

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号  
特許第7204314号  
(P7204314)

(45)発行日 令和5年1月16日(2023.1.16)

(24)登録日 令和5年1月5日(2023.1.5)

|                         |                      |
|-------------------------|----------------------|
| (51)国際特許分類              | F I                  |
| G 0 3 F 7/075(2006.01)  | G 0 3 F 7/075 5 1 1  |
| G 0 2 B 5/20 (2006.01)  | G 0 2 B 5/20 1 0 1   |
| G 0 2 F 1/1335(2006.01) | G 0 2 F 1/1335 5 0 0 |
| G 0 3 F 7/004(2006.01)  | G 0 3 F 7/004 5 0 1  |
| G 0 6 F 3/041(2006.01)  | G 0 3 F 7/004 5 0 5  |
| 請求項の数 12 (全63頁) 最終頁に続く  |                      |

|          |                                  |          |   |
|----------|----------------------------------|----------|---|
| (21)出願番号 | 特願2017-108700(P2017-108700)      | (73)特許権者 | 000220239<br>東京応化工業株式会社<br>神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 |
| (22)出願日  | 平成29年5月31日(2017.5.31)            | (74)代理人  | 100106002<br>弁理士 正林 真之                        |
| (65)公開番号 | 特開2018-205445(P2018-205445<br>A) | (72)発明者  | 鈴木 茂<br>神奈川県川崎市中原区中丸子150番地<br>東京応化工業株式会社内     |
| (43)公開日  | 平成30年12月27日(2018.12.27)          | 合議体      |   |
| 審査請求日    | 令和2年2月12日(2020.2.12)             | 審判長      | 里村 利光   |
| 審判番号     | 不服2021-11485(P2021-11485/J<br>1) | 審判官      | 石附 直弥   |
| 審判請求日    | 令和3年8月27日(2021.8.27)             | 審判官      | 松波 由美子  |
| 最終頁に続く   |                                  |          |   |

(54)【発明の名称】 感光性組成物、硬化膜、表示装置、及びパターン化された硬化膜の形成方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A)架橋成分と、(B)光重合開始剤と、(C)カーボンブラックとを含む、感光性組成物であって、

前記(A)架橋成分が、下記式(a1)~(a4)：

M単位： $R^1 R^2 R^3 SiO_{1/2} \cdots (a1)$

D単位： $R^4 R^5 SiO_{2/2} \cdots (a2)$

T単位： $R^6 SiO_{3/2} \cdots (a3)$

Q単位： $SiO_{4/2} \cdots (a4)$

(式(a1)~(a4)中、 $R^1 \sim R^6$ は、それぞれ独立に、 $R^7 -$ 、又は $R^7 - O -$ で表される基であり、 $R^7$ は、式(a1)~式(a3)中のケイ素原子にC-Si結合により結合するか、 $R^7 - O -$ 中の酸素原子にC-O結合により結合する、1価の有機基である。)

で表されるM単位、D単位、T単位、及びQ単位から選択される1種以上の構造単位を含むシロキサン化合物であり、

前記シロキサン化合物が、その構造中に2以上の炭素-炭素二重結合を有し、且つ、前記シロキサン化合物が、M単位、D単位、T単位、及びQ単位から選ばれる構造単位を2以上含み、

前記シロキサン化合物において、 $(CH_3O)SiO_{3/2}$ (T単位)の含有量が、全構造単位中25モル%以上80モル%以下であり、

前記感光性組成物の全固形分中の前記(C)カーボンブラックの含有量が30質量%以上であり、

前記感光性組成物の硬化物中のケイ素原子量(質量%)と、炭素原子量(質量%)とを下記測定条件で測定した場合に、ケイ素原子量(質量%) / 炭素原子量(質量%)の比率が0.05以上である、感光性組成物。

(測定条件)

感光性組成物をガラス基板上に厚さ1μmとなるように塗布し、ghi線50mJ/cm<sup>2</sup>の露光量で露光し、次いで230℃、20分の条件でポストバークし、硬化膜とする。この硬化膜の表面についてXPSを測定し、各元素のピーク面積を求めて、各元素の質量割合を算出する。

10

【請求項2】

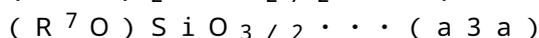
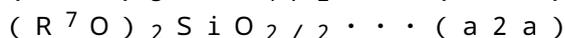
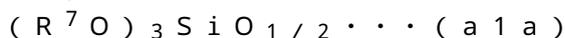
さらに、(D)バインダー樹脂を含む、請求項1に記載の感光性組成物。

【請求項3】

前記感光性組成物の全固形分中の、前記シロキサン化合物の含有量が5質量%以上である、請求項1又は2に記載の感光性組成物。

【請求項4】

前記シロキサン化合物が、下記式(a1a)、式(a2a)、式(a3a)、及び式(a4)：



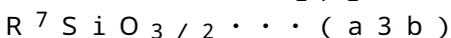
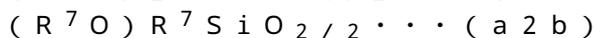
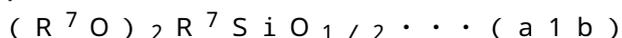
(式(a1a)、式(a2a)、及び式(a3a)中、R<sup>7</sup>は、R<sup>7</sup>-O-中の酸素原子にC-O結合により結合する、前記1価の有機基である。)

で表される構成単位から選択される1種以上の構成単位Iを含む、請求項1~3のいずれか1項に記載の感光性組成物。

20

【請求項5】

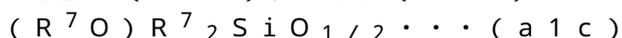
前記シロキサン化合物が、さらに、下記式(a1b)、式(a2b)、及び式(a3b)：



(式(a1b)、式(a2b)、及び式(a3b)中、R<sup>7</sup>は、式(a1b)、式(a2b)、及び式(a3b)中のケイ素原子にC-Si結合で結合するか、R<sup>7</sup>-O-中の酸素原子にC-O結合により結合する、前記1価の有機基である。)

で表される構成単位から選択される1種以上の構成単位II、及び/又は

下記式(a1c)、及び式(a2c)：



(式(a1c)、及び式(a2c)中、R<sup>7</sup>は、式(a1c)及び式(a2c)中のケイ素原子にC-Si結合で結合するか、R<sup>7</sup>-O-中の酸素原子にC-O結合により結合する、前記1価の有機基である。)

で表される構成単位から選択される1種以上の構成単位III、を含み、

シロキサン化合物における、(構成単位Iのモル量) / (構成単位I、構成単位II及び構成単位IIIのモル量の総和)の値が、0.25以上である、請求項4に記載の感光性組成物。

40

【請求項6】

ブラックマトリックスを形成するために用いられる、請求項1~5のいずれか1項に記載の感光性組成物。

【請求項7】

50

タッチパネルにおける引出配線の遮光材料を形成するために用いられる、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の感光性組成物。

【請求項 8】

以下の条件で硬化膜としたときの表面抵抗値が、 $1.0 \times 10^{12} /$  以上である、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の感光性組成物。

(硬化条件)

感光性組成物をガラス基板上に厚さ  $1 \mu\text{m}$  となるように塗布し、g h i 線  $50 \text{ mJ} / \text{cm}^2$  の露光量で露光し、次いで 250、300 分の条件でポストバークし、硬化膜とする。

【請求項 9】

以下の条件で硬化膜としたときの光学濃度が、 $2.8 / \mu\text{m}$  以上である、請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の感光性組成物。

(硬化条件)

感光性組成物をガラス基板上に厚さ  $1 \mu\text{m}$  となるように塗布し、g h i 線  $50 \text{ mJ} / \text{cm}^2$  の露光量で露光し、次いで 230、20 分の条件でポストバークし、硬化膜とする。

【請求項 10】

請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の感光性組成物を硬化させてなる硬化膜。

【請求項 11】

請求項 10 に記載の硬化膜を備える表示装置。

【請求項 12】

請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の感光性組成物を塗布することで、塗布膜を形成する工程と、

前記塗布膜を位置選択的に露光する工程と、

露光された前記塗布膜を現像する工程と、を含むパターン化された硬化膜の形成方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、感光性組成物と、当該感光性組成物を硬化させてなる硬化膜と、当該硬化膜を備える表示装置と、前述の感光性組成物を用いるパターン化された硬化膜の形成方法とに関する。

【背景技術】

【0002】

液晶ディスプレイ等の画像表示装置における表示パネルは、互いに対向して対となる電極が形成された 2 枚の基板の間に液晶層を挟む構造となっている。そして一方の基板の内側には、赤色 (R)、緑色 (G)、青色 (B) 等の各色からなる画素を有するカラーフィルタが形成されている。そして、このカラーフィルタでは、各画素における異なる色の混色を防止したり、電極のパターンを隠したりするために、通常、R、G、B 各色の画素を区画するようにマトリックス状に配されたブラックマトリックスが形成されている。

【0003】

一般に、カラーフィルタはリソグラフィ法により形成される。具体的にはまず、基板に黒色の感光性組成物を塗布、露光、現像し、ブラックマトリックスを形成する。その後、次いで、赤 (R)、緑 (G)、青 (B) 各色の感光性組成物毎に、塗布、露光、現像を繰り返すことで各色のパターンを所定の位置に形成してカラーフィルタを形成する。

【0004】

カラーフィルタを形成する際のブラックマトリックスの形成方法については、ネガ型の感光性樹脂組成物を用いる方法が提案されている。

例えば、特許文献 1 には、低コストで高遮光性と低反射率とを両立することが可能なブラックマトリックスの原料となる黒色感光性樹脂組成物として、カーボンブラックと、疎水性シリカ微粒子等を配合したネガ型の感光性樹脂組成物が示されている。

【先行技術文献】

10

20

30

40

50

## 【特許文献】

【0005】

【文献】特開2015-161815号公報

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

【0006】

画像表示装置の高画質化の観点から、ブラックマトリクスにはより高い遮光性が望まれている。特許文献1に記載される感光性樹脂組成物を用いて形成されるブラックマトリクスの遮光性を高める方法としては、感光性樹脂組成物におけるカーボンブラックの含有量を増加させる方法が挙げられる。しかしながら、特許文献1に記載されるような感光性樹脂組成物においてカーボンブラックの含有量を増量していくと、形成される硬化膜について、絶縁性と、基板への密着性が低下する問題がある。

10

【0007】

本発明は、上記の課題に鑑みなされたものであって、遮光性に優れるにも関わらず、絶縁性と基板に対する密着性とに優れる黒色の硬化膜を形成することができる感光性組成物と、当該感光性組成物を硬化させてなる硬化膜と、当該硬化膜を備える表示装置と、前述の感光性組成物を用いるパターン化された硬化膜の形成方法とを提供することを目的とする。

## 【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者は、(B)光重合開始剤と、全固形分中30質量%以上の(C)カーボンブラックとを含む感光性組成物において、(A)架橋成分として、その構造中に、2以上の重合可能な炭素-炭素二重結合を有するシロキサン化合物を配合することにより上記の課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。より具体的には、本発明は以下のものを提供する。

20

【0009】

本発明の第1の態様は、(A)架橋成分と、(B)光重合開始剤と、(C)カーボンブラックとを含む、感光性組成物であって、

(A)架橋成分が、下記式(a1)~(a4)：

M単位： $R^1R^2R^3SiO_{1/2} \cdots (a1)$ D単位： $R^4R^5SiO_{2/2} \cdots (a2)$ T単位： $R^6SiO_{3/2} \cdots (a3)$ Q単位： $SiO_{4/2} \cdots (a4)$ 

(式(a1)~(a4)中、 $R^1 \sim R^6$ は、それぞれ独立に、 $R^7-$ 、又は $R^7-O-$ で表される基であり、 $R^7$ は、式(a1)~式(a3)中のケイ素原子にC-Si結合により結合するか、 $R^7-O-$ 中の酸素原子にC-O結合により結合する、1価の有機基である。)

30

で表されるM単位、D単位、T単位、及びQ単位から選択される1種以上の構造単位を含むシロキサン化合物であり、

シロキサン化合物が、その構造中に2以上の炭素-炭素二重結合を有し、且つ、シロキサン化合物が、M単位、D単位、T単位、及びQ単位から選ばれる構造単位を2以上含み、

40

感光性組成物の全固形分中の(C)カーボンブラックの含有量が30質量%以上であり、感光性組成物の硬化物中のケイ素原子量(質量%)と、炭素原子量(質量%)とを下記測定条件で測定した場合に、ケイ素原子量(質量%)/炭素原子量(質量%)の比率が0.05以上である、感光性組成物である。

【0010】

(測定条件)

感光性組成物をガラス基板上に厚さ1 $\mu$ mとなるように塗布し、ghi線50mJ/cm<sup>2</sup>の露光量で露光し、次いで230、20分の条件でポストバークし、硬化膜とする。この硬化膜の表面についてXPSを測定し、各元素のピーク面積を求めて、各元素の質

50

量割合を算出する。

【 0 0 1 1 】

本発明の第 2 の態様は、第 1 の態様にかかる感光性組成物を硬化させてなる硬化膜である。

【 0 0 1 2 】

本発明の第 3 の態様は、第 2 の態様にかかる硬化膜を備える表示装置である。

【 0 0 1 3 】

本発明の第 4 の態様は、第 1 の態様にかかる感光性組成物を塗布することで、塗布膜を形成する工程と、

塗布膜を位置選択的に露光する工程と、

露光された塗布膜を現像する工程と、を含むパターン化された硬化膜の形成方法である。

【 発明の効果 】

【 0 0 1 4 】

本発明によれば、遮光性に優れるにも関わらず、絶縁性と基板に対する密着性とに優れる黒色の硬化膜を形成することができる感光性組成物と、当該感光性組成物を硬化させてなる硬化膜と、当該硬化膜を備える表示装置と、前述の感光性組成物を用いるパターン化された硬化膜の形成方法とを提供することができる。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 1 5 】

感光性組成物

感光性組成物は、( A ) 架橋成分と、( B ) 光重合開始剤と、( C ) カーボンブラックとを含む。感光性組成物における、( C ) カーボンブラックの含有量は、感光性組成物の全固形分中の( C ) カーボンブラックの含有量が 3 0 質量%以上である。このため、感光性組成物を用いて、遮光性に優れる硬化膜を形成することができる。

【 0 0 1 6 】

また、感光性組成物に含まれる( A ) 架橋成分は、下記式( a 1 ) ~ ( a 4 ) :

M 単位 :  $R^1 R^2 R^3 Si O_{1/2} \cdots$  ( a 1 )

D 単位 :  $R^4 R^5 Si O_{2/2} \cdots$  ( a 2 )

T 単位 :  $R^6 Si O_{3/2} \cdots$  ( a 3 )

Q 単位 :  $Si O_{4/2} \cdots$  ( a 4 )

( 式( a 1 ) ~ ( a 4 ) 中、 $R^1 \sim R^6$  は、それぞれ独立に、 $R^7 -$ 、又は  $R^7 - O -$  で表される基であり、 $R^7$  は、式( a 1 ) ~ 式( a 3 ) 中のケイ素原子に C - Si 結合により結合するか、 $R^7 - O -$  中の酸素原子に C - O 結合により結合する、1 価の有機基である。)

で表される M 単位、D 単位、T 単位、及び Q 単位から選択される 1 種以上の構造単位を含むシロキサン化合物である。

そして、シロキサン化合物は、その構造中に 2 以上の炭素 - 炭素二重結合を有し、且つ、シロキサン化合物は、M 単位、D 単位、T 単位、及び Q 単位から選ばれる構造単位を 2 以上含む。

感光性組成物が、( A ) 架橋成分として、上記のシロキサン化合物を含むことにより、絶縁性と基板に対する密着性とに優れる硬化膜を形成しやすい。

【 0 0 1 7 】

さらに、感光性組成物の硬化物中のケイ素原子量(質量%)と、炭素原子量(質量%)とを下記測定条件で測定した場合に、ケイ素原子量(質量%) / 炭素原子量(質量%) の比率が 0 . 0 5 以上である。かかる比率は、0 . 0 6 以上が好ましく、0 . 0 7 以上がより好ましく、0 . 0 8 以上がさらにより好ましく、0 . 0 9 以上が特に好ましく、0 . 1 0 以上が最も好ましい。

( 測定条件 )

感光性組成物をガラス基板上に厚さ 1  $\mu m$  となるように塗布し、g h i 線 5 0 m J / c m<sup>2</sup> の露光量で露光し、次いで 2 3 0 、 2 0 分の条件でポストバークし、硬化膜とする

10

20

30

40

50

。この硬化膜の表面についてXPSを測定し、各元素のピーク面積を求めて、各元素の質量割合を算出する。

【0018】

基板と硬化膜との密着性を向上されるためには、(A)架橋成分であるシロキサン化合物が、感光性組成物における、シロキサン化合物と、(C)カーボンブラックや後述する(D)バインダー樹脂との量の関係が重要であるところ、感光性組成物の硬化物における、ケイ素原子量(質量%) / 炭素原子量(質量%)の比率が0.05以上であると、シロキサン化合物が、(C)カーボンブラックや後述する(D)バインダー樹脂に十分に作用し、基板と硬化膜との密着性を十分に向上させることができる。

また、ケイ素原子量(質量%) / 炭素原子量(質量%)の比率が0.05以上であると、(A)架橋成分であるシロキサン化合物が、(C)カーボンブラックの表面に十分に作用し、絶縁性に優れた硬化膜を形成することができる。

10

【0019】

<(A)架橋成分>

(A)架橋成分は、後述する(B)光重合開始剤により重合可能な炭素-炭素二重結合を有する成分である。(A)架橋成分は、下記式(a1)~(a4)：

M単位： $R^1 R^2 R^3 SiO_{1/2} \cdots (a1)$

D単位： $R^4 R^5 SiO_{2/2} \cdots (a2)$

T単位： $R^6 SiO_{3/2} \cdots (a3)$

Q単位： $SiO_{4/2} \cdots (a4)$

20

(式(a1)~(a3)中、 $R^1 \sim R^6$ は、それぞれ独立に、 $R^7-$ 、又は $R^7-O-$ で表される基であり、 $R^7$ は、式(a1)~式(a3)中のケイ素原子にC-Si結合により結合するか、 $R^7-O-$ 中の酸素原子にC-O結合により結合する、1価の有機基である。)

で表されるM単位、D単位、T単位、及びQ単位から選択される1種以上の構造単位を含むシロキサン化合物である。かかるシロキサン化合物は、その構造中に2以上の炭素-炭素二重結合を有する。

感光性組成物が、かかる(A)架橋成分と、感光性組成物の全固形分中30質量%以上である(C)カーボンブラックとを組み合わせることで、遮光性に優れるにも関わらず、絶縁性と基板に対する密着性とに優れた黒色の硬化膜を形成することができる。

30

【0020】

上記の式(a1)~(a3)において、 $R^1 \sim R^6$ は、それぞれ独立に、 $R^7-$ 、又は $R^7-O-$ で表される基である。そして、 $R^7$ は1価の有機基であって、式(a1)~式(a3)中のケイ素原子にC-Si結合により結合するか、 $R^7-O-$ 中の酸素原子にC-O結合により結合する。

【0021】

$R^7$ としての有機基としては、上記の条件を満たす限り特に限定されない。 $R^7$ は、O、N、S、P、B、ハロゲン原子等のヘテロ原子を含んでいてもよい。

$R^7$ としての有機基が、(B)光重合開始剤により重合可能な炭素-炭素二重結合を有さない場合の好適な例としては、炭素原子数1以上20以下のアルキル基、炭素原子数3以上20以下のシクロアルキル基、炭素原子数6以上20以下の芳香族炭化水素基、及び炭素原子数7以上20以下のアラルキル基、炭素原子数2以上20以下の飽和脂肪族アシル基、炭素原子数7以上20以下の芳香族アシル基等が挙げられる。これらの基はいずれも置換基を有してもよい。置換基の種類及び数は、本発明の目的を阻害しない範囲で特に限定されない。

40

【0022】

置換基の好適な例としては、炭素原子数1以上20以下のアルキル基、炭素原子数1以上20以下のアルコキシ基、炭素原子数3以上10以下のシクロアルキル基、炭素原子数3以上10以下のシクロアルコキシ基、炭素原子数2以上20以下の飽和脂肪族アシル基、炭素原子数2以上20以下のアルコキシカルボニル基、炭素原子数2以上20以下の飽

50

和脂肪族アシルオキシ基、置換基を有してもよいフェニル基、置換基を有してもよいフェノキシ基、置換基を有してもよいフェニルチオ基、置換基を有してもよいベンゾイル基、置換基を有してもよいフェノキシカルボニル基、置換基を有してもよいベンゾイルオキシ基、置換基を有してもよい炭素原子数7以上20以下のフェニルアルキル基、置換基を有してもよいナフチル基、置換基を有してもよいナフトキシ基、置換基を有してもよいナフトイル基、置換基を有してもよいナフトキシカルボニル基、置換基を有してもよいナフトイルオキシ基、置換基を有してもよい炭素原子数11以上20以下のナフチルアルキル基、置換基を有してもよい複素環基、置換基を有してもよいヘテロシクリルカルボニル基、アミノ基、1、又は2の有機基で置換されたアミノ基、水酸基、メルカプト基、ハロゲン原子、ニトロ基、及びシアノ基等が挙げられる。

10

## 【0023】

R<sup>7</sup>としての有機基の好適な具体例としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、及びn-ヘキシル基等の炭素原子数1以上6以下のアルキル基；フェニル基、o-トリル基、m-トリル基、p-トリル基、ナフタレン-1-イル基、及びナフタレン2-イル基等の芳香族炭化水素基；アセチル基、プロピオニル基、ブタノイル基、ペンタノイル基等の炭素原子数2以上6以下の飽和脂肪族アシル基；ベンゾイル基、ナフタレン-1-イルカルボニル基、ナフタレン-2-イルカルボニル基等の芳香族アシル基が挙げられる。

これらの中では、メチル基、エチル基、フェニル基、メトキシ基、エトキシ基、及びフェノキシ基が好ましい。

20

## 【0024】

炭素-炭素二重結合を有さないM単位の好適な具体例としては、(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiO<sub>1/2</sub>、(CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>)(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiO<sub>1/2</sub>、(CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)SiO<sub>1/2</sub>、(CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>SiO<sub>1/2</sub>等のトリアルキル単位；(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>SiO<sub>1/2</sub>等のトリアリール単位；(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)SiO<sub>1/2</sub>、(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>)SiO<sub>1/2</sub>等のジアリールモノアルキル単位；(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiO<sub>1/2</sub>、(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)(CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>SiO<sub>1/2</sub>等のモノアリールジアルキル単位；(CH<sub>3</sub>O)<sub>3</sub>SiO<sub>1/2</sub>、(CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O)(CH<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>SiO<sub>1/2</sub>、(CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>O)SiO<sub>1/2</sub>、(CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>SiO<sub>1/2</sub>等のトリアルコキシ単位；(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>3</sub>SiO<sub>1/2</sub>等のトリアリールオキシ単位；(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>O)SiO<sub>1/2</sub>、(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O)SiO<sub>1/2</sub>等のジアリールオキシモノアルコキシ単位；(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O)(CH<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>SiO<sub>1/2</sub>、(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O)(CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>SiO<sub>1/2</sub>等のモノアリールオキシジアルコキシ単位；(CH<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)SiO<sub>1/2</sub>、(CH<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>)SiO<sub>1/2</sub>、(CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)SiO<sub>1/2</sub>、(CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>)SiO<sub>1/2</sub>等のジアルコキシモノアルキル単位；(CH<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)SiO<sub>1/2</sub>、(CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)SiO<sub>1/2</sub>等のジアルコキシモノアリール単位；(CH<sub>3</sub>O)(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>SiO<sub>1/2</sub>、(CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O)(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>SiO<sub>1/2</sub>等のモノアルコキシジアリール単位；(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O)(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiO<sub>1/2</sub>、(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O)(CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>SiO<sub>1/2</sub>等のモノアリールオキシジアルキル単位；(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)SiO<sub>1/2</sub>、(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>)SiO<sub>1/2</sub>等のジアリールオキシモノアルキル単位；(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O)(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>SiO<sub>1/2</sub>等のモノアリールオキシジアリール単位；(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)SiO<sub>1/2</sub>等のジアリールオキシモノアリール単位等が挙げられる。

30

40

## 【0025】

炭素-炭素二重結合を有さないD単位の好適な具体例としては、(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiO<sub>2/2</sub>、(CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>)(CH<sub>3</sub>)SiO<sub>2/2</sub>、(CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>SiO<sub>2/2</sub>等のジアルキル単位；(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>SiO<sub>2/2</sub>等のジアリール単位；(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)(CH<sub>3</sub>)SiO<sub>2/2</sub>、(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)(CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>)SiO<sub>2/2</sub>等のモノアリールモノアルキル単位；

50

( $\text{CH}_3\text{O}$ )<sub>2</sub>SiO<sub>2/2</sub>、( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ )( $\text{CH}_3\text{O}$ )SiO<sub>2/2</sub>、( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ )<sub>2</sub>SiO<sub>2/2</sub>等のジアルコキシ単位；( $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$ )<sub>2</sub>SiO<sub>2/2</sub>等のジアリールオキシ単位；( $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$ )( $\text{CH}_3\text{O}$ )SiO<sub>2/2</sub>、( $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$ )( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ )SiO<sub>2/2</sub>等のモノアリールオキシモノアルコキシ単位；( $\text{CH}_3\text{O}$ )( $\text{CH}_3$ )SiO<sub>2/2</sub>、( $\text{CH}_3\text{O}$ )( $\text{CH}_3\text{CH}_2$ )SiO<sub>2/2</sub>、( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ )( $\text{CH}_3$ )SiO<sub>2/2</sub>、( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ )( $\text{CH}_3\text{CH}_2$ )SiO<sub>2/2</sub>等のモノアルコキシモノアルキル単位；( $\text{CH}_3\text{O}$ )( $\text{C}_6\text{H}_5$ )SiO<sub>2/2</sub>、( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ )( $\text{C}_6\text{H}_5$ )SiO<sub>2/2</sub>等のモノアルコキシモノアリール単位；( $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$ )( $\text{CH}_3$ )SiO<sub>2/2</sub>、( $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$ )( $\text{CH}_3\text{CH}_2$ )SiO<sub>2/2</sub>等のモノアリールオキシモノアルキル単位；( $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$ )( $\text{C}_6\text{H}_5$ )SiO<sub>2/2</sub>等のモノアリールオキシモノアリール単位等が挙げられる。

