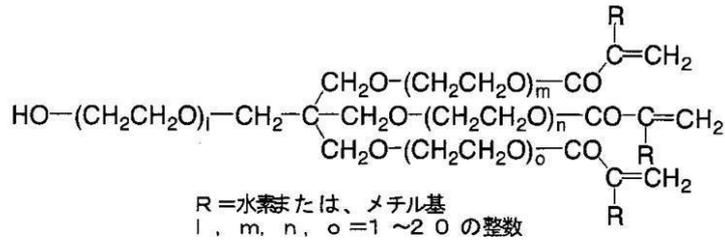


10

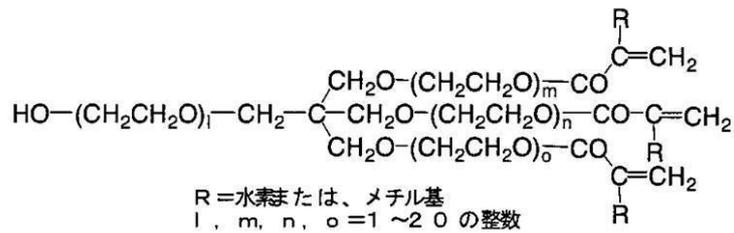


【 0 1 0 7】

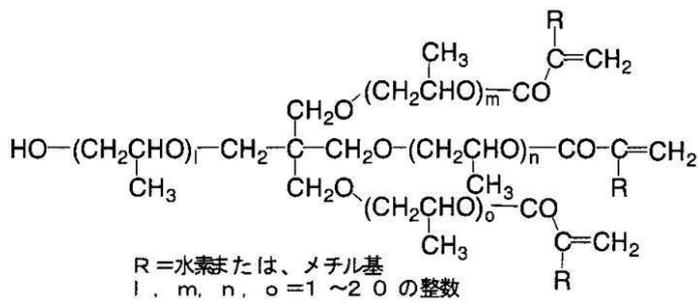
【化23】



10



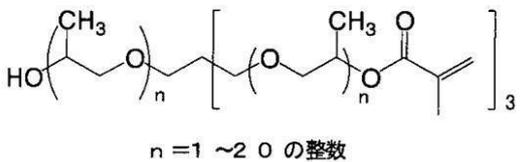
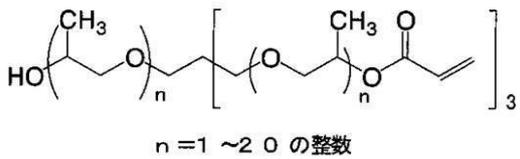
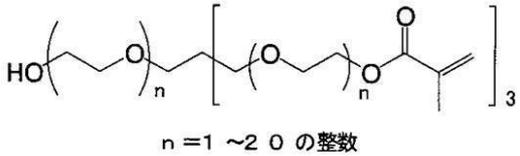
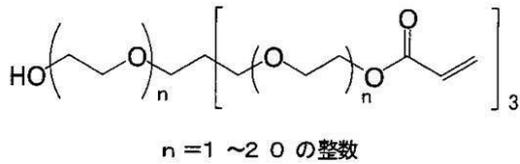
20



30

【0108】

【化 2 4】



10

20

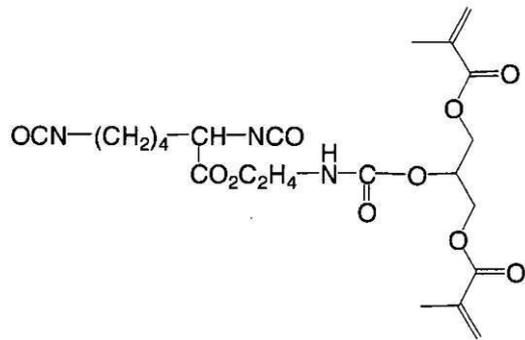
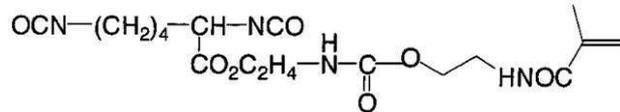
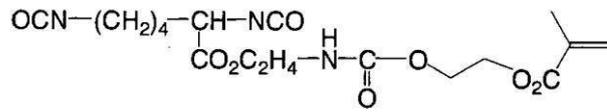
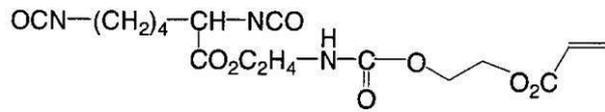
【0109】

ここで、ポリウレタン樹脂の側鎖に不飽和基を導入する方法としては、ポリウレタン樹脂製造の原料として、側鎖に不飽和基を含有するジイソシアネート化合物を用いる方法が好適である。トリイソシアネート化合物と不飽和基を有する単官能のアルコール又は単官能のアミン化合物 1 当量とを付加反応させることにより得ることのできるジイソシアネート化合物であって、側鎖に不飽和基を有するものとしては、例えば、下記に示すものが挙げられるが、これに限定されるものではない。

30

【0110】

【化 2 5】

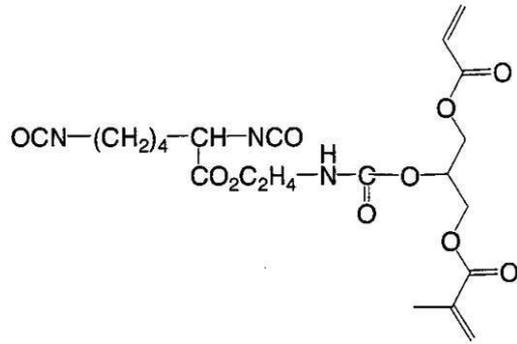


10

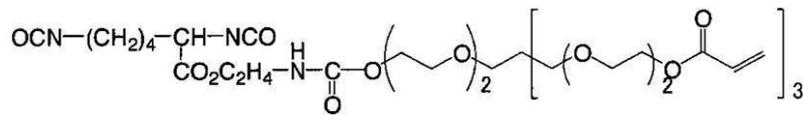
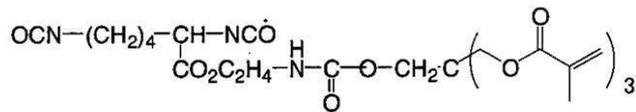
20

【 0 1 1 1 】

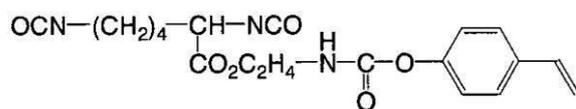
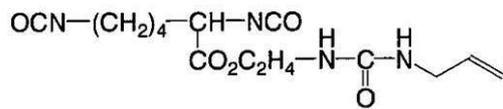
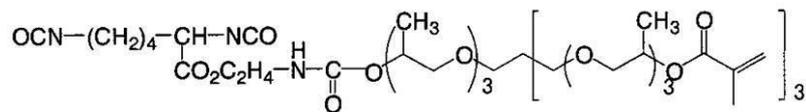
【化 2 6】



10



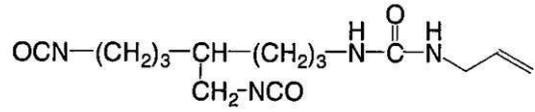
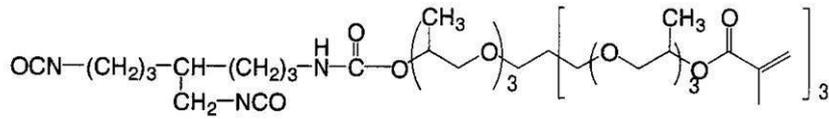
20



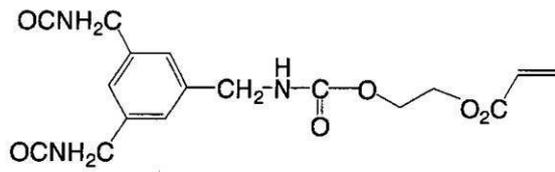
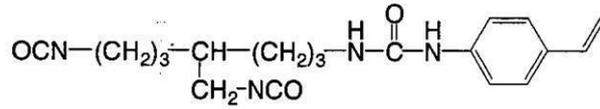
30

【 0 1 1 2 】

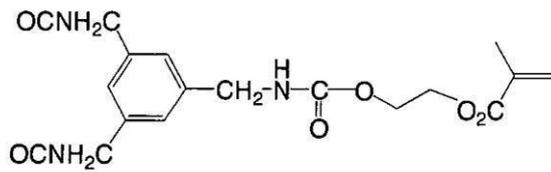
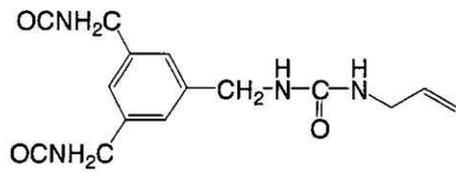
【化 2 8】



10



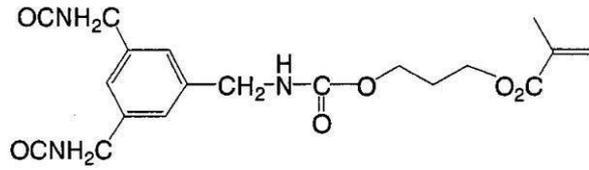
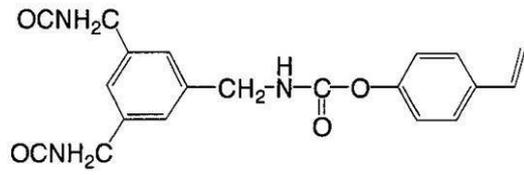
20



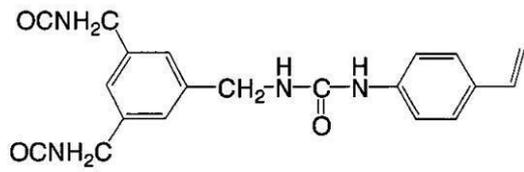
30

【 0 1 1 4】

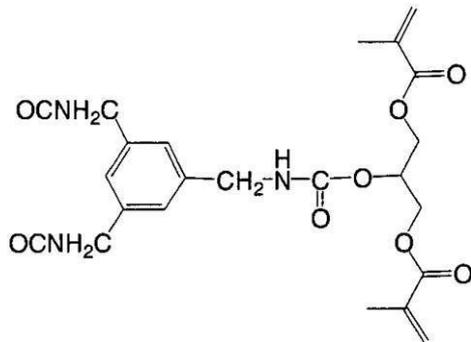
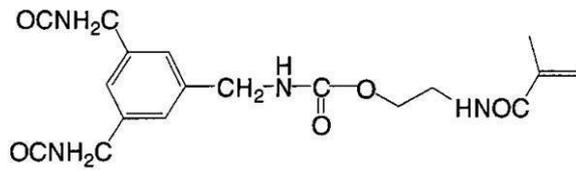
【化 2 9】



10



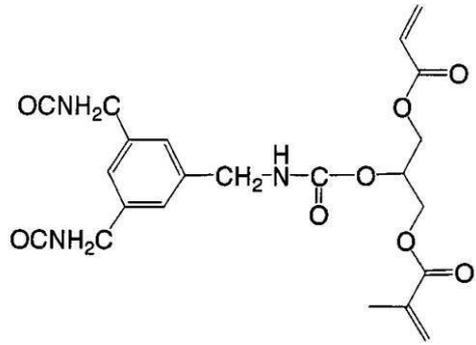
20



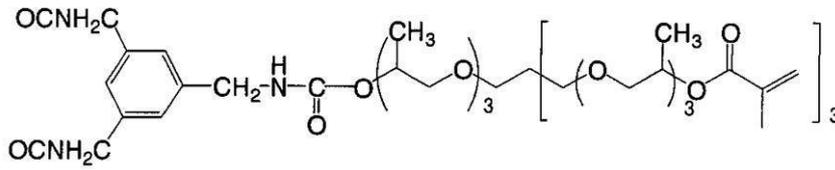
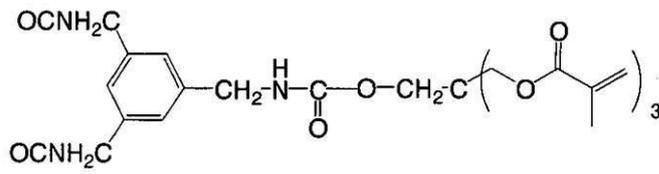
30

【 0 1 1 5 】

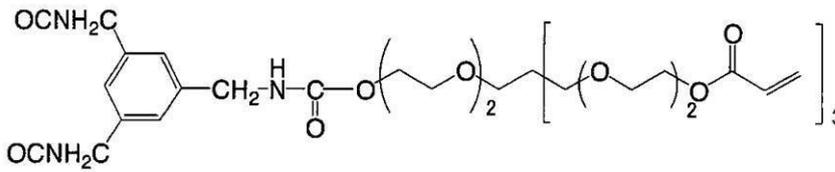
【化 3 0】



10



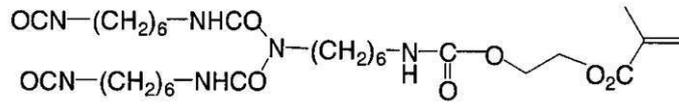
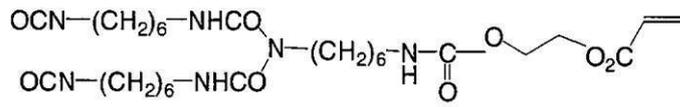
20



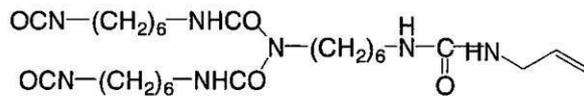
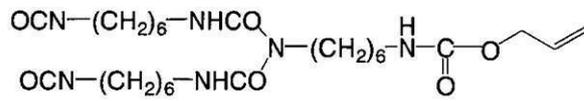
30

【 0 1 1 6 】

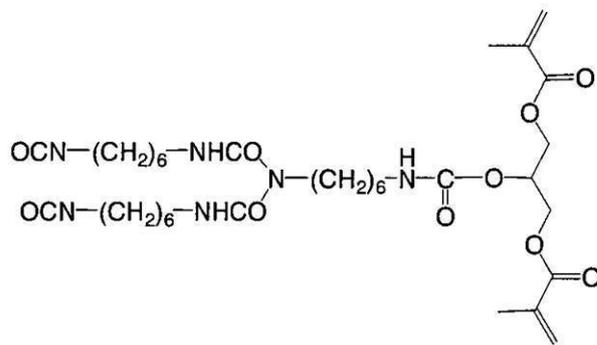
【化 3 1】



10



20



30

【 0 1 1 7 】

アネート等のような芳香族ジイソシアネート化合物；
ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、ダイマー酸ジイソシアネート等のような脂肪族ジイソシアネート化合物；

イソホロンジイソシアネート、4,4'-メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)、メチルシクロヘキサン-2,4(又は2,6)ジイソシアネート、1,3-(イソシアネートメチル)シクロヘキサン等のような脂環族ジイソシアネート化合物；

1,3-ブチレングリコール1モルとトリレンジイソシアネート2モルとの付加体等のようなジオールとジイソシアネートとの反応物であるジイソシアネート化合物；等が挙げられる。

10

【0123】

2) ジオール化合物

上記一般式(5)で表されるジオール化合物としては、広くは、ポリエーテルジオール化合物、ポリエステルジオール化合物、ポリカーボネートジオール化合物等が挙げられる。

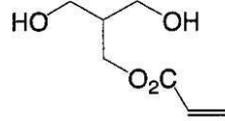
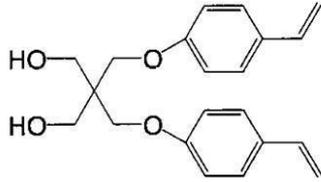
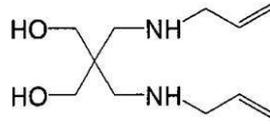
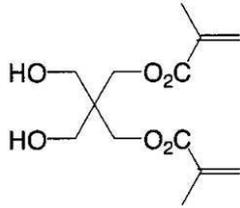
【0124】

ここで、ポリウレタン樹脂の側鎖に不飽和基を導入する方法としては、前述の方法の他に、ポリウレタン樹脂製造の原料として、側鎖に不飽和基を含有するジオール化合物を用いる方法も好適である。そのようなジオール化合物は、例えば、トリメチロールプロパンモノア릴エーテルのように市販されているものでもよいし、ハロゲン化ジオール化合物、トリオール化合物、アミノジオール化合物と、不飽和基を含有するカルボン酸、酸塩化物、イソシアネート、アルコール、アミン、チオール、ハロゲン化アルキル化合物との反応により容易に製造される化合物であってもよい。これら化合物の具体的な例として、下記に示す化合物が挙げられるが、これに限定されるものではない。

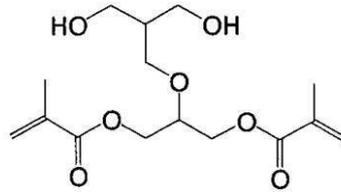
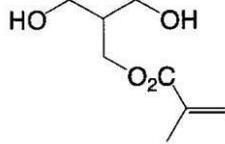
20