10

## 【0026】

炭素 - 炭素二重結合を有さないT単位の好適な具体例としては、( $\text{CH}_3$ )SiO<sub>3/2</sub>、( $\text{CH}_3\text{CH}_2$ )SiO<sub>3/2</sub>等のモノアルキル単位；( $\text{C}_6\text{H}_5$ )SiO<sub>3/2</sub>等のモノアリール単位；( $\text{CH}_3\text{O}$ )SiO<sub>3/2</sub>、( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ )SiO<sub>3/2</sub>等のモノアルコキシ単位；( $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$ )SiO<sub>3/2</sub>等のジモノアリールオキシ単位等が挙げられる。

## 【0027】

R<sup>7</sup>が、炭素 - 炭素二重結合を有する基である場合の好適な例としては、炭素原子数2以上10以下のアルケニル基、炭素原子数2以上4以下のアルケニル基で置換された芳香族炭化水素基、炭素原子数2以上4以下のアルケニル基で置換された複素環基、アクリロイルオキシ基で置換された炭素原子数2以上10以下のアルキル基、メタクリロイルオキシ基で置換された炭素原子数2以上10以下のアルキル基、アクリロイルオキシ基で置換された芳香族炭化水素基、メタクリロイルオキシ基で置換された芳香族炭化水素基、アクリロイルオキシ基で置換された複素環基、メタクリロイルオキシ基で置換された複素環基が挙げられる。

20

## 【0028】

R<sup>7</sup>が、炭素 - 炭素二重結合を有する基である場合の好適な具体例としては、ビニル基、アリル基、3 - プテニル基、4 - ペンテニル基、5 - ヘキセニル基、4 - ビニルフェニル基、3 - ビニルフェニル基、2 - ビニルフェニル基、2 - アクリロイルオキシエチル基、2 - メタクリロイルオキシエチル基、3 - アクリロイルオキシ n - プロピル基、3 - メタクリロイルオキシ n - プロピル基が挙げられる。これらの中では、ビニル基、アリル基、3 - アクリロイルオキシ n - プロピル基、及び3 - メタクリロイルオキシ n - プロピル基がより好ましい。

30

## 【0029】

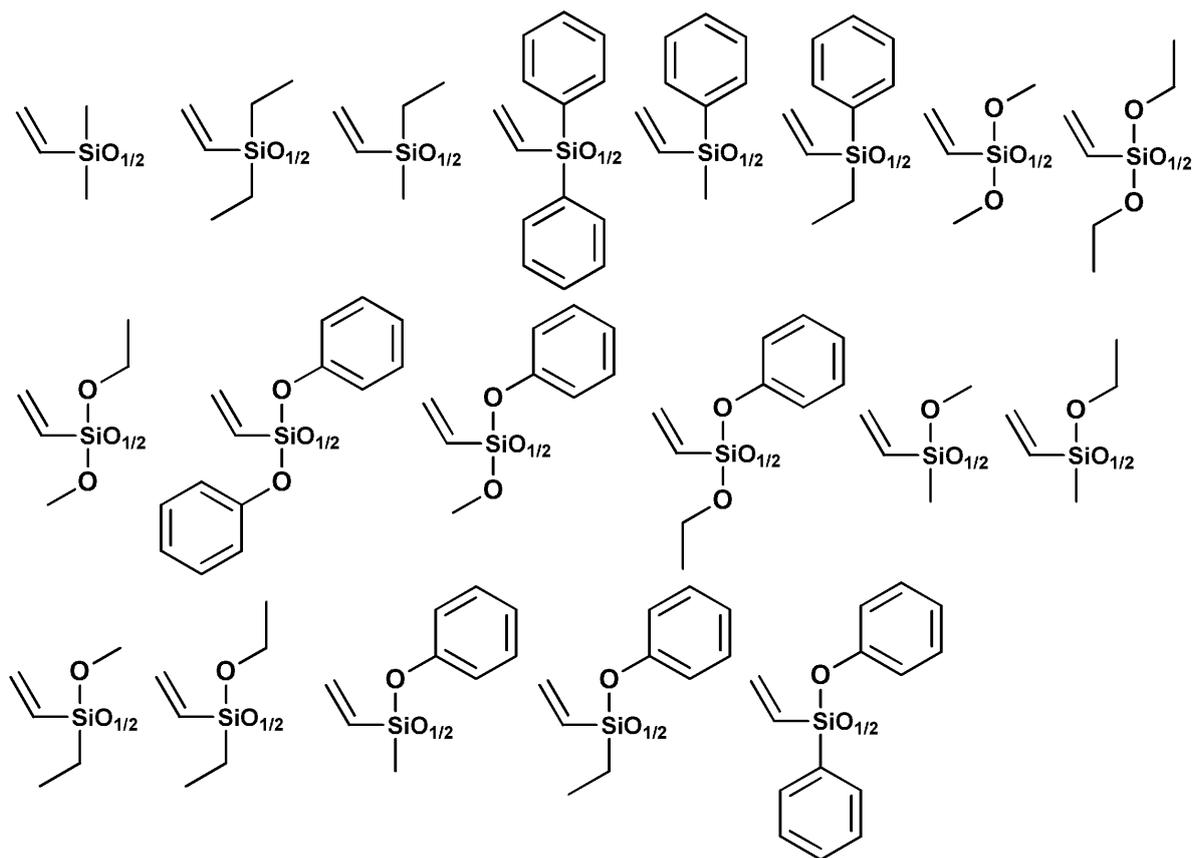
シロキサン化合物の全構造単位における、炭素 - 炭素二重結合を有する基を含むM単位、D単位、及びT単位の総量は、5モル%以上70モル%以下が好ましく、10モル%以上50モル%以下がより好ましく、15モル%以上30モル%以下が特に好ましい。

## 【0030】

炭素 - 炭素二重結合を有する基としてビニル基を有するM単位の好適な例としては、下記式で表される単位が挙げられる。

40

## 【化 1】

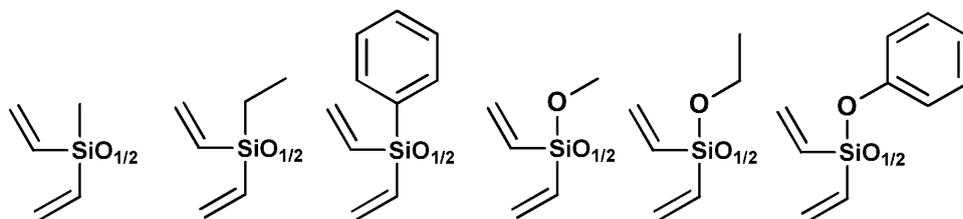


10

20

## 【 0 0 3 1】

## 【化 2】



30

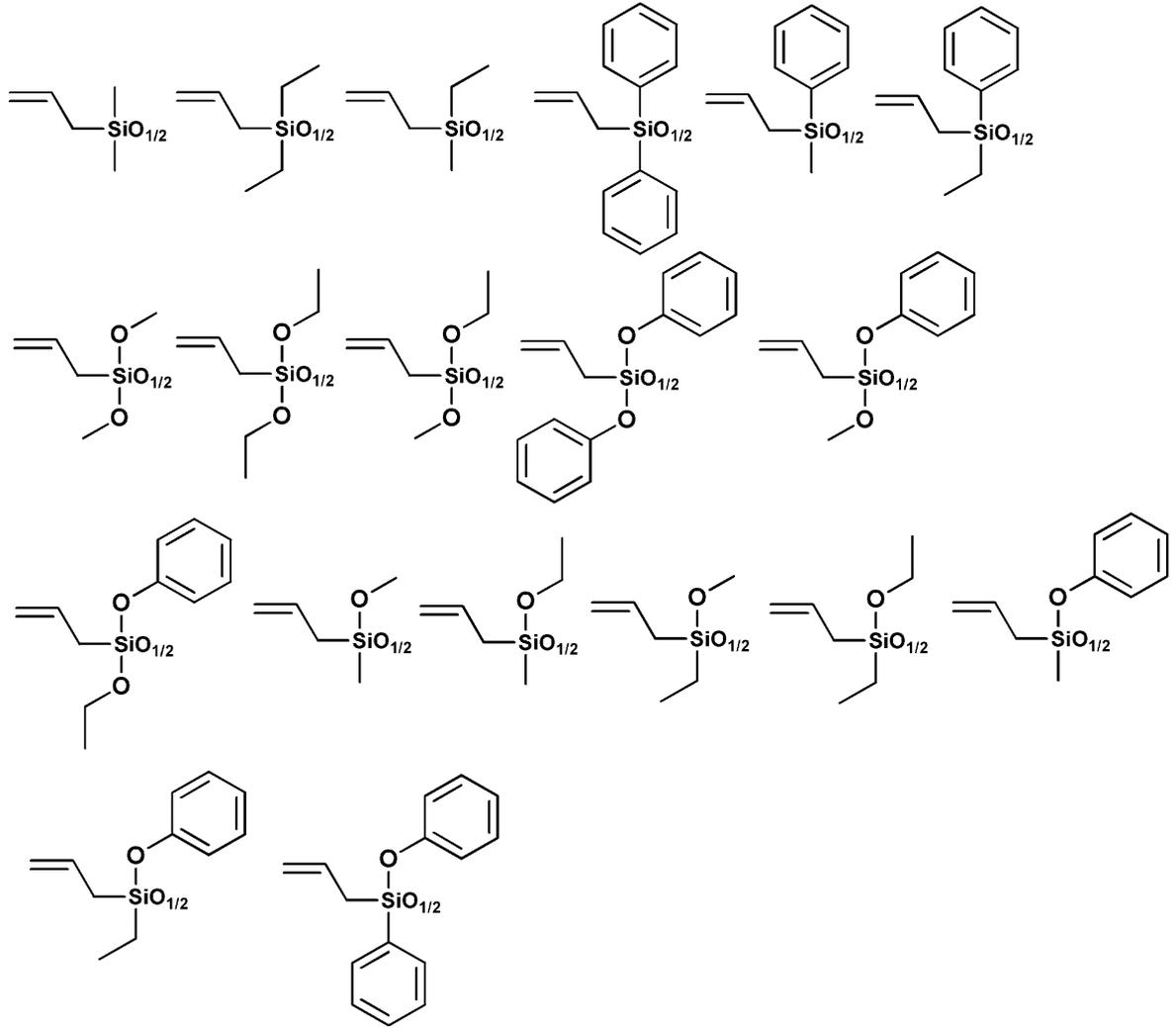
## 【 0 0 3 2】

炭素 - 炭素二重結合を有する基としてアリル基を有する M 単位の好適な例としては、下記式で表される単位が挙げられる。

40

50

## 【化3】



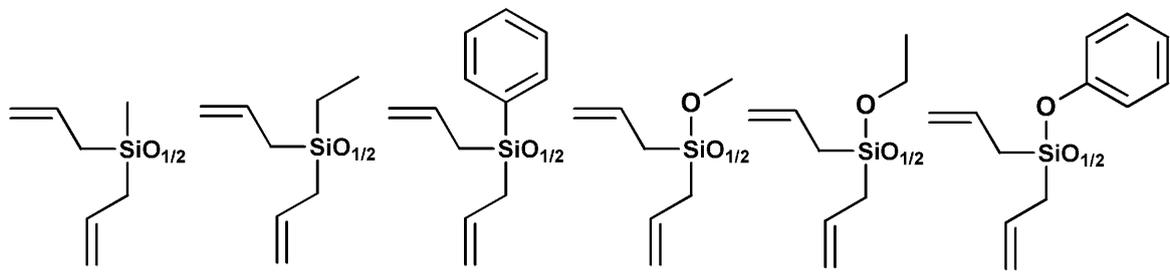
10

20

30

## 【0033】

## 【化4】



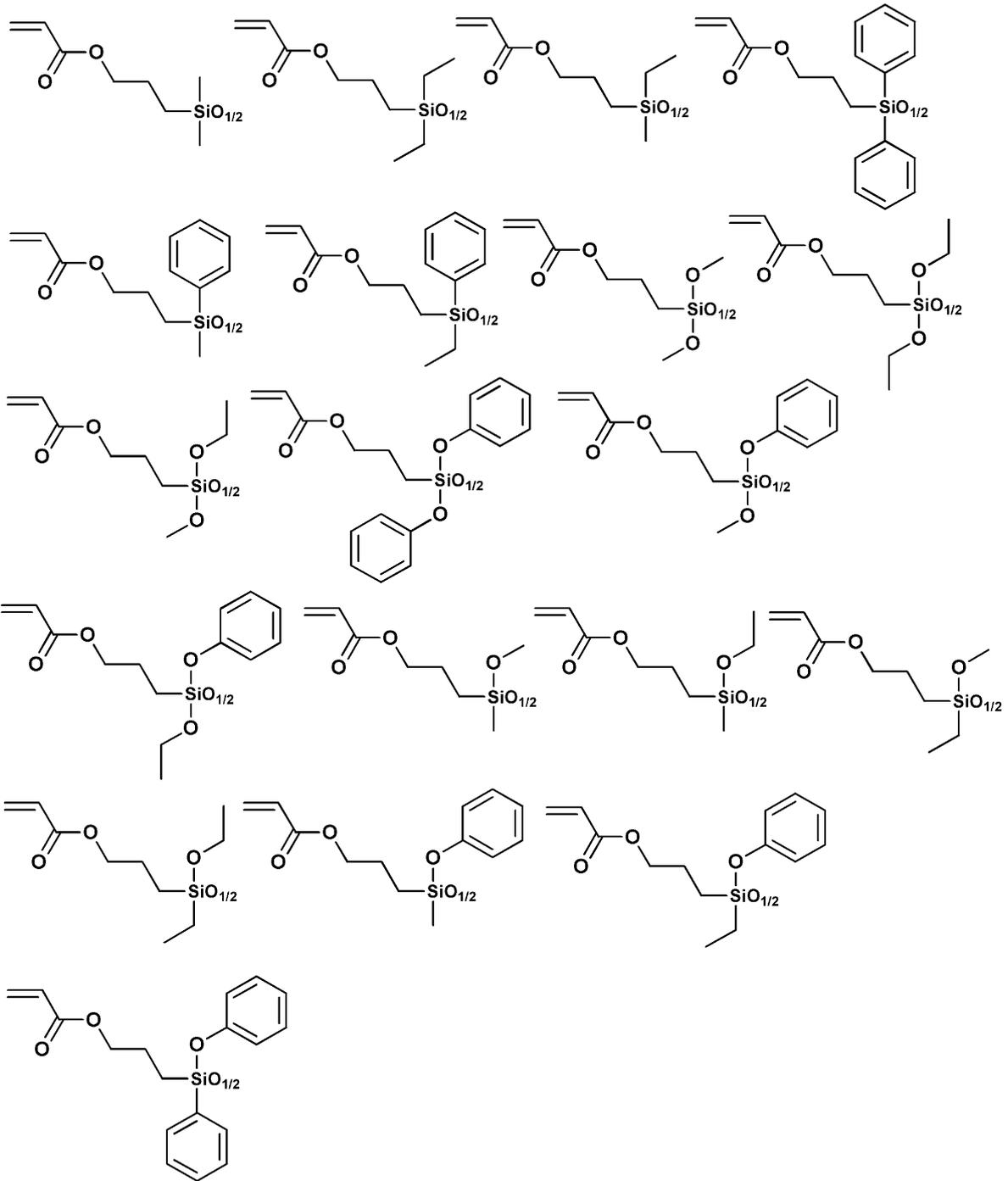
40

## 【0034】

炭素 - 炭素二重結合を有する基として3 - アクリロイルオキシ n - プロピル基を有する M 単位の好適な例としては、下記式で表される単位が挙げられる。

50

## 【化5】



10

20

30

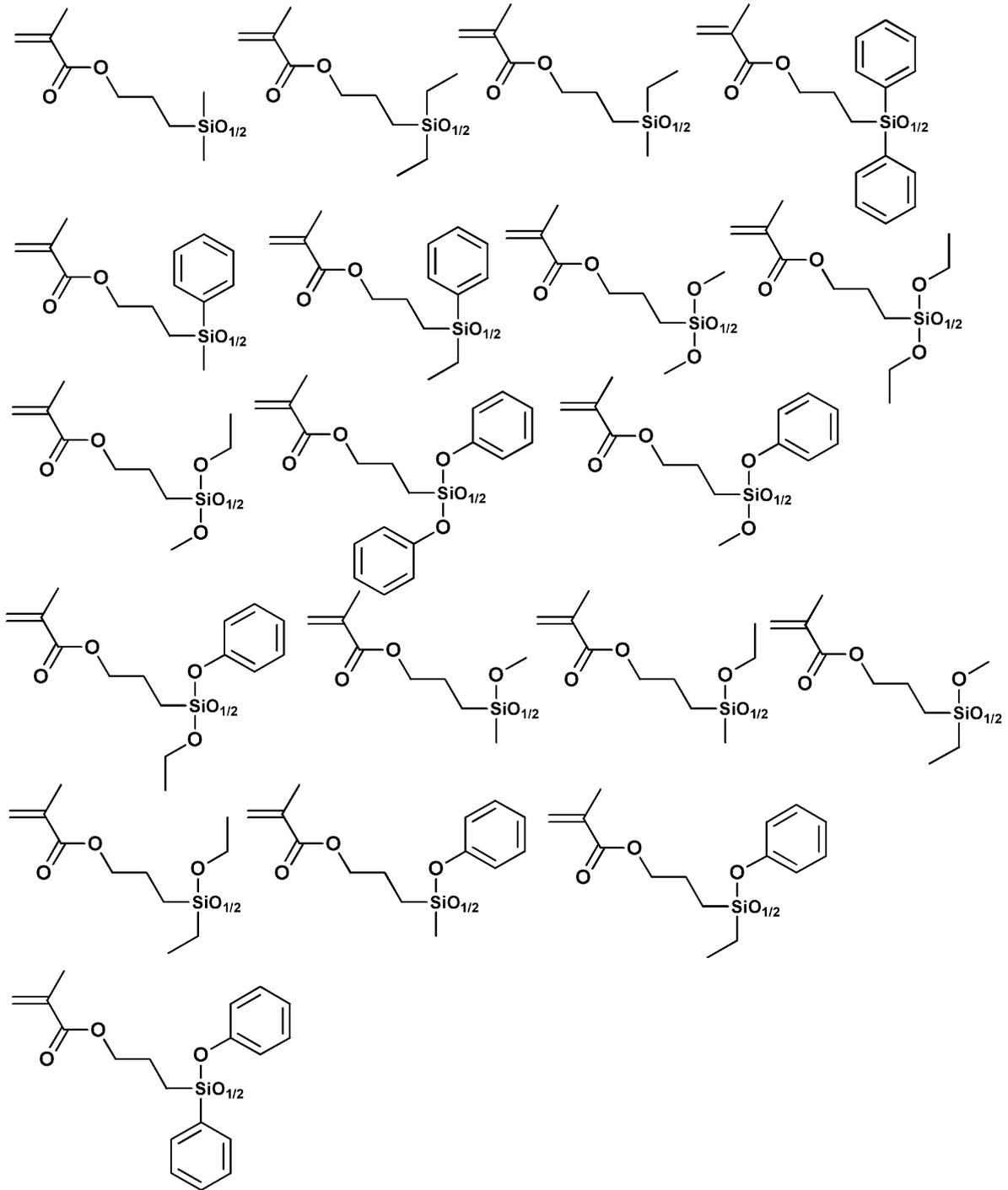
40

## 【0035】

炭素-炭素二重結合を有する基として3-メタクリロイルオキシn-プロピル基を有するM単位の好適な例としては、下記式で表される単位が挙げられる。

50

## 【化 6】



10

20

30

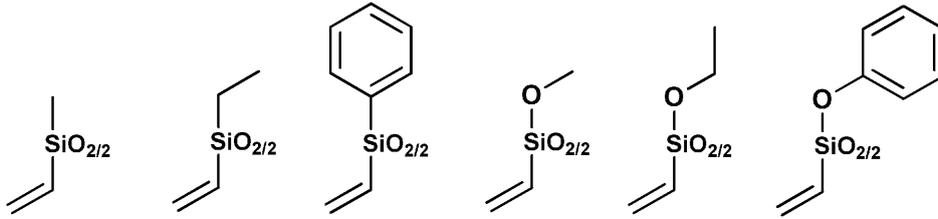
40

## 【 0 0 3 6 】

炭素 - 炭素二重結合を有する基としてビニル基を有する D 単位の好適な例としては、下記式で表される単位が挙げられる。

50

## 【化 7】

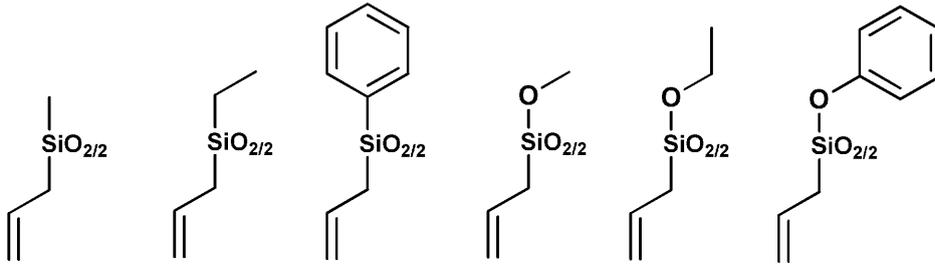


## 【0037】

10

炭素 - 炭素二重結合を有する基としてアリル基を有するD単位の好適な例としては、下記式で表される単位が挙げられる。

## 【化 8】



20

## 【0038】

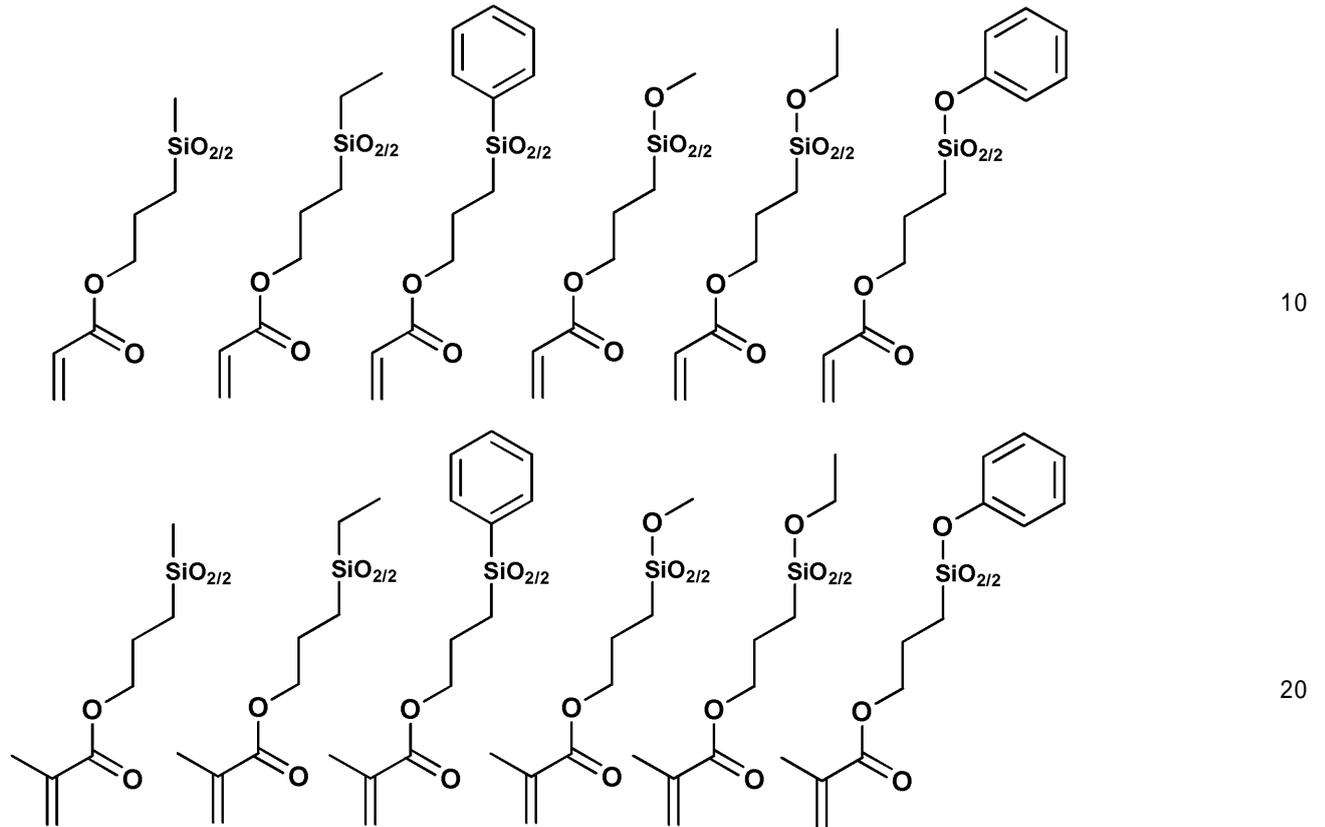
炭素 - 炭素二重結合を有する基として3 - アクリロイルオキシ n - プロピル基、又は3 - メタクリロイルオキシ n - プロピル基を有するM単位の好適な例としては、下記式で表される単位が挙げられる。

30

40

50

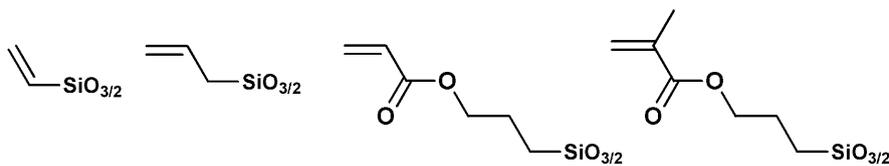
## 【化9】



## 【0039】

炭素-炭素二重結合を有する基として、ビニル基、アリル基、3-アクリロイルオキシ n-プロピル基、又は3-メタクリロイルオキシ n-プロピル基を有するT単位の好適な例としては、下記式で表される単位が挙げられる。

## 【化10】



## 【0040】

以上説明した、式(a1)で表されるM単位と、式(a2)で表されるD単位と、式(a3)で表されるT単位と、式(a4)で表されるQ単位とから選択される単位を有するシロキサン化合物は、下記式(a-I)~(a-IV)で表されるシラン化合物を常法に従って加水分解縮合させることにより製造し得る。

## 【0041】

M単位を与えるシラン化合物： $R^1 R^2 R^3 Si R^8 \cdots$  (a-I)

D単位を与えるシラン化合物： $R^4 R^5 Si R^8_2 \cdots$  (a-II)

T単位を与えるシラン化合物： $R^6 Si R^8_3 \cdots$  (a-III)

Q単位を与えるシラン化合物： $Si R^8_4 \cdots$  (a-IV)

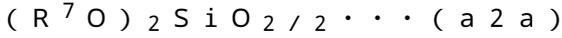
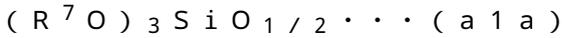
上記式(a-I)~(a-IV)において、 $R^1 \sim R^6$ は、式(a1)~(a4)における $R^1 \sim R^6$ と同じであり、 $R^8$ は、加水分解によりシラノール基を生成する基を表す。

## 【0042】

加水分解によりシラノール基を生成する基としては特に限定されず、公知の基から適宜選択され得る。加水分解によりシラノール基を生成する基としては、メトキシ基、エトキシ基、n-プロピルオキシ基、イソプロピルオキシ基等のアルコキシ基；フェノキシ基；塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子；イソシアネート基等が挙げられる。

【0043】

上記のシロキサン化合物は、下記式(a1a)、式(a2a)、式(a3a)、及び式(a4)：



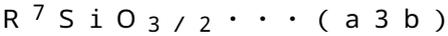
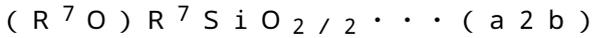
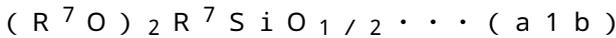
(式(a1a)、式(a2a)、及び式(a3a)中、R<sup>7</sup>は、R<sup>7</sup>-O-中の酸素原子にC-O結合により結合する、1価の有機基である。)

で表される構造単位から選択される1種以上の構造単位Iを含むのが好ましい。

シロキサン化合物が、かかる構造単位Iを含むことにより、絶縁性と基板に対する密着性との優れる黒色の硬化膜をより形成しやすい。

【0044】

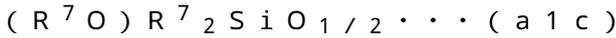
上記のシロキサン化合物は、さらに、下記式(a1b)、式(a2b)、及び式(a3b)：



(式(a1b)、式(a2b)、及び式(a3b)中、R<sup>7</sup>は、式(a1b)、式(a2b)、及び式(a3b)中のケイ素原子にC-Si結合で結合するか、R<sup>7</sup>-O-中の酸素原子にC-O結合により結合する、1価の有機基である。)

で表される構成単位から選択される1種以上の構成単位II、及び/又は

下記式(a1c)、及び式(a2c)：



(式(a1c)、及び式(a2c)中、R<sup>7</sup>は、式(a1c)及び式(a2c)中のケイ素原子にC-Si結合で結合するか、R<sup>7</sup>-O-中の酸素原子にC-O結合により結合する、1価の有機基である。)

で表される構成単位から選択される1種以上の構成単位III、を含むのが好ましい。

シロキサン化合物が、上記の構造単位Iとともに、構造単位II及び/又は構造単位IIIを含むことにより、絶縁性と基板に対する密着性との優れる黒色の硬化膜を、さらに形成しやすい。

【0045】

シロキサン化合物が、構造単位Iとともに、構造単位II及び/又は構造単位IIIを含む場合、シロキサン化合物における、(構造単位Iのモル量)/(構造単位I、構造単位II及び構造単位IIIのモル量の総和)の値が、0.25以上であるのが好ましい。

(構造単位Iのモル量)/(構造単位I、構造単位II及び構造単位IIIのモル量の総和)の値が、0.25以上であることにより、絶縁性と基板に対する密着性との優れる黒色の硬化膜を、特に形成しやすい。

(構造単位Iのモル量)/(構造単位I、構造単位II及び構造単位IIIのモル量の総和)の値は、0.30以上が好ましく、0.40以上がより好ましく、0.50以上が特に好ましい。

(構造単位Iのモル量)/(構造単位I、構造単位II及び構造単位IIIのモル量の総和)の値の上限値は適宜設定することができるが、例えば0.90以下であり、好ましくは0.85以下である。

【0046】

10

20

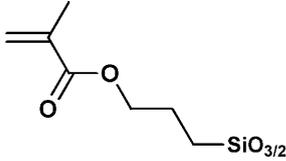
30

40

50

以上説明した、シロキサン化合物の好ましい一例としては、 $(\text{CH}_3\text{O})\text{SiO}_{3/2}$  (T単位)、 $(\text{CH}_3)\text{SiO}_{3/2}$  (T単位)、及び下記式の単位 (T単位) からなるシロキサン化合物が挙げられる。ここで、 $(\text{CH}_3\text{O})\text{SiO}_{3/2}$  (T単位) は、上記構造単位 I に該当する。また、 $(\text{CH}_3)\text{SiO}_{3/2}$  (T単位)、及び下記式の単位 (T単位) は、上記構造単位 II に該当する。

【化 1 1】



10

【0047】

かかるシロキサン化合物において、 $(\text{CH}_3\text{O})\text{SiO}_{3/2}$  (T単位) の含有量は、全構造単位中、25モル%以上80モル%以下が好ましく、30モル%以上70モル%以下がより好ましく、40モル%以上60モル%以下が特に好ましい。

また、上記のシロキサン化合物において、3-メタクリロイルオキシ n-プロピル基を有する上記式の構造単位の含有量は、全構造単位中5モル%以上70モル%以下が好ましく、10モル%以上50モル%以下がより好ましく、15モル%以上30モル%以下が特に好ましい。

20

【0048】

シロキサン化合物の分子量は、本発明の目的を阻害しない範囲で特に限定されない。シロキサン化合物のポリスチレン換算の重量平均分子量 (Mw) は、750以上6000以下が好ましく、800以上5000以下がより好ましく、1000以上3000以下が特に好ましい。

【0049】

感光性組成物における、(A) 架橋成分であるシロキサン化合物の含有量は、感光性組成物の全固形分に対して5質量%以上が好ましく、5質量%以上30質量%以下がより好ましく、5質量%以上20質量%以下がさらに好ましく、5質量%以上15質量%以下が特に好ましい。

30

【0050】

<(B) 光重合開始剤>

(B) 光重合開始剤としては、特に限定されず、従来公知の光重合開始剤を用いることができる。

【0051】

(B) 光重合開始剤として具体的には、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オン、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、1-(4-ドデシルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン、ビス(4-ジメチルアミノフェニル)ケトン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタン-1-オン、エタノン、1-[9-エチル-6-(2-メチルベンゾイル)-9H-カルバゾル-3-イル]、1-(O-アセチルオキシム)、(9-エチル-6-ニトロ-9H-カルバゾール-3-イル)[4-(2-メトキシ-1-メチルエトキシ)-2-メチルフェニル]メタノンO-アセチルオキシム、2-(ベンゾイルオキシイミノ)-1-[4-(フェニルチオ)フェニル]-1-オクタノン、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、4-ベンゾイル-4'-メチルジメチルスル

40

50

フィド、4 - ジメチルアミノ安息香酸、4 - ジメチルアミノ安息香酸メチル、4 - ジメチルアミノ安息香酸エチル、4 - ジメチルアミノ安息香酸ブチル、4 - ジメチルアミノ - 2 - エチルヘキシル安息香酸、4 - ジメチルアミノ - 2 - イソアミル安息香酸、ベンジル - メトキシエチルアセタール、ベンジルジメチルケタール、1 - フェニル - 1, 2 - プロパンジオン - 2 - (O - エトキシカルボニル) オキシム、o - ベンゾイル安息香酸メチル、2, 4 - ジエチルチオキサントン、2 - クロロチオキサントン、2, 4 - ジメチルチオキサントン、1 - クロロ - 4 - プロポキシチオキサントン、チオキサントン、2 - クロロチオキサントン、2, 4 - ジエチルチオキサントン、2 - メチルチオキサントン、2 - イソプロピルチオキサントン、2 - エチルアントラキノン、オクタメチルアントラキノン、1, 2 - ベンズアントラキノン、2, 3 - ジフェニルアントラキノン、アゾビスイソプロチロニトリル、ベンゾイルパーオキシド、クメンヒドロペルオキシド、2 - メルカプトベンゾイミダゾール、2 - メルカプトベンゾオキサゾール、2 - メルカプトベンゾチアゾール、2 - (o - クロロフェニル) - 4, 5 - ジ(m - メトキシフェニル) - イミダゾリル二量体、ベンゾフェノン、2 - クロロベンゾフェノン、p, p' - ビスジメチルアミノベンゾフェノン、4, 4' - ビスジエチルアミノベンゾフェノン、4, 4' - ジクロロベンゾフェノン、3, 3 - ジメチル - 4 - メトキシベンゾフェノン、ベンジル、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾイン - n - ブチルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンゾインブチルエーテル、アセトフェノン、2, 2 - ジエトキシアセトフェノン、p - ジメチルアセトフェノン、p - ジメチルアミノプロピオフェノン、ジクロロアセトフェノン、トリクロロアセトフェノン、p - tert - ブチルアセトフェノン、p - ジメチルアミノアセトフェノン、p - tert - ブチルトリクロロアセトフェノン、p - tert - ブチルジクロロアセトフェノン、ジクロロ - 4 - フェノキシアセトフェノン、チオキサントン、2 - メチルチオキサントン、2 - イソプロピルチオキサントン、ジベンゾスベロン、ペンチル - 4 - ジメチルアミノベンゾエート、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、1, 5 - ビス - (9 - アクリジニル) ペンタン、1, 3 - ビス - (9 - アクリジニル) プロパン、p - メトキシトリアジン、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 - [2 - (5 - メチルフラン - 2 - イル) エテニル] - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - [2 - (フラン - 2 - イル) エテニル] - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - [2 - (4 - ジエチルアミノ - 2 - メチルフェニル) エテニル] - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - [2 - (3, 4 - ジメトキシフェニル) エテニル] - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - (4 - メトキシフェニル) - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - (4 - エトキシスチリル) - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - (4 - n - ブトキシフェニル) - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2, 4 - ビス - トリクロロメチル - 6 - (3 - プロモ - 4 - メトキシ) フェニル - s - トリアジン、2, 4 - ビス - トリクロロメチル - 6 - (2 - プロモ - 4 - メトキシ) フェニル - s - トリアジン、2, 4 - ビス - トリクロロメチル - 6 - (3 - プロモ - 4 - メトキシ) スチリルフェニル - s - トリアジン、2, 4 - ビス - トリクロロメチル - 6 - (2 - プロモ - 4 - メトキシ) スチリルフェニル - s - トリアジン等が挙げられる。これらの光重合開始剤は、単独又は2種以上組み合わせて用いることができる。

#### 【0052】

これらの中でも、オキシム系の光重合開始剤を用いることが、感度の面で特に好ましい。オキシム系の光重合開始剤の中で、特に好ましいものとしては、O - アセチル - 1 - [6 - (2 - メチルベンゾイル) - 9 - エチル - 9H - カルバゾール - 3 - イル] エタノンオキシム、エタノン、1 - [9 - エチル - 6 - (ピロール - 2 - イルカルボニル) - 9H - カルバゾール - 3 - イル]、1 - (O - アセチルオキシム)、及び1, 2 - オクタジオン、1 - [4 - (フェニルチオ) - , 2 - (O - ベンゾイルオキシム)] が挙げられる。

10

20

30

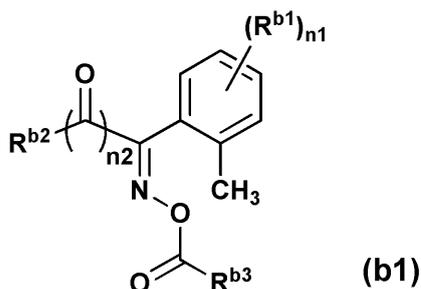
40

50

## 【 0 0 5 3 】

光重合開始剤としては、また、下記式 ( b 1 ) で表されるオキシム系化合物を用いることも好ましい。

## 【 化 1 2 】



10

(  $R^{b1}$  は、1 価の有機基、アミノ基、ハロゲン、ニトロ基、及びシアノ基からなる群より選択される基であり、

$n1$  は 0 以上 4 以下の整数であり、

$n2$  は 0、又は 1 であり、

$R^{b2}$  は、置換基を有してもよいフェニル基、又は置換基を有してもよいカルバゾリル基であり、

20

$R^{b3}$  は、水素原子、又は炭素原子数 1 以上 6 以下のアルキル基である。 )

## 【 0 0 5 4 】

式 ( b 1 ) 中、 $R^{b1}$  は、本発明の目的を阻害しない範囲で特に限定されず、種々の有機基から適宜選択される。 $R^{b1}$  が有機基である場合の好適な例としては、アルキル基、アルコキシ基、シクロアルキル基、シクロアルコキシ基、飽和脂肪族アシル基、飽和脂肪族アシルオキシ基、アルコキシカルボニル基、置換基を有してもよいフェニル基、置換基を有してもよいフェノキシ基、置換基を有してもよいベンゾイル基、置換基を有してもよいフェノキシカルボニル基、置換基を有してもよいベンゾイルオキシ基、置換基を有してもよいフェニルアルキル基、置換基を有してもよいナフチル基、置換基を有してもよいナフトキシ基、置換基を有してもよいナフトイル基、置換基を有してもよいナフトキシカルボニル基、置換基を有してもよいナフトイルオキシ基、置換基を有してもよいナフチルアルキル基、置換基を有してもよいヘテロシクリル基、アミノ基、1、又は 2 の有機基で置換されたアミノ基、モルホリン - 1 - イル基、及びピペラジン - 1 - イル基、ハロゲン、ニトロ基、及びシアノ基等が挙げられる。 $n1$  が 2 以上 4 以下の整数である場合、 $R^{b1}$  は同一であっても異なってもよい。また、置換基の炭素原子数には、置換基がさらに有する置換基の炭素原子数を含まない。

30

## 【 0 0 5 5 】

$R^{b1}$  がアルキル基である場合、炭素原子数 1 以上 20 以下が好ましく、炭素原子数 1 以上 6 以下がより好ましい。また、 $R^{b1}$  がアルキル基である場合、直鎖であっても、分岐鎖であってもよい。 $R^{b1}$  がアルキル基である場合の具体例としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、イソペンチル基、*sec*-ペンチル基、*tert*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、イソオクチル基、*sec*-オクチル基、*tert*-オクチル基、*n*-ノニル基、イソノニル基、*n*-デシル基、及びイソデシル基等が挙げられる。また、 $R^{b1}$  がアルキル基である場合、アルキル基は炭素鎖中にエーテル結合 ( - O - ) を含んでいてもよい。炭素鎖中にエーテル結合を有するアルキル基の例としては、メトキシエチル基、エトキシエチル基、メトキシエトキシエチル基、エトキシエトキシエチル基、プロピルオキシエトキシエチル基、及びメトキシプロピル基等が挙げられる。

40

50

## 【 0 0 5 6 】

R<sup>b1</sup>がアルコキシ基である場合、炭素原子数1以上20以下が好ましく、炭素原子数1以上6以下がより好ましい。また、R<sup>b1</sup>がアルコキシ基である場合、直鎖であっても、分岐鎖であってもよい。R<sup>b1</sup>がアルコキシ基である場合の具体例としては、メトキシ基、エトキシ基、n-プロピルオキシ基、イソプロピルオキシ基、n-ブチルオキシ基、イソブチルオキシ基、sec-ブチルオキシ基、tert-ブチルオキシ基、n-ペンチルオキシ基、イソペンチルオキシ基、sec-ペンチルオキシ基、tert-ペンチルオキシ基、n-ヘキシルオキシ基、n-ヘプチルオキシ基、n-オクチルオキシ基、イソオクチルオキシ基、sec-オクチルオキシ基、tert-オクチルオキシ基、n-ノニルオキシ基、イソノニルオキシ基、n-デシルオキシ基、及びイソデシルオキシ基等が挙げられる。また、R<sup>b1</sup>がアルコキシ基である場合、アルコキシ基は炭素鎖中にエーテル結合(-O-)を含んでいてもよい。炭素鎖中にエーテル結合を有するアルコキシ基の例としては、メトキシエトキシ基、エトキシエトキシ基、メトキシエトキシエトキシ基、エトキシエトキシエトキシ基、プロピルオキシエトキシエトキシ基、及びメトキシプロピルオキシ基等が挙げられる。

10

## 【 0 0 5 7 】

R<sup>b1</sup>がシクロアルキル基、又はシクロアルコキシ基である場合、炭素原子数3以上10以下が好ましく、炭素原子数3以上6以下がより好ましい。R<sup>b1</sup>がシクロアルキル基である場合の具体例としては、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、及びシクロオクチル基等が挙げられる。R<sup>b1</sup>がシクロアルコキシ基である場合の具体例としては、シクロプロピルオキシ基、シクロブチルオキシ基、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、シクロヘプチルオキシ基、及びシクロオクチルオキシ基等が挙げられる。

20

## 【 0 0 5 8 】

R<sup>b1</sup>が飽和脂肪族アシル基、又は飽和脂肪族アシルオキシ基である場合、炭素原子数2以上20以下が好ましく、炭素原子数2以上7以下がより好ましい。R<sup>b1</sup>が飽和脂肪族アシル基である場合の具体例としては、アセチル基、プロパノイル基、n-ブタノイル基、2-メチルプロパノイル基、n-ペンタノイル基、2,2-ジメチルプロパノイル基、n-ヘキサノイル基、n-ヘプタノイル基、n-オクタノイル基、n-ノナノイル基、n-デカノイル基、n-ウンデカノイル基、n-ドデカノイル基、n-トリデカノイル基、n-テトラデカノイル基、n-ペンタデカノイル基、及びn-ヘキサデカノイル基等が挙げられる。R<sup>b1</sup>が飽和脂肪族アシルオキシ基である場合の具体例としては、アセチルオキシ基、プロパノイルオキシ基、n-ブタノイルオキシ基、2-メチルプロパノイルオキシ基、n-ペンタノイルオキシ基、2,2-ジメチルプロパノイルオキシ基、n-ヘキサノイルオキシ基、n-ヘプタノイルオキシ基、n-オクタノイルオキシ基、n-ノナノイルオキシ基、n-デカノイルオキシ基、n-ウンデカノイルオキシ基、n-ドデカノイルオキシ基、n-トリデカノイルオキシ基、n-テトラデカノイルオキシ基、n-ペンタデカノイルオキシ基、及びn-ヘキサデカノイルオキシ基等が挙げられる。

30

## 【 0 0 5 9 】

R<sup>b1</sup>がアルコキシカルボニル基である場合、炭素原子数2以上20以下が好ましく、炭素原子数2以上7以下がより好ましい。R<sup>b1</sup>がアルコキシカルボニル基である場合の具体例としては、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、n-プロピルオキシカルボニル基、イソプロピルオキシカルボニル基、n-ブチルオキシカルボニル基、イソブチルオキシカルボニル基、sec-ブチルオキシカルボニル基、tert-ブチルオキシカルボニル基、n-ペンチルオキシカルボニル基、イソペンチルオキシカルボニル基、sec-ペンチルオキシカルボニル基、tert-ペンチルオキシカルボニル基、n-ヘキシルオキシカルボニル基、n-ヘプチルオキシカルボニル基、n-オクチルオキシカルボニル基、イソオクチルオキシカルボニル基、sec-オクチルオキシカルボニル基、tert-オクチルオキシカルボニル基、n-ノニルオキシカルボニル基、イソノニルオキシカルボニル基、n-デシルオキシカルボニル基、及びイソデシルオキシカルボニル基等が

40

50

挙げられる。

【0060】

R<sup>b1</sup>がフェニルアルキル基である場合、炭素原子数7以上20以下が好ましく、炭素原子数7以上10以下がより好ましい。またR<sup>b1</sup>がナフチルアルキル基である場合、炭素原子数11以上20以下が好ましく、炭素原子数11以上14以下がより好ましい。R<sup>b1</sup>がフェニルアルキル基である場合の具体例としては、ベンジル基、2-フェニルエチル基、3-フェニルプロピル基、及び4-フェニルブチル基が挙げられる。R<sup>b1</sup>がナフチルアルキル基である場合の具体例としては、1-ナフチルメチル基、2-ナフチルメチル基、2-(1-ナフチル)エチル基、及び2-(2-ナフチル)エチル基が挙げられる。R<sup>b1</sup>が、フェニルアルキル基、又はナフチルアルキル基である場合、R<sup>b1</sup>は、フェニル基、又はナフチル基上にさらに置換基を有していてもよい。

10

【0061】

R<sup>b1</sup>がヘテロシクリル基である場合、ヘテロシクリル基は、1以上のN、S、Oを含む5員又は6員の単環であるか、かかる単環同士、又はかかる単環とベンゼン環とが縮合したヘテロシクリル基である。ヘテロシクリル基が縮合環である場合は、環数3までのものとする。かかるヘテロシクリル基を構成する複素環としては、フラン、チオフェン、ピロール、オキサゾール、イソオキサゾール、チアゾール、チアジアゾール、イソチアゾール、イミダゾール、ピラゾール、トリアゾール、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、ベンゾフラン、ベンゾチオフェン、インドール、イソインドール、インドリジン、ベンゾイミダゾール、ベンゾトリアゾール、ベンゾオキサゾール、ベンゾチアゾール、カルバゾール、プリン、キノリン、イソキノリン、キナゾリン、フタラジン、シンノリン、及びキノキサリン等が挙げられる。R<sup>b1</sup>がヘテロシクリル基である場合、ヘテロシクリル基はさらに置換基を有していてもよい。

20

【0062】

R<sup>b1</sup>が1、又は2の有機基で置換されたアミノ基である場合、有機基の好適な例は、炭素原子数1以上20以下のアルキル基、炭素原子数3以上10以下のシクロアルキル基、炭素原子数2以上20以下の飽和脂肪族アシル基、置換基を有してもよいフェニル基、置換基を有してもよいベンゾイル基、置換基を有してもよい炭素原子数7以上20以下のフェニルアルキル基、置換基を有してもよいナフチル基、置換基を有してもよいナフトイル基、置換基を有してもよい炭素原子数11以上20以下のナフチルアルキル基、及びヘテロシクリル基等が挙げられる。これらの好適な有機基の具体例は、R<sup>b1</sup>と同様である。1、又は2の有機基で置換されたアミノ基の具体例としては、メチルアミノ基、エチルアミノ基、ジエチルアミノ基、n-プロピルアミノ基、ジ-n-プロピルアミノ基、イソプロピルアミノ基、n-ブチルアミノ基、ジ-n-ブチルアミノ基、n-ペンチルアミノ基、n-ヘキシルアミノ基、n-ヘプチルアミノ基、n-オクチルアミノ基、n-ノニルアミノ基、n-デシルアミノ基、フェニルアミノ基、ナフチルアミノ基、アセチルアミノ基、プロパノイルアミノ基、n-ブタノイルアミノ基、n-ペンタノイルアミノ基、n-ヘキサノイルアミノ基、n-ヘプタノイルアミノ基、n-オクタノイルアミノ基、n-デカノイルアミノ基、ベンゾイルアミノ基、1-ナフトイルアミノ基、及び2-ナフトイルアミノ基等が挙げられる。

30

40

【0063】

R<sup>b1</sup>に含まれる、フェニル基、ナフチル基、及びヘテロシクリル基がさらに置換基を有する場合の置換基としては、炭素原子数1以上6以下のアルキル基、炭素原子数1以上6以下のアルコキシ基、炭素原子数2以上7以下の飽和脂肪族アシル基、炭素原子数2以上7以下のアルコキシカルボニル基、炭素原子数2以上7以下の飽和脂肪族アシルオキシ基、炭素原子数1以上6以下のアルキル基を有するモノアルキルアミノ基、炭素原子数1以上6以下のアルキル基を有するジアルキルアミノ基、モルホリン-1-イル基、ピペラジン-1-イル基、ハロゲン、ニトロ基、及びシアノ基等が挙げられる。R<sup>b1</sup>に含まれる、フェニル基、ナフチル基、及びヘテロシクリル基がさらに置換基を有する場合、その置換基の数は、本発明の目的を阻害しない範囲で限定されないが、1以上4以下が好まし

50

い。R<sup>b1</sup>に含まれる、フェニル基、ナフチル基、及びヘテロシクリル基が、複数の置換基を有する場合、複数の置換基は、同一であっても異なってもよい。

【0064】

R<sup>b1</sup>の中では、化学的に安定であることや、立体的な障害が少なく、オキシムエステル化合物の合成が容易であること等から、炭素原子数1以上6以下のアルキル基、炭素原子数1以上6以下のアルコキシ基、及び炭素原子数2以上7以下の飽和脂肪族アシル基からなる群より選択される基が好ましく、炭素原子数1以上6以下のアルキルがより好ましく、メチル基が特に好ましい。

【0065】

R<sup>b1</sup>がフェニル基に結合する位置は、R<sup>b1</sup>が結合するフェニル基について、フェニル基とオキシムエステル化合物の主骨格との結合手の位置を1位とし、メチル基の位置を2位とする場合に、4位、又は5位が好ましく、5位がよりに好ましい。また、n1は、0以上3以下の整数が好ましく、0以上2以下の整数がより好ましく、0、又は1が特に好ましい。

10

【0066】

R<sup>b2</sup>は、置換基を有してもよいフェニル基、又は置換基を有してもよいカルバゾリル基である。また、R<sup>b2</sup>が置換基を有してもよいカルバゾリル基である場合、カルバゾリル基上の窒素原子は、炭素原子数1以上6以下のアルキル基で置換されていてもよい。