【0125】

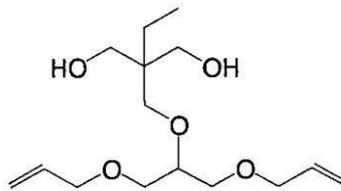
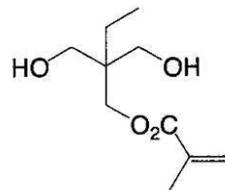
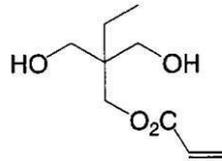
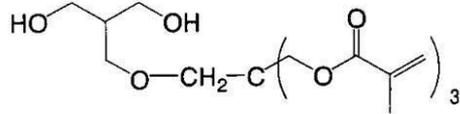
【化 3 3】



10



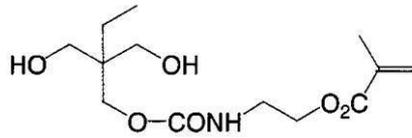
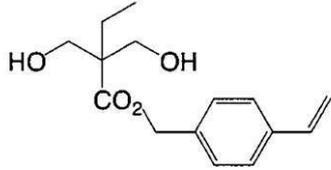
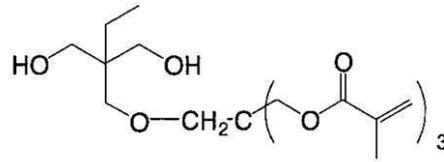
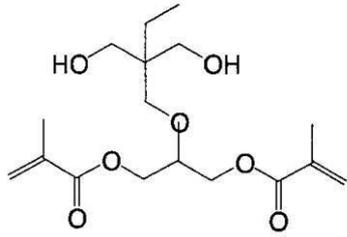
20



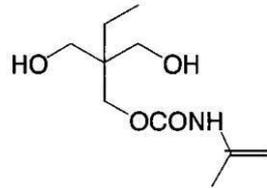
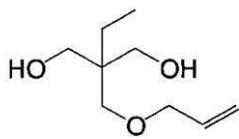
30

【 0 1 2 6 】

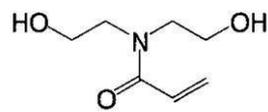
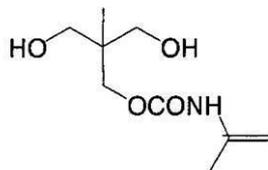
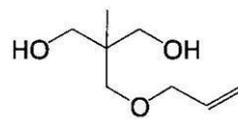
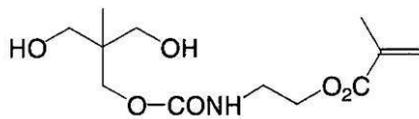
【化 3 4】



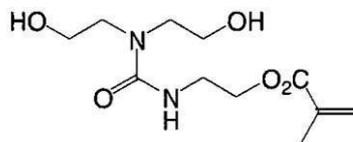
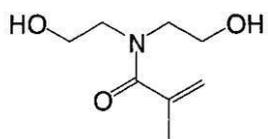
10



20

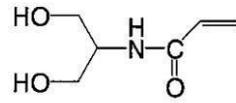
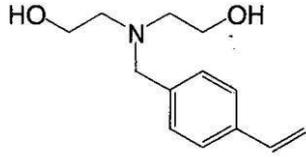
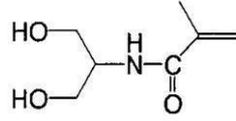
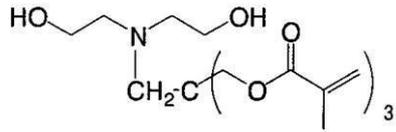


30

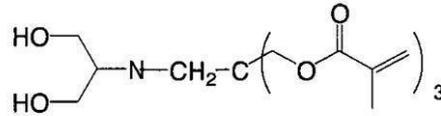
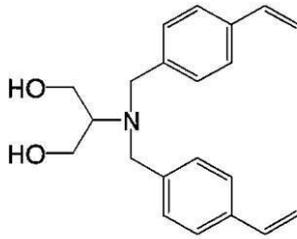
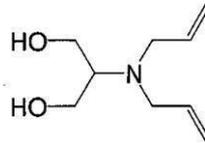
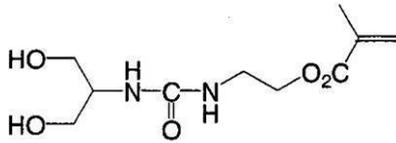


【 0 1 2 7 】

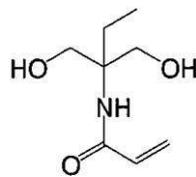
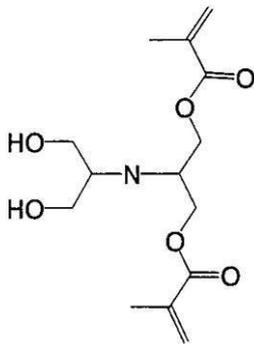
【化 3 5】



10



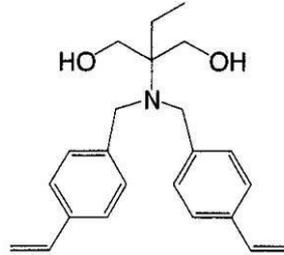
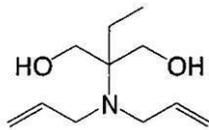
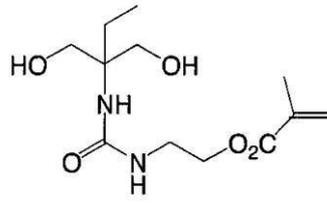
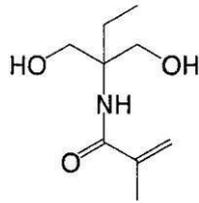
20



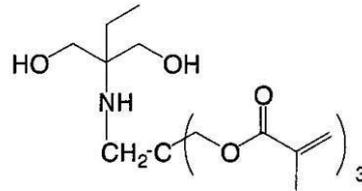
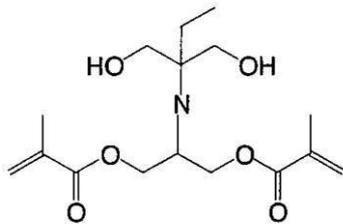
30

【 0 1 2 8 】

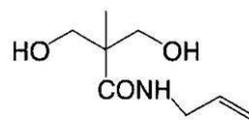
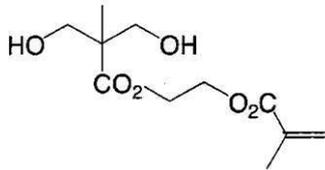
【化36】



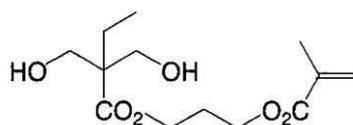
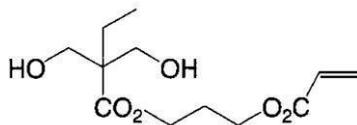
10



20



30



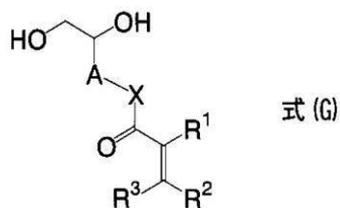
【0129】

また、本発明におけるより好ましいバインダーポリマーとして、ポリウレタンの合成に際して、エチレン性不飽和結合基を有するジオール化合物の少なくとも1つとして、下記一般式(G)で表されるジオール化合物を用いて得られたポリウレタン樹を挙げることができる。

【0130】

40

【化37】



【0131】

前記一般式(G)中、 $R^1 \sim R^3$ はそれぞれ独立に水素原子又は1価の有機基を表し、A

50

は2価の有機残基を表し、Xは、酸素原子、硫黄原子、又は $-N(R^{12})-$ を表し、 R^{12} は、水素原子、又は1価の有機基を表す。

なお、この一般式(G)における $R^1 \sim R^3$ 及びXは、前記一般式(1)における $R^1 \sim R^3$ 及びXと同義であり、好ましい態様もまた同様である。

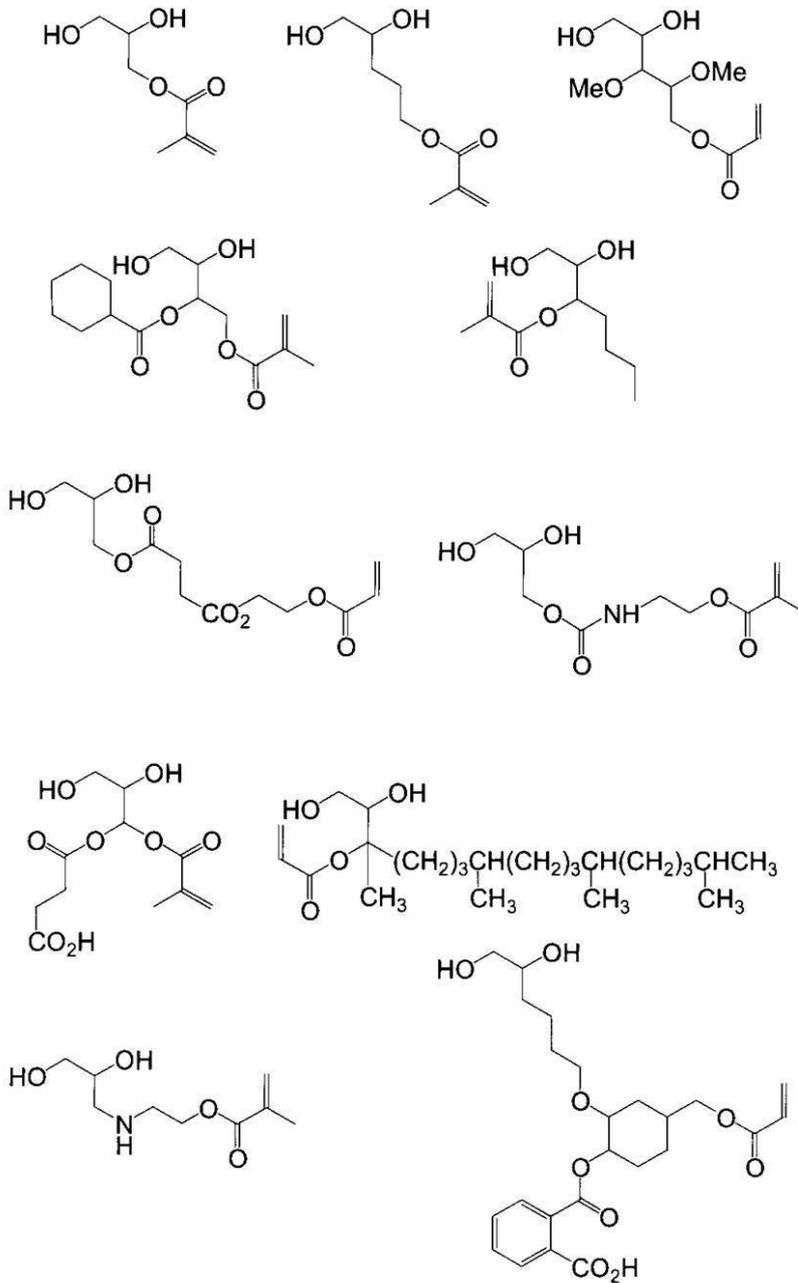
このようなジオール化合物に由来するポリウレタン樹脂を用いることにより、立体障害の大きい2級アルコールに起因するポリマー主鎖の過剰な分子運動を抑制効果により、層の被膜強度の向上が達成できるものと考えられる。

以下、特定ポリウレタン樹脂の合成に好適に用いられる一般式(G)で表されるジオール化合物の具体例を示す。

【0132】

10

【化38】



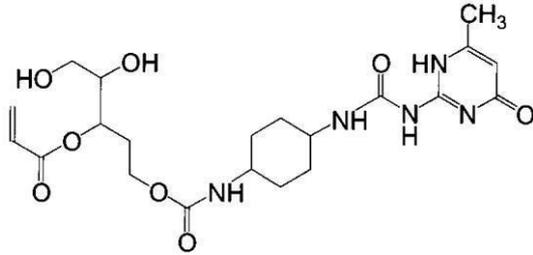
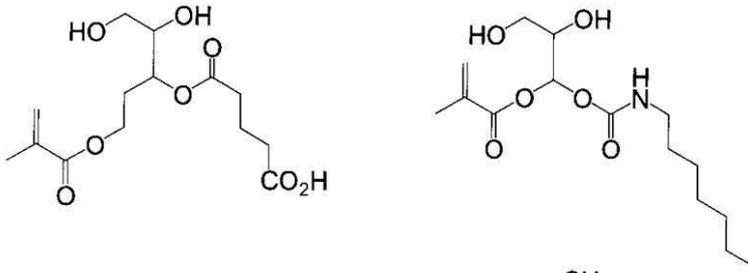
20

30

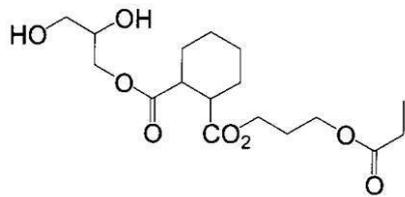
40

【0133】

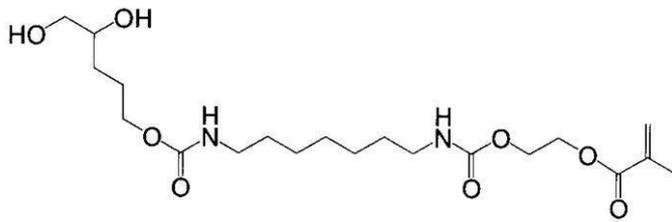
【化 3 9】



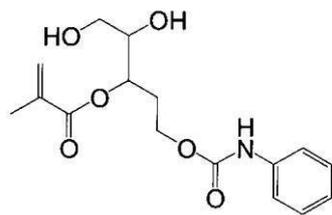
10



20

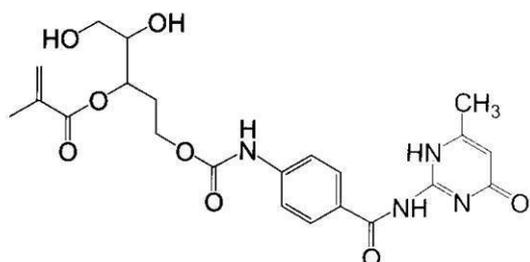


30

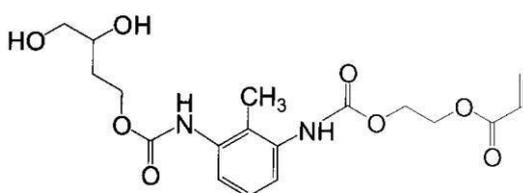


【 0 1 3 4 】

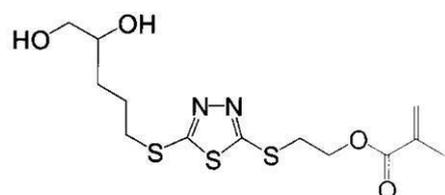
【化 4 0】



10



20



【 0 1 3 5】

30

本発明で使用される特定ポリウレタン樹脂は、例えば、本発明の重合性組成物中の他の成分との相溶性を向上させ、保存安定性を向上させるといった観点から、上述の不飽和基を含有するジオール化合物以外のジオール化合物を共重合させることができる。

そのようなジオール化合物としては、例えば、上述したポリエーテルジオール化合物、ポリエステルジオール化合物、ポリカーボネートジオール化合物を挙げることができる。

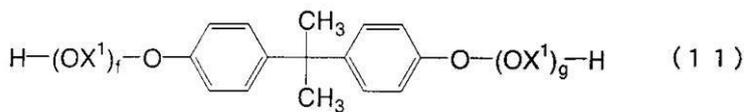
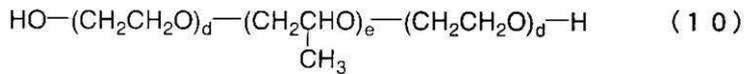
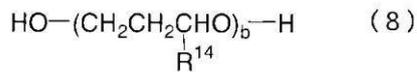
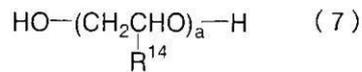
【 0 1 3 6】

ポリエーテルジオール化合物としては、下記式(7)、(8)、(9)、(10)、(11)で表される化合物、及び、末端に水酸基を有するエチレンオキシドとプロピレンオキシドとのランダム共重合体が挙げられる。

【 0 1 3 7】

40

【化41】



【0138】

式(7)~(11)中、 R^{14} は水素原子又はメチル基を表し、 X^1 は、以下の基を表す。また、 a 、 b 、 c 、 d 、 e 、 f 、 g はそれぞれ2以上の整数を表し、好ましくは2~100の整数である。