【0067】

R<sup>b2</sup>において、フェニル基、又はカルバゾリル基が有する置換基は、本発明の目的を阻害しない範囲で特に限定されない。フェニル基、又はカルバゾリル基が、炭素原子上に有してもよい好適な置換基の例としては、炭素原子数1以上20以下のアルキル基、炭素原子数1以上20以下のアルコキシ基、炭素原子数3以上10以下のシクロアルキル基、炭素原子数3以上10以下のシクロアルコキシ基、炭素原子数2以上20以下の飽和脂肪族アシル基、炭素原子数2以上20以下のアルコキシカルボニル基、炭素原子数2以上20以下の飽和脂肪族アシルオキシ基、置換基を有してもよいフェニル基、置換基を有してもよいフェノキシ基、置換基を有してもよいフェニルチオ基、置換基を有してもよいベンゾイル基、置換基を有してもよいフェノキシカルボニル基、置換基を有してもよいベンゾイルオキシ基、置換基を有してもよい炭素原子数7以上20以下のフェニルアルキル基、置換基を有してもよいナフチル基、置換基を有してもよいナフトキシ基、置換基を有してもよいナフトイル基、置換基を有してもよいナフトキシカルボニル基、置換基を有してもよいナフトイルオキシ基、置換基を有してもよい炭素原子数11以上20以下のナフチルアルキル基、置換基を有してもよいヘテロシクリル基、置換基を有してもよいヘテロシクリルカルボニル基、アミノ基、1、又は2の有機基で置換されたアミノ基、モルホリン-1-イル基、及びピペラジン-1-イル基、ハロゲン、ニトロ基、及びシアノ基等が挙げられる。

20

30

【0068】

R<sup>b2</sup>がカルバゾリル基である場合、カルバゾリル基が窒素原子上に有してもよい好適な置換基の例としては、炭素原子数1以上20以下のアルキル基、炭素原子数3以上10以下のシクロアルキル基、炭素原子数2以上20以下の飽和脂肪族アシル基、炭素原子数2以上20以下のアルコキシカルボニル基、置換基を有してもよいフェニル基、置換基を有してもよいベンゾイル基、置換基を有してもよいフェノキシカルボニル基、置換基を有してもよい炭素原子数7以上20以下のフェニルアルキル基、置換基を有してもよいナフチル基、置換基を有してもよいナフトイル基、置換基を有してもよいナフトキシカルボニル基、置換基を有してもよい炭素原子数11以上20以下のナフチルアルキル基、置換基を有してもよいヘテロシクリル基、及び置換基を有してもよいヘテロシクリルカルボニル基等が挙げられる。これらの置換基の中では、炭素原子数1以上20以下のアルキル基が好ましく、炭素原子数1以上6以下のアルキル基がより好ましく、エチル基が特に好ましい。

40

【0069】

50

フェニル基、又はカルバゾリル基が有してもよい置換基の具体例について、アルキル基、アルコキシ基、シクロアルキル基、シクロアルコキシ基、飽和脂肪族アシル基、アルコキシカルボニル基、飽和脂肪族アシルオキシ基、置換基を有してもよいフェニルアルキル基、置換基を有してもよいナフチルアルキル基、置換基を有してもよいヘテロシクリル基、及び1、又は2の有機基で置換されたアミノ基に関しては、 $R^{b1}$ と同様である。

【0070】

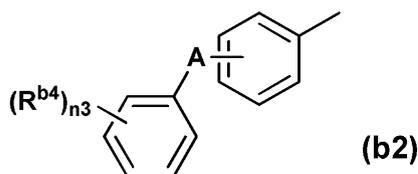
$R^{b2}$ において、フェニル基、又はカルバゾリル基が有する置換基に含まれるフェニル基、ナフチル基、及びヘテロシクリル基がさらに置換基を有する場合の置換基の例としては、炭素原子数1以上6以下のアルキル基；炭素原子数1以上6以下のアルコキシ基；炭素原子数2以上7以下の飽和脂肪族アシル基；炭素原子数2以上7以下のアルコキシカルボニル基；炭素原子数2以上7以下の飽和脂肪族アシルオキシ基；フェニル基；ナフチル基；ベンゾイル基；ナフトイル基；炭素原子数1以上6以下のアルキル基、モルホリン-1-イル基、ピペラジン-1-イル基、及びフェニル基からなる群より選択される基により置換されたベンゾイル基；炭素原子数1以上6以下のアルキル基を有するモノアルキルアミノ基；炭素原子数1以上6以下のアルキル基を有するジアルキルアミノ基；モルホリン-1-イル基；ピペラジン-1-イル基；ハロゲン；ニトロ基；シアノ基が挙げられる。フェニル基、又はカルバゾリル基が有する置換基に含まれるフェニル基、ナフチル基、及びヘテロシクリル基がさらに置換基を有する場合、その置換基の数は、本発明の目的を阻害しない範囲で限定されないが、1以上4以下が好ましい。フェニル基、ナフチル基、及びヘテロシクリル基が、複数の置換基を有する場合、複数の置換基は、同一であっても異なってもよい。

【0071】

$R^{b2}$ の中では、感度に優れる光重合開始剤を得やすい点から、下記式(b2)、又は(b3)で表される基が好ましく、下記式(b2)で表される基がより好ましく、下記式(b2)で表される基であって、AがSである基が特に好ましい。

【0072】

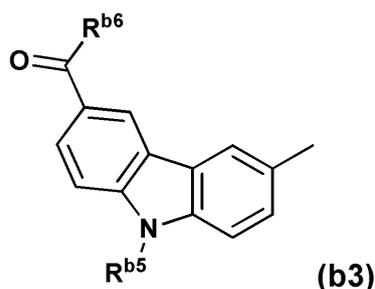
【化13】



( $R^{b4}$ は、1価の有機基、アミノ基、ハロゲン、ニトロ基、及びシアノ基からなる群より選択される基であり、AはS又はOであり、 $n3$ は、0以上4以下の整数である。)

【0073】

【化14】



( $R^{b5}$ 及び $R^{b6}$ は、それぞれ、1価の有機基である。)

【0074】

式 ( b 2 ) における  $R^{b4}$  が有機基である場合、本発明の目的を阻害しない範囲で、種々の有機基から選択できる。式 ( b 2 ) において  $R^{b4}$  が有機基である場合の好適な例としては、炭素原子数 1 以上 6 以下のアルキル基；炭素原子数 1 以上 6 以下のアルコキシ基；炭素原子数 2 以上 7 以下の飽和脂肪族アシル基；炭素原子数 2 以上 7 以下のアルコキシカルボニル基；炭素原子数 2 以上 7 以下の飽和脂肪族アシルオキシ基；フェニル基；ナフチル基；ベンゾイル基；ナフトイル基；炭素原子数 1 以上 6 以下のアルキル基、モルホリン - 1 - イル基、ピペラジン - 1 - イル基、及びフェニル基からなる群より選択される基により置換されたベンゾイル基；炭素原子数 1 以上 6 以下のアルキル基を有するモノアルキルアミノ基；炭素原子数 1 以上 6 以下のアルキル基を有するジアルキルアミノ基；モルホリン - 1 - イル基；ピペラジン - 1 - イル基；ハロゲン；ニトロ基；シアノ基が挙げられる。

10

## 【 0 0 7 5 】

$R^{b4}$  の中では、ベンゾイル基；ナフトイル基；炭素原子数 1 以上 6 以下のアルキル基、モルホリン - 1 - イル基、ピペラジン - 1 - イル基、及びフェニル基からなる群より選択される基により置換されたベンゾイル基；ニトロ基が好ましく、ベンゾイル基；ナフトイル基；2 - メチルフェニルカルボニル基；4 - (ピペラジン - 1 - イル)フェニルカルボニル基；4 - (フェニル)フェニルカルボニル基がより好ましい。

## 【 0 0 7 6 】

また、式 ( b 2 ) において、 $n3$  は、0 以上 3 以下の整数が好ましく、0 以上 2 以下の整数がより好ましく、0、又は 1 であるのが特に好ましい。 $n3$  が 1 である場合、 $R^{b4}$  の結合する位置は、 $R^{b4}$  が結合するフェニル基が酸素原子又は硫黄原子と結合する結合手に対して、パラ位であるのが好ましい。

20

## 【 0 0 7 7 】

式 ( b 3 ) における  $R^{b5}$  は、本発明の目的を阻害しない範囲で、種々の有機基から選択できる。 $R^{b5}$  の好適な例としては、炭素原子数 1 以上 20 以下のアルキル基、炭素原子数 3 以上 10 以下のシクロアルキル基、炭素原子数 2 以上 20 以下の飽和脂肪族アシル基、炭素原子数 2 以上 20 以下のアルコキシカルボニル基、置換基を有してもよいフェニル基、置換基を有してもよいベンゾイル基、置換基を有してもよいフェノキシカルボニル基、置換基を有してもよい炭素原子数 7 以上 20 以下のフェニルアルキル基、置換基を有してもよいナフチル基、置換基を有してもよいナフトイル基、置換基を有してもよいナフトキシカルボニル基、置換基を有してもよい炭素原子数 11 以上 20 以下のナフチルアルキル基、置換基を有してもよいヘテロシクリル基、及び置換基を有してもよいヘテロシクリルカルボニル基等が挙げられる。

30

## 【 0 0 7 8 】

$R^{b5}$  の中では、炭素原子数 1 以上 20 以下のアルキル基が好ましく、炭素原子数 1 以上 6 以下のアルキル基がより好ましく、エチル基が特に好ましい。

## 【 0 0 7 9 】

式 ( b 3 ) における  $R^{b6}$  は、本発明の目的を阻害しない範囲で特に限定されず、種々の有機基から選択できる。 $R^{b6}$  として好適な基の具体例としては、炭素原子数 1 以上 20 以下のアルキル基、置換基を有してもよいフェニル基、置換基を有してもよいナフチル基、及び置換基を有してもよいヘテロシクリル基が挙げられる。 $R^{b6}$  として、これらの基の中では置換基を有してもよいフェニル基がより好ましく、2 - メチルフェニル基が特に好ましい。

40

## 【 0 0 8 0 】

$R^{b4}$ 、 $R^{b5}$ 、又は  $R^{b6}$  に含まれる、フェニル基、ナフチル基、及びヘテロシクリル基がさらに置換基を有する場合の置換基としては、炭素原子数 1 以上 6 以下のアルキル基、炭素原子数 1 以上 6 以下のアルコキシ基、炭素原子数 2 以上 7 以下の飽和脂肪族アシル基、炭素原子数 2 以上 7 以下のアルコキシカルボニル基、炭素原子数 2 以上 7 以下の飽和脂肪族アシルオキシ基、炭素原子数 1 以上 6 以下のアルキル基を有するモノアルキルアミノ基、炭素原子数 1 以上 6 以下のアルキル基を有するジアルキルアミノ基、モルホリン -

50

1-イル基、ピペラジン-1-イル基、ハロゲン、ニトロ基、及びシアノ基等が挙げられる。R<sup>b4</sup>、R<sup>b5</sup>、又はR<sup>b6</sup>に含まれる、フェニル基、ナフチル基、及びヘテロシクリル基がさらに置換基を有する場合、その置換基の数は、本発明の目的を阻害しない範囲で限定されないが、1以上4以下が好ましい。R<sup>b4</sup>、R<sup>b5</sup>、又はR<sup>b6</sup>に含まれる、フェニル基、ナフチル基、及びヘテロシクリル基が、複数の置換基を有する場合、複数の置換基は、同一であっても異なってもよい。

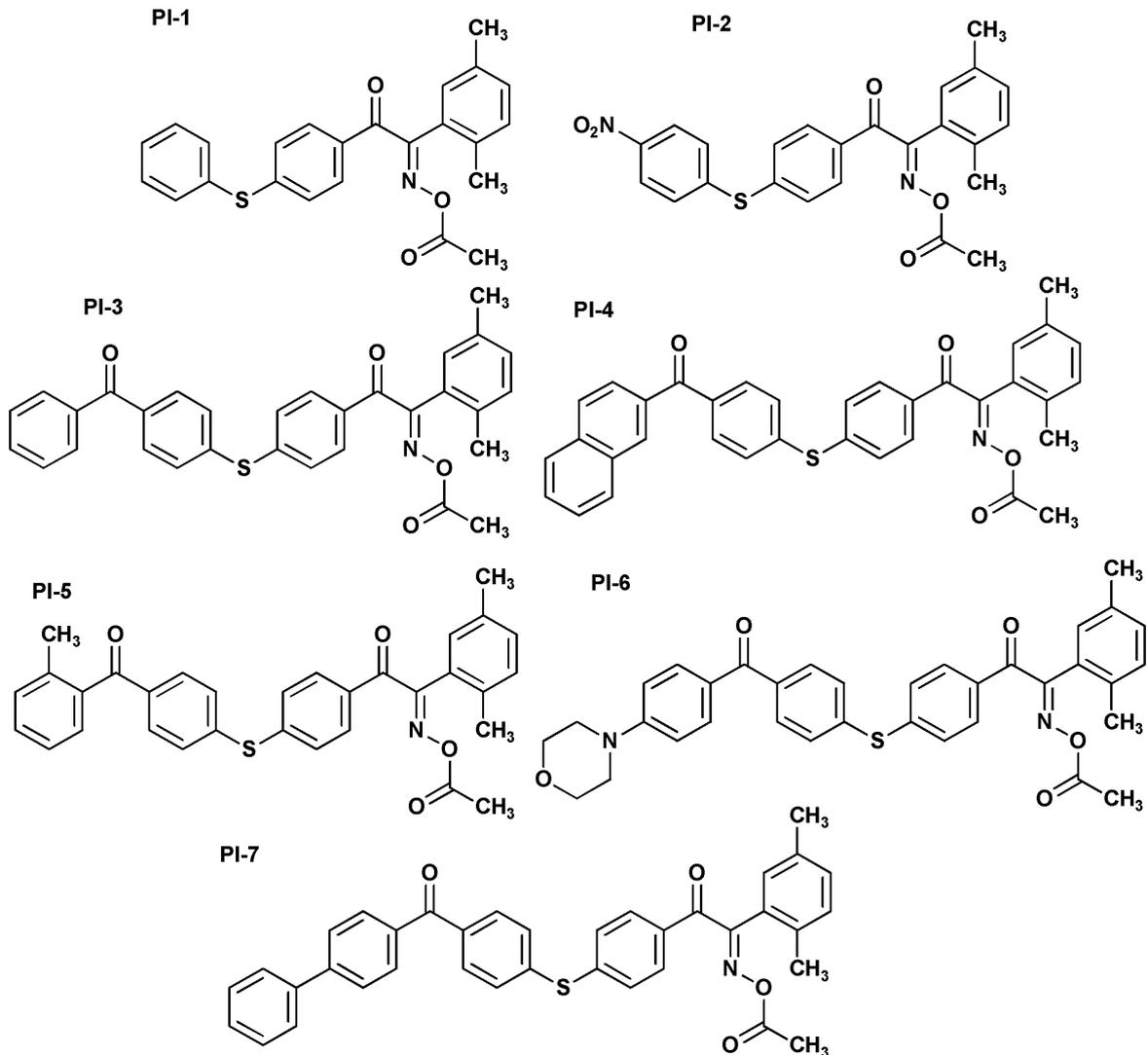
【0081】

式(b1)におけるR<sup>b3</sup>は、水素原子、又は炭素原子数1以上6以下のアルキル基である。R<sup>b3</sup>としては、メチル基、又はエチル基が好ましく、メチル基がより好ましい。