【0139】

【化42】



【0140】

上記式(7)、(8)で表されるポリエーテルジオール化合物としては具体的には以下に示すものが挙げられる。

すなわち、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ペンタエチレングリコール、ヘキサエチレングリコール、ヘプタエチレングリコール、オクタエチレングリコール、ジ-1,2-プロピレングリコール、トリ-1,2-プロピレングリコール、テトラ-1,2-プロピレングリコール、ヘキサ-1,2-プロピレングリコール、ジ-1,3-プロピレングリコール、トリ-1,3-プロピレングリコール、テトラ-1,3-プロピレングリコール、ジ-1,3-ブチレングリコール、トリ-1,3-ブチレングリコール、ヘキサ-1,3-ブチレングリコール、重量平均分子量1000のポリエチレングリコール、重量平均分子量1500のポリエチレングリコール、重量平均分子量2000のポリエチレングリコール、重量平均分子量3000のポリエチレングリコール、重量平均分子量7500のポリエチレングリコール、重量平均分子量4000のポリプロピレングリコール、重量平均分子量7000のポリプロピレングリコール、重量平均分子量10000のポリプロピレングリコール、重量平均分子量20000のポリプロピレングリコール、重量平均分子量30000のポリプロピレングリコール、重量平均分子量40000のポリプロピレングリコール等である。

【0141】

上記式(9)で表されるポリエーテルジオール化合物としては、具体的には以下に示すものが挙げられる。

すなわち、三洋化成工業(株)製、(商品名)PTMG650、PTMG1000、P

10

20

30

40

50

TMG2000、PTMG3000等である。

【0142】

上記式(10)で表されるポリエーテルジオール化合物としては、具体的には以下に示すものが挙げられる。

すなわち、三洋化成工業(株)製、(商品名)ニューポールPE-61、ニューポールPE-62、ニューポールPE-64、ニューポールPE-68、ニューポールPE-71、ニューポールPE-74、ニューポールPE-75、ニューポールPE-78、ニューポールPE-108、ニューポールPE-128、ニューポールPE-61等である。

【0143】

上記式(11)で表されるポリエーテルジオール化合物としては、具体的には以下に示すものが挙げられる。

すなわち、三洋化成工業(株)製、(商品名)ニューポールBPE-20、ニューポールBPE-20F、ニューポールBPE-20NK、ニューポールBPE-20T、ニューポールBPE-20G、ニューポールBPE-40、ニューポールBPE-60、ニューポールBPE-100、ニューポールBPE-180、ニューポールBPE-2P、ニューポールBPE-23P、ニューポールBPE-3P、ニューポールBPE-5P等である。

【0144】

末端に水酸基を有するエチレンオキシドとプロピレンオキシドとのランダム共重合体としては、具体的には以下に示すものが挙げられる。

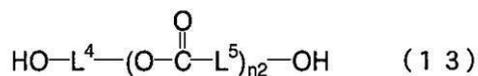
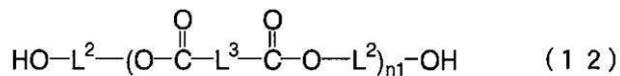
すなわち、三洋化成工業(株)製、(商品名)ニューポール50HB-100、ニューポール50HB-260、ニューポール50HB-400、ニューポール50HB-660、ニューポール50HB-2000、ニューポール50HB-5100等である。

【0145】

ポリエステルジオール化合物としては、式(12)、(13)で表される化合物が挙げられる。

【0146】

【化43】



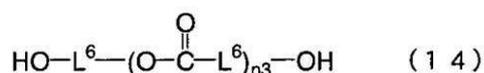
【0147】

式(12)、(13)中、 L^2 、 L^3 及び L^4 ではそれぞれ同一でも相違してもよく2価の脂肪族又は芳香族炭化水素基を表し、 L^5 は2価の脂肪族炭化水素基を表す。好ましくは、 $L^2 \sim L^4$ は、それぞれアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、アリーレン基を表し、 L^5 はアルキレン基を表す。また $L^2 \sim L^5$ 中にはイソシアネート基と反応しない他の官能基、例えばエーテル、カルボニル、エステル、シアノ、オレフィン、ウレタン、アミド、ウレイド基又はハロゲン原子等が存在していてもよい。 $n1$ 、 $n2$ はそれぞれ2以上の整数であり、好ましくは2~100の整数を表す。

ポリカーボネートジオール化合物としては、式(14)で表される化合物がある。

【0148】

【化44】



10

20

30

40

50

【 0 1 4 9 】

式(14)中、L⁶はそれぞれ同一でも相違してもよく2価の脂肪族又は芳香族炭化水素基を表す。好ましくは、L⁶はアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、アリーレン基を表す。またL⁶中にはイソシアネート基と反応しない他の官能基、例えばエーテル、カルボニル、エステル、シアノ、オレフィン、ウレタン、アミド、ウレイド基又はハロゲン原子等が存在していてもよい。n₃は2以上の整数であり、好ましくは2~10の整数を表す。

【 0 1 5 0 】

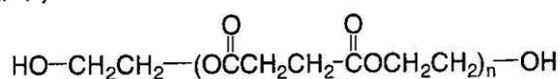
上記式(12)、(13)又は(14)で表されるジオール化合物としては具体的には以下に示す(例示化合物No. 1)~(例示化合物No. 18)が含まれる。具体例中のnは2以上の整数を表す。

10

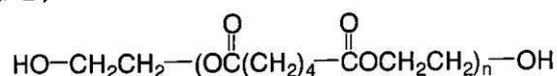
【 0 1 5 1 】

【化45】

(No. 1)

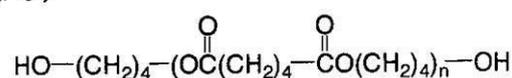


(No. 2)

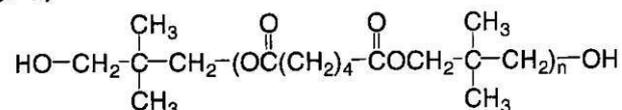


20

(No. 3)

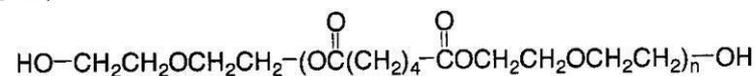


(No. 4)



30

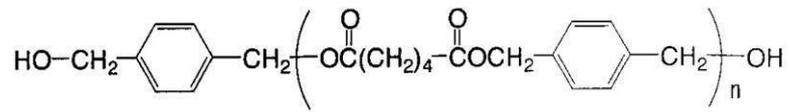
(No. 5)



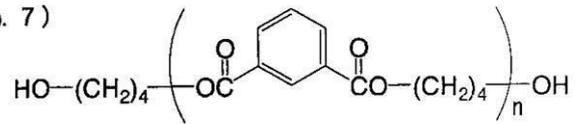
【 0 1 5 2 】

【化 4 6】

(No. 6)

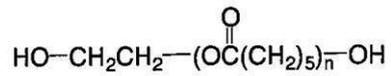


(No. 7)

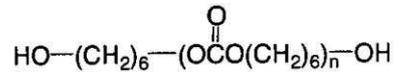


10

(No. 8)

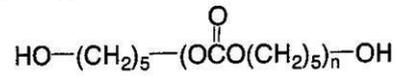


(No. 9)

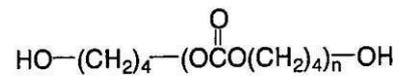


20

(No. 1 0)

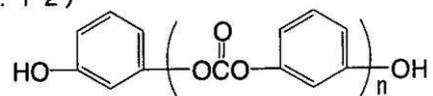


(No. 1 1)



30

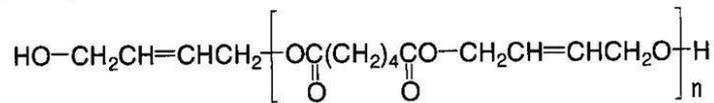
(No. 1 2)



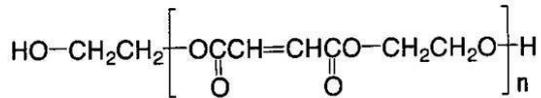
【 0 1 5 3 】

【化 4 7】

(No. 13)

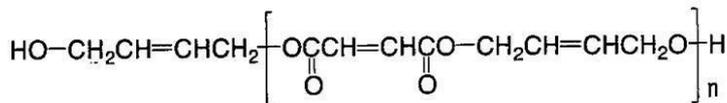


(No. 14)

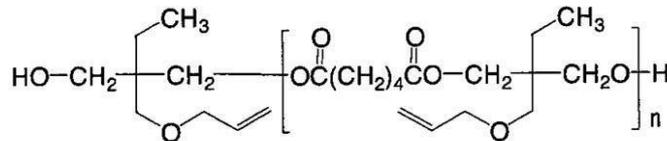


10

(No. 15)

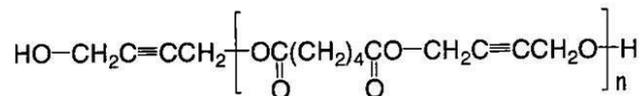


(No. 16)

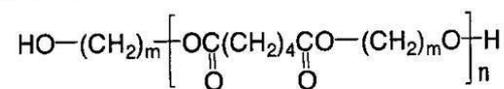


20

(No. 17)



(No. 18)



$$m=2, 4$$

30

【0154】

また、特定ポリウレタン樹脂の合成には、上記ジオール化合物の他に、イソシアネート基と反応しない置換基を有するジオール化合物を併用することもできる。このようなジオール化合物としては、例えば、以下に示すものが含まれる。

【0155】



【0156】

式(15)、(16)中、 L^7 、 L^8 はそれぞれ同一でも相違していてもよく、置換基(例えば、アルキル基、アラルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリーロキシ基、 $-\text{F}$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{Br}$ 、 $-\text{I}$ 等のハロゲン原子などの各基が含まれる。)を有していてもよい。2価の脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基又は複素環基を表す。必要に応じ、 L^7 、 L^8 中にイソシアネート基と反応しない他の官能基、例えば、カルボニル基、エステル基、ウレタン基、アミド基、ウレイド基などを有していてもよい。なお L^7 、 L^8 で環を形成してもよい。

40

【0157】

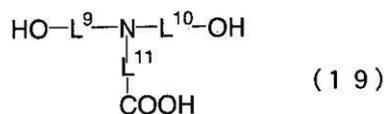
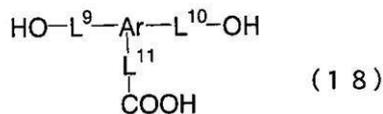
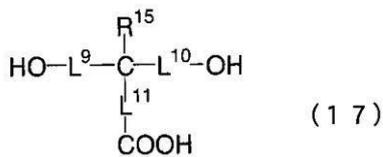
更に、特定ポリウレタン樹脂の合成には、上記ジオール化合物の他に、カルボキシル基を有するジオール化合物を併用することもできる。

50

このようなジオール化合物としては、例えば、以下の式(17)~(19)に示すものが含まれる。

【0158】

【化48】



10

【0159】

式(17)~(19)中、 R^{15} は水素原子、置換基(例えば、シアノ基、ニトロ基、-F、-Cl、-Br、-I等のハロゲン原子、-CONH₂、-COOR¹⁶、-OR¹⁶、-NHCONHR¹⁶、-NHCOOR¹⁶、-NHCOR¹⁶、-OCONHR¹⁶(ここで、 R^{16} は炭素数1~10のアルキル基、炭素数7~15のアラルキル基を表す。)などの各基が含まれる。)を有していてもよいアルキル基、アラルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリーロキシ基を表し、好ましくは水素原子、炭素数1~8個のアルキル基、炭素数6~15個のアリール基を表す。 L^9 、 L^{10} 、 L^{11} はそれぞれ同一でも相違していてもよく、単結合、置換基(例えば、アルキル、アラルキル、アリール、アルコキシ、ハロゲノの各基が好ましい。)を有していてもよい2価の脂肪族又は芳香族炭化水素基を表し、好ましくは炭素数1~20個のアルキレン基、炭素数6~15個のアリーレン基、さらに好ましくは炭素数1~8個のアルキレン基を表す。また必要に応じ、 $\text{L}^9 \sim \text{L}^{11}$ 中にイソシアネート基と反応しない他の官能基、例えばカルボニル、エステル、ウレタン、アミド、ウレイド、エーテル基を有していてもよい。なお R^{15} 、 L^7 、 L^8 、 L^9 のうちの2又は3個で環を形成してもよい。

20

Ar は置換基を有していてもよい三価の芳香族炭化水素基を表し、好ましくは炭素数6~15個の芳香族基を表す。

30

【0160】

上記式(17)~(19)で表されるカルボキシル基を有するジオール化合物としては具体的には以下に示すものが含まれる。

すなわち、3,5-ジヒドロキシ安息香酸、2,2-ビス(ヒドロキシメチル)プロピオン酸、2,2-ビス(2-ヒドロキシエチル)プロピオン酸、2,2-ビス(3-ヒドロキシプロピル)プロピオン酸、ビス(ヒドロキシメチル)酢酸、ビス(4-ヒドロキシフェニル)酢酸、2,2-ビス(ヒドロキシメチル)酪酸、4,4-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ペンタン酸、酒石酸、N,N-ジヒドロキシエチルグリシン、N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-3-カルボキシ-プロピオンアミド等である。

40

【0161】

このようなカルボキシル基の存在により、ポリウレタン樹脂に水素結合性とアルカリ可溶性といった特性を付与できるため好ましい。より具体的には、前記側鎖にエチレン性不飽和結合基を有するポリウレタン樹脂が、さらに側鎖にカルボキシル基を有する樹脂であり、より具体的には、側鎖にエチレン性不飽和結合基を0.3 meq/g以上有し、且つ

50

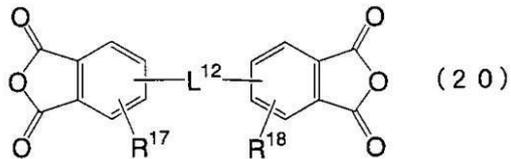
、側鎖にカルボキシル基を 0.4 meq / g 以上有するポリウレタン樹脂が、本発明におけるバインダーポリマーとして特に好ましく用いられる。

【 0 1 6 2 】

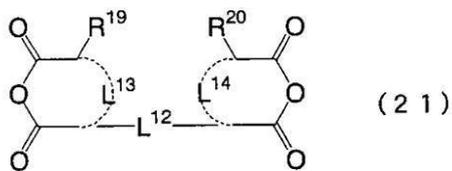
また、特定ポリウレタン樹脂の合成には、上記ジオールの他に、下記の式 (2 0) ~ (2 2) で表されるテトラカルボン酸二無水物をジオール化合物で開環させた化合物を併用することもできる。

【 0 1 6 3 】

【 化 4 9 】



10



20



【 0 1 6 4 】

式 (2 0) ~ (2 2) 中、 L^{12} は、単結合、置換基 (例えばアルキル、アラルキル、アリール、アルコキシ、ハロゲノ、エステル、アミドの各基が好ましい。) を有していてもよい二価の脂肪族又は芳香族炭化水素基、 $-CO-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-O-$ 又は $S-$ を表し、好ましくは単結合、炭素数 1 ~ 15 個の二価の脂肪族炭化水素基、 $-CO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-O-$ 又は $S-$ を表す。 R^{17} 、 R^{18} は同一でも相違していてもよく、水素原子、アルキル基、アラルキル基、アリール基、アルコキシ基、又はハロゲノ基を表し、好ましくは、水素原子、炭素数 1 ~ 8 個のアルキル基、炭素数 6 ~ 15 個のアリール基、炭素数 1 ~ 8 個のアルコキシ基又はハロゲノ基を表す。また L^{12} 、 R^{17} 、 R^{18} のうちの 2 つが結合して環を形成してもよい。

30

【 0 1 6 5 】

R^{19} 、 R^{20} は同一でも相違していてもよく、水素原子、アルキル基、アラルキル基、アリール基又はハロゲノ基を表し、好ましくは水素原子、炭素数 1 ~ 8 個のアルキル、又は炭素数 6 ~ 15 個のアリール基を表す。また L^{12} 、 R^{19} 、 R^{20} のうちの 2 つが結合して環を形成してもよい。 L^{13} 、 L^{14} は同一でも相違していてもよく、単結合、二重結合、又は二価の脂肪族炭化水素基を表し、好ましくは単結合、二重結合、又はメチレン基を表す。 A は単核又は多核の芳香環を表す。好ましくは炭素数 6 ~ 18 個の芳香環を表す。

40

【 0 1 6 6 】

上記式 (2 0)、(2 1) 又は (2 2) で表される化合物としては、具体的には以下に示すものが含まれる。

すなわち、ピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4' - ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4' - ジフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7 - ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1, 4, 5, 8 - ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、4, 4' - スルホニルジフタル酸二無水物、2, 2 - ビス (3, 4 - ジ

50

カルボキシフェニル)プロパン二無水物、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物、4,4'-[3,3'-(アルキルホスホリルジフェニレン)-ビス(イミノカルボニル)]ジフタル酸二無水物、

【0167】

ヒドロキノンジアセテートとトリメット酸無水物の付加体、ジアセチルジアミンとトリメット酸無水物の付加体などの芳香族テトラカルボン酸二無水物；5-(2,5-ジオキソテトラヒドロフリル)-3-メチル-3-シクロヘキサシ-1,2-ジカルボン酸無水物(大日本インキ化学工業(株)製、エピクロンB-4400)、1,2,3,4-シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、1,2,4,5-シクロヘキサントテトラカルボン酸二無水物、テトラヒドロフランテトラカルボン酸二無水物などの脂環族テトラカルボン酸二無水物；1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸二無水物、1,2,4,5-ペンタンテトラカルボン酸二無水物などの脂肪族テトラカルボン酸二無水物が挙げられる。

10

【0168】

これらのテトラカルボン酸二無水物をジオール化合物で開環された化合物をポリウレタン樹脂中に導入する方法としては、例えば以下の方法がある。

a)テトラカルボン酸二無水物をジオール化合物で開環させて得られたアルコール末端の化合物と、ジイソシアネート化合物とを反応させる方法。

b)ジイソシアネート化合物をジオール化合物過剰の条件下で反応させ得られたアルコール末端のウレタン化合物と、テトラカルボン酸二無水物とを反応させる方法。

【0169】

またこのとき開環反応に使用されるジオール化合物としては、具体的には以下に示すものが含まれる。

20

すなわち、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、1,3-ブチレングリコール、1,6-ヘキサンジオール、2-ブテン-1,4-ジオール、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオール、1,4-ビス- -ヒドロキシエトキシシクロヘキサン、シクロヘキサンジメタノール、トリシクロデカンジメタノール、水添ビスフェノールA、水添ビスフェノールF、ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加体、ビスフェノールAのプロピレンオキサイド付加体、ビスフェノールFのエチレンオキサイド付加体、ビスフェノールFのプロピレンオキサイド付加体、水添ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加体、水添ビスフェノールAのプロピレンオキサイド付加体、ヒドロキノンジヒドロキシエチルエーテル、p-キシリレングリコール、ジヒドロキシエチルスルホン、ビス(2-ヒドロキシエチル)-2,4-トリレンジカルバメート、2,4-トリレン-ビス(2-ヒドロキシエチルカルバミド)、ビス(2-ヒドロキシエチル)-m-キシリレンジカルバメート、ビス(2-ヒドロキシエチル)イソフタレート等が挙げられる。

30

【0170】

本発明に用い得る特定ポリウレタン樹脂は、上記ジイソシアネート化合物及びジオール化合物を、非プロトン性溶媒中、それぞれの反応性に応じた活性の公知の触媒を添加し、加熱することにより合成される。合成に使用されるジイソシアネート及びジオール化合物のモル比($M_a : M_b$)は、1:1~1.2:1が好ましく、アルコール類又はアミン類等で処理することにより、分子量あるいは粘度といった所望の物性の生成物が、最終的にイソシアネート基が残存しない形で合成される。

40

【0171】

本発明に係る特定ポリウレタン樹脂中に含まれるエチレン性不飽和結合の導入量としては、当量で言えば、側鎖にエチレン性不飽和結合基を0.3meq/g以上、さらには0.35~1.50meq/g含有することが好ましい。さらに、エチレン性不飽和結合基とともに、側鎖にカルボキシル基を0.4meq/g以上、より好ましくは0.45~1.00meq/g含有するポリウレタン樹脂が、本発明に係るバインダーポリマーとして

50

特に好ましい。

【0172】

本発明に係る特定ポリウレタン樹脂の分子量としては、好ましくは重量平均分子量で10、000以上であり、より好ましくは、40、000～20万の範囲である。特に、本発明の重合性組成物を固体撮像素子の着色領域（パターン）に用いた場合には、重量平均分子量がこの範囲内において着色領域（パターン）の強度に優れ、アルカリ性現像液による非画像部の現像性に優れる。

【0173】

また、本発明に係る特定ポリウレタン樹脂は、ポリマー末端、主鎖に不飽和基を有するものも好適に使用される。ポリマー末端、主鎖に不飽和基を有することにより、さらに、重合性化合物と特定ポリウレタン樹脂との間、又は特定ポリウレタン樹脂間で架橋反応性が向上し、光硬化物強度が増す。その結果、特定ポリウレタン樹脂を平版印刷版に使用した際、耐刷力に優れる版材を与えることができる。ここで、不飽和基としては、架橋反応の起こり易さから、炭素-炭素二重結合を有することが特に好ましい。

【0174】

ポリマー末端に不飽和基を導入する方法としては、以下に示す方法がある。すなわち、前述のポリウレタン樹脂合成の工程での、ポリマー末端の残存イソシアネート基と、アルコール類又はアミン類等で処理する工程において、不飽和基を有するアルコール類又はアミン類等を用いればよい。このような化合物としては、具体的には、先に、不飽和基を有する単官能のアルコール又は単官能のアミン化合物として挙げられた例示化合物と同様のものを挙げるができる。

なお、不飽和基は、導入量の制御が容易で導入量を増やすことができ、また、架橋反応効率が向上するといった観点から、ポリマー末端よりもポリマー側鎖に導入されることが好ましい。

導入されるエチレン性不飽和結合基としては、架橋硬化膜形成性の観点から、メタクリロイル基、アクリロイル基、スチリル基が好ましく、より好ましくはメタクリロイル基、アクリロイル基である。架橋硬化膜の形成性と生保存性との両立の観点からは、メタクリロイル基がさらに好ましい。

また、メタクリロイル基の導入量としては、先に述べたように0.30 meq/g以上であることが好ましく、0.35～1.50 meq/gの範囲であることがさらに好ましい。即ち、本発明におけるバインダーポリマーとしては、側鎖にメタクリロイル基を0.35～1.50 meq/gの範囲で導入したポリウレタン樹脂が最も好ましい態様である。

【0175】

主鎖に不飽和基を導入する方法としては、主鎖方向に不飽和基を有するジオール化合物をポリウレタン樹脂の合成に用いる方法がある。主鎖方向に不飽和基を有するジオール化合物としては、具体的に以下の化合物を挙げることができる。

すなわち、cis-2-ブテン-1,4-ジオール、trans-2-ブテン-1,4-ジオール、ポリブタジエンジオール等である。

【0176】

本発明に係る特定ポリウレタン樹脂は、該特定ポリウレタン樹脂とは異なる構造を有するポリウレタン樹脂を含むアルカリ可溶性高分子を併用することも可能である。例えば、特定ポリウレタン樹脂は、主鎖及び/又は側鎖に芳香族基を含有したポリウレタン樹脂を併用することが可能である。

【0177】

次に、本発明におけるバインダーポリマーとして好ましい、特定スチレン系樹脂について詳細に説明する。

【0178】

（側鎖にエチレン性不飽和結合を有するスチレン系樹脂）

本発明に用いられる特定スチレン系樹脂とは、その側鎖に、下記一般式（23）で表さ

10

20

30

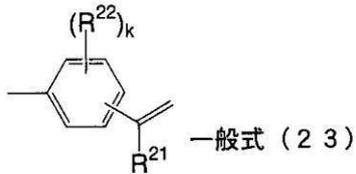
40

50

れるスチレン性二重結合（スチレンおよびメチルスチレン系二重結合）、及び、下記一般式（24）で表されるビニルピリジニウム基のうち少なくとも一方を有するものが挙げられる。

【0179】

【化50】



10

【0180】

一般式（23）中、 R^{21} は水素原子またはメチル基を表す。 R^{22} は置換可能な任意の原子または原子団を表す。 k は0～4の整数を表す。

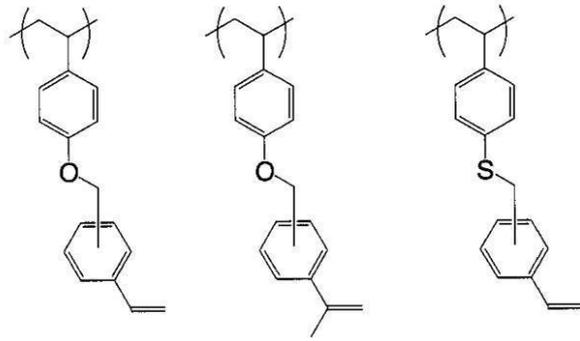
なお、一般式（23）で表されるスチレン性二重結合は、単結合、或いは、任意の原子または原子団からなる連結基を介してポリマー主鎖と連結しており、結合の仕方について特に制限はない。

以下に、一般式（23）で表される官能基を有する高分子化合物の繰り返し単位として好ましい例を示すが、本発明はこれらの例に限定されるものではない。

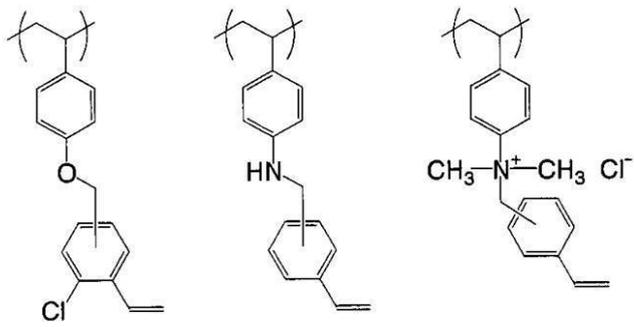
【0181】

20

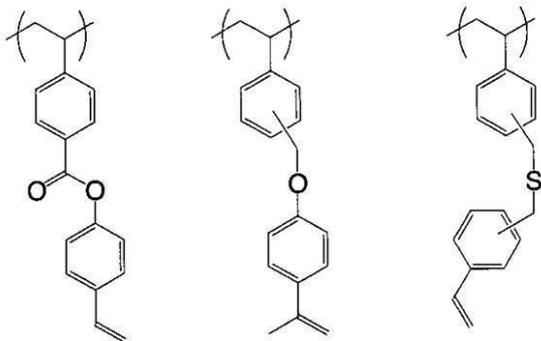
【化 5 1】



10



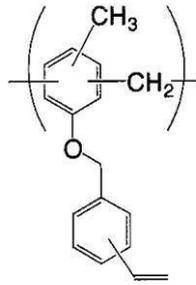
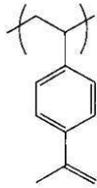
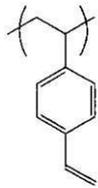
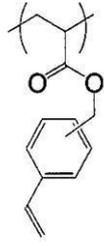
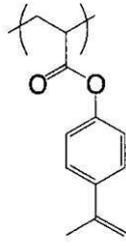
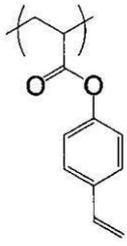
20



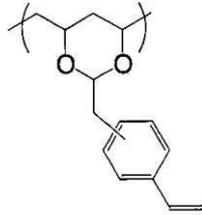
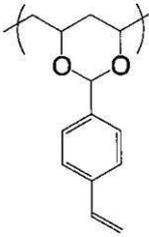
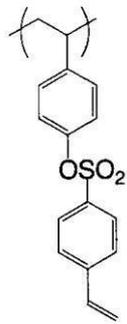
30

【 0 1 8 2 】

【化 5 2】



10

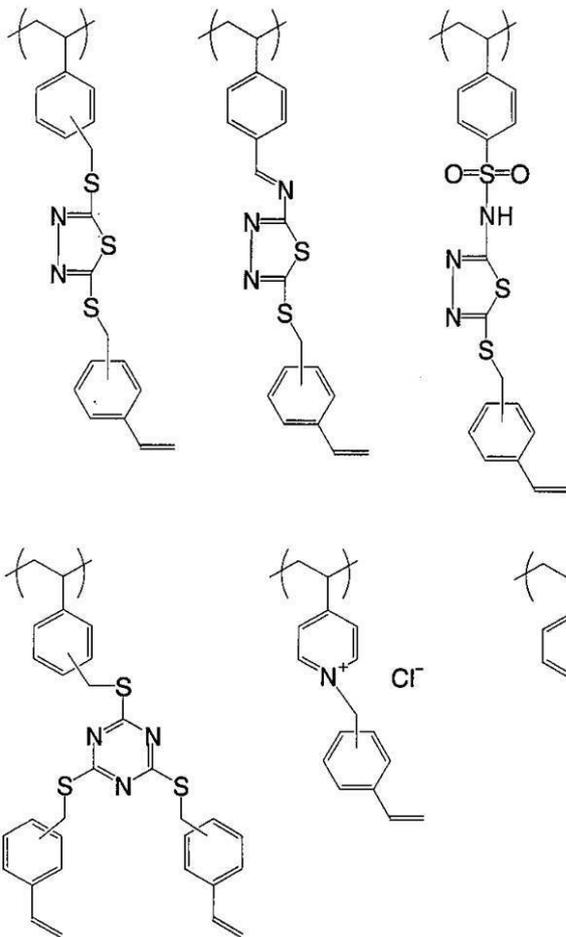


20

【 0 1 8 3 】

30

【化53】

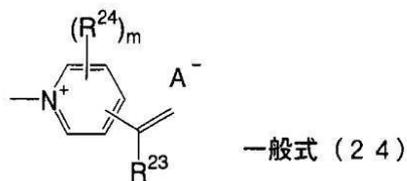


10

20

【0184】

【化54】



30

【0185】

一般式(24)中、 R^{23} は水素原子またはメチル基を表す。 R^{24} は置換可能な任意の原子または原子団を表す。 m は0~4の整数を表す。 A^- はアニオンを表す。また、ピリジニウム環は置換基としてベンゼン環を縮合したベンゾピリジニウムの形をとっても良く、この場合に於いてはキノリウム基およびイソキノリウム基を含む。

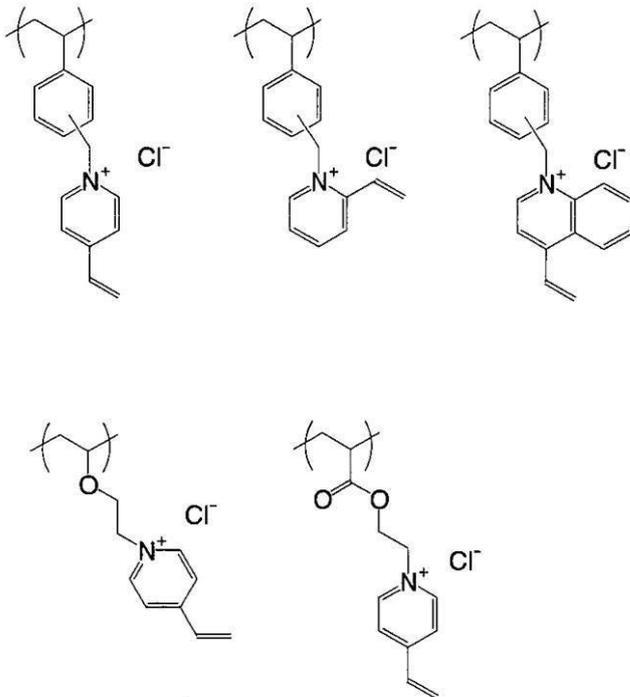
40

なお、一般式(24)で表されるビニルピリジニウム基は、単結合、或いは、任意の原子または原子団からなる連結基を介してポリマー主鎖と連結しており、結合の仕方について特に制限はない。

以下に、一般式(24)で表される官能基を有する高分子化合物の繰り返し単位として好ましい例を示すが、本発明はこれらの例に限定されるものではない。

【0186】

【化 5 5】



10

20

【 0 1 8 7 】

本発明に係る特定スチレン系樹脂を合成する方法の一つとしては、前記一般式(23)又は(24)で表される官能基を有し、且つ、他の共重成分と共重合可能な官能基を有するモノマー同士を公知の共重合法を用いて共重合する方法が挙げられる。ここで、特定スチレン系樹脂は、一般式(23)および(24)で表される官能基のうち、いずれか一方のうち1種類のみを有するホモポリマーであっても良いし、いずれか一方、又は、双方の官能基のうちそれぞれ2種類以上を有する共重合体であってもよい。

【 0 1 8 8 】

さらに、これらの官能基を含まない他の共重合モノマーとの共重合体であっても良い。この場合の他の共重合モノマーとしては、例えば該ポリマーにアルカリ水溶液に対する可溶性を付与する目的等で、カルボキシ基含有モノマーを選択することが好ましく、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸2-カルボキシエチルエステル、メタクリル酸2-カルボキシエチルエステル、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、マレイン酸モノアルキルエステル、フマル酸モノアルキルエステル、4-カルボキシスチレン等のような例が挙げられる。

30

【 0 1 8 9 】

カルボキシ基を有するモノマー以外にも共重合体中に他のモノマー成分を導入して(多元)共重合体として合成、使用することも好ましく行うことが出来る。こうした場合に共重合体中に組み込むことが出来るモノマーとして、スチレン、4-メチルスチレン、4-ヒドロキシスチレン、4-アセトキシスチレン、4-カルボキシスチレン、4-アミノスチレン、クロロメチルスチレン、4-メトキシスチレン等のスチレン誘導体、ビニルホスホン酸、ビニルスルホン酸およびその塩、スチレンスルホン酸およびその塩、4-ビニルピリジン、2-ビニルピリジン、N-ビニルイミダゾール、N-ビニルカルバゾール、4-ビニルベンジルトリメチルアンモニウムクロライド、N-ビニルイミダゾールのメチルクロライドによる4級化物、4-ビニルベンジルピリジニウムクロライド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、フェニルマレイミド、ヒドロキシフェニルマレイミド、酢酸ビニル、クロロ酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、ステアリン酸ビニル、安息香酸ビニル等のビニルエステル類、メチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル等のビニルエーテル類、N-ビニルピロリドン、アクリロイルモルホリン、塩化ビニル、塩化