【0082】

式(b1)で表されるオキシムエステル化合物の中でも特に好適な化合物としては、下記のPI-1~PI-42が挙げられる。

【化15】



【0083】

10

20

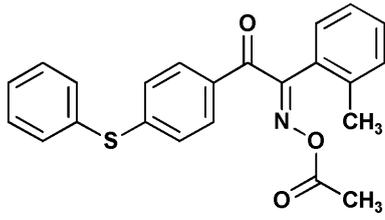
30

40

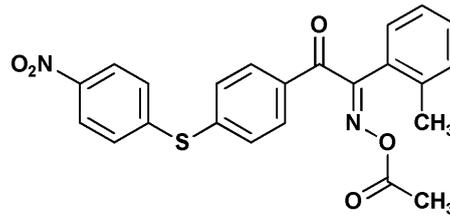
50

【化 1 6】

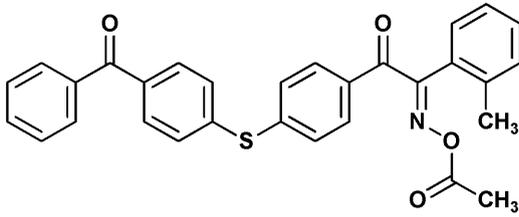
PI-8



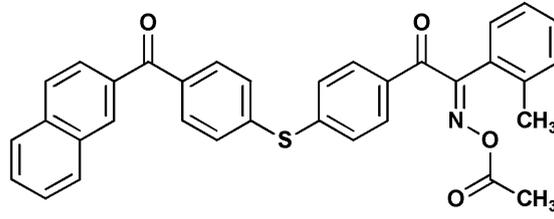
PI-9



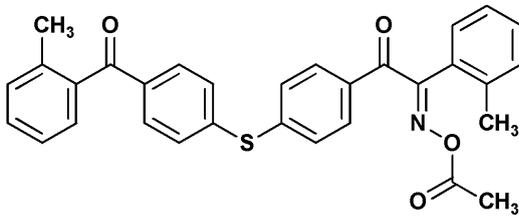
PI-10



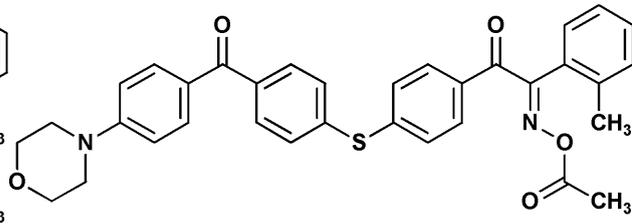
PI-11



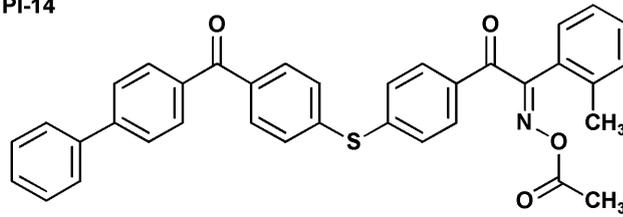
PI-12



PI-13



PI-14



10

20

30

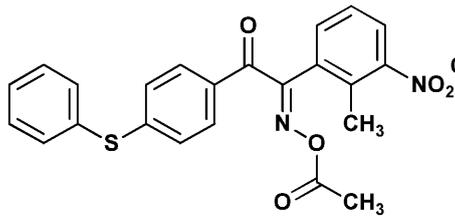
【 0 0 8 4】

40

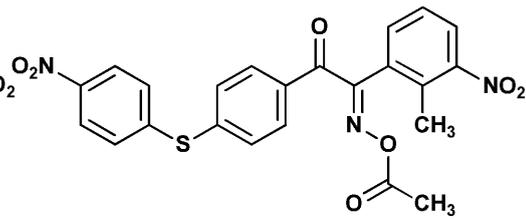
50

【化 1 7】

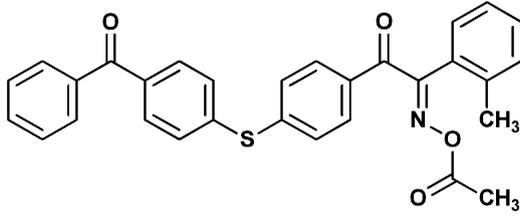
PI-15



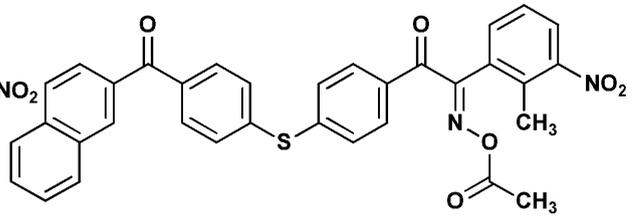
PI-16



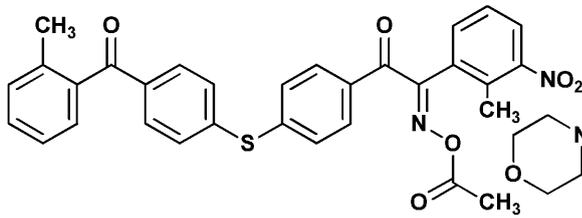
PI-17



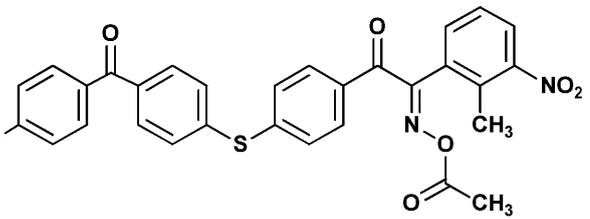
PI-18



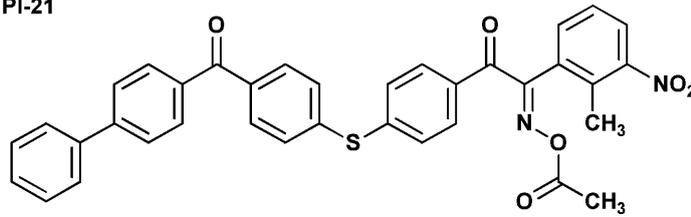
PI-19



PI-20



PI-21



10

20

30

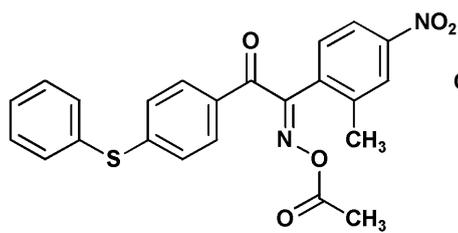
【 0 0 8 5 】

40

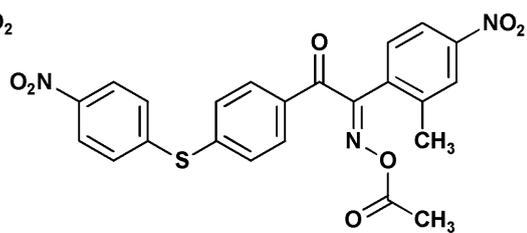
50

【化 1 8】

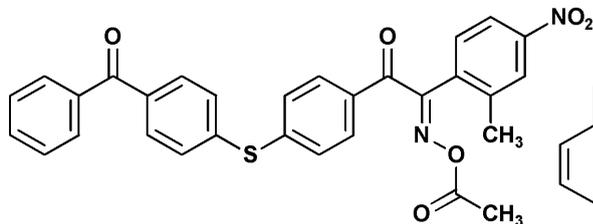
PI-22



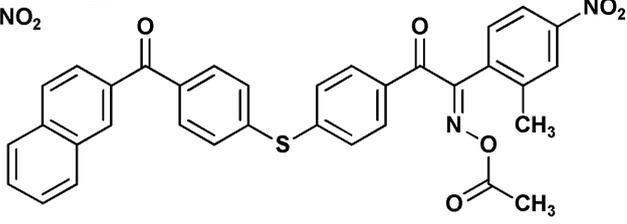
PI-23



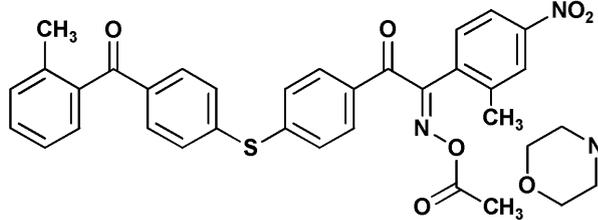
PI-24



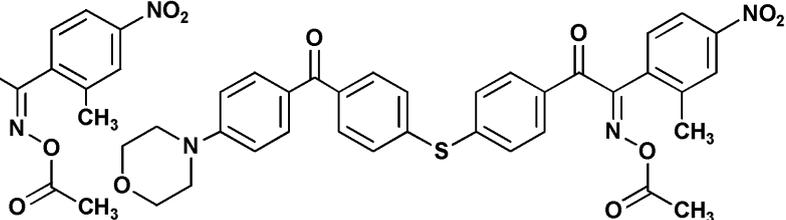
PI-25



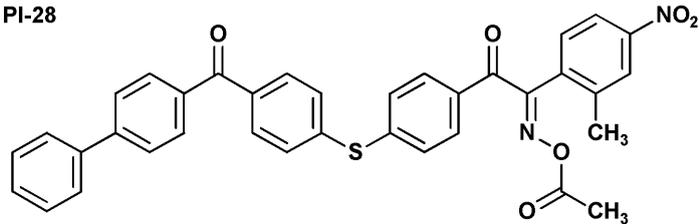
PI-26



PI-27



PI-28



【 0 0 8 6】

10

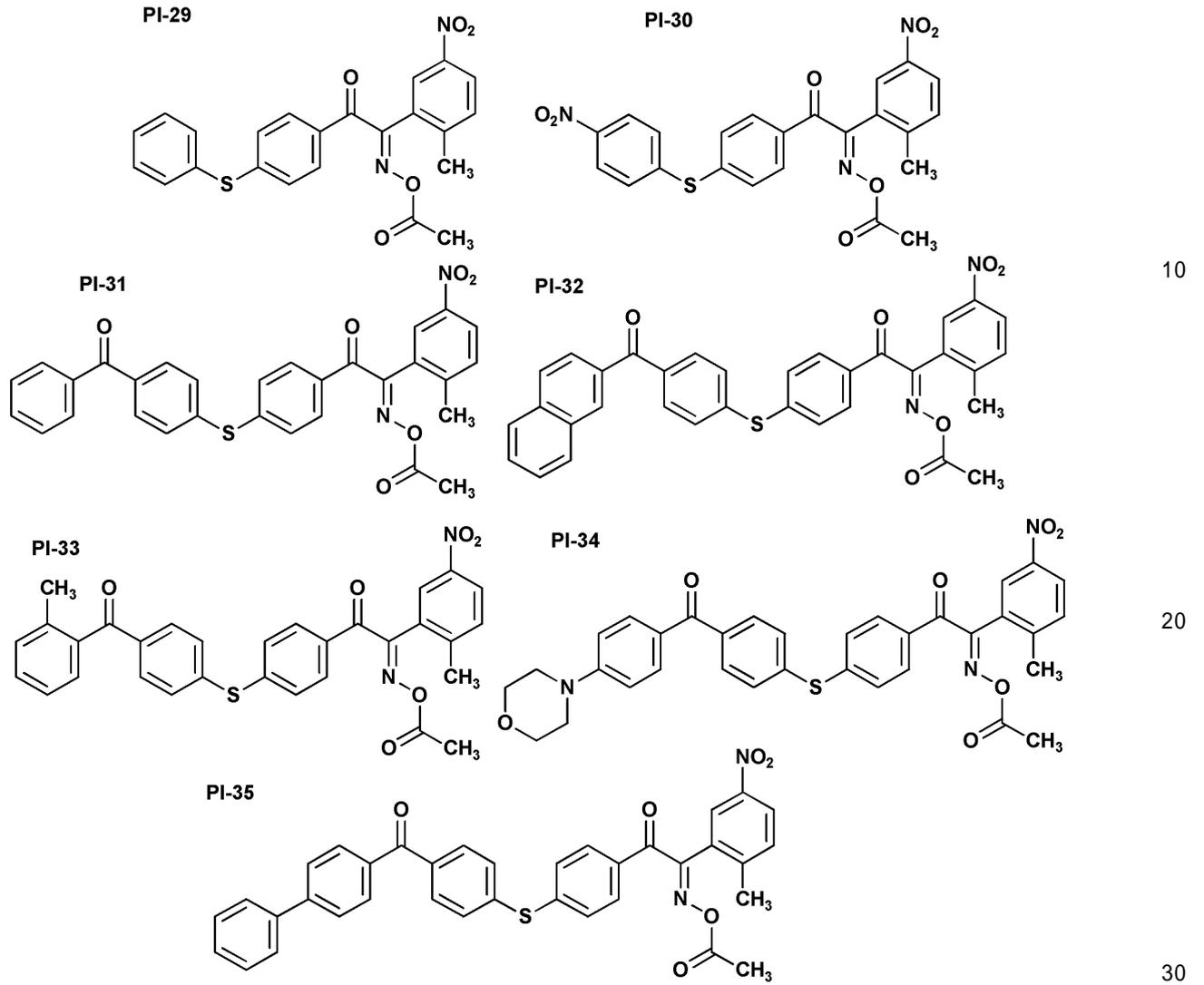
20

30

40

50

【化 1 9】



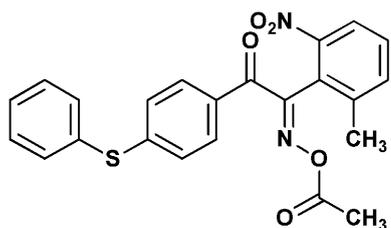
【 0 0 8 7】

40

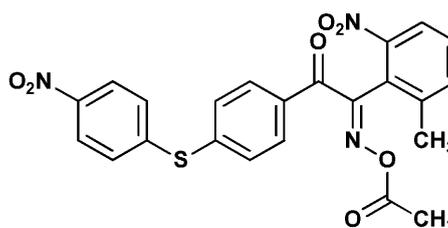
50

## 【化 2 0】

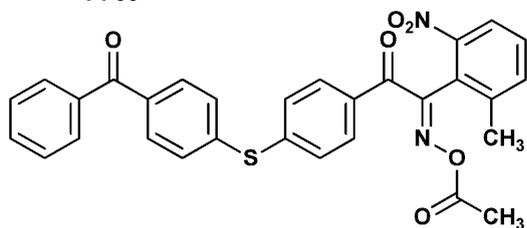
PI-36



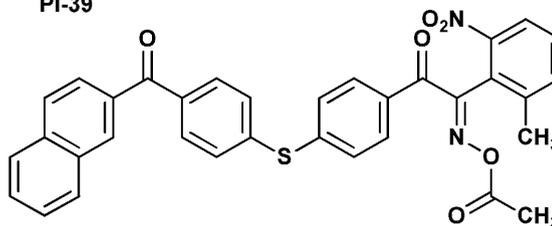
PI-37



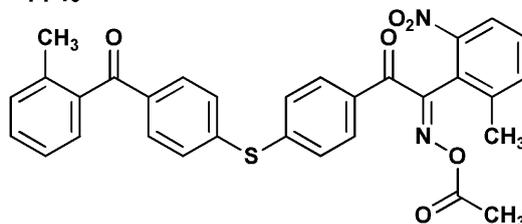
PI-38



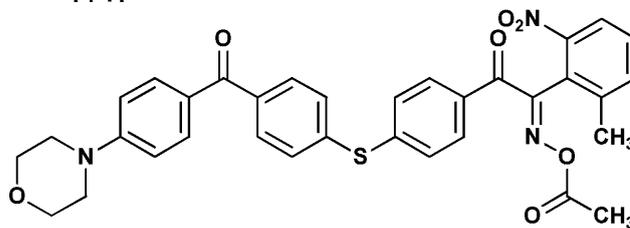
PI-39



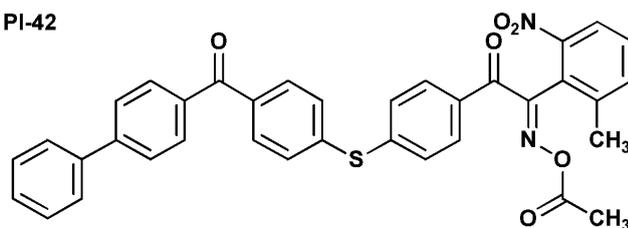
PI-40



PI-41



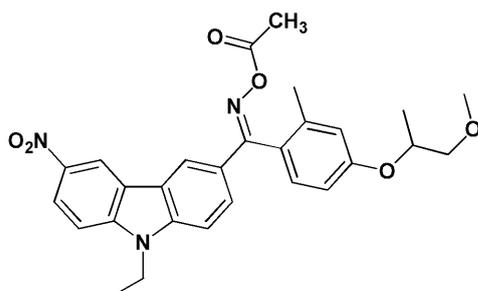
PI-42



## 【 0 0 8 8 】

以下の構造の化合物も、式 ( b 1 ) で表されるオキシムエステル化合物として好ましい。  
以下の構造の化合物は、NCI - 831 ( ADEKA 社製 ) として市販されている。

## 【化 2 1】



## 【 0 0 8 9 】

また、下記式 ( b 4 ) で表されるオキシムエステル化合物も、光重合開始剤として好ましい。

## 【 0 0 9 0 】

10

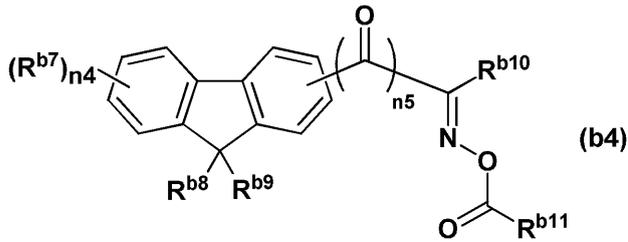
20

30

40

50

## 【化 2 2】



10

( $R^{b7}$  は水素原子、ニトロ基又は 1 価の有機基であり、 $R^{b8}$  及び  $R^{b9}$  は、それぞれ、置換基を有してもよい鎖状アルキル基、置換基を有してもよい環状有機基、又は水素原子であり、 $R^{b8}$  と  $R^{b9}$  とは相互に結合して環を形成してもよく、 $R^{b10}$  は 1 価の有機基であり、 $R^{b11}$  は、水素原子、置換基を有してもよい炭素原子数 1 以上 11 以下のアルキル基、又は置換基を有してもよいアリール基であり、 $n4$  は 0 以上 4 以下の整数であり、 $n5$  は 0 又は 1 である。)

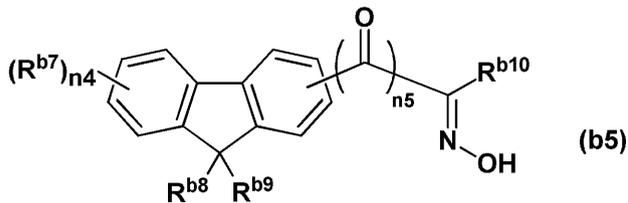
## 【0091】

ここで、式 (b4) のオキシムエステル化合物を製造するためのオキシム化合物としては、下式 (b5) で表される化合物が好適である。

20

## 【0092】

## 【化 2 3】



30

( $R^{b7}$ 、 $R^{b8}$ 、 $R^{b9}$ 、 $R^{b10}$ 、 $n4$ 、及び  $n5$  は、式 (b4) と同様である。)

## 【0093】

式 (b4) 及び (b5) 中、 $R^{b7}$  は、水素原子、ニトロ基又は 1 価の有機基である。 $R^{b7}$  は、式 (b4) 中のフルオレン環上で、 $-(CO)_{n5}-$  で表される基に結合する 6 員芳香環とは、異なる 6 員芳香環に結合する。式 (b4) 中、 $R^{b7}$  のフルオレン環に対する結合位置は特に限定されない。式 (b4) で表される化合物が 1 以上の  $R^{b7}$  を有する場合、式 (b4) で表される化合物の合成が容易であること等から、1 以上の  $R^{b7}$  のうちの 1 つがフルオレン環中の 2 位に結合するのが好ましい。 $R^{b7}$  が複数である場合、複数の  $R^{b7}$  は同一であっても異なってもよい。

## 【0094】

40

$R^{b7}$  が有機基である場合、 $R^{b7}$  は、本発明の目的を阻害しない範囲で特に限定されず、種々の有機基から適宜選択される。 $R^{b7}$  が有機基である場合の好適な例としては、アルキル基、アルコキシ基、シクロアルキル基、シクロアルコキシ基、飽和脂肪族アシル基、飽和脂肪族アシルオキシ基、アルコキシカルボニル基、置換基を有してもよいフェニル基、置換基を有してもよいフェノキシ基、置換基を有してもよいベンゾイル基、置換基を有してもよいフェノキシカルボニル基、置換基を有してもよいベンゾイルオキシ基、置換基を有してもよいフェニルアルキル基、置換基を有してもよいナフチル基、置換基を有してもよいナフトキシ基、置換基を有してもよいナフトイル基、置換基を有してもよいナフトキシカルボニル基、置換基を有してもよいナフトイルオキシ基、置換基を有してもよいナフチルアルキル基、置換基を有してもよいヘテロシクリル基、置換基を有してもよいヘ

50

テロシクリルカルボニル基、1、又は2の有機基で置換されたアミノ基、モルホリン-1-イル基、及びピペラジン-1-イル基等が挙げられる。

【0095】

R<sup>b7</sup>がアルキル基である場合、アルキル基の炭素原子数は、1以上20以下が好ましく、1以上6以下がより好ましい。また、R<sup>b7</sup>がアルキル基である場合、直鎖であっても、分岐鎖であってもよい。R<sup>b7</sup>がアルキル基である場合の具体例としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、イソペンチル基、sec-ペンチル基、tert-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、イソオクチル基、sec-オクチル基、tert-オクチル基、n-ノニル基、イソノニル基、n-デシル基、及びイソデシル基等が挙げられる。また、R<sup>b7</sup>がアルキル基である場合、アルキル基は炭素鎖中にエーテル結合(-O-)を含んでいてもよい。炭素鎖中にエーテル結合を有するアルキル基の例としては、メトキシエチル基、エトキシエチル基、メトキシエトキシエチル基、エトキシエトキシエチル基、プロピルオキシエトキシエチル基、及びメトキシプロピル基等が挙げられる。

10

【0096】

R<sup>b7</sup>がアルコキシ基である場合、アルコキシ基の炭素原子数は、1以上20以下が好ましく、1以上6以下がより好ましい。また、R<sup>b7</sup>がアルコキシ基である場合、直鎖であっても、分岐鎖であってもよい。R<sup>b7</sup>がアルコキシ基である場合の具体例としては、メトキシ基、エトキシ基、n-プロピルオキシ基、イソプロピルオキシ基、n-ブチルオキシ基、イソブチルオキシ基、sec-ブチルオキシ基、tert-ブチルオキシ基、n-ペンチルオキシ基、イソペンチルオキシ基、sec-ペンチルオキシ基、tert-ペンチルオキシ基、n-ヘキシルオキシ基、n-ヘプチルオキシ基、n-オクチルオキシ基、イソオクチルオキシ基、sec-オクチルオキシ基、tert-オクチルオキシ基、n-ノニルオキシ基、イソノニルオキシ基、n-デシルオキシ基、及びイソデシルオキシ基等が挙げられる。また、R<sup>b7</sup>がアルコキシ基である場合、アルコキシ基は炭素鎖中にエーテル結合(-O-)を含んでいてもよい。炭素鎖中にエーテル結合を有するアルコキシ基の例としては、メトキシエトキシ基、エトキシエトキシ基、メトキシエトキシエトキシ基、エトキシエトキシエトキシ基、プロピルオキシエトキシエトキシ基、及びメトキシプロピルオキシ基等が挙げられる。

20

30

【0097】

R<sup>b7</sup>がシクロアルキル基又はシクロアルコキシ基である場合、シクロアルキル基又はシクロアルコキシ基の炭素原子数は、3以上10以下が好ましく、3以上6以下がより好ましい。R<sup>b7</sup>がシクロアルキル基である場合の具体例としては、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、及びシクロオクチル基等が挙げられる。R<sup>b7</sup>がシクロアルコキシ基である場合の具体例としては、シクロプロピルオキシ基、シクロブチルオキシ基、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、シクロヘプチルオキシ基、及びシクロオクチルオキシ基等が挙げられる。

【0098】

R<sup>b7</sup>が飽和脂肪族アシル基又は飽和脂肪族アシルオキシ基である場合、飽和脂肪族アシル基又は飽和脂肪族アシルオキシ基の炭素原子数は、2以上21以下が好ましく、2以上7以下がより好ましい。R<sup>b7</sup>が飽和脂肪族アシル基である場合の具体例としては、アセチル基、プロパノイル基、n-ブタノイル基、2-メチルプロパノイル基、n-ペンタノイル基、2,2-ジメチルプロパノイル基、n-ヘキサノイル基、n-ヘプタノイル基、n-オクタノイル基、n-ノナノイル基、n-デカノイル基、n-ウンデカノイル基、n-ドデカノイル基、n-トリデカノイル基、n-テトラデカノイル基、n-ペンタデカノイル基、及びn-ヘキサデカノイル基等が挙げられる。R<sup>b7</sup>が飽和脂肪族アシルオキシ基である場合の具体例としては、アセチルオキシ基、プロパノイルオキシ基、n-ブタノイルオキシ基、2-メチルプロパノイルオキシ基、n-ペンタノイルオキシ基、2,2-ジメチルプロパノイルオキシ基、n-ヘキサノイルオキシ基、n-ヘプタノイルオキシ

40

50

基、*n*-オクタノイルオキシ基、*n*-ノナノイルオキシ基、*n*-デカノイルオキシ基、*n*-ウンデカノイルオキシ基、*n*-ドデカノイルオキシ基、*n*-トリデカノイルオキシ基、*n*-テトラデカノイルオキシ基、*n*-ペンタデカノイルオキシ基、及び*n*-ヘキサデカノイルオキシ基等が挙げられる。

【0099】

$R^{b7}$ がアルコキシカルボニル基である場合、アルコキシカルボニル基の炭素原子数は、2以上20以下が好ましく、2以上7以下がより好ましい。 $R^{b7}$ がアルコキシカルボニル基である場合の具体例としては、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、*n*-プロピルオキシカルボニル基、イソプロピルオキシカルボニル基、*n*-ブチルオキシカルボニル基、イソブチルオキシカルボニル基、*sec*-ブチルオキシカルボニル基、*tert*-ブチルオキシカルボニル基、*n*-ペンチルオキシカルボニル基、イソペンチルオキシカルボニル基、*sec*-ペンチルオキシカルボニル基、*tert*-ペンチルオキシカルボニル基、*n*-ヘキシルオキシカルボニル基、*n*-ヘプチルオキシカルボニル基、*n*-オクチルオキシカルボニル基、イソオクチルオキシカルボニル基、*sec*-オクチルオキシカルボニル基、*tert*-オクチルオキシカルボニル基、*n*-ノニルオキシカルボニル基、イソノニルオキシカルボニル基、*n*-デシルオキシカルボニル基、及びイソデシルオキシカルボニル基等が挙げられる。

【0100】

$R^{b7}$ がフェニルアルキル基である場合、フェニルアルキル基の炭素原子数は、7以上20以下が好ましく、7以上10以下がより好ましい。また、 $R^{b7}$ がナフチルアルキル基である場合、ナフチルアルキル基の炭素原子数は、11以上20以下が好ましく、11以上14以下がより好ましい。 $R^{b7}$ がフェニルアルキル基である場合の具体例としては、ベンジル基、2-フェニルエチル基、3-フェニルプロピル基、及び4-フェニルブチル基が挙げられる。 $R^{b7}$ がナフチルアルキル基である場合の具体例としては、*n*-ナフチルメチル基、*iso*-ナフチルメチル基、2-(*n*-ナフチル)エチル基、及び2-(*iso*-ナフチル)エチル基が挙げられる。 $R^{b7}$ が、フェニルアルキル基、又はナフチルアルキル基である場合、 $R^{b7}$ は、フェニル基、又はナフチル基上にさらに置換基を有していてもよい。

【0101】

$R^{b7}$ がヘテロシクリル基である場合、ヘテロシクリル基は、1以上のN、S、Oを含む5員又は6員の単環であるか、かかる単環同士、又はかかる単環とベンゼン環とが縮合したヘテロシクリル基である。ヘテロシクリル基が縮合環である場合は、環数3までのものとする。ヘテロシクリル基は、芳香族基(ヘテロアール基)であっても、非芳香族基であってもよい。かかるヘテロシクリル基を構成する複素環としては、フラン、チオフェン、ピロール、オキサゾール、イソオキサゾール、チアゾール、チアジアゾール、イソチアゾール、イミダゾール、ピラゾール、トリアゾール、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、ベンゾフラン、ベンゾチオフェン、インドール、イソインドール、インドリジン、ベンゾイミダゾール、ベンゾトリアゾール、ベンゾオキサゾール、ベンゾチアゾール、カルバゾール、プリン、キノリン、イソキノリン、キナゾリン、フタラジン、シンノリン、キノキサリン、ピペリジン、ピペラジン、モルホリン、ピペリジン、テトラヒドロピラン、及びテトラヒドロフラン等が挙げられる。 $R^{b7}$ がヘテロシクリル基である場合、ヘテロシクリル基はさらに置換基を有していてもよい。

【0102】

$R^{b7}$ がヘテロシクリルカルボニル基である場合、ヘテロシクリルカルボニル基に含まれるヘテロシクリル基は、 $R^{b7}$ がヘテロシクリル基である場合と同様である。

【0103】

$R^{b7}$ が1又は2の有機基で置換されたアミノ基である場合、有機基の好適な例は、炭素原子数1以上20以下のアルキル基、炭素原子数3以上10以下のシクロアルキル基、炭素原子数2以上21以下の飽和脂肪族アシル基、置換基を有してもよいフェニル基、置換基を有してもよいベンゾイル基、置換基を有してもよい炭素原子数7以上20以下のフ

10

20

30

40

50

エニルアルキル基、置換基を有してもよいナフチル基、置換基を有してもよいナフトイル基、置換基を有してもよい炭素原子数 11 以上 20 以下のナフチルアルキル基、及びヘテロシクリル基等が挙げられる。これらの好適な有機基の具体例は、 $R^{b7}$ と同様である。

1、又は2の有機基で置換されたアミノ基の具体例としては、メチルアミノ基、エチルアミノ基、ジエチルアミノ基、*n*-プロピルアミノ基、ジ-*n*-プロピルアミノ基、イソプロピルアミノ基、*n*-ブチルアミノ基、ジ-*n*-ブチルアミノ基、*n*-ペンチルアミノ基、*n*-ヘキシルアミノ基、*n*-ヘプチルアミノ基、*n*-オクチルアミノ基、*n*-ノニルアミノ基、*n*-デシルアミノ基、フェニルアミノ基、ナフチルアミノ基、アセチルアミノ基、プロパノイルアミノ基、*n*-ブタノイルアミノ基、*n*-ペンタノイルアミノ基、*n*-ヘキサノイルアミノ基、*n*-ヘプタノイルアミノ基、*n*-オクタノイルアミノ基、*n*-デカノイルアミノ基、ベンゾイルアミノ基、*n*-ナフトイルアミノ基、及び *n*-ナフトイルアミノ基等が挙げられる。

10

#### 【0104】

$R^{b7}$ に含まれる、フェニル基、ナフチル基、及びヘテロシクリル基がさらに置換基を有する場合の置換基としては、炭素原子数 1 以上 6 以下のアルキル基、炭素原子数 1 以上 6 以下のアルコキシ基、炭素原子数 2 以上 7 以下の飽和脂肪族アシル基、炭素原子数 2 以上 7 以下のアルコキシカルボニル基、炭素原子数 2 以上 7 以下の飽和脂肪族アシルオキシ基、炭素原子数 1 以上 6 以下のアルキル基を有するモノアルキルアミノ基、炭素原子数 1 以上 6 以下のアルキル基を有するジアルキルアミノ基、モルホリン-1-イル基、ピペラジン-1-イル基、ハロゲン、ニトロ基、及びシアノ基等が挙げられる。 $R^{b7}$ に含まれる、フェニル基、ナフチル基、及びヘテロシクリル基がさらに置換基を有する場合、その置換基の数は、本発明の目的を阻害しない範囲で限定されないが、1 以上 4 以下が好ましい。 $R^{b7}$ に含まれる、フェニル基、ナフチル基、及びヘテロシクリル基が、複数の置換基を有する場合、複数の置換基は、同一であっても異なってもよい。

20

#### 【0105】

以上説明した基の中でも、 $R^{b7}$ としては、ニトロ基、又は $R^{b12}-CO-$ で表される基であると、感度が向上する傾向があり好ましい。 $R^{b12}$ は、本発明の目的を阻害しない範囲で特に限定されず、種々の有機基から選択できる。 $R^{b12}$ として好適な基の例としては、炭素原子数 1 以上 20 以下のアルキル基、置換基を有してもよいフェニル基、置換基を有してもよいナフチル基、及び置換基を有してもよいヘテロシクリル基が挙げられる。 $R^{b12}$ として、これらの基の中では、2-メチルフェニル基、チオフェン-2-イル基、及び *n*-ナフチル基が特に好ましい。

30

また、 $R^{b7}$ が水素原子であると、透明性が良好となる傾向があり好ましい。なお、 $R^{b7}$ が水素原子であり且つ $R^{b10}$ が後述の式 (b4a) 又は (b4b) で表される基であると透明性はより良好となる傾向がある。

#### 【0106】

式 (b4) 中、 $R^{b8}$  及び  $R^{b9}$  は、それぞれ、置換基を有してもよい鎖状アルキル基、置換基を有してもよい環状有機基、又は水素原子である。 $R^{b8}$  と  $R^{b9}$  とは相互に結合して環を形成してもよい。これらの基の中では、 $R^{b8}$  及び  $R^{b9}$  として、置換基を有してもよい鎖状アルキル基が好ましい。 $R^{b8}$  及び  $R^{b9}$  が置換基を有してもよい鎖状アルキル基である場合、鎖状アルキル基は直鎖アルキル基でも分岐鎖アルキル基でもよい。

40

#### 【0107】

$R^{b8}$  及び  $R^{b9}$  が置換基を持たない鎖状アルキル基である場合、鎖状アルキル基の炭素原子数は、1 以上 20 以下が好ましく、1 以上 10 以下がより好ましく、1 以上 6 以下が特に好ましい。 $R^{b8}$  及び  $R^{b9}$  が鎖状アルキル基である場合の具体例としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、イソペンチル基、*sec*-ペンチル基、*tert*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、イソオクチル基、*sec*-オクチル基、*tert*-オクチル基、*n*-ノニル基、イソノニル基、*n*-デシル基、及びイソデシル基等が挙げられる。また、 $R^{b8}$  及び  $R^{b9}$  がアルキル基であ

50

る場合、アルキル基は炭素鎖中にエーテル結合(-O-)を含んでいてもよい。炭素鎖中にエーテル結合を有するアルキル基の例としては、メトキシエチル基、エトキシエチル基、メトキシエトキシエチル基、エトキシエトキシエチル基、プロピルオキシエトキシエチル基、及びメトキシプロピル基等が挙げられる。

**【0108】**

R<sup>b8</sup>及びR<sup>b9</sup>が置換基を有する鎖状アルキル基である場合、鎖状アルキル基の炭素原子数は、1以上20以下が好ましく、1以上10以下がより好ましく、1以上6以下が特に好ましい。この場合、置換基の炭素原子数は、鎖状アルキル基の炭素原子数に含まれない。置換基を有する鎖状アルキル基は、直鎖状であるのが好ましい。

アルキル基が有してもよい置換基は、本発明の目的を阻害しない範囲で特に限定されない。置換基の好適な例としては、シアノ基、ハロゲン原子、環状有機基、及びアルコキシカルボニル基が挙げられる。ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。これらの中では、フッ素原子、塩素原子、臭素原子が好ましい。環状有機基としては、シクロアルキル基、芳香族炭化水素基、ヘテロシクリル基が挙げられる。シクロアルキル基の具体例としては、R<sup>b7</sup>がシクロアルキル基である場合の好適な例と同様である。芳香族炭化水素基の具体例としては、フェニル基、ナフチル基、ピフェニル基、アントリル基、及びフェナントリル基等が挙げられる。ヘテロシクリル基の具体例としては、R<sup>b7</sup>がヘテロシクリル基である場合の好適な例と同様である。R<sup>b7</sup>がアルコキシカルボニル基である場合、アルコキシカルボニル基に含まれるアルコキシ基は、直鎖状でも分岐鎖状でもよく、直鎖状が好ましい。アルコキシカルボニル基に含まれるアルコキシ基の炭素原子数は、1以上10以下が好ましく、1以上6以下がより好ましい。

**【0109】**

鎖状アルキル基が置換基を有する場合、置換基の数は特に限定されない。好ましい置換基の数は鎖状アルキル基の炭素原子数に応じて変わる。置換基の数は、典型的には、1以上20以下であり、1以上10以下が好ましく、1以上6以下がより好ましい。

**【0110】**

R<sup>b8</sup>及びR<sup>b9</sup>が環状有機基である場合、環状有機基は、脂環式基であっても、芳香族基であってもよい。環状有機基としては、脂肪族環状炭化水素基、芳香族炭化水素基、ヘテロシクリル基が挙げられる。R<sup>b8</sup>及びR<sup>b9</sup>が環状有機基である場合に、環状有機基が有してもよい置換基は、R<sup>b8</sup>及びR<sup>b9</sup>が鎖状アルキル基である場合と同様である。