40

50

ビニリデン、アリルアルコール、ビニルトリメトキシシラン等各種モノマーを適宜共重合モノマーとして使用する。

【0190】

本発明に係る特定スチレン系樹脂として上記のような共重合体を使用する場合、全共重合体組成中に占める一般式(23)及び/又は一般式(24)で表される官能基を有する繰り返し単位の割合としては、20質量%以上であることが好ましく、40質量%以上であることがより好ましい。この範囲において、本発明の効果に優れ、高感度な架橋系を与える。

【0191】

また、本発明に係る特定スチレン系樹脂は、その繰り返し単位中に4級塩構造を含むことで、その性質が水溶性となる場合がある。このような樹脂を含有する本発明の重合性組成物を固体撮像素子の着色領域(パターン)として用いた場合には、露光後、水で現像することも可能となる。

特に、一般式(23)で表される官能基を繰り返し単位中に有し、且つ、主鎖と一般式(23)で表される官能基とを連結する連結基中に4級塩構造を有する場合(例えば、前記具体例P-6、P-23、及び、P-24等)には、このような構造を有するホモポリマーであっても良いが、こうした場合以外では、以下に挙げる他の共重合モノマーとの共重合体であることが好ましい。例えば、4-ビニルベンジルトリメチルアンモニウムクロライド、アクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド、メタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド、ジメチルアミノプロピルアクリルアミドのメチルクロライドによる4級化物、N-ビニルイミダゾールのメチルクロライドによる4級化物、4-ビニルベンジルピリジニウムクロライド等が好ましく使用される。

また、一般式(24)で表される官能基を繰り返し単位中に含む場合に於いては、ホモポリマーであっても良いし、上記他の共重合モノマーとの共重合体であっても良い。

【0192】

或いは、共重合体としてカルボキシル基を導入した場合に於いては、アルカリ水溶液で現像することも可能となる。何れの場合に於いても一般式(23)及び/又は一般式(24)で表される官能基を有する繰り返し単位の割合は20質量%以上であることが好ましく、これら以外の繰り返し単位の導入は目的に応じて自由に選択することが出来る。

【0193】

本発明に係る特定スチレン系樹脂の分子量としては、好ましくは重量平均分子量で10000~300000の範囲であり、より好ましくは、15000~200000の範囲であり、最も好ましくは、20000~150000の範囲である。特に、本発明の重合性組成物を固体撮像素子の着色領域(パターン)に用いた場合には、重量平均分子量がこの範囲内において着色領域(パターン)の強度に優れ、アルカリ性現像液による非画像部の現像性に優れる。

【0194】

次に、前記特定ポリウレタン樹脂、及び、特定スチレン系樹脂以外の、(A)特定バインダーポリマーについて説明する。

側鎖にエチレン性不飽和基を有するノボラック樹脂としては、例えば、特開平9-269596号公報に記載のポリマーに、特開2002-62648号公報に記載の方法を用いて、側鎖にエチレン性不飽和結合を導入した樹脂等が挙げられる。

側鎖にエチレン性不飽和結合を有するアセタール樹脂としては、例えば、特開2002-162741号公報に記載の樹脂等が挙げられる。

側鎖にエチレン性不飽和結合を有するポリアミド系樹脂としては、例えば、特願2003-321022号公報に記載の樹脂、又はその中で引用されているポリアミド樹脂に、特開2002-62648号公報に記載の方法で側鎖にエチレン性不飽和結合を導入した樹脂等が挙げられる。

側鎖にエチレン性不飽和結合を有するポリイミド樹脂としては、例えば、特願2003-339785号公報に記載の樹脂、又はその中で引用されているポリイミド樹脂に、特開

10

20

30

40

50

2002-62648 公報に記載の方法で側鎖にエチレン性不飽和結合を導入した樹脂等が挙げられる。

【0195】

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。

【0196】

本発明の重合性組成物においては、(B)バインダーポリマーの含有量に対する前記(A)重合性化合物の含有量の質量比(即ち、(A)重合性化合物の含有量を(a)と、(B)バインダーポリマーの含有量を(b)とした場合における、含有比(a)/(b))が1より大きいことを要し、好ましくは1より大きく200以下であり、さらに好ましくは1.2以上50以下である。

10

1以下であるとバインダー成分が高く、膜のモビリティが低下する。膜の遮光性が高いために、基板近傍ではラジカルの発生が十分でなく、膜のモビリティが低いために、重合が十分に進まずに感度が低下するものと思われる。また、未露光部のモノマーの分子量が低く、現像を促進する効果があるが、上記値が1以下の場合には残渣を引き起こしやすい。また、上記値が200以下であることにより、被膜性や強度の観点で好ましい。

【0197】

<(C)光重合開始剤>

20

本発明の重合性組成物は、(C)光重合開始剤を含有する。

本発明における光重合開始剤は、光により分解し、前記(A)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。

【0198】

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、ヘキサアールビイミダゾール化合物、有機ホウ酸化合物、ジスルホン酸化合物、オキシムエステル化合物、オニウム塩化合物、アシルホスフィン(オキシド)化合物が挙げられる。

30

【0199】

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。

40

【0200】

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-(, , -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

50

ニル) - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - (3, 4 - エポキシフェニル) - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - (p - クロロフェニル) - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - [1 - (p - メトキシフェニル) - 2, 4 - ブタジエニル] - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - スチリル - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - (p - メトキシスチリル) - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - (p - i - プロピルオキシスチリル) - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - (p - トリル) - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - (4 - 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(ジプロモメチル) - s - トリアジン、2, 4, 6 - トリス(トリプロモメチル) - s - トリアジン、2 - メチル - 4, 6 - ビス(トリプロモメチル) - s - トリアジン、2 - メトキシ - 4, 6 - ビス(トリプロモメチル) - s - トリアジン等が挙げられる。

10

【0201】

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 - オキソジアゾール、2 - トリクロロメチル - 5 - (シアノスチリル) - 1, 3, 4 - オキソジアゾール、2 - トリクロロメチル - 5 - (ナフト - 1 - イル) - 1, 3, 4 - オキソジアゾール、2 - トリクロロメチル - 5 - (4 - スチリル) スチリル - 1, 3, 4 - オキソジアゾールなどが挙げられる。

20

【0202】

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 - プ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、1 - 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 - プチルフェニル) 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。

30

【0203】

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 - p - 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。

【0204】

ベンゾイン化合物としては、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソプチルエーテル、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。

40

【0205】

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。

【0206】

有機過酸化合物としては、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ン、1, 1 - ビス(tert - ブチルパーオキシ)シクロヘキサノン、2, 2 - ビス(tert - ブチルパーオキシ)ブタン、tert - ブチルハイ

50

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-ジメチルヘキサン-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)ヘキサン、2,5-オキサノイルパーオキシド、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-ブチルパーオキシニ水素二フタレート)、カルボニルジ(t-ヘキシルパーオキシニ水素二フタレート)等が挙げられる。

10

【0207】

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ことができる。

20

【0208】

クマリン化合物としては、例えば、3-メチル-5-アミノ-(s-トリアジン-2-イル)アミノ)-3-フェニルクマリン、3-クロロ-5-ジエチルアミノ-(s-トリアジン-2-イル)アミノ)-3-フェニルクマリン、3-ブチル-5-ジメチルアミノ-(s-トリアジン-2-イル)アミノ)-3-フェニルクマリン等を挙げることができる。

【0209】

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。

30

【0210】

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。

40

【0211】

バイミダゾール系化合物としては、例えば、ヘキサアリアルバイミダゾール化合物(ロフィンダイマー系化合物)等が好ましい。

50

ヘキサアリアルバイミダゾール化合物としては、例えば、特公昭45-37377号公報、特公昭44-86516号公報記載のロフィンダイマー類、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'-テトラフェニルバイミダゾール、2,2'-ビス(o-プロモフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニルバイミダゾール、2,2'-ビス(o,p-ジクロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニルバイミダゾール、2,2'-ビス(o-クロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラ(m-メトキシフェニル)バイミダゾール、2,2'-ビス(o,o'-ジクロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニルバイミダゾール、2,2'-ビス(o-ニトロフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニルバイミダゾール、2,2'-ビス(o-メチルフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニルバイミダゾール、2,2'-ビス(o-トリフルオロフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニルバイミダゾール等が挙げられる。

10

【0212】

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。

20

【0213】

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。

30

【0214】

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。

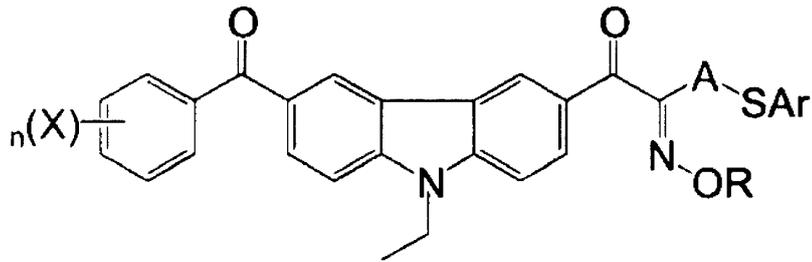
【0215】

オキシム開始剤の中では、感度、径時安定性、後加熱時の着色の観点から下記式(C1)がより好ましい。

40

【0216】

【化56】



式(C1)

10

【0217】

上記一般式(C1)中、R及びXは各々独立に一価の置換基を表し、Aは二価の有機基を表し、Arはアリアル基を表す。nは1~5の整数である。

【0218】

オニウム塩化合物としては、例えば、S. I. Schlesinger, *Photogr. Sci. Eng.*, 18, 387 (1974)、T. S. Bal et al, *Polymer*, 21, 423 (1980)に記載のジアゾニウム塩、米国特許第4,069,055号明細書、特開平4-365049号等に記載のアンモニウム塩、米国特許第4,069,055号、同4,069,056号の各明細書に記載のホスホニウム塩、欧州特許第104,143号、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。

20

【0219】

本発明に好適に用いることのできるヨードニウム塩は、ジアリア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、トリアリア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。

30

【0220】

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。

40

また、その他の好ましいスルホニウム塩としては、トリアリア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、トリアリアルスルホニウム塩が、アリーロキシ基、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。

【0221】

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.*, 1

50

7, 1047 (1979)に記載のセレンニウム塩、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塩等のオニウム塩等が挙げられる。

【0222】

アシルホスフィン(オキシド)化合物としては、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製のイルガキュア819、ダロキュア4265、ダロキュアTPOなどが挙げられる。

【0223】

本発明に用いられる(C)光重合開始剤としては、露光感度の観点から、トリハロメチルトリアジン系化合物、ベンジルジメチルケタル化合物、
-ヒドロキシケトン化合物、
-アミノケトン化合物、アシルホスフィン系化合物、フォスフィンオキサイド系化合物、メタロセン化合物、オキシム系化合物、トリアリルイミダゾールダイマー、オニウム系化合物、ベンゾチアゾール系化合物、ベンゾフェノン系化合物、アセトフェノン系化合物およびその誘導体、シクロペンタジエン-ベンゼン-鉄錯体およびその塩、ハロメチルオキサジアゾール化合物、3-アリール置換クマリン化合物からなる群より選択される化合物が好ましい。

【0224】

さらに好ましくは、トリハロメチルトリアジン系化合物、
-アミノケトン化合物、アシルホスフィン系化合物、フォスフィンオキサイド系化合物、オキシム系化合物、トリアリルイミダゾールダイマー、オニウム系化合物、ベンゾフェノン系化合物、アセトフェノン系化合物であり、トリハロメチルトリアジン系化合物、
-アミノケトン化合物、オキシム系化合物、トリアリルイミダゾールダイマー、ベンゾフェノン系化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種の化合物が最も好ましい。

【0225】

特に、本発明の重合性組成物をカラーフィルタの固体撮像素子の作製に使用する場合には、微細な画素をシャープな形状で形成する必要があるために、硬化性ととも微細な未露光部が残渣なく現像されることが重要である。このような観点からは、オキシム系化合物が特に好ましい。特に、固体撮像素子において微細な画素を形成する場合、硬化用露光にステッパー露光を用いるが、この露光機はハロゲンにより損傷される虞があり、光重合開始剤の添加量も低く抑える必要があるため、これらの点を考慮すれば、固体撮像素子の如き微細着色領域(パターン)を形成するには(C)光重合開始剤としてのオキシム系化合物の使用が最も好ましいといえる。

【0226】

本発明の重合性組成物に含有される(C)光重合開始剤の含有量は、重合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。

【0227】

<(D)チタンブラック分散物>

本発明における(D)チタンブラック分散物とは、固形分としてのチタンブラックを適切な溶剤に分散した分散物をさし、更に分散剤を添加することもできる。

【0228】

(チタンブラック)

本発明におけるチタンブラックとは、チタン原子を有する黒色粒子である。好ましくは低次酸化チタンや酸窒化チタン等である。チタンブラック粒子は、分散性向上、凝集性抑制などの目的で必要に応じ、表面を修飾することが可能である。酸化ケイ素、酸化チタン、酸化ゲルマニウム、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウムで被覆することが可能であり、また、特開2007-302836号公報に示されるような撥水性物質での処理も可能である。

また、本発明におけるチタンブラックは、分散性、着色性等を調整する目的でCu、Fe、Mn、V、Ni等の複合酸化物、酸化コバルト、酸化鉄、カーボンブラック、アニリ

10

20

30

40

50

ンブラック等の黒色顔料を1種あるいは2種以上の組み合わせで含有してもよく、この場合、顔料の50質量%以上をチタンブラック粒子が占めるものとする。

また、所望とする波長の遮光性を制御する目的で、既存の赤、青、緑、黄色、シアン、マゼンタ、バイオレット、オレンジ等の顔料、或いは染料などの着色剤、或いは、カーボンブラック、酸化鉄、酸化マンガン、グラファイト等の他の黒色顔料を添加することも可能である。

【0229】

併用する顔料は、黒色顔料と併用顔料の総和100質量部に対して、併用顔料を2～50質量部の範囲で用いると好ましく、より好ましくは併用顔料が2～30質量部であり、最も好ましくは併用顔料が2～10質量部である。

10

【0230】

チタンブラックの市販品の例としては、三菱マテリアル社製チタンブラック10S、12S、13R、13M、13M-C、13R、13R-N、赤穂化成(株)ティラック(Ti Black)Dなどが挙げられる。

【0231】

チタンブラックの製造方法としては、二酸化チタンと金属チタンの混合体を還元雰囲気中で加熱し還元する方法(特開昭49-5432号公報)、四塩化チタンの高温加水分解で得られた超微細二酸化チタンを水素を含む還元雰囲気中で還元する方法(特開昭57-205322号公報)、二酸化チタンまたは水酸化チタンをアンモニア存在下で高温還元する方法(特開昭60-65069号公報、特開昭61-201610号公報)、二酸化チタンまたは水酸化チタンにバナジウム化合物を付着させ、アンモニア存在下で高温還元する方法(特開昭61-201610号公報)などがあるが、これらに限定されるものではない。

20

【0232】

チタンブラックの粒子の粒子径は特に制限は無いが、分散性、着色性の観点から、3～2000nmであることが好ましく、更に好ましくは10～500nm。

チタンブラックの比表面積は、とくに限定がないが、かかるチタンブラックを撥水剤で表面処理した後の撥水性が所定の性能となるために、BET法にて測定した値が通常5～150m²/g程度、なかんづく20～100m²/g程度であることが好ましい。

また、上述のチタンブラックの分散性を向上させる観点から、顔料分散剤を添加することが好ましい。

30

【0233】

(分散剤)

本発明に用いる、チタンブラック及び所望により併用される顔料(以下、単に「チタンブラック等の顔料」と称す)の分散剤としては、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、アルコールアミン、顔料誘導体等を挙げることができる。

40

高分子分散剤は、その構造から更に直鎖状高分子、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。

【0234】

高分子分散剤はチタンブラック等の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ことができる。

また、本発明における分散剤には、感度向上の観点からアリル基や(メタ)アクリル基、スチリル基などの重合性基を側鎖に有する樹脂も好適に用いることができる。

一方で、顔料誘導体はチタンブラック等の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。

50

【0235】

本発明に用いる顔料の分散剤の具体例としては、BYK Chemie社製「Disperbyk-101（ポリアミドアミン燐酸塩）、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「ディスパロンKS-860、873SN、874、#2150（脂肪族多価カルボン酸）、#7004（ポリエーテルエステル）、DA-703-50、DA-705、DA-725」、花王社製「デモールRN、N（ナフタレンスルホン酸ホルマリン重縮合物）、MS、C、SN-B（芳香族スルホン酸ホルマリン重縮合物）」、「ホモゲノールL-18（高分子ポリカルボン酸）」、「エマルゲン920、930、935、985（ポリオキシエチレン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「ニッコールT106（ポリオキシエチレンソルビタンモノオレート）、MYS-IEX（ポリオキシエチレンモノステアレート）」等が挙げられる。

10

20

【0236】

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。

【0237】

（溶剤）

上記（D）チタンブラック分散物に用いる溶剤としては、溶剤として機能し得る限りにおいて、水溶性または非水溶性の各種のものを使用することができ、例えば、水；メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール、アリルアルコール等のアルコール類；エチレングリコール、プロピレングリコール、プロピ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、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ポリプロピレングリコールモノエチルエーテル、ポリエチレングリコールモノアリルエーテル、ポリプロピレングリコールモノアリルエーテル等のグリコールないしその誘導体類；グリセロール、グリセロールモノエチルエーテル、グリセロールモノアリルエーテル等のグリセロールないしその誘導体類；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類；流動パラフィン、デカン、デセン、メチルナフタレン、デカリン、ケロシン、ジフェニルメタン、トルエン、ジメチルベンゼン、エチルベンゼン、ジエチルベンゼン、プロピルベンゼン、シクロヘキサン、部分水添されたトリフェニル等の炭化水素類、ポリジメチルシロキサン、部分オクチル置換ポリジメチルシロキサン、部分フェニル置換ポリジメチルシロキサン、フルオロシリコーンオイル等のシリコーンオイル類、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、プロモベンゼン、クロロジフェニル、クロロジフェニルメタン等のハロゲン化炭化水素類、ダイルロル（ダイキン工業（株）製）、デムナム（ダイキン工業（株）製）等のふっ化物類、安息香酸エチル、安息香酸オクチル、フタル酸ジオクチル、トリメリット酸トリオクチル、セバシン酸ジブチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸ドデシル、酢酸

30

40

50

エチル、酢酸ブチル、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のエステル化合物類、N,N-ジメチルアクリルアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドンなどのアミド系溶媒などが、適宜選択されて単独でもしくは複数組み合わせで使用される。

【0238】

本発明に係る(D)チタンブラック分散物を調製するにおいては、チタンブラック等の顔料100質量部に対し、分散剤5~200質量部、より好ましくは10~100質量部を添加することが好ましい。すなわち、分散剤が5質量部未満であると、チタンブラックの表面性状を十分に改質することが困難となる虞れがあり、一方200質量部を越えると、チタンブラックとともに分散配合されるポリマーの量が多くなり、遮光性ないし着色性などといった本来的に要求されるチタンブラックの特性を損なう虞れがあるためである。

10

【0239】

本発明の重合性組成物においてチタンブラックは、予め調製された(D)チタンブラック分散物として添加されることで、チタンブラックの分散性、分散安定性が向上する。

尚、重合性組成物中に添加する前記(D)チタンブラック分散物の含有量は、重合性組成物中のチタンブラックの固形分換算の含有量が40質量%以上90質量%以下となるよう調整することが好ましく、更には45質量%以上80質量%以下となるよう調整することがより好ましく、50質量%以上75質量%以下となるよう調整することが特に好ましい。

20

【0240】

本発明の重合性組成物は、更に、必要に応じて、以下に詳述する任意成分を更に含有してもよい。以下、重合性組成物が含有しうる任意成分について説明する。

【0241】

〔増感剤〕

本発明の重合性組成物は、ラジカル開始剤のラジカル発生効率の向上、感光波長の長波長化の目的で、増感剤を含有していてもよい。

本発明に用いることができる増感剤としては、前記した(C)光重合開始剤(特に好ましくは、オキシム化合物)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。

30

【0242】

本発明に用いられる増感剤としては、以下に列挙する化合物類に属しており、且つ、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)、キサントン類(例えば、フルオレッセイン、エオシン、エリスロシン、ローダミンB、ローズベンガル)、チオキサントン類(イソプロピルチオキサントン、ジエチルチオキサントン、クロロチオキサントン)、シアニン類(例えば、チアカルボシアニン、オキサカルボシアニン)、メロシアニン類(例えば、メロシアニン、カルボメロシアニン)、フタロシアニン類、チアジン類(例えば、チオニン、メチレンブルー、トルイジンブルー)、アクリジン類(例えば、アクリジンオレンジ、クロロフラビン、アクリフラビン)、アントラキノン類(例えば、アントラキノン)、スクアリウム類(例えば、スクアリウム)、アクリジンオレンジ、クマリン類(例えば、7-ジエチルアミノ-4-メチルクマリン)、ケトクマリン、フェノチアジン類、フェナジン類、スチリルベンゼン類、アゾ化合物、ジフェニルメタン、トリフェニルメタン、ジスチリルベンゼン類、カルバゾール類、ポルフィリン、スピロ化合物、キナクリドン、インジゴ、スチリル、ピリリウム化合物、ピロメテン化合物、ピラゾロトリアゾール化合物、ベンゾチアゾール化合物、バルビツール酸誘導体、チオバルビツール酸誘導体、アセトフェノン、ベンゾフェノン、チオキサントン、ミヒラーズケトンなどの芳香族ケトン化合物、N-アリーロキシソリジノンなどのヘテロ環化合物などが挙げられる。

40

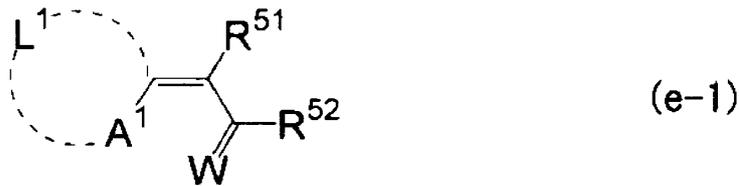
【0243】

50

本発明の重合性組成物における増感剤として、より好ましい例としては、下記一般式 (e-1) ~ (e-4) で表される化合物が挙げられる。

【0244】

【化57】



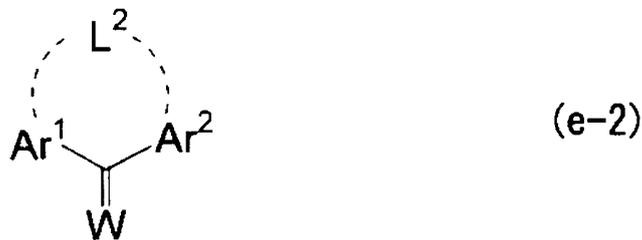
10

【0245】

(式(e-1)中、 A^1 は硫黄原子又は NR^{50} を表し、 R^{50} はアルキル基又はアリアル基を表し、 L^1 は隣接する A^1 及び隣接炭素原子と共同して色素の塩基性核を形成する非金属原子団を表し、 R^{51} 、 R^{52} はそれぞれ独立に水素原子又は一価の非金属原子団を表し、 R^{51} 、 R^{52} は互いに結合して、色素の酸性核を形成してもよい。 W は酸素原子又は硫黄原子を表す。)

【0246】

【化58】



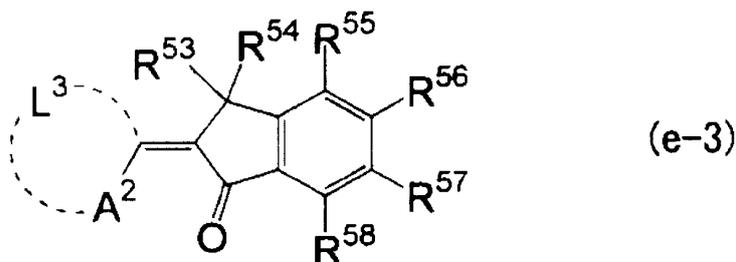
20

【0247】

(式(e-2)中、 Ar^1 及び Ar^2 はそれぞれ独立にアリアル基を表し、 $-L^2-$ による結合を介して連結している。ここで L^2 は $-O-$ 又は $-S-$ を表す。また、 W は式(e-1)に示したものと同義である。)

【0248】

【化59】



40

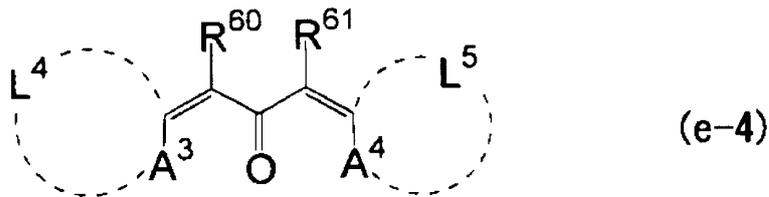
【0249】

(式(e-3)中、 A^2 は硫黄原子又は NR^{59} を表し、 L^3 は隣接する A^2 及び炭素原子と共同して色素の塩基性核を形成する非金属原子団を表し、 R^{53} 、 R^{54} 、 R^{55} 、 R^{56} 、 R^{57} 及び R^{58} はそれぞれ独立に一価の非金属原子団の基を表し、 R^{59} はアルキル基又はアリアル基を表す。)

【0250】

50

【化60】



【0251】

(式(e-4)中、 A^3 、 A^4 はそれぞれ独立に -S- 又は -NR⁶²を表し、 R^{62} は置換若しくは非置換のアルキル基、置換若しくは非置換のアリール基を表し、 L^4 、 L^5 はそれぞれ独立に、隣接する A^3 、 A^4 及び隣接炭素原子と共同して色素の塩基性核を形成する非金属原子団を表し、 R^{60} 、 R^{61} はそれぞれ独立に一価の非金属原子団を表し、又は互いに結合して脂肪族性又は芳香族性の環を形成することができる。)

10

【0252】

本発明の重合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率の観点から、固形分換算で、0.1~20質量%であることが好ましく、0.5~15質量%がより好ましい。

増感剤は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

20

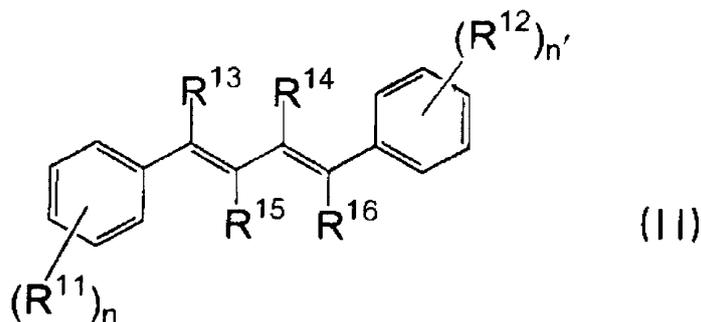
【0253】

また、本発明の重合性組成物に含有しうる好ましい増感剤としては、上記増感剤の他、下記一般式(II)で表される化合物、及び後記一般式(III)で表される化合物から選択される少なくとも一種が挙げられる。

これらは一種単独で用いてもよいし、二種以上を併用してもよい。

【0254】

【化61】



30

【0255】

一般式(II)中、 R^{11} 及び R^{12} は、各々独立に一価の置換基を表し、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 及び R^{16} は、各々独立に水素原子又は一価の置換基を表す。 n は0~5の整数を表し、 n' は0~5の整数を表し、 n 及び n' が両方とも0となることはない。 n が2以上である場合、複数存在する R^{11} はそれぞれ同一であっても異なってもよい。 n' が2以上である場合、複数存在する R^{12} はそれぞれ同一であっても異なってもよい。なお、一般式(II)において二重結合による異性体については、どちらかに限定されるものではない

40

【0256】

一般式(II)で表される化合物としては、波長365nmにおけるモル吸光係数が5000mol⁻¹・L・cm⁻¹以上であることが好ましく、波長365nmにおけるモル吸光係数が3000mol⁻¹・L・cm⁻¹以上であることがより好ましく、波長365nmにお

50

ける が $20000 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以上であることが最も好ましい。各波長でのモル吸光係数の値が上記範囲であると、光吸収効率の観点から感度向上効果が高く好ましい。

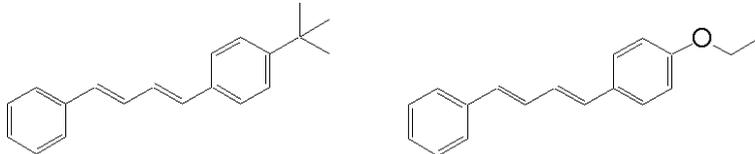
【0257】

一般式(II)で表される化合物の好ましい具体例を以下に例示するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

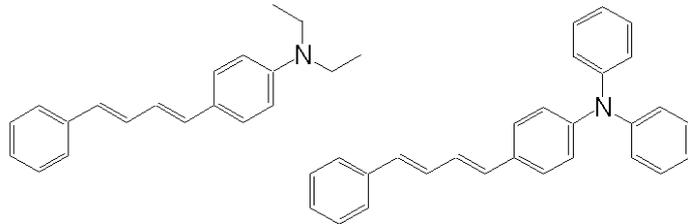
なお、本明細書においては、化学式は簡略構造式により記載することもあり、特に元素や置換基の明示がない実線等は、炭化水素基を表す。

【0258】

【化62】



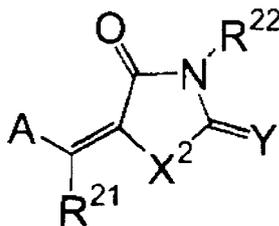
10



20

【0259】

【化63】



(III)

30

【0260】

一般式(III)中、Aは置換基を有してもよい芳香族環又はヘテロ環を表し、 X^2 は酸素原子、硫黄原子、又は $-N(R^{23})-$ を表し、Yは酸素原子、硫黄原子、又は $-N(R^{23})-$ を表す。 R^{21} 、 R^{22} 、及び R^{23} は、それぞれ独立に、水素原子又は一価の非金属原子団を表し、A、 R^{21} 、 R^{22} 、及び R^{23} は、それぞれ互いに結合して、脂肪族性又は芳香族性の環を形成してもよい。

40

【0261】

一般式(III)において、 R^{21} 、 R^{22} 及び R^{23} は、それぞれ独立に、水素原子又は一価の非金属原子団を表す。 R^{21} 、 R^{22} 及び R^{23} が一価の非金属原子を表す場合、置換若しくは非置換のアルキル基、置換若しくは非置換のアリール基、置換若しくは非置換のアルケニル基、置換若しくは非置換の芳香族複素環残基、置換若しくは非置換のアルコキシ基、置換若しくは非置換のアルキルチオ基、ヒドロキシル基、ハロゲン原子であることが好ましい。

【0262】

一般式(III)で表される化合物は、光重合開始剤の分解効率向上の観点から、Yは酸

50

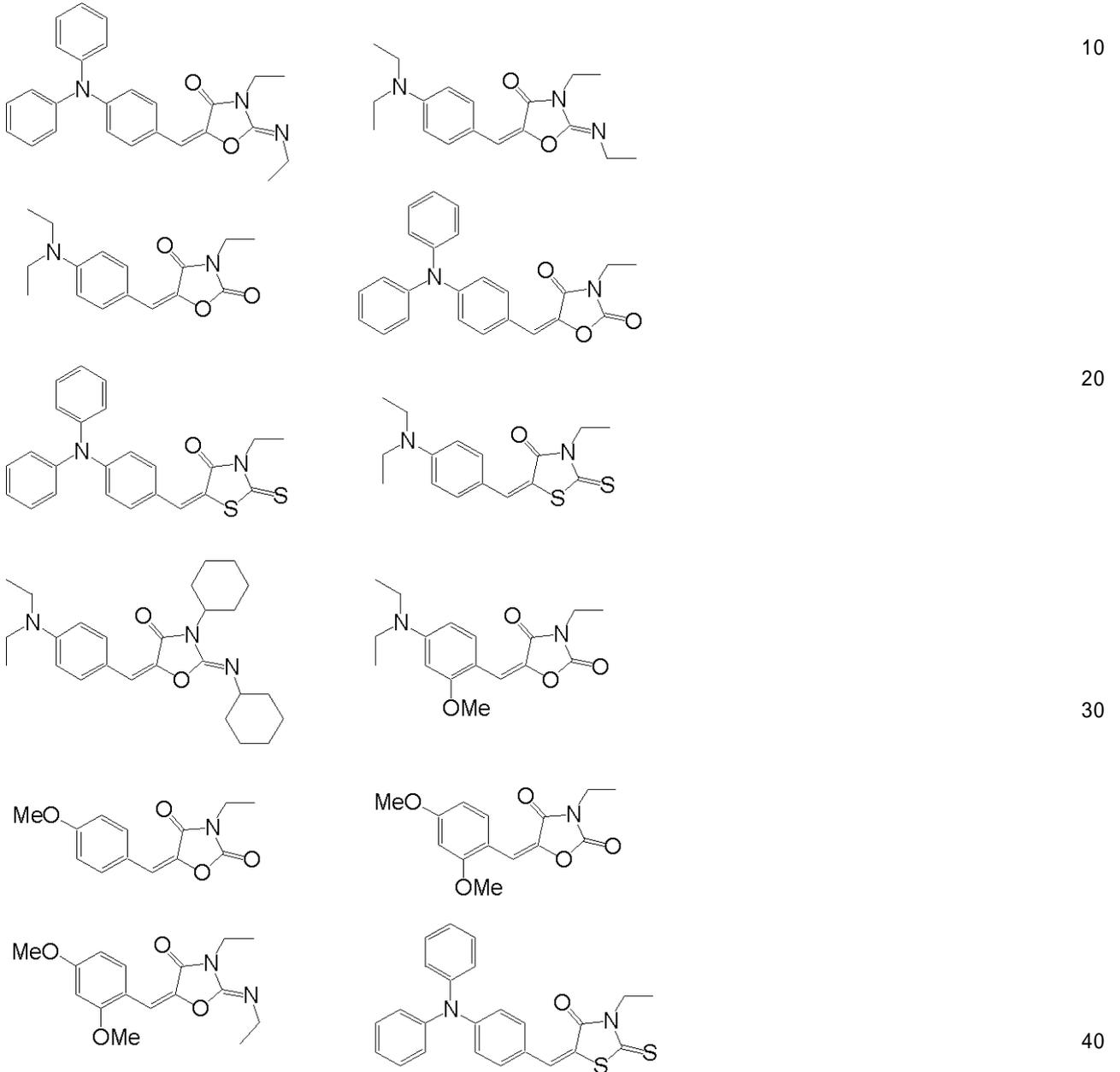
素原子、又は $-N(R^2 R^3)-$ が好ましい。 $R^2 R^3$ は、それぞれ独立に、水素原子又は一価の非金属原子団を表す。更に、 Y は $-N(R^2 R^3)-$ であることが最も好ましい。