**【0111】**

R<sup>b8</sup>及びR<sup>b9</sup>が芳香族炭化水素基である場合、芳香族炭化水素基は、フェニル基であるか、複数のベンゼン環が炭素-炭素結合を介して結合して形成される基であるか、複数のベンゼン環が縮合して形成される基であるのが好ましい。芳香族炭化水素基が、フェニル基であるか、複数のベンゼン環が結合又は縮合して形成される基である場合、芳香族炭化水素基に含まれるベンゼン環の環数は特に限定されず、3以下が好ましく、2以下がより好ましく、1が特に好ましい。芳香族炭化水素基の好ましい具体例としては、フェニル基、ナフチル基、ピフェニル基、アントリル基、及びフェナントリル基等が挙げられる。

**【0112】**

R<sup>b8</sup>及びR<sup>b9</sup>が脂肪族環状炭化水素基である場合、脂肪族環状炭化水素基は、単環式であっても多環式であってもよい。脂肪族環状炭化水素基の炭素原子数は特に限定されないが、3以上20以下が好ましく、3以上10以下がより好ましい。単環式の環状炭化水素基の例としては、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、ノルボルニル基、イソボルニル基、トリシクロノニル基、トリシクロデシル基、テトラシクロドデシル基、及びアダマンチル基等が挙げられる。

**【0113】**

R<sup>b8</sup>及びR<sup>b9</sup>がヘテロシクリル基である場合、ヘテロシクリル基は、1以上のN、S、Oを含む5員又は6員の単環であるか、かかる単環同士、又はかかる単環とベンゼン環

10

20

30

40

50

とが縮合したヘテロシクリル基である。ヘテロシクリル基が縮合環である場合は、環数3までのものとする。ヘテロシクリル基は、芳香族基（ヘテロアリアル基）であっても、非芳香族基であってもよい。かかるヘテロシクリル基を構成する複素環としては、フラン、チオフェン、ピロール、オキサゾール、イソオキサゾール、チアゾール、チアジアゾール、イソチアゾール、イミダゾール、ピラゾール、トリアゾール、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、ベンゾフラン、ベンゾチオフェン、インドール、イソインドール、インドリジン、ベンゾイミダゾール、ベンゾトリアゾール、ベンゾオキサゾール、ベンゾチアゾール、カルバゾール、プリン、キノリン、イソキノリン、キナゾリン、フタラジン、シンノリン、キノキサリン、ペペリジン、ペペラジン、モルホリン、ペペリジン、テトラヒドロピラン、及びテトラヒドロフラン等が挙げられる。

10

## 【0114】

$R^{b8}$ と $R^{b9}$ とは相互に結合して環を形成してもよい。 $R^{b8}$ と $R^{b9}$ とが形成する環からなる基は、シクロアルキリデン基であるのが好ましい。 $R^{b8}$ と $R^{b9}$ とが結合してシクロアルキリデン基を形成する場合、シクロアルキリデン基を構成する環は、5員環～6員環であるのが好ましく、5員環であるのがより好ましい。

## 【0115】

$R^{b8}$ と $R^{b9}$ とが結合して形成する基がシクロアルキリデン基である場合、シクロアルキリデン基は、1以上の他の環と縮合していてもよい。シクロアルキリデン基と縮合していてもよい環の例としては、ベンゼン環、ナフタレン環、シクロブタン環、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、シクロヘプタン環、シクロオクタン環、フラン環、チオフェン環、ピロール環、ピリジン環、ピラジン環、及びピリミジン環等が挙げられる。

20

## 【0116】

以上説明した $R^{b8}$ 及び $R^{b9}$ の中でも好適な基の例としては、式 -  $A^1$  -  $A^2$  で表される基が挙げられる。式中、 $A^1$ は直鎖アルキレン基であり、 $A^2$ は、アルコキシ基、シアノ基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、環状有機基、又はアルコキシカルボニル基である挙げられる。

## 【0117】

$A^1$ の直鎖アルキレン基の炭素原子数は、1以上10以下が好ましく、1以上6以下がより好ましい。 $A^2$ がアルコキシ基である場合、アルコキシ基は、直鎖状でも分岐鎖状でもよく、直鎖状が好ましい。アルコキシ基の炭素原子数は、1以上10以下が好ましく、1以上6以下がより好ましい。 $A^2$ がハロゲン原子である場合、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が好ましく、フッ素原子、塩素原子、臭素原子がより好ましい。 $A^2$ がハロゲン化アルキル基である場合、ハロゲン化アルキル基に含まれるハロゲン原子は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が好ましく、フッ素原子、塩素原子、臭素原子がより好ましい。ハロゲン化アルキル基は、直鎖状でも分岐鎖状でもよく、直鎖状が好ましい。 $A^2$ が環状有機基である場合、環状有機基の例は、 $R^{b8}$ 及び $R^{b9}$ が置換基として有する環状有機基と同様である。 $A^2$ がアルコキシカルボニル基である場合、アルコキシカルボニル基の例は、 $R^{b8}$ 及び $R^{b9}$ が置換基として有するアルコキシカルボニル基と同様である。

30

## 【0118】

$R^{b8}$ 及び $R^{b9}$ の好適な具体例としては、エチル基、 $n$ -プロピル基、 $n$ -ブチル基、 $n$ -ヘキシル基、 $n$ -ヘプチル基、及び $n$ -オクチル基等のアルキル基；2-メトキシエチル基、3-メトキシ- $n$ -プロピル基、4-メトキシ- $n$ -ブチル基、5-メトキシ- $n$ -ペンチル基、6-メトキシ- $n$ -ヘキシル基、7-メトキシ- $n$ -ヘプチル基、8-メトキシ- $n$ -オクチル基、2-エトキシエチル基、3-エトキシ- $n$ -プロピル基、4-エトキシ- $n$ -ブチル基、5-エトキシ- $n$ -ペンチル基、6-エトキシ- $n$ -ヘキシル基、7-エトキシ- $n$ -ヘプチル基、及び8-エトキシ- $n$ -オクチル基等のアルコキシアルキル基；2-シアノエチル基、3-シアノ- $n$ -プロピル基、4-シアノ- $n$ -ブチル基、5-シアノ- $n$ -ペンチル基、6-シアノ- $n$ -ヘキシル基、7-シアノ- $n$ -ヘプチル基、及び8-シアノ- $n$ -オクチル基等のシアノアルキル基；2-フェニルエチ

40

50

ル基、3 - フェニル - n - プロピル基、4 - フェニル - n - ブチル基、5 - フェニル - n - ペンチル基、6 - フェニル - n - ヘキシル基、7 - フェニル - n - ヘプチル基、及び 8 - フェニル - n - オクチル基等のフェニルアルキル基；2 - シクロヘキシルエチル基、3 - シクロヘキシル - n - プロピル基、4 - シクロヘキシル - n - ブチル基、5 - シクロヘキシル - n - ペンチル基、6 - シクロヘキシル - n - ヘキシル基、7 - シクロヘキシル - n - ヘプチル基、8 - シクロヘキシル - n - オクチル基、2 - シクロペンチルエチル基、3 - シクロペンチル - n - プロピル基、4 - シクロペンチル - n - ブチル基、5 - シクロペンチル - n - ペンチル基、6 - シクロペンチル - n - ヘキシル基、7 - シクロペンチル - n - ヘプチル基、及び 8 - シクロペンチル - n - オクチル基等のシクロアルキルアルキル基；2 - メトキシカルボニルエチル基、3 - メトキシカルボニル - n - プロピル基、4 - メトキシカルボニル - n - ブチル基、5 - メトキシカルボニル - n - ペンチル基、6 - メトキシカルボニル - n - ヘキシル基、7 - メトキシカルボニル - n - ヘプチル基、8 - メトキシカルボニル - n - オクチル基、2 - エトキシカルボニルエチル基、3 - エトキシカルボニル - n - プロピル基、4 - エトキシカルボニル - n - ブチル基、5 - エトキシカルボニル - n - ペンチル基、6 - エトキシカルボニル - n - ヘキシル基、7 - エトキシカルボニル - n - ヘプチル基、及び 8 - エトキシカルボニル - n - オクチル基等のアルコキシカルボニルアルキル基；2 - クロロエチル基、3 - クロロ - n - プロピル基、4 - クロロ - n - ブチル基、5 - クロロ - n - ペンチル基、6 - クロロ - n - ヘキシル基、7 - クロロ - n - ヘプチル基、8 - クロロ - n - オクチル基、2 - プロモエチル基、3 - プロモ - n - プロピル基、4 - プロモ - n - ブチル基、5 - プロモ - n - ペンチル基、6 - プロモ - n - ヘキシル基、7 - プロモ - n - ヘプチル基、8 - プロモ - n - オクチル基、3, 3, 3 - トリフルオロプロピル基、及び 3, 3, 4, 4, 5, 5, 5 - ヘプタフルオロ - n - ペンチル基等のハロゲン化アルキル基が挙げられる。

10

20

【0119】

R<sup>b8</sup>及びR<sup>b9</sup>として、上記の中でも好適な基は、エチル基、n - プロピル基、n - ブチル基、n - ペンチル基、2 - メトキシエチル基、2 - シアノエチル基、2 - フェニルエチル基、2 - シクロヘキシルエチル基、2 - メトキシカルボニルエチル基、2 - クロロエチル基、2 - プロモエチル基、3, 3, 3 - トリフルオロプロピル基、及び 3, 3, 4, 4, 5, 5, 5 - ヘプタフルオロ - n - ペンチル基である。

【0120】

R<sup>b10</sup>の好適な有機基の例としては、R<sup>b7</sup>と同様に、アルキル基、アルコキシ基、シクロアルキル基、シクロアルコキシ基、飽和脂肪族アシル基、アルコキシカルボニル基、飽和脂肪族アシルオキシ基、置換基を有してもよいフェニル基、置換基を有してもよいフェノキシ基、置換基を有してもよいベンゾイル基、置換基を有してもよいフェノキシカルボニル基、置換基を有してもよいベンゾイルオキシ基、置換基を有してもよいフェニルアルキル基、置換基を有してもよいナフチル基、置換基を有してもよいナフトキシ基、置換基を有してもよいナフトイル基、置換基を有してもよいナフトキシカルボニル基、置換基を有してもよいナフトイルオキシ基、置換基を有してもよいナフチルアルキル基、置換基を有してもよいヘテロシクリル基、置換基を有してもよいヘテロシクリルカルボニル基、1、又は2の有機基で置換されたアミノ基、モルホリン - 1 - イル基、及びピペラジン - 1 - イル基等が挙げられる。これらの基の具体例は、R<sup>b7</sup>について説明したものと同様である。また、R<sup>b10</sup>としてはシクロアルキルアルキル基、芳香環上に置換基を有していてもよいフェノキシアルキル基、芳香環上に置換基を有していてもよいフェニルチオアルキル基、も好ましい。フェノキシアルキル基、及びフェニルチオアルキル基が有していてもよい置換基は、R<sup>b7</sup>に含まれるフェニル基が有していてもよい置換基と同様である。

30

40

【0121】

有機基の中でも、R<sup>b10</sup>としては、アルキル基、シクロアルキル基、置換基を有していてもよいフェニル基、又はシクロアルキルアルキル基、芳香環上に置換基を有していてもよいフェニルチオアルキル基が好ましい。アルキル基としては、炭素原子数1以上20以下のアルキル基が好ましく、炭素原子数1以上8以下のアルキル基がより好ましく、炭素

50

原子数 1 以上 4 以下のアルキル基が特に好ましく、メチル基が最も好ましい。置換基を有していてもよいフェニル基の中では、メチルフェニル基が好ましく、2 - メチルフェニル基がより好ましい。シクロアルキルアルキル基に含まれるシクロアルキル基の炭素原子数は、5 以上 10 以下が好ましく、5 以上 8 以下がより好ましく、5 又は 6 が特に好ましい。シクロアルキルアルキル基に含まれるアルキレン基の炭素原子数は、1 以上 8 以下が好ましく、1 以上 4 以下がより好ましく、2 が特に好ましい。シクロアルキルアルキル基の中では、シクロペンチルエチル基が好ましい。芳香環上に置換基を有していてもよいフェニルチオアルキル基に含まれるアルキレン基の炭素原子数は、1 以上 8 以下が好ましく、1 以上 4 以下がより好ましく、2 が特に好ましい。芳香環上に置換基を有していてもよいフェニルチオアルキル基の中では、2 - (4 - クロロフェニルチオ)エチル基が好ましい。

10

【0122】

また、 $R^{b10}$ としては、 $-A^3-CO-O-A^4$ で表される基も好ましい。 $A^3$ は、2 価の有機基であり、2 価の炭化水素基であるのが好ましく、アルキレン基であるのが好ましい。 $A^4$ は、1 価の有機基であり、1 価の炭化水素基であるのが好ましい。

【0123】

$A^3$ がアルキレン基である場合、アルキレン基は直鎖状でも分岐鎖状でもよく、直鎖状が好ましい。 $A^3$ がアルキレン基である場合、アルキレン基の炭素原子数は 1 以上 10 以下が好ましく、1 以上 6 以下がより好ましく、1 以上 4 以下が特に好ましい。

【0124】

$A^4$ の好適な例としては、炭素原子数 1 以上 10 以下のアルキル基、炭素原子数 7 以上 20 以下のアラルキル基、及び炭素原子数 6 以上 20 以下の芳香族炭化水素基が挙げられる。 $A^4$ の好適な具体例としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、フェニル基、ナフチル基、ベンジル基、フェネチル基、*n*-ナフチルメチル基、及び *n*-ナフチルメチル基等が挙げられる。

20

【0125】

$-A^3-CO-O-A^4$ で表される基の好適な具体例としては、2 - メトキシカルボニルエチル基、2 - エトキシカルボニルエチル基、2 - *n*-プロピルオキシカルボニルエチル基、2 - *n*-ブチルオキシカルボニルエチル基、2 - *n*-ペンチルオキシカルボニルエチル基、2 - *n*-ヘキシルオキシカルボニルエチル基、2 - ベンジルオキシカルボニルエチル基、2 - フェノキシカルボニルエチル基、3 - メトキシカルボニル - *n*-プロピル基、3 - エトキシカルボニル - *n*-プロピル基、3 - *n*-プロピルオキシカルボニル - *n*-プロピル基、3 - *n*-ブチルオキシカルボニル - *n*-プロピル基、3 - *n*-ペンチルオキシカルボニル - *n*-プロピル基、3 - *n*-ヘキシルオキシカルボニル - *n*-プロピル基、3 - ベンジルオキシカルボニル - *n*-プロピル基、及び 3 - フェノキシカルボニル - *n*-プロピル基等が挙げられる。

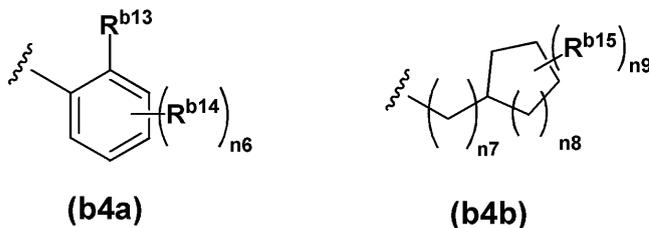
30

【0126】

以上、 $R^{b10}$ について説明したが、 $R^{b10}$ としては、下記式 (b4a) 又は (b4b) で表される基が好ましい。

【化24】

40



(式 (b4a) 及び (b4b) 中、 $R^{b13}$  及び  $R^{b14}$  はそれぞれ有機基であり、 $n6$  は 0 以上 4 以下の整数であり、 $R^{b13}$  及び  $R^{b14}$  がベンゼン環上の隣接する位置に存在す

50

る場合、 $R^{b13}$ と $R^{b14}$ とが互いに結合して環を形成してもよく、 $n7$ は1以上8以下の整数であり、 $n8$ は1以上5以下の整数であり、 $n9$ は0以上( $n8 + 3$ )以下の整数であり、 $R^{b15}$ は有機基である。) )

## 【0127】

式(b4a)中の $R^{b13}$ 及び $R^{b14}$ についての有機基の例は、 $R^{b7}$ と同様である。 $R^{b13}$ としては、アルキル基又はフェニル基が好ましい。 $R^{b13}$ がアルキル基である場合、その炭素原子数は、1以上10以下が好ましく、1以上5以下がより好ましく、1以上3以下が特に好ましく、1が最も好ましい。つまり、 $R^{b13}$ はメチル基であるのが最も好ましい。 $R^{b13}$ と $R^{b14}$ とが結合して環を形成する場合、当該環は、芳香族環でもよく、脂肪族環でもよい。式(b4a)で表される基であって、 $R^{b13}$ と $R^{b14}$ とが環を形成している基の好適な例としては、ナフタレン-1-イル基や、1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン-5-イル基等が挙げられる。上記式(b4a)中、 $n6$ は0以上4以下の整数であり、0又は1であるのが好ましく、0であるのがより好ましい。

10

## 【0128】

上記式(b4b)中、 $R^{b15}$ は有機基である。有機基としては、 $R^{b7}$ について説明した有機基と同様の基が挙げられる。有機基の中では、アルキル基が好ましい。アルキル基は直鎖状でも分岐鎖状でもよい。アルキル基の炭素原子数は1以上10以下が好ましく、1以上5以下がより好ましく、1以上3以下が特に好ましい。 $R^{b15}$ としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等が好ましく例示され、これらの中でも、メチル基であることがより好ましい。

20

## 【0129】

上記式(b4b)中、 $n8$ は1以上5以下の整数であり、1以上3以下の整数が好ましく、1又は2がより好ましい。上記式(b4b)中、 $n9$ は0以上( $n8 + 3$ )以下であり、0以上3以下の整数が好ましく、0以上2以下の整数がより好ましく、0が特に好ましい。上記式(b4b)中、 $n7$ は1以上8以下の整数であり、1以上5以下の整数が好ましく、1以上3以下の整数がより好ましく、1又は2が特に好ましい。

## 【0130】

式(b4)中、 $R^{b11}$ は、水素原子、置換基を有してもよい炭素原子数1以上11以下のアルキル基、又は置換基を有してもよいアリアル基である。 $R^{b11}$ がアルキル基である場合に有してもよい置換基としては、フェニル基、ナフチル基等が好ましく例示される。また、 $R^{b7}$ がアリアル基である場合に有してもよい置換基としては、炭素原子数1以上5以下のアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子等が好ましく例示される。

30

## 【0131】

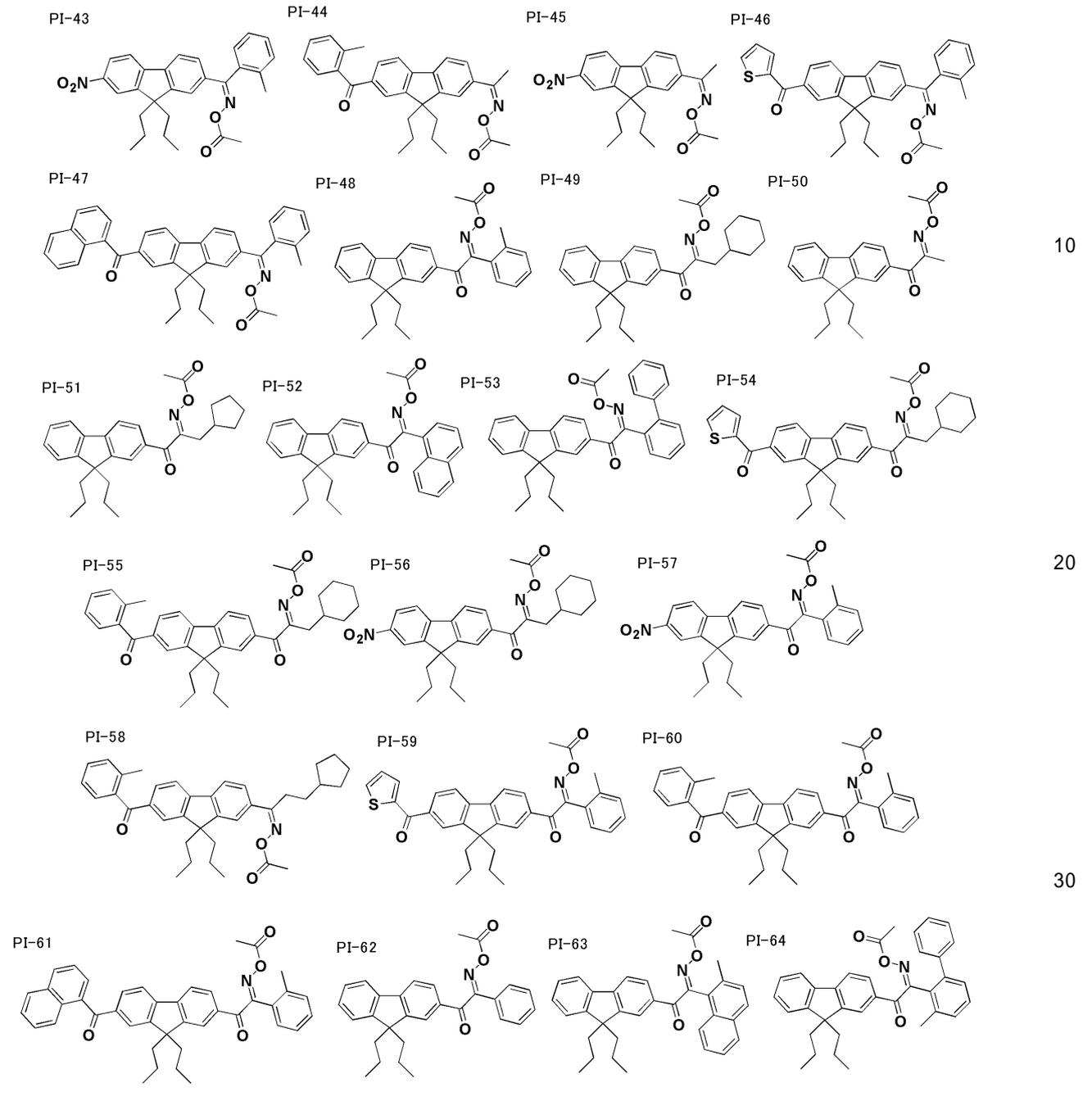
式(b4)中、 $R^{b11}$ としては、水素原子、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、フェニル基、ベンジル基、メチルフェニル基、ナフチル基等が好ましく例示され、これらの中でも、メチル基又はフェニル基がより好ましい。

## 【0132】

式(b4)で表される化合物の好適な具体例としては、以下のPI-43~PI-83が挙げられる。

40

【化 2 5】



【 0 1 3 3 】

10

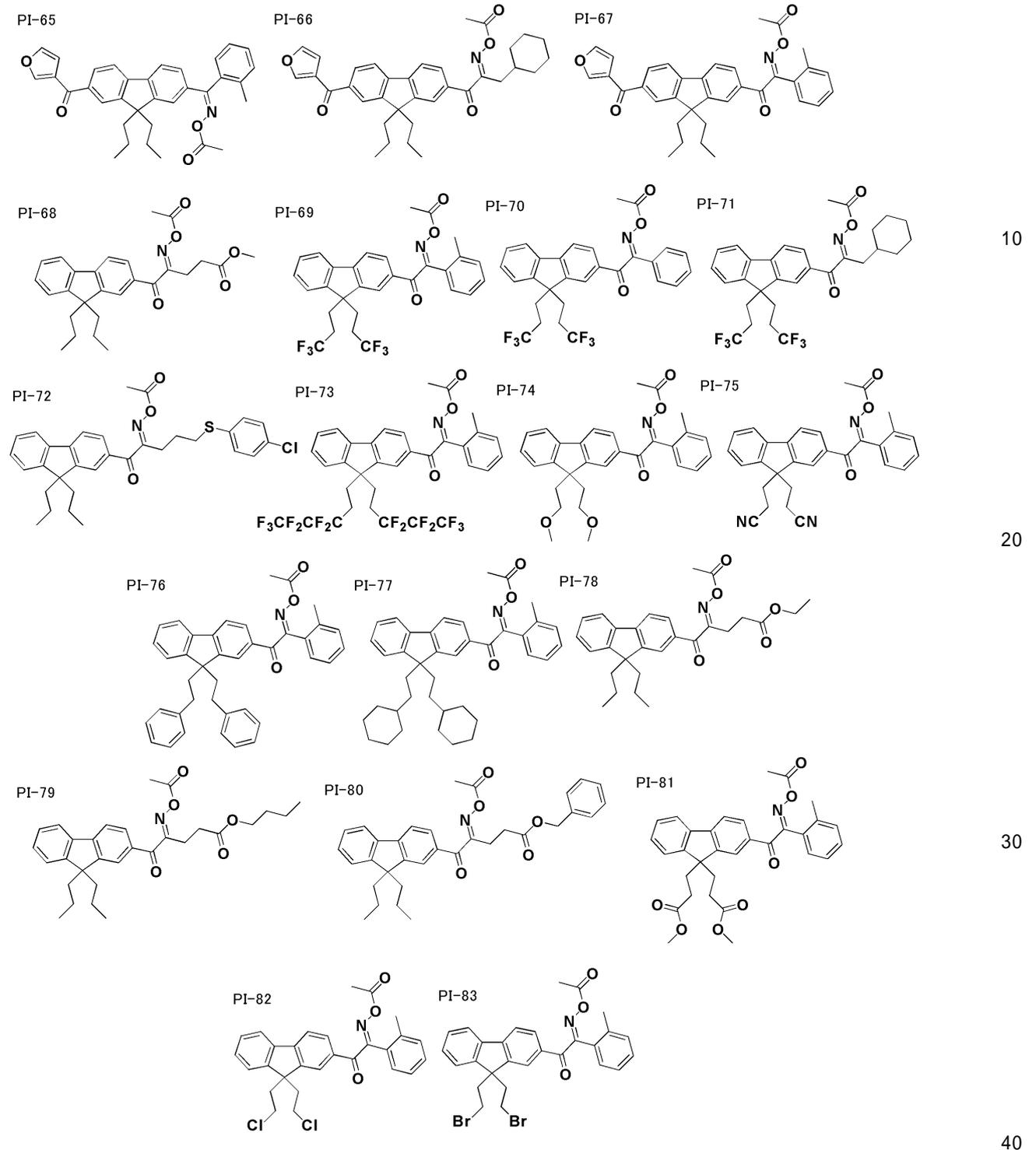
20

30

40

50

## 【化 2 6】



## 【 0 1 3 4】

(B) 光重合開始剤の含有量は、後述する(S)有機溶剤の質量を除いた感光性組成物の質量(固形分全体)に対して0.5質量%以上30質量%以下であることが好ましく、1質量%以上20質量%以下であることがより好ましい。(B)光重合開始剤の含有量を上記の範囲とすることにより、パターン形状の不良が生じにくい感光性組成物を得ることができる。