【0263】

以下、一般式(III)で表される化合物の好ましい具体例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。また、酸性核と塩基性核を結ぶ2重結合による異性体については明らかでなく、本発明はどちらかの異性体に限定されるものでもない。

【0264】

【化64】



【0265】

〔共増感剤〕

本発明の重合性組成物は、更に共増感剤を含有することも好ましい。

本発明において共増感剤は、(C)光重合開始剤や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(A)重合性化合物の重合阻害を抑制する等の作用を有する。

【0266】

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。

【0267】

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、-メルカプトナフタレン等が挙げられる。

【0268】

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。

【0269】

これら共増感剤の含有量は、重合成長速度と連鎖移動のバランスによる硬化速度の向上の観点から、本発明の重合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。

【0270】

〔密着向上剤〕

本発明の重合性組成物においては、支持体などの硬質表面との密着性を向上させるために、密着向上剤を添加することができる。密着向上剤としては、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。

【0271】

シラン系カップリング剤としては、例えば、-(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、-(2-アミノエチル)アミノプロピルジメトキシシラン、-(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、-アミノプロピルトリメトキシシラン、-アミノプロピルトリエトキシシラン、-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、-アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、-イソシアネートプロピルトリメトキシシラン、-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、N-(N-ビニルベンジルアミノエチル)-アミノプロピルトリメトキシシラン・塩酸塩、-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、-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、-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、-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、-クロロプロピルトリメトキシシラン、ヘキサメチルジシラザン、-アニリノプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス(-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、-クロロプロピルメチルジメトキシシラン、-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

10

20

30

40

50

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、 - メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 - メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 - アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 - アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 - メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 - 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、 - 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。

【 0 2 7 2 】

密着向上剤の添加量は、本発明の重合性組成物の全固形分中 0 . 1 ~ 3 0 質量% が好ましく、0 . 5 ~ 2 0 質量% がより好ましい。

【 0 2 7 3 】

〔希釈剤〕

本発明の重合性組成物は、希釈剤として、種々の有機溶剤を用いてもよい。

ここで使用する有機溶剤としては、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサン、酢酸エチル、エチレンジクロライド、テトラヒドロフラン、トルエン、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、エチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、アセチルアセトン、シクロヘキサノン、ジアセトンアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、3 - メトキシプロパノール、メトキシメトキシエタノール、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ジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、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、3 - メトキシプロピルアセテート、N , N - ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、 - プチロラクトン、乳酸メチル、乳酸エチルなどがある。

これらの溶媒は、単独或いは混合して使用することができる。有機溶剤に対する固形分の濃度は、2 ~ 6 0 質量% であることが好ましい。

【 0 2 7 4 】

〔その他の添加剤〕

更に、本発明の重合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、重合性化合物とバインダーポリマーとの合計質量に対し 1 0 質量% 以下添加することができる。

【 0 2 7 5 】

(重合禁止剤)

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

本発明に用いる熱重合防止剤としては、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 ' - チオピス (3 - メチル - 6 - t - ブチルフェノール) 、 2 , 2 ' - メチレンピス (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。

【 0 2 7 6 】

10

20

30

40

50

熱重合防止剤の添加量は、全組成物の質量に対して約0.01質量%～約5質量%が好ましい。また必要に応じて、酸素による重合阻害を防止するためにベヘン酸やベヘン酸アミドのような高級脂肪酸誘導体等を添加して、塗布後の乾燥の過程で感光層の表面に偏在させてもよい。高級脂肪酸誘導体の添加量は、全組成物の約0.5質量%～約10質量%が好ましい。

【0277】

<遮光性カラーフィルタ及びその製造方法>

次に、遮光性カラーフィルタ及びその製造方法について説明する。

本発明において「遮光性カラーフィルタ」とは、黒色色材、重合性化合物、バインダーポリマー、光重合開始剤及び溶剤を少なくとも含む感光性の重合性組成物を露光し、現像して得られた遮光性パターンをいう。本発明における「遮光性カラーフィルタ」の色は、黒、灰色等の無彩色であってもよいし、有彩色の色味が混ざった黒色、灰色等であってもよい。

10

なお、「遮光性カラーフィルタ」は、黒色色材、重合性化合物、バインダーポリマー、光重合開始剤及び溶剤を少なくとも含む感光性の重合性組成物を露光し、現像して得られたものなので、遮光膜または遮光性フィルターと言い換えてもよい。

【0278】

上記遮光性カラーフィルタ（以下、単に「カラーフィルター」と称す）は、支持体上に、本発明の重合性組成物を用いてなる着色領域（パターン）を有することを特徴とする。以下、上記カラーフィルタについて、その製造方法を通じて詳述する。

20

【0279】

上記カラーフィルタの製造方法は、支持体上に、本発明の重合性組成物を塗布して着色重合性組成物層を形成する工程（以下、適宜「着色重合性組成物層形成工程」と略称する。）と、前記着色重合性組成物層をマスクを介して露光する工程（以下、適宜「露光工程」と略称する。）と、露光後の前記重合性組成物層を現像して着色領域（パターン）を形成する工程（以下、適宜「現像工程」と略称する。）と、を含むことを特徴とする。

【0280】

具体的には、本発明の重合性組成物を、直接又は他の層を介して支持体（基板）上に塗布して、重合性組成物層を形成し（着色重合性組成物層形成工程）、所定のマスクパターンを介して露光し、光照射された塗布膜部分だけを硬化させ（露光工程）、現像液で現像することによって（現像工程）、各色（3色或いは4色）の画素からなるパターン状皮膜を形成し、上記カラーフィルタを製造することができる。

30

以下、カラーフィルタの製造方法における各工程について説明する。

【0281】

〔着色重合性組成物層形成工程〕

着色重合性組成物層形成工程では、支持体上に、本発明の重合性組成物を塗布して着色重合性組成物層を形成する。

【0282】

本工程に用いる支持体としては、例えば、液晶表示素子等に用いられるソーダガラス、パイレックス（登録商標）ガラス、石英ガラス及びこれらに透明導電膜を付着させたものや、撮像素子等に用いられる光電変換素子基板、例えばシリコン基板等や、相補性金属酸化膜半導体（CMOS）等が挙げられる。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。

40

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

【0283】

支持体上への本発明の重合性組成物の塗布方法としては、スリット塗布、インクジェット法、回転塗布、流延塗布、ロール塗布、スクリーン印刷法等の各種の塗布方法を適用することができる。

【0284】

50

重合性組成物の塗布膜厚としては、 $0.1\ \mu\text{m} \sim 10\ \mu\text{m}$ が好ましく、 $0.2\ \mu\text{m} \sim 5\ \mu\text{m}$ がより好ましく、 $0.2\ \mu\text{m} \sim 3\ \mu\text{m}$ が更に好ましい。

また、固体撮像素子用のカラーフィルタを製造する際には、重合性組成物の塗布膜厚としては、解像度と現像性の観点から、 $0.35\ \mu\text{m} \sim 1.5\ \mu\text{m}$ が好ましく、 $0.40\ \mu\text{m} \sim 1.0\ \mu\text{m}$ がより好ましい。

【0285】

支持体上に塗布された重合性組成物は、通常、 $70 \sim 110$ で2分～4分程度の条件下で乾燥され、着色重合性組成物層が形成される。

【0286】

〔露光工程〕

露光工程では、前記着色重合性組成物層形成工程において形成された着色重合性組成物層をマスクを介して露光し、光照射された塗布膜部分だけを硬化させる。

露光は放射線の照射により行うことが好ましく、露光に際して用いることができる放射線としては、特に、g線、i線等の紫外線が好ましく用いられ、高圧水銀灯がより好まれる。照射強度は $5\ \text{mJ} \sim 1500\ \text{mJ}$ が好ましく $10\ \text{mJ} \sim 1000\ \text{mJ}$ がより好ましく、 $10\ \text{mJ} \sim 800\ \text{mJ}$ が最も好ましい。

【0287】

〔現像工程〕

露光工程に次いで、アルカリ現像処理（現像工程）を行い、露光工程における光未照射部分をアルカリ水溶液に溶出させる。これにより、光硬化した部分だけが残る。

現像液としては、下地の回路などにダメージを起さない、有機アルカリ現像液が望ましい。現像温度としては通常 $20 \sim 30$ であり、現像時間は $20 \sim 90$ 秒である。

【0288】

現像液に用いるアルカリとしては、例えば、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-ウンデセンなどの有機アルカリ性化合物を濃度が $0.001 \sim 10$ 質量%、好ましくは $0.01 \sim 1$ 質量%となるように純水で希釈したアルカリ性水溶液が使用される。なお、このようなアルカリ性水溶液からなる現像液を使用した場合には、一般に現像後純水で洗浄（リンス）する。

【0289】

なお、上記カラーフィルタの製造方法においては、上述した、重合性組成物層形成工程、露光工程、及び現像工程を行った後に、必要により、形成された着色領域（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。

【0290】

以上説明した、着色重合性組成物層形成工程、露光工程、及び現像工程（更に、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、所望の色相よりなるカラーフィルタが作製される。

【0291】

上記カラーフィルタは、本発明の重合性組成物を用いているため、形成された着色領域（パターン）が支持体基板との高い密着性を示し、硬化した組成物は耐現像性に優れるため、露光感度に優れ、露光部の基板との密着性が良好であり、かつ、所望の断面形状を与える高解像度のパターンを形成することができる。従って、液晶表示素子やCCD等の固体撮像素子に好適に用いることができ、特に100万画素を超えるような高解像度のCCD素子やCMOS等に好適である。つまり、上記カラーフィルタは、固体撮像素子に適用されることが好ましい。

上記カラーフィルタは、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。

【0292】

固体撮像素子

10

20

30

40

50

本発明の固体撮像素子は本発明の固体撮像素子用遮光性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、周辺部における遮光能の低下が抑制された本発明の固体撮像素子用遮光性カラーフィルタが備えられているため、ノイズを低減でき、色再現性を向上させることができる。

本発明の固体撮像素子の構成としては、本発明の固体撮像素子用遮光性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、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受光素子を有し、支持体の受光素子形成面の反対側の面に本発明の固体撮像素子用遮光性カラーフィルタが備えられた構成が挙げられる。

10

【実施例】

【0293】

以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。尚、以下の実施例において「部」は特に断りのない限り質量基準である。

【0294】

（特定樹脂1の合成）

反応容器にシクロヘキサノン800部を入れ、容器に窒素ガスを注入しながら100に加熱して、同温度で、スチレン60.0部、メタクリル酸80.0部、メチルメタクリレート68.0部、ブチルメタクリレート62.0部、アゾビスイソブチロニトリル9.0部の混合物を1時間かけて滴下して重合反応を行った。滴下後さらに100で3時間反応させた後、アゾビスイソブチロニトリル2.0部をシクロヘキサノン50部で溶解させたものを添加し、さらに100で1時間反応を続けて、重量平均分子量が約30000、3.44mmol/gのアクリル樹脂1の溶液を得た。

20

室温まで冷却した後、樹脂溶液約2gをサンプリングして180、20分加熱乾燥して不揮発分を測定し、先に合成した樹脂溶液に不揮発分が20質量%になるようにシクロヘキサノンを添加して特定樹脂1溶液を調製した。

【0295】

（特定樹脂2の合成）

アクリル樹脂1溶液にグリシジルメタクリレートを10部、テトラエチルアンモニウムブロミド1部を加え、90で2時間攪拌し、側鎖に二重結合性基を導入し、重量平均分子量が約32000、3.1mmol/gの特定樹脂2の溶液を得た。

30

その後、特定樹脂1の合成と同様にして不揮発分が20質量%となるよう溶媒量を調整し、特定樹脂2溶液を得た。

【0296】

（特定樹脂3の合成）

重量平均分子量10000、酸価6.9mmol/gのポリアクリル酸/メタクリル酸メチル（質量比50部/50部）のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート30質量%溶液にグリシジルメタクリレートを50部、テトラエチルアンモニウムブロミド1部を加え、90で3時間攪拌し、側鎖に二重結合性基を導入し、重量平均分子量12000、酸価1.95mmol/gの特定樹脂3を得た。

40

その後、特定樹脂1の合成と同様にして不揮発分が20質量%となるよう溶媒量を調整し、特定樹脂3溶液を得た。

【0297】

（特定樹脂4の合成）

1000ml三口フラスコに、1-メチル-2-ピロリドン100gを入れ、窒素気流下、90まで加熱した。これに、下記化合物(i-1)84g、メタクリル酸ベンジル33g、メタクリル酸14g、及びV-601（和光純薬製）5.2gの1-メチル-2-ピロリドン溶液100gを、2時間かけて滴下した。滴下終了後、更に2時間攪拌した。その後、室温まで反応溶液を冷却した後、水7Lに投入し、高分子化合物を析出させた

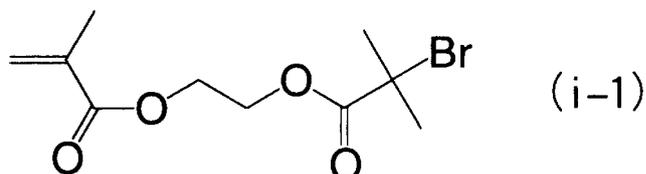
50

。析出した高分子化合物を濾取し、水で洗浄、乾燥し、高分子化合物 131 g を得た。

得られた高分子化合物を、ポリスチレンを標準物質としたゲルパーミエーションクロマトグラフィー法 (GPC) により、重量平均分子量を測定した結果、11800 であった。また、滴定によりこの高分子化合物の酸価を求めたところ、69.6 mg KOH / g (計算値 69.7 mg KOH / g) である。

【0298】

【化65】



10

【0299】

上記のように、1000 ml 三口フラスコに得られた高分子化合物 131 g に、p-メトキシフェノール 1.0 g を添加し、さらに 1-メチル-2-ピロリドン 580 g を加えて溶解し、氷水を入れた氷浴にて冷却した。この混合液の温度が 5 以下になった後に、更に 1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン (DBU) 150 g を滴下ポート用いて 1 時間かけて滴下した。滴下終了後、氷浴を外してさらに 8 時間攪拌した。得られた反応液を、濃塩酸を加えて pH 7 とした後、水 7 L に投入し、高分子化合物 [特定樹脂 (I)] を析出させた。析出した高分子化合物を濾取し、水で洗浄、乾燥し、105 g の目的とする特定樹脂 4 を得た。

20

【0300】

(特定樹脂 5 の合成)

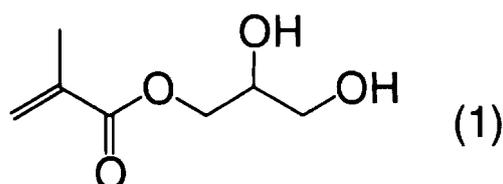
コンデンサー、攪拌機を備えた 500 ml の三口丸底フラスコに 2,2-ビス(ヒドロキシメチル)ブタン酸 8.2 g (0.05 モル)、下記ジオ-ル化合物 (1) 8.01 g (0.05 モル) を N,N-ジメチルアセトアミド 100 ml に溶解した。これに、4,4-ジフェニルメタンジイソシアネート 25.5 g (0.102 モル)、ジブチル錫ジラウリレート 0.1 g を添加し、100 にて、6 時間加熱攪拌した。その後、N,N-ジメチルホルムアミド 100 ml 及びメチルアルコール 200 ml にて希釈し 30 分攪拌した。反応溶液を水 3 リットル中に攪拌しながら投入し、白色のポリマーを析出させた。このポリマーを濾別し、水で洗浄後、真空下乾燥させることにより 37 g の特定樹脂 5 を得た。