## 【 0 1 3 5】

また、(B)光重合開始剤に、光開始助剤を組み合わせてもよい。光開始助剤としては、トリエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、トリスプロパノールアミン、4

10

20

30

40

50

- ジメチルアミノ安息香酸メチル、4 - ジメチルアミノ安息香酸エチル、4 - ジメチルアミノ安息香酸イソアミル、4 - ジメチルアミノ安息香酸2 - エチルヘキシル、安息香酸2 - ジメチルアミノエチル、N, N - ジメチルパラトルイジン、4, 4' - ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、9, 10 - ジメトキシアントラセン、2 - エチル - 9, 10 - ジメトキシアントラセン、9, 10 - ジエトキシアントラセン、2 - エチル - 9, 10 - ジエトキシアントラセン、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 - 5 - メトキシベンゾチアゾール、3 - メルカプトプロピオン酸、3 - メルカプトプロピオン酸メチル、ペンタエリストールテトラメルカプトアセテート、3 - メルカプトプロピオネート等のチオール化合物等が挙げられる。これらの光開始助剤は、単独又は2種以上組み合わせ用いることができる。

10

## 【0136】

## &lt;(C)カーボンブラック&gt;

感光性組成物は、遮光性材料として(C)カーボンブラックを含む。感光性組成物中の(C)カーボンブラックの含有量は、感光性組成物の全固形分中30質量%以上であり、40質量%以上が好ましく、50質量%以上がより好ましい。感光性組成物が、かかる範囲の量の(C)カーボンブラックを含むことにより、遮光性に優れる硬化膜を形成できる。

(C)カーボンブラックの含有量の上限は特に限定されないが、感光性組成物の全固形分中75質量%以下が好ましく、70質量%以下がより好ましく、60質量%以下が特に好ましい。

20

## 【0137】

カーボンブラックの種類は特に限定されない。カーボンブラックとしては、例えば、チャンネルブラック、ファーンズブラック、サーマルブラック、ランプブラック等の公知のカーボンブラックを用いることができる。また、樹脂被覆カーボンブラックを使用してもよい。

## 【0138】

カーボンブラックとしては、酸性基を導入する処理を施されたカーボンブラックも好ましい。カーボンブラックに導入される酸性基は、ブレンステッドの定義による酸性を示す官能基である。酸性基の具体例としては、カルボキシ基、スルホン酸基、リン酸基等が挙げられる。カーボンブラックに導入された酸性基は、塩を形成していてもよい。酸性基と塩を形成するカチオンは、本発明の目的を阻害しない範囲で特に限定されない。カチオンの例としては、種々の金属イオン、含窒素化合物のカチオン、アンモニウムイオン等が挙げられ、ナトリウムイオン、カリウムイオン、リチウムイオン等のアルカリ金属イオンや、アンモニウムイオンが好ましい。

30

## 【0139】

以上説明した酸性基を導入する処理を施されたカーボンブラックの中では、感光性組成物を用いて形成される遮光性の硬化膜の高抵抗を達成する観点で、カルボン酸基、カルボン酸塩基、スルホン酸基、及びスルホン酸塩基からなる群より選択される1種以上の官能基を有するカーボンブラックが好ましい。

## 【0140】

カーボンブラックに酸性基を導入する方法は特に限定されない。酸性基を導入する方法としては、例えば以下の方法が挙げられる。

40

1) 濃硫酸、発煙硫酸、クロロスルホン酸等を用いる直接置換法や、亜硫酸塩、亜硫酸水素塩等を用いる間接置換法により、カーボンブラックにスルホン酸基を導入する方法。

2) アミノ基と酸性基とを有する有機化合物と、カーボンブラックとをジアゾカップリングさせる方法。

3) ハロゲン原子と酸性基とを有する有機化合物と、水酸基を有するカーボンブラックとをウィリアムソンのエーテル化法により反応させる方法。

4) ハロカルボニル基と保護基により保護された酸性基とを有する有機化合物と、水酸基を有するカーボンブラックとを反応させる方法。

50

5) ハロカルボニル基と保護基により保護された酸性基とを有する有機化合物を用いて、カーボンブラックに対してフリーデルクラフツ反応を行った後、脱保護する方法。

【0141】

これらの方法の中では、酸性基の導入処理が、容易且つ安全であることから、方法2)が好ましい。方法2)で使用されるアミノ基と酸性基とを有する有機化合物としては、芳香族基にアミノ基と酸性基とが結合した化合物が好ましい。このような化合物の例としては、スルファニル酸のようなアミノベンゼンスルホン酸や、4-アミノ安息香酸のようなアミノ安息香酸が挙げられる。

【0142】

カーボンブラックに導入される酸性基のモル数は、本発明の目的を阻害しない範囲で特に限定されない。カーボンブラックに導入される酸性基のモル数は、カーボンブラック100gに対して、1mmol以上200mmol以下が好ましく、5mmol以上100mmol以下がより好ましい。

10

【0143】

酸性基を導入されたカーボンブラックは、樹脂による被覆処理を施されていてもよい。樹脂により被覆されたカーボンブラックを含む感光性組成物を用いる場合、遮光性及び絶縁性に優れ、表面反射率が低い遮光性の硬化膜を形成しやすい。なお、樹脂による被覆処理によって、感光性組成物を用いて形成される遮光性の硬化膜の誘電率に対する悪影響は特段生じない。カーボンブラックの被覆に使用できる樹脂の例としては、フェノール樹脂、メラミン樹脂、キシレン樹脂、ジアリルフタレート樹脂、グリブタル樹脂、エポキシ樹脂、アルキルベンゼン樹脂等の熱硬化性樹脂や、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、変性ポリフェニレンオキサイド、ポリスルホン、ポリパラフェニレンテレフタルアミド、ポリアミドイミド、ポリイミド、ポリアミノビスマレイミド、ポリエーテルスルフォポリフェニレンスルホン、ポリアリレート、ポリエーテルエーテルケトン等の熱可塑性樹脂が挙げられる。カーボンブラックに対する樹脂の被覆量は、カーボンブラックの質量と樹脂の質量との合計に対して、1質量%以上30質量%以下が好ましい。

20

【0144】

以上説明した(C)カーボンブラックを感光性組成物において均一に分散させるために、さらに分散剤を使用してもよい。このような分散剤としては、ポリエチレンイミン系、ウレタン樹脂系、アクリル樹脂系の高分子分散剤を用いることが好ましい。これらの中では、アクリル樹脂系の分散剤を用いることが好ましい。

30

なお、分散剤に起因する腐食性のガスが硬化膜から生じる場合もある。このため、(C)カーボンブラックが、分散剤を用いることなく分散処理されるのも好ましい態様の一例である。

【0145】

(C)カーボンブラックは分散剤の存在下又は不存在下に適当な濃度で分散させた分散液とした後、感光性組成物に添加することが好ましい。

なお、本明細書においては、上述の(C)カーボンブラックの使用量について、この存在する分散剤も含む値として定義することができる。

40

【0146】

<(C')その他の遮光剤>

感光性組成物は、(C)カーボンブラックとともに、(C)カーボンブラック以外の(C')その他の遮光剤を含んでいてもよい。

【0147】

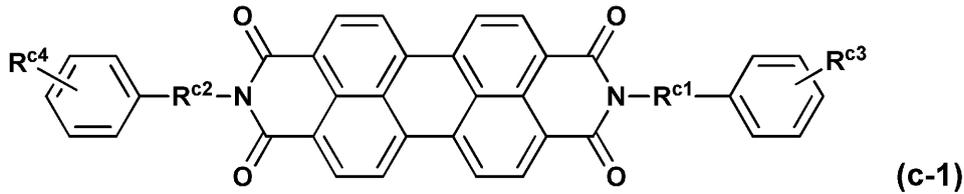
(C')その他の遮光剤としては、例えば、ペリレン系顔料を用いることができる。ペリレン系顔料の具体例としては、下記式(c-1)で表されるペリレン系顔料、下記式(c-2)で表されるペリレン系顔料、及び下記式(c-3)で表されるペリレン系顔料が挙げられる。市販品では、BAS F社製の製品名K0084、及びK0086や、ピグメントブラック21、30、31、32、33、及び34等を、ペリレン系顔料として好まし

50

く用いることができる。

【0148】

【化27】

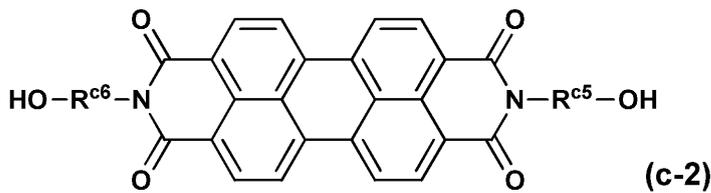


10

式(c-1)中、 $R^{c1}$ 及び $R^{c2}$ は、それぞれ独立に炭素原子数1以上3以下のアルキレン基を表し、 $R^{c3}$ 及び $R^{c4}$ は、それぞれ独立に、水素原子、水酸基、メトキシ基、又はアセチル基を表す。

【0149】

【化28】

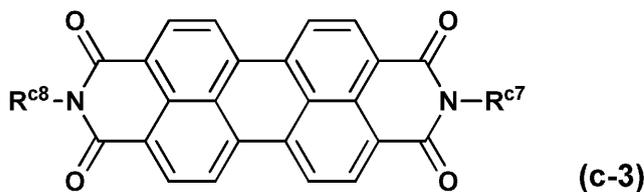


20

式(c-2)中、 $R^{c5}$ 及び $R^{c6}$ は、それぞれ独立に、炭素原子数1以上7以下のアルキレン基を表す。

【0150】

【化29】



30

式(c-3)中、 $R^{c7}$ 及び $R^{c8}$ は、それぞれ独立に、水素原子、炭素原子数1以上22以下のアルキル基であり、N、O、S、又はPのヘテロ原子を含んでいてもよい。 $R^{c7}$ 及び $R^{c8}$ がアルキル基である場合、当該アルキル基は、直鎖状であっても、分岐鎖状であってもよい。

40

【0151】

上記の式(c-1)で表される化合物、式(c-2)で表される化合物、及び式(c-3)で表される化合物は、例えば、特開昭62-1753号公報、特公昭63-26784号公報に記載の方法を用いて合成することができる。すなわち、ペリレン-3,5,9,10-テトラカルボン酸又はその二無水物とアミン類とを原料とし、水又は有機溶媒中で加熱反応を行う。そして、得られた粗製物を硫酸中で再沈殿させるか、又は、水、有機溶媒あるいはこれらの混合溶媒中で再結晶させることによって目的物を得ることができる。

【0152】

感光性組成物中においてペリレン系顔料を良好に分散させるためには、ペリレン系顔料の平均粒子径は10nm以上1000nm以下であるのが好ましい。

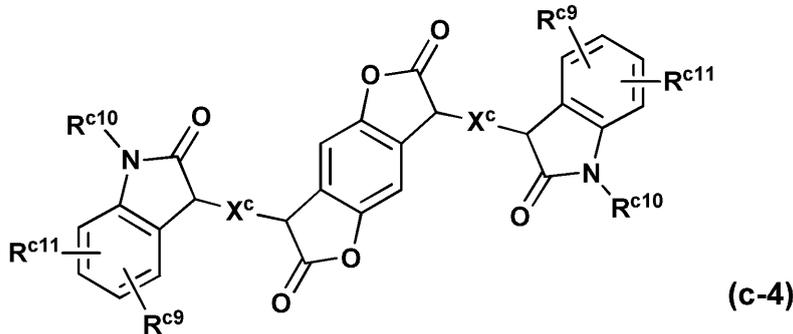
50

【 0 1 5 3 】

また、(C')その他の遮光剤としては、ラクタム系顔料を含ませることもできる。ラクタム系顔料としては、例えば、下記式(c-4)で表される化合物が挙げられる。

【 0 1 5 4 】

【 化 3 0 】



10

【 0 1 5 5 】

式(c-4)中、X<sup>c</sup>は二重結合を示し、幾何異性体としてそれぞれ独立にE体又はZ体であり、R<sup>c9</sup>は、それぞれ独立に、水素原子、メチル基、ニトロ基、メトキシ基、臭素原子、塩素原子、フッ素原子、カルボキシ基、又はスルホ基を示し、R<sup>c10</sup>は、それぞれ独立に、水素原子、メチル基、又はフェニル基を示し、R<sup>c11</sup>は、各々独立に、水素原子、メチル基、又は塩素原子を示す。

20

式(c-4)で表される化合物は、単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

R<sup>c9</sup>は、式(c-4)で表される化合物の製造が容易である点から、ジヒドロインドロン環の6位に結合するのが好ましく、R<sup>c11</sup>はジヒドロインドロン環の4位に結合するのが好ましい。同様の観点から、R<sup>c9</sup>、R<sup>c10</sup>、及びR<sup>c11</sup>は、好ましくは水素原子である。

式(c-4)で表される化合物は、幾何異性体としてEE体、ZZ体、EZ体を有するが、これらのいずれかの単一の化合物であってもよいし、これらの幾何異性体の混合物であってもよい。

30

式(c-4)で表される化合物は、例えば、国際公開第2000/24736号、及び国際公開第2010/081624号に記載された方法により製造することができる。

【 0 1 5 6 】

感光性組成物中においてラクタム系顔料を良好に分散させるためには、ラクタム系顔料の平均粒子径は10nm以上1000nm以下であるのが好ましい。

【 0 1 5 7 】

さらに、(C')その他の遮光剤として銀錫(AgSn)合金を主成分とする微粒子(以下、「AgSn合金微粒子」という。)も使用できる。このAgSn合金微粒子は、AgSn合金が主成分であればよく、他の金属成分として、例えば、Ni、Pd、Au等が含まれていてもよい。

40

このAgSn合金微粒子の平均粒子径は、1nm以上300nm以下が好ましい。

【 0 1 5 8 】

AgSn合金は、化学式Ag<sub>x</sub>Snにて表した場合、化学的に安定したAgSn合金が得られるxの範囲は1 < x < 10であり、化学的安定性と黒色度とが同時に得られるxの範囲は3 < x < 4である。

ここで、上記xの範囲でAgSn合金中のAgの質量比を求めると、

$$x = 1 \text{ の場合、} \quad \text{Ag} / \text{AgSn} = 0.4762$$

$$x = 3 \text{ の場合、} \quad 3 \cdot \text{Ag} / \text{Ag}_3\text{Sn} = 0.7317$$

50

$x = 4$  の場合、  $4 \cdot Ag / Ag_4Sn = 0.7843$

$x = 10$  の場合、  $10 \cdot Ag / Ag_{10}Sn = 0.9008$

となる。

従って、この Ag Sn 合金は、Ag を 47.6 質量%以上 90 質量%以下含有した場合に化学的に安定なものとなり、Ag を 73.17 質量%以上 78.43 質量%以下含有した場合に Ag 量に対し効果的に化学的安定性と黒色度とを得ることができる。

#### 【0159】

この Ag Sn 合金微粒子は、通常の微粒子合成法を用いて作製することができる。微粒子合成法としては、気相反応法、噴霧熱分解法、アトマイズ法、液相反応法、凍結乾燥法、水熱合成法等が挙げられる。

#### 【0160】

Ag Sn 合金微粒子は絶縁性の高いものであるが、感光性組成物の用途によっては、さらに絶縁性を高めるため、表面を絶縁膜で覆うようにしても構わない。このような絶縁膜の材料としては、金属酸化物又は有機高分子化合物が好適である。

金属酸化物としては、絶縁性を有する金属酸化物、例えば、酸化ケイ素（シリカ）、酸化アルミニウム（アルミナ）、酸化ジルコニウム（ジルコニア）、酸化イットリウム（イットリア）、酸化チタン（チタニア）等が好適に用いられる。

また、有機高分子化合物としては、絶縁性を有する樹脂、例えば、ポリイミド、ポリエーテル、ポリアクリレート、ポリアミン化合物等が好適に用いられる。

#### 【0161】

絶縁膜の膜厚は、Ag Sn 合金微粒子の表面の絶縁性を十分に高めるためには 1 nm 以上 100 nm 以下の厚みが好ましく、より好ましくは 5 nm 以上 50 nm 以下である。

絶縁膜は、表面改質技術あるいは表面のコーティング技術により容易に形成することができる。特に、テトラエトキシシラン、アルミニウムトリエトキシド等のアルコキシドを用いれば、比較的低温で膜厚の均一な絶縁膜を形成することができるので好ましい。

#### 【0162】

(C') その他の遮光剤としては、上述のペリレン系顔料、ラクタム系顔料、Ag Sn 合金微粒子単独でも用いてもよいし、これらを組み合わせ用いてもよい。

その他、黒色顔料は、色調の調整の目的等で、赤、青、緑、黄等の色相の色素を含んでもよい。黒色顔料の他の色相の色素は、公知の色素から適宜選択することができる。例えば、黒色顔料の他の色相の色素としては、上記の種々の顔料を用いることができる。黒色顔料の他の色相の色素の使用量は、黒色顔料の全質量に対して、15 質量%以下が好ましく、10 質量%以下がより好ましい。

#### 【0163】

なお、感光性組成物において、(C) カーボンブラック、又は (C) カーボンブラックと (C') その他の遮光剤との組み合わせに、さらに染料を組み合わせ用いてもよい。この染料は公知の材料のなかから適宜選択すればよい。

感光性組成物に適用可能な染料としては、例えば、アゾ染料、金属錯塩アゾ染料、アントラキノン染料、トリフェニルメタン染料、キサントン染料、シアニン染料、ナフトキノン染料、キノイミン染料、メチン染料、フタロシアニン染料等を挙げることができる。

また、これら染料については、レーキ化（造塩化）することで有機溶媒等に分散させ、これを (D) 着色剤として用いることができる。

これらの染料以外にも、例えば、特開 2013-225132 号公報、特開 2014-178477 号公報、特開 2013-137543 号公報、特開 2011-38085 号公報、特開 2014-197206 号公報等に記載の染料等も好ましく用いることができる。

#### 【0164】

(C') その他の遮光剤の含有量は、本発明の目的を阻害しない範囲で特に限定されない。(C') その他の遮光剤の含有量は、(C) カーボンブラックと、(C') その他の遮光剤との総量が、感光性組成物の全固形分中 75 質量%以下である量が好ましく、70 質量

10

20

30

40

50

%以下である量がより好ましく、60質量%以下である量が特に好ましい。

【0165】

<(D)バインダー樹脂>

感光性組成物は、(D)バインダー樹脂を含んでいてもよい。(D)バインダー樹脂は、塩基性の溶液に対して可溶性アルカリ可溶性樹脂であっても、塩基性の溶液に対して不溶性樹脂であってもよく、アルカリ可溶性樹脂を含むのが好ましい。

【0166】

(D)バインダー樹脂として使用され得る、塩基性の溶液に対して不溶性樹脂は、本発明の目的を阻害しない範囲で特に限定されない。塩基性の溶液に対して不溶性樹脂の好適な例としては、例えば、メチル(メタ)アクリレートに代表されるアクリル酸エステルの単独重合体又は共重合体が挙げられる。

10

【0167】

(D)バインダー樹脂として好ましく用いられる、アルカリ可溶性樹脂について説明する。

ここで、本明細書において、アルカリ可溶性樹脂とは、分子内にアルカリ可溶性をもたせる官能基(例えば、フェノール性水酸基、カルボキシ基、スルホン酸基等)を備える樹脂を指す。

【0168】

アルカリ可溶性樹脂として好適な樹脂としては、(D1)カルド構造を有する樹脂(以下、「(D1)カルド樹脂」とも記す。)が挙げられる。

20

アルカリ可溶性樹脂として(D1)カルド構造を有する樹脂を用いる場合、解像性に優れた感光性組成物を得やすく、感光性組成物を用いて加熱により過度にフローしにくい硬化膜を形成しやすい。

【0169】

〔(D1)カルド構造を有する樹脂〕

(D1)カルド構造を有する樹脂としては、その構造中にカルド骨格を有し、所定のアルカリ可溶性を有する樹脂を用いることができる。カルド骨格とは、第1の環状構造を構成している1つの環炭素原子に、第2の環状構造と第3の環状構造とが結合した骨格をいう。なお、第2の環状構造と、第3の環状構造とは、同一の構造であっても異なった構造であってもよい。

30

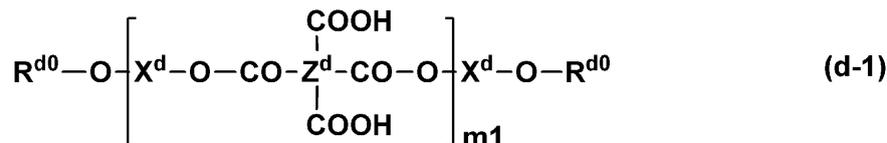
カルド骨格の代表的な例としては、フルオレン環の9位の炭素原子に2つの芳香環(例えばベンゼン環)が結合した骨格が挙げられる。

【0170】

(D1)カルド樹脂としては、特に限定されるものではなく、従来公知の樹脂を用いることができる。その中でも、下記式(d-1)で表される樹脂が好ましい。

【0171】

【化31】



40

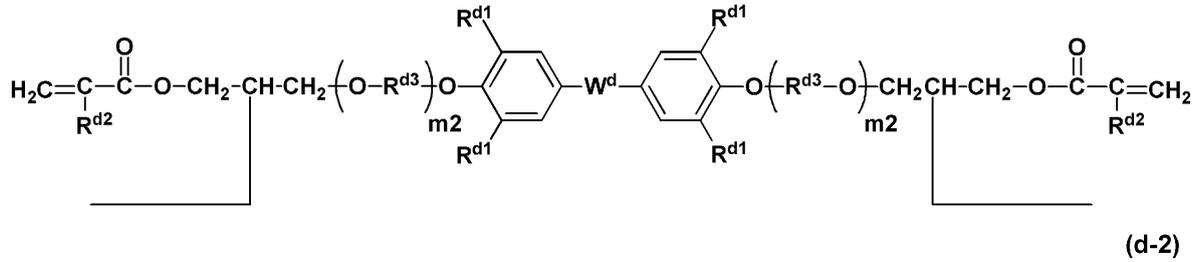
【0172】

式(d-1)中、X<sup>d</sup>は、下記式(d-2)で表される基を示す。m<sub>1</sub>は0以上20以下の整数を示す。

【0173】

50

## 【化32】



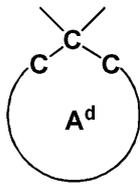
10

## 【0174】

上記式(d-2)中、 $R^{d1}$ は、それぞれ独立に水素原子、炭素原子数1以上6以下の炭化水素基、又はハロゲン原子を示し、 $R^{d2}$ は、それぞれ独立に水素原子又はメチル基を示し、 $R^{d3}$ は、それぞれ独立に直鎖又は分岐鎖のアルキレン基を示し、 $m2$ は、0又は1を示し、 $W^d$ は、下記式(d-3)で表される基を示す。

## 【0175】

## 【化33】



(d-3)

20

## 【0176】

式(d-2)中、 $R^{d3}$ としては、炭素原子数1以上20以下のアルキレン基が好ましく、炭素原子数1以上10以下のアルキレン基がより好ましく、炭素原子数1以上6以下のアルキレン基が特に好ましく、エタン-1,2-ジイル基、プロパン-1,2-ジイル基、及びプロパン1,3-ジイル基が最も好ましい。

## 【0177】

式(d-3)中の環 $A^d$ は、芳香族環と縮合していてもよく置換基を有していてもよい脂肪族環を示す。脂肪族環は、脂肪族炭化水素環であっても、脂肪族複素環であってもよい。

脂肪族環としては、モノシクロアルカン、ビスシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカン等が挙げられる。

具体的には、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン等のモノシクロアルカンや、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカンが挙げられる。

脂肪族環に縮合してもよい芳香族環は、芳香族炭化水素環でも芳香族複素環でもよく、芳香族炭化水素環が好ましい。具体的にはベンゼン環、及びナフタレン環が好ましい。

## 【0178】

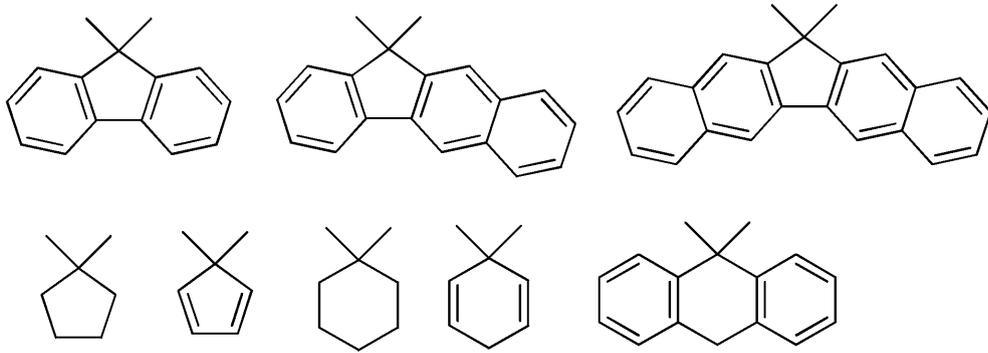
式(d-3)で表される2価基の好適な例としては、下記の基が挙げられる。

30

40

50

## 【化34】

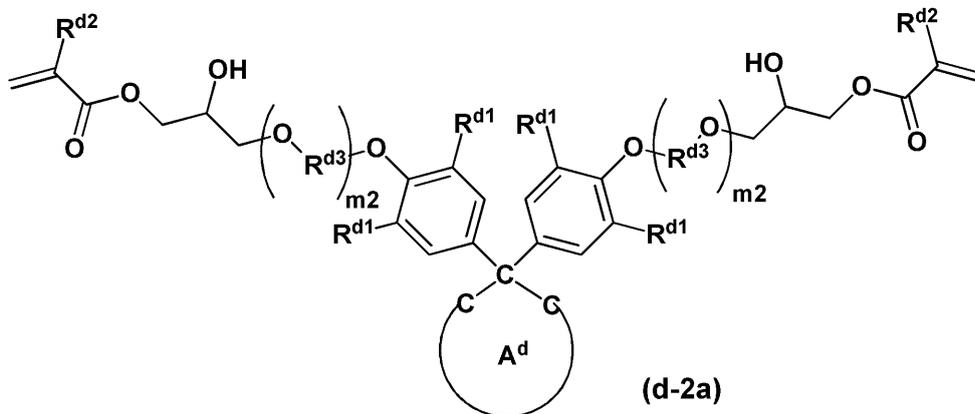


10

## 【0179】

式(d-1)中の2価基 $X^d$ は、残基 $Z^d$ を与えるテトラカルボン酸二無水物と、下式(d-2a)で表されるジオール化合物とを反応させることにより、(D1)カルド樹脂中に導入される。