30

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) にて分子量を測定したところ、重量平均分子量 (ポリスチレン標準) で 60,000 であった。

【0301】

【化66】



40

【0302】

(特定樹脂 6)

ベンジルメタクリレート/メタクリル酸の共重合体 (モル比 7/3、重量平均分子量 30,000) を特定樹脂 6 として用いた。

【0303】

50

<チタンブラック分散液Aの調製>

下記組成1を二本ロールにて高粘度分散処理を施し、分散物を得た。この際の分散物の粘度は40000 mPa・sであった。

なお、高粘度分散処理の前にニーダーで30分混練することを行った。

【0304】

(組成1)

- ・平均一次粒径75 nmチタンブラック13M-C 40部
(三菱マテリアルズ(株)製)(ピグメント ブラック35)
- ・ベンジル(メタ)アクリレート/(メタ)アクリル酸共重合体のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液 8部 10
(BzMA/MAA=70/30、Mw:30000、固形分40質量%)
- ・ソルスパース5000(ゼネカ社製) 2部

【0305】

得られた分散物に、下記組成2の混合物を添加し、3000rpmの条件でホモジナイザーを用いて3時間攪拌した。得られた混合溶液を、0.3mmジルコニアビーズを用いた分散機(商品名:ディスパーマットGETZMANN社製)にて4時間微分散処理を施して、チタンブラック分散液A(以下、TB分散液Aと表記する。)を得た。

この際の、混合溶液の粘度は7.0 mPa・sであった。

【0306】

(組成2)

- ・ベンジル(メタ)アクリレート/(メタ)アクリル酸共重合体のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液 10部 20
(BzMA/MAA=70/30、Mw:30000、固形分40質量%)
- ・プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 200部

【0307】

<チタンブラック分散液Bの調製>

下記組成3を二本ロールにて高粘度分散処理を施し、分散物を得た。この際の分散物の粘度は40000 mPa・sであった。

なお、高粘度分散処理の前にニーダーで30分混練することを行った。

【0308】

(組成3)

- ・平均一次粒径75 nmチタンブラック13M-C 39部 30
(三菱マテリアルズ(株)製)(ピグメント ブラック35)
- ・アリル(メタ)アクリレート/(メタ)アクリル酸共重合体のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液 8部
(アリルメタクリレート/MAA=70/30、Mw:25000、固形分40質量%)
- ・ソルスパース5000(ゼネカ社製) 1部

【0309】

得られた分散物に、下記組成4の混合物を添加し、3000rpmの条件でホモジナイザーを用いて3時間攪拌した。得られた混合溶液を、0.3mmジルコニアビーズを用いた分散機(商品名:ディスパーマット、GETZMANN社製)にて4時間微分散処理を施して、チタンブラック分散液B(以下、TB分散液Bと表記する。)を得た。

この際の、混合溶液の粘度は7.0 mPa・sであった。

【0310】

(組成4)

- ・アリル(メタ)アクリレート/(メタ)アクリル酸共重合体のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液 8部 40
(アリルメタクリレート/MAA=70/30、Mw:25000、固形分40質量%)

・プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 200部

【0311】

<カーボンブラック分散液Aの調製>

下記組成5を二本ロールにて高粘度分散処理を施し、分散物を得た。この際の分散物の粘度は70000 mPa・sであった。

その後、この分散物に下記組成6の混合物を添加し、3000 rpmの条件でホモジナイザーを用いて3時間攪拌した。得られた混合溶液を、0.3 mmジルコニアビーズを用いた分散機（商品名：ディスパーマット GETZMANN社製）にて4時間微分散処理を施して、カーボンブラック分散液A（以下、CB分散液Aと表記する。）を調製した。この際の混合溶液の粘度は37 mPa・sであった。

【0312】

（組成5）

・平均一次粒径15 nmカーボンブラック（Pigment Black 7） 23部
 ・ベンジルメタアクリレート/メタアクリル酸共重合体のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート45質量%溶液 22部
 （BzMA/MAA = 67/33 Mw : 28000）
 ・ソルスパス5000（ゼネカ社製） 1.2部

【0313】

（組成6）

・ベンジルメタアクリレート/メタアクリル酸共重合体のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート45質量%溶液 22部
 （BzMA/MAA = 67/33 Mw : 28000）
 ・プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 200部

【0314】

〔実施例1～14および比較例1～3〕

<黒色光重合性組成物>

下記組成Aの成分を攪拌機で混合して実施例1～14および比較例1～3の黒色光重合性組成物を調製した。

【0315】

（組成A）

・重合性化合物（モノマー） （表1に記載のモノマーおよび量）
 ・バインダーポリマー、 （表1に記載のポリマーおよび量）
 ・顔料分散液 （表1に記載の顔料分散液） 24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 18部
 ・開始剤 （表1に記載の化合物） 0.7部
 ・重合禁止剤（p-メトキシフェノール） 0.001部

【0316】

10

20

30

【表 1】

	顔料分散液	モノマー /部	ポリマー /部	開始剤	感度 (mJ/cm ²)	残渣
実施例1	T B分散液 A	MM-1/1.9	樹脂2/1.6	I-1	590	○
実施例2	T B分散液 A	MM-1/2.0	樹脂2/1.5	I-1	560	○
実施例3	T B分散液 A	MM-1/2.5	樹脂2/1.0	I-1	520	○
実施例4	T B分散液 A	MM-2/2.0	樹脂1/1.5	I-2	550	○
実施例5	T B分散液 A	MM-3/2.0	樹脂1/1.5	I-2	540	○
実施例6	T B分散液 A	MM-4/2.0	樹脂1/1.5	I-2	560	○
実施例7	T B分散液 A	MM-5/2.0	樹脂1/1.5	I-2	560	○
実施例8	T B分散液 A	MM-6/2.0	樹脂1/1.5	I-2	580	○
実施例9	T B分散液 A	MM-1/2.5	樹脂4/1.0	I-1	510	○
実施例10	T B分散液 A	MM-1/2.5	樹脂4/1.0	I-2	500	○
実施例11	T B分散液 A	MM-1/2.5	樹脂4/1.0	I-3	560	○
実施例12	T B分散液 A	MM-1/2.5	樹脂4/1.0	I-4	480	○
実施例13	T B分散液 B	MM-1/2.5	樹脂4/1.0	I-5	470	○
実施例14	T B分散液 B	MM-1/2.5	樹脂4/1.0	I-5	450	○
比較例1	C B分散液 A	MM-1/2.0	樹脂2/1.5	I-1	980	○
比較例2	T B分散液 A	MM-1/1.6	樹脂2/1.9	I-1	630	△
比較例3	T B分散液 A	MM-1/1.0	樹脂2/2.5	I-1	920	×

10

20

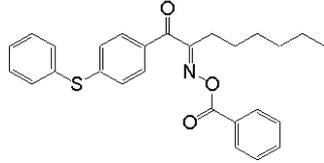
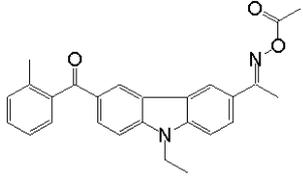
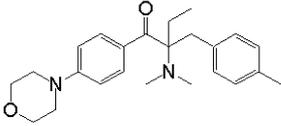
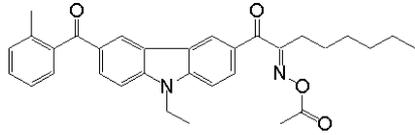
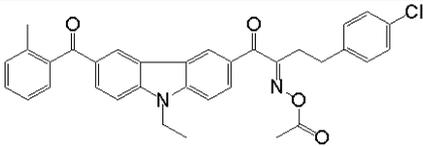
【0317】

尚、ポリマーの部は固形分量を示す。

また、上記表1に記載のモノマー及び開始剤は、以下の通りである。

【0318】

【化67】

化合物番号	構造
化合物 I-1	
	IRGACURE OXE01 (ciba社製)
化合物 I-2	
	IRGACURE OXE02 (ciba社製)
化合物 I-3	
	IRGACURE 379
化合物 I-4	
化合物 I-5	

10

20

30

【0319】

- MM - 1 : ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート (DPHA)
- MM - 2 : ペンタエリスリトールテトラアクリレート (新中村化学社製 NKエステル A - TMMT)
- MM - 3 : ペンタエリスリトールトリアクリレート (新中村化学社製 NKエステル A - TMPT)
- MM - 4 : カプロラクトン変性トリメチロールプロパントリアクリレート (ダイセルユービーシー社製 Ebecryl 2047)
- MM - 5 : 2, 2 - ビス[4 - (アクリロキシ・ジエトキシ)フェニル]プロパン (新中村化学社製 NKエステル A - BPE - 4)
- MM - 6 : トリメチロールプロパントリメタクリレート (日本化薬社製 SR - 350)
- MM - 7 : トリス(2 - ヒドロキシエチル)イソシアヌレートトリアクリレート (日本化薬社製 SR - 368)
- MM - 8 : ペンタエリスリトールトリアクリレートヘキサメチレンジイソシアネートウレタンプレポリマー (共栄社化学社製 UA - 306H)
- MM - 9 : ペンタエリスリトールトリアクリレートのコハク酸変性体

40

【0320】

< 下塗り層付シリコン基板の作製 >

下記組成の成分を混合して溶解し、下塗り層用にレジスト液を調製した。

50

組成

- ・プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート ... 19.20部
(PGMEA: 溶剤)
- ・乳酸エチル ... 36.67部
- ・バインダーポリマー ... 30.51部
〔メタクリル酸ベンジル/メタクリル酸/メタクリル酸-2-
ヒドロキシエチル共重合体(モル比=60/22/18)の
40%PGMEA溶液〕
- ・ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート ... 12.20部
(光重合性化合物)
- ・重合禁止剤(p-メトキシフェノール) ... 0.0061部
- ・フッ素系界面活性剤 ... 0.83部
(F-475、大日本インキ化学工業(株)製)
- ・光重合開始剤 ... 0.586部
(TAZ-107(トリハロメチルトリアジン系の光重合開始剤)、
みどり化学社製)

10

【0321】

6inchシリコンウエハーをオープン中で200 のもと30分加熱処理した。次いで、このシリコンウエハー上に前記レジスト液を乾燥膜厚が2 μ mになるように塗布し、更に220 のオープン中で1時間加熱乾燥させて下塗り層を形成し、下塗り層付シリコンウエハー基板を得た。

20

【0322】

固体撮像素子用遮光性カラーフィルタの作製及び感度評価

上記で得られた実施例1~14及び比較例1~3の黒色光重合性組成物を上記で得られたシリコンウエハーにスピコート法で塗布し、その後ホットプレート上で120 で2分加熱して感光性層を得た。

次いで、得られた感光性層を、i線ステッパーを用い、3mm角のパターンを有するフォトマスクを介して露光量100~5000mJ/cm²の範囲の露光量を、100mJ/cm²の刻みで変化させて照射した。

前記露光後の感光性層に対し、テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド0.3質量%水溶液を用い、25~40秒間パドル現像を行った。その後スピンシャワーにてリンスを行いさらに純水にて水洗し、遮光性カラーフィルタパターンを得た。現像60秒実施した際に3mm角のパターンが得られた最低露光量を示す。結果を表1に示す。

30

生産性の観点から、600mJ/cm²以下が良好といえる。

【0323】

残渣評価

更に、上記のようにして得られた実施例1~14及び比較例1~3の黒色光重合性組成物の現像性について、下記の方法で評価した。結果を表1に示す。

即ち、上記感度評価の際の露光工程において、光が照射されなかった領域(未露光部)の残渣の有無を観察し、現像性を評価した。評価基準は以下の通りである。

40

- 評価基準 -

○：未露光部には、残渣がまったく確認されなかった。

△：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。

×：未露光部に、残渣が著しく確認された。

【0324】

〔実施例15~33および比較例4~6〕

<黒色光重合性組成物>

下記組成Bの成分を攪拌機で混合して実施例15~33および比較例4~6の黒色光重合性組成物を調製した。

【0325】

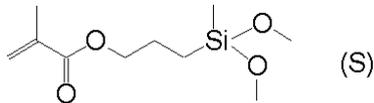
50

(組成B)(高顔料濃度)

- ・重合性化合物(モノマー) (表2に記載のモノマーおよび量)
- ・バインダーポリマー、 (表2に記載のポリマーおよび量)
- ・顔料分散液 (表2に記載の顔料分散液) 2.4部
- ・プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 1.0部
- ・シクロヘキサノン 8部
- ・開始剤 (表2に記載の化合物) 0.8部
- ・下記密着剤(S) 0.1部

【0326】

【化68】



10

【0327】

【表2】

	顔料分散液	モノマー /部	ポリマー /部	開始剤	感度 (mJ/cm ²)	残渣
実施例15	T B分散液A	MM-9/1.3	樹脂6/1.0	I-2	580	○
実施例16	T B分散液A	MM-9/1.7	樹脂6/0.6	I-2	540	○
実施例17	T B分散液A	MM-9/2.1	樹脂6/0.2	I-2	510	○
実施例18	T B分散液A	MM-1/1.7	樹脂6/0.6	I-2	540	○
実施例19	T B分散液A	MM-7/1.7	樹脂6/0.6	I-2	570	○
実施例20	T B分散液A	MM-8/1.7	樹脂6/0.6	I-2	570	○
実施例21	T B分散液B	MM-1/1.0 MM-9/0.8	樹脂1/0.5	I-2	530	○
実施例22	T B分散液B	MM-1/1.9	樹脂1/0.4	I-1	550	○
実施例23	T B分散液B	MM-1/1.9	樹脂2/0.4	I-1	530	○
実施例24	T B分散液B	MM-1/1.9	樹脂3/0.4	I-1	530	○
実施例25	T B分散液B	MM-1/1.9	樹脂4/0.4	I-1	520	○
実施例26	T B分散液B	MM-1/1.9	樹脂5/0.4	I-1	530	○
実施例27	T B分散液B	MM-1/1.9	樹脂6/0.4	I-1	550	○
実施例28	T B分散液B	MM-9/2.1	樹脂2/0.2	I-1	510	○
実施例29	T B分散液B	MM-9/2.1	樹脂2/0.2	I-2	490	○
実施例30	T B分散液B	MM-9/2.1	樹脂2/0.2	I-3	540	○
実施例31	T B分散液B	MM-9/2.1	樹脂2/0.2	I-4	470	○
実施例32	T B分散液B	MM-9/2.1	樹脂2/0.2	I-5	460	○
実施例33	T B分散液B	MM-1/2.1	樹脂2/0.2	I-5	450	○
比較例4	T B分散液A	MM-9/1.7	樹脂6/0.6	I-2	980	○
比較例5	T B分散液A	MM-9/1.0	樹脂6/1.3	I-2	620	△
比較例6	T B分散液A	MM-9/0.2	樹脂6/2.1	I-1	1000以上	×

20

30

40

【0328】

固体撮像素子用遮光性カラーフィルタの作製及び感度評価

上記で得られた実施例15~33及び比較例4~6の黒色光重合性組成物を下塗り層を有していないシリコンウエハーにスピンコート法で塗布し、その後ホットプレート上で120で2分加熱して感光性層を得た。

次いで、得られた感光性層を、i線ステッパーを用い、2.5μm角のパターンを有するフォトマスクを介して露光量100~5000mJ/cm²の範囲の露光量を、100mJ/cm²の刻みで変化させて照射した。

50

前記露光後の感光性層に対し、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド0.3質量%水溶液を用い、25～40秒間パドル現像を行った。その後スピンシャワーにてリンスを行いさらに純水にて水洗し、遮光性カラーフィルタパターンを得た。現像60秒実施した際に3mm角のパターンが得られた最低露光量を示す。結果を表2に示す。

【0329】

残渣評価

更に、上記のようにして得られた実施例15～33及び比較例4～6の黒色光重合性組成物の現像性について、下記の方法で評価した。結果を表2に示す。

即ち、上記感度評価の際の露光工程において、光が照射されなかった領域（未露光部）の残渣の有無を観察し、現像性を評価した。評価基準は以下の通りである。

10

- 評価基準 -

- ：未露光部には、残渣がまったく確認されなかった。
- △：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。
- ×：未露光部に、残渣が著しく確認された。

フロントページの続き

- (72)発明者 土村 智孝
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
- (72)発明者 丸山 陽一
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
- (72)発明者 藤森 亨
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
- (72)発明者 金子 祐士
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
- (72)発明者 榮永 啓之
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

審査官 後藤 慎平

- (56)参考文献 特開2007-115921(JP,A)
特開2006-251783(JP,A)
特開2007-033467(JP,A)
特開2006-313286(JP,A)
特開2005-292801(JP,A)
特開2006-039140(JP,A)
特開2007-025535(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G02B 5/20 - 5/28