## 【化35】



20

30

## 【0180】

式(d-2a)中、 $R^{d1}$ 、 $R^{d2}$ 、 $R^{d3}$ 、及び $m2$ は、式(d-2)について説明した通りである。式(d-2a)中の環 $A^d$ については、式(d-3)について説明した通りである。

## 【0181】

式(d-2a)で表されるジオール化合物は、例えば、以下の方法により製造し得る。

まず、下記式(d-2b)で表されるジオール化合物が有するフェノール性水酸基中の水素原子を、必要に応じて、常法に従って、 $-R^{d3}-OH$ で表される基に置換した後、エピクロルヒドリン等を用いてグリシジル化して、下記式(d-2c)で表されるエポキシ化合物を得る。

40

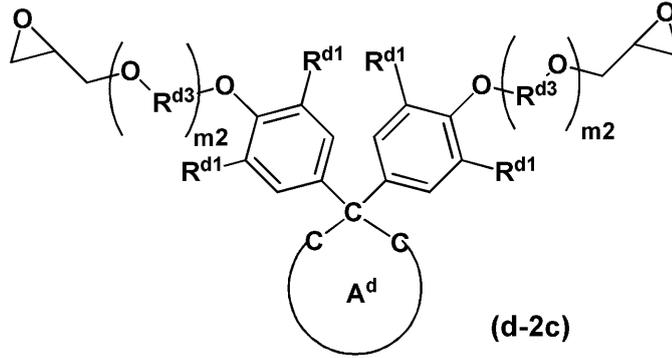
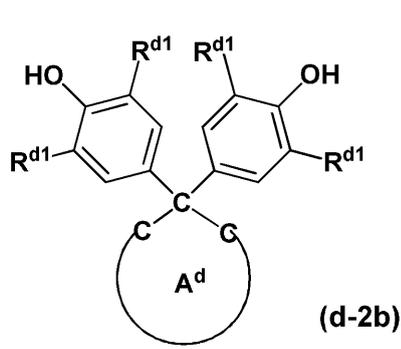
次いで、式(d-2c)で表されるエポキシ化合物を、アクリル酸又はメタアクリル酸と反応させることにより、式(d-2a)で表されるジオール化合物が得られる。

式(d-2b)及び式(d-2c)中、 $R^{d1}$ 、 $R^{d3}$ 、及び $m2$ は、式(d-2)について説明した通りである。式(d-2b)及び式(d-2c)中の環 $A^d$ については、式(d-3)について説明した通りである。

なお、式(d-2a)で表されるジオール化合物の製造方法は、上記の方法に限定されない。

50

## 【化 3 6】

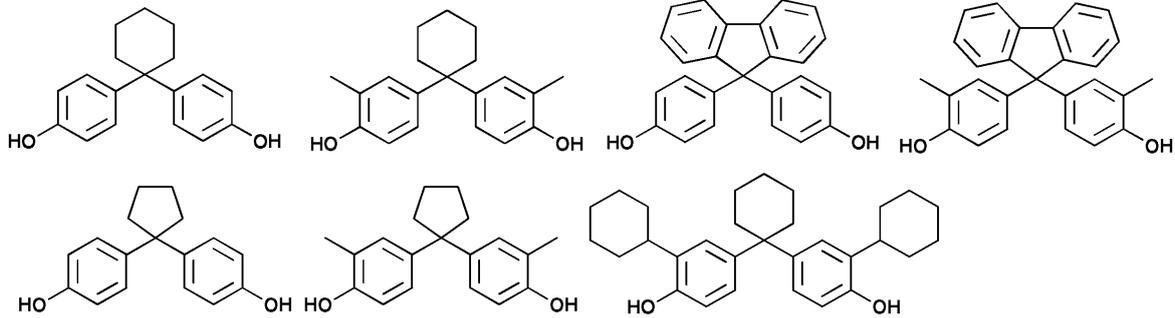


10

## 【 0 1 8 2】

式 ( d - 2 b ) で表されるジオール化合物の好適な例としては、以下のジオール化合物が挙げられる。

## 【化 3 7】



20

## 【 0 1 8 3】

上記式 ( d - 1 ) 中、 $R^{d0}$  は水素原子又は  $-CO-Y^d-COOH$  で表される基である。ここで、 $Y^d$  は、ジカルボン酸無水物から酸無水物基 ( $-CO-O-CO-$ ) を除いた残基を示す。ジカルボン酸無水物の例としては、無水マレイン酸、無水コハク酸、無水イタコン酸、無水フタル酸、無水テトラヒドロフタル酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、無水メチルエンドメチレンテトラヒドロフタル酸、無水クロレンド酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、無水グルタル酸等が挙げられる。

30

## 【 0 1 8 4】

また、上記式 ( d - 1 ) 中、 $Z^d$  は、テトラカルボン酸二無水物から 2 個の酸無水物基を除いた残基を示す。テトラカルボン酸二無水物の例としては、下記式 ( d - 4 ) で表されるテトラカルボン酸二無水物、ピロメリット酸二無水物、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、ピフェニルテトラカルボン酸二無水物、ピフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物等が挙げられる。

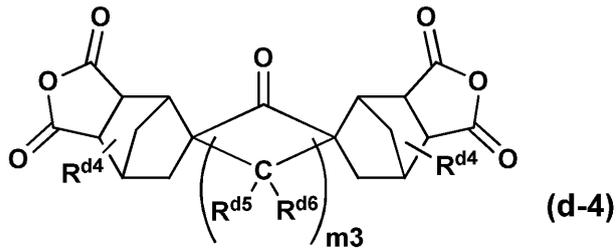
40

また、上記式 ( d - 1 ) 中、 $m_1$  は、0 以上 20 以下の整数を示す。

## 【 0 1 8 5】

50

## 【化 3 8】



(式(d-4)中、 $R^{d4}$ 、 $R^{d5}$ 、及び $R^{d6}$ は、それぞれ独立に、水素原子、炭素原子数1以上10以下のアルキル基及びフッ素原子からなる群より選択される1種を示し、 $m_3$ は、0以上12以下の整数を示す。)

## 【0186】

式(d-4)中の $R^{d4}$ として選択され得るアルキル基は、炭素原子数が1以上10以下のアルキル基である。アルキル基の備える炭素原子数をこの範囲に設定することで、得られるカルボン酸エステルの耐熱性を一段と向上させることができる。 $R^{d4}$ がアルキル基である場合、その炭素原子数は、耐熱性に優れるカルド樹脂を得やすい点から、1以上6以下が好ましく、1以上5以下がより好ましく、1以上4以下がさらに好ましく、1以上3以下が特に好ましい。

$R^{d4}$ がアルキル基である場合、当該アルキル基は直鎖状でも分岐鎖状でもよい。

## 【0187】

式(d-4)中の $R^{d4}$ としては、耐熱性に優れるカルド樹脂を得やすい点から、それぞれ独立に、水素原子又は炭素原子数1以上10以下のアルキル基がより好ましい。式(d-4)中の $R^{d4}$ は、水素原子、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基又はイソプロピル基がより好ましく、水素原子又はメチル基が特に好ましい。

式(d-4)中の複数の $R^{d4}$ は、高純度のテトラカルボン酸二無水物の調製が容易であることから、同一の基であるのが好ましい。

## 【0188】

式(d-4)中の $m_3$ は0以上12以下の整数を示す。 $m_3$ の値を12以下とすることによって、テトラカルボン酸二無水物の精製を容易にすることができる。

テトラカルボン酸二無水物の精製が容易である点から、 $m_3$ の上限は5が好ましく、3がより好ましい。

テトラカルボン酸二無水物の化学的安定性の点から、 $m_3$ の下限は1が好ましく、2がより好ましい。

式(d-4)中の $m_3$ は、2又は3が特に好ましい。

## 【0189】

式(d-4)中の $R^{d5}$ 、及び $R^{d6}$ として選択され得る炭素原子数1以上10以下のアルキル基は、 $R^{d4}$ として選択され得る炭素原子数1以上10以下のアルキル基と同様である。

$R^{d5}$ 、及び $R^{d6}$ は、テトラカルボン酸二無水物の精製が容易である点から、水素原子、又は炭素原子数1以上10以下(好ましくは1以上6以下、より好ましくは1以上5以下、さらに好ましくは1以上4以下、特に好ましくは1以上3以下)のアルキル基であるのが好ましく、水素原子又はメチル基であるのが特に好ましい。

## 【0190】

式(d-4)で表されるテトラカルボン酸二無水物としては、例えば、ノルボルナン-2-スピロ-シクロペンタノン-スピロ-2'-ノルボルナン-5,5',6,6'-テトラカルボン酸二無水物(別名「ノルボルナン-2-スピロ-2'-シクロペンタノン-5'-スピロ-2'-ノルボルナン-5,5',6,6'-テトラカルボン酸二無水物」)、メチルノルボルナン-2-スピロ-シクロペンタノン-スピロ-2'- ( 50

10

20

30

40

メチルノルボルナン) - 5, 5', 6, 6' - テトラカルボン酸二無水物、ノルボルナン - 2 - スピロ - シクロヘキサノン - スピロ - 2' - ノルボルナン - 5, 5', 6, 6' - テトラカルボン酸二無水物 (別名「ノルボルナン - 2 - スピロ - 2' - シクロヘキサノン - 6' - スピロ - 2' - ノルボルナン - 5, 5', 6, 6' - テトラカルボン酸二無水物」)、メチルノルボルナン - 2 - スピロ - シクロヘキサノン - スピロ - 2' - (メチルノルボルナン) - 5, 5', 6, 6' - テトラカルボン酸二無水物、ノルボルナン - 2 - スピロ - シクロプロパノン - スピロ - 2' - ノルボルナン - 5, 5', 6, 6' - テトラカルボン酸二無水物、ノルボルナン - 2 - スピロ - シクロブタノン - スピロ - 2' - ノルボルナン - 5, 5', 6, 6' - テトラカルボン酸二無水物、ノルボルナン - 2 - スピロ - シクロヘプタノン - スピロ - 2' - ノルボルナン - 5, 5', 6, 6' - テトラカルボン酸二無水物、ノルボルナン - 2 - スピロ - シクロオクタノン - スピロ - 2' - ノルボルナン - 5, 5', 6, 6' - テトラカルボン酸二無水物、ノルボルナン - 2 - スピロ - シクロノナノン - スピロ - 2' - ノルボルナン - 5, 5', 6, 6' - テトラカルボン酸二無水物、ノルボルナン - 2 - スピロ - シクロデカノン - スピロ - 2' - ノルボルナン - 5, 5', 6, 6' - テトラカルボン酸二無水物、ノルボルナン - 2 - スピロ - シクロウンデカノン - スピロ - 2' - ノルボルナン - 5, 5', 6, 6' - テトラカルボン酸二無水物、ノルボルナン - 2 - スピロ - シクロドデカノン - スピロ - 2' - ノルボルナン - 5, 5', 6, 6' - テトラカルボン酸二無水物、ノルボルナン - 2 - スピロ - シクロトリデカノン - スピロ - 2' - ノルボルナン - 5, 5', 6, 6' - テトラカルボン酸二無水物、ノルボルナン - 2 - スピロ - シクロテトラデカノン - スピロ - 2' - ノルボルナン - 5, 5', 6, 6' - テトラカルボン酸二無水物、ノルボルナン - 2 - スピロ - シクロペンタデカノン - スピロ - 2' - ノルボルナン - 5, 5', 6, 6' - テトラカルボン酸二無水物、ノルボルナン - 2 - スピロ - (メチルシクロペンタノン) - スピロ - 2' - ノルボルナン - 5, 5', 6, 6' - テトラカルボン酸二無水物、ノルボルナン - 2 - スピロ - (メチルシクロヘキサノン) - スピロ - 2' - ノルボルナン - 5, 5', 6, 6' - テトラカルボン酸二無水物等が挙げられる。

## 【0191】

(D1) カルド樹脂の重量平均分子量は、1000以上40000以下であることが好ましく、1500以上30000以下であることがより好ましく、2000以上10000以下であることがさらに好ましい。上記の範囲とすることにより、良好な現像性を得ながら、十分な耐熱性、膜強度を得ることができる。

30

## 【0192】

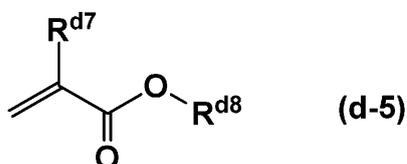
〔(D2) アクリル系樹脂〕

アルカリ可溶性樹脂として、(D1) カルド樹脂以外に、(D2) アクリル系樹脂を好適に使用し得る。(D2) アクリル系樹脂としては、(メタ)アクリル酸に由来する構成単位、及び/又は(メタ)アクリル酸エステル等の他のモノマーに由来する構成単位を含むものを用いることができる。(メタ)アクリル酸は、アクリル酸、又はメタアクリル酸である。(メタ)アクリル酸エステルは、下記式(d-5)で表されるものであって、本発明の目的を阻害しない限り特に限定されない。

40

## 【0193】

【化39】



## 【0194】

50

上記式 ( d - 5 ) 中、 $R^{d7}$  は、水素原子又はメチル基であり、 $R^{d8}$  は、1 価の有機基である。この有機基は、該有機基中にヘテロ原子等の炭化水素基以外の結合や置換基を含んでいてもよい。また、この有機基は、直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれでもよい。

【 0 1 9 5 】

$R^{d8}$  の有機基中の炭化水素基以外の置換基としては、本発明の効果が損なわれない限り特に限定されず、ハロゲン原子、水酸基、メルカプト基、スルフィド基、シアノ基、イソシアノ基、シアナト基、イソシアナト基、チオシアナト基、イソチオシアナト基、シリル基、シラノール基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、チオカルバモイル基、ニトロ基、ニトロソ基、カルボキシ基、カルボキシラート基、アシル基、アシルオキシ基、スルフィノ基、スルホ基、スルホナト基、ホスフィノ基、ホスフィニル基、ホスホノ基、ホスホナト基、ヒドロキシイミノ基、アルキルエーテル基、アルキルチオエーテル基、アリールエーテル基、アリールチオエーテル基、アミノ基 ( - NH<sub>2</sub>、- NHR、- NRR' : R 及び R' はそれぞれ独立に炭化水素基を示す ) 等が挙げられる。上記置換基に含まれる水素原子は、炭化水素基によって置換されていてもよい。また、上記置換基に含まれる炭化水素基は、直鎖状、分岐鎖状、及び環状のいずれでもよい。

10

【 0 1 9 6 】

$R^{d8}$  としては、アルキル基、アリール基、アラルキル基、又は複素環基が好ましく、これらの基は、ハロゲン原子、水酸基、アルキル基、又は複素環基で置換されていてもよい。また、これらの基がアルキレン部分を含む場合、アルキレン部分は、エーテル結合、チオエーテル結合、エステル結合により中断されていてもよい。

20

【 0 1 9 7 】

アルキル基が、直鎖状又は分岐鎖状のものである場合、その炭素原子数は、1 以上 2 0 以下が好ましく、1 以上 1 5 以下がより好ましく、1 以上 1 0 以下が特に好ましい。好適なアルキル基の例としては、メチル基、エチル基、n - プロピル基、イソプロピル基、n - ブチル基、イソブチル基、sec - ブチル基、tert - ブチル基、n - ペンチル基、イソペンチル基、sec - ペンチル基、tert - ペンチル基、n - ヘキシル基、n - ヘプチル基、n - オクチル基、イソオクチル基、sec - オクチル基、tert - オクチル基、n - ノニル基、イソノニル基、n - デシル基、イソデシル基等が挙げられる。

【 0 1 9 8 】

アルキル基が、脂環式基、又は脂環式基を含む基である場合、アルキル基に含まれる好適な脂環式基としては、シクロペンチル基、及びシクロヘキシル基等単環の脂環式基や、アダマンチル基、ノルボルニル基、イソボルニル基、トリシクロノニル基、トリシクロデシル基、及びテトラシクロドデシル基等の多環の脂環式基が挙げられる。

30

【 0 1 9 9 】

また、( D 2 ) アクリル系樹脂は、( メタ ) アクリル酸エステル以外のモノマーを重合させたものであってもよい。このようなモノマーとしては、( メタ ) アクリルアミド類、不飽和カルボン酸類、アリル化合物、ビニルエーテル類、ビニルエステル類、スチレン類等が挙げられる。これらのモノマーは、単独又は 2 種以上組み合わせて用いることができる。

【 0 2 0 0 】

( メタ ) アクリルアミド類としては、( メタ ) アクリルアミド、N - アルキル ( メタ ) アクリルアミド、N - アリール ( メタ ) アクリルアミド、N , N - ジアルキル ( メタ ) アクリルアミド、N , N - アリール ( メタ ) アクリルアミド、N - メチル - N - フェニル ( メタ ) アクリルアミド、N - ヒドロキシエチル - N - メチル ( メタ ) アクリルアミド等が挙げられる。

40

【 0 2 0 1 】

不飽和カルボン酸類としては、クロトン酸等のモノカルボン酸 ; マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、メサコン酸、イタコン酸等のジカルボン酸 ; これらジカルボン酸の無水物 ; 等が挙げられる。

【 0 2 0 2 】

50

アリル化合物としては、酢酸アリル、カブロン酸アリル、カプリル酸アリル、ラウリン酸アリル、パルミチン酸アリル、ステアリン酸アリル、安息香酸アリル、アセト酢酸アリル、乳酸アリル等のアリルエステル類；アリルオキシエタノール；等が挙げられる。

【 0 2 0 3 】

ビニルエーテル類としては、ヘキシルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、デシルビニルエーテル、エチルヘキシルビニルエーテル、メトキシエチルビニルエーテル、エトキシエチルビニルエーテル、クロロエチルビニルエーテル、1 - メチル - 2 , 2 - ジメチルプロピルビニルエーテル、2 - エチルブチルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ジエチレングリコールビニルエーテル、ジメチルアミノエチルビニルエーテル、ジエチルアミノエチルビニルエーテル、ブチルアミノエチルビニルエーテル、ベンジルビニルエーテル、テトラヒドロフルフリルビニルエーテル等のアルキルビニルエーテル；ビニルフェニルエーテル、ビニルトリルエーテル、ビニルクロロフェニルエーテル、ビニル - 2 , 4 - ジクロロフェニルエーテル、ビニルナフチルエーテル、ビニルアントラニルエーテル等のビニルアリーールエーテル；等が挙げられる。

10

【 0 2 0 4 】

ビニルエステル類としては、ビニルブチレート、ビニルイソブチレート、ビニルトリメチルアセテート、ビニルジエチルアセテート、ビニルバレレート、ビニルカプロエート、ビニルクロロアセテート、ビニルジクロロアセテート、ビニルメトキシアセテート、ビニルプトキシアセテート、ビニルフェニルアセテート、ビニルアセトアセテート、ビニルラクテート、ビニル - フェニルブチレート、安息香酸ビニル、サリチル酸ビニル、クロロ安息香酸ビニル、テトラクロロ安息香酸ビニル、ナフトエ酸ビニル等が挙げられる。

20

【 0 2 0 5 】

スチレン類としては、スチレン；メチルスチレン、ジメチルスチレン、トリメチルスチレン、エチルスチレン、ジエチルスチレン、イソプロピルスチレン、ブチルスチレン、ヘキシルスチレン、シクロヘキシルスチレン、デシルスチレン、ベンジルスチレン、クロロメチルスチレン、トリフルオロメチルスチレン、エトキシメチルスチレン、アセトキシメチルスチレン等のアルキルスチレン；メトキシスチレン、4 - メトキシ - 3 - メチルスチレン、ジメトキシスチレン等のアルコキシスチレン；クロロスチレン、ジクロロスチレン、トリクロロスチレン、テトラクロロスチレン、ペンタクロロスチレン、プロモスチレン、ジプロモスチレン、ヨードスチレン、フルオロスチレン、トリフルオロスチレン、2 - プロモ - 4 - トリフルオロメチルスチレン、4 - フルオロ - 3 - トリフルオロメチルスチレン等のハロスチレン；等が挙げられる。

30

【 0 2 0 6 】

( D 2 ) アクリル系樹脂における、( メタ ) アクリル酸に由来する構成単位の量と、他のモノマーに由来する構成単位の量とは、本発明の目的を阻害しない範囲で特に限定されない。( D 2 ) アクリル系樹脂における、( メタ ) アクリル酸に由来する構成単位の量は、アクリル系樹脂の質量に対して、5 質量 % 以上 5 0 質量 % 以下が好ましく、1 0 質量 % 以上 3 0 質量 % 以下がより好ましい。

【 0 2 0 7 】

( D 2 ) アクリル系樹脂の重量平均分子量は、2 0 0 0 以上 5 0 0 0 0 以下であることが好ましく、5 0 0 0 以上 3 0 0 0 0 以下であることがより好ましい。上記の範囲とすることにより、感光性組成物の膜形成能、露光後の現像性のバランスがとりやすい傾向がある。

40

【 0 2 0 8 】

〔 ( D 3 ) ノボラック樹脂 ) 〕

アルカリ可溶性樹脂として、( D 3 ) ノボラック樹脂も好ましく使用し得る。

( D 3 ) ノボラック樹脂としては、従来から感光性の樹脂組成物に配合されている種々のノボラック樹脂を用いることができる。( D 3 ) ノボラック樹脂としては、フェノール性水酸基を有する芳香族化合物(以下、単に「フェノール類」という。)とアルデヒド類とを酸触媒下で付加縮合させることにより得られるものが好ましい。

50

## 【 0 2 0 9 】

## (フェノール類)

( D 3 ) ノボラック樹脂を作製する際に用いられるフェノール類としては、例えば、フェノール；o - クレゾール、m - クレゾール、p - クレゾール等のクレゾール類；2, 3 - キシレノール、2, 4 - キシレノール、2, 5 - キシレノール、2, 6 - キシレノール、3, 4 - キシレノール、3, 5 - キシレノール等のキシレノール類；o - エチルフェノール、m - エチルフェノール、p - エチルフェノール等のエチルフェノール類；2 - イソプロピルフェノール、3 - イソプロピルフェノール、4 - イソプロピルフェノール、o - プチルフェノール、m - プチルフェノール、p - プチルフェノール、並びに p - t e r t - プチルフェノール等のアルキルフェノール類；2, 3, 5 - トリメチルフェノール、及び3, 4, 5 - トリメチルフェノール等のトリアルキルフェノール類；レゾルシノール、カテコール、ハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、ピロガロール、及びフロログリシノール等の多価フェノール類；アルキルレゾルシン、アルキルカテコール、及びアルキルハイドロキノン等のアルキル多価フェノール類（いずれのアルキル基も炭素原子数1以上4以下である。）； - ナフトール； - ナフトール；ヒドロキシジフェニル；並びにビスフェノールA等が挙げられる。これらのフェノール類は、単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

10

## 【 0 2 1 0 】

これらのフェノール類の中でも、m - クレゾール及びp - クレゾールが好ましく、m - クレゾールとp - クレゾールとを併用することがより好ましい。この場合、両者の配合割合を調整することにより、感光性組成物を用いて形成される硬化膜の耐熱性等の諸特性を調節することができる。

20

m - クレゾールとp - クレゾールの配合割合は特に限定されるものではないが、m - クレゾール / p - クレゾールのモル比で、3 / 7以上8 / 2以下が好ましい。m - クレゾール及びp - クレゾールをかかるとする範囲の比率で用いることにより、耐熱性に優れた硬化膜を形成可能な感光性組成物を得やすい。

## 【 0 2 1 1 】

また、m - クレゾールと、2, 3, 5 - トリメチルフェノールとを併用して製造されるノボラック樹脂も好ましい。かかるノボラック樹脂を用いる場合、ポストバーク時の加熱により過度にフローし難い硬化膜を形成できる感光性組成物を、特に得やすい。

30

m - クレゾールと2, 3, 5 - トリメチルフェノールの配合割合は特に限定されるものではないが、m - クレゾール / 2, 3, 5 - トリメチルフェノールのモル比で、70 / 30以上95 / 5以下が好ましい。

## 【 0 2 1 2 】

## (アルデヒド類)

( D 3 ) ノボラック樹脂を作製する際に用いられるアルデヒド類としては、例えば、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、フルフラール、ベンズアルデヒド、ニトロベンズアルデヒド、及びアセトアルデヒド等が挙げられる。これらのアルデヒド類は、単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

## 【 0 2 1 3 】

## (酸触媒)

( D 3 ) ノボラック樹脂を作製する際に用いられる酸触媒としては、例えば、塩酸、硫酸、硝酸、リン酸、及び亜リン酸等の無機酸類；蟻酸、シュウ酸、酢酸、ジエチル硫酸、及びパラトルエンスルホン酸等の有機酸類；並びに酢酸亜鉛等の金属塩類等が挙げられる。これらの酸触媒は、単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

40

## 【 0 2 1 4 】

## (分子量)

( D 3 ) ノボラック樹脂のポリスチレン換算の重量平均分子量 ( M w ; 以下、単に「重量平均分子量」ともいう。 ) は、感光性組成物を用いて形成される硬化膜の加熱によるフローに対する耐性の観点から、下限値として2000が好ましく、5000がより好まし

50

く、10000が特に好ましく、15000がさらに好ましく、20000が最も好ましく、上限値として50000が好ましく、45000がより好ましく、40000がさらに好ましく、35000が最も好ましい。

【0215】

(D3)ノボラック樹脂としては、ポリスチレン換算の重量平均分子量が異なるものを少なくとも2種組み合わせる用いることができる。重量平均分子量が異なるものを大小組み合わせる用いることにより、感光性組成物の現像性と、感光性組成物を用いて形成される硬化膜の耐熱性とのバランスをとることができる。

【0216】

(D)バインダー樹脂の含有量は、感光性組成物の固形分全体の質量に対して10質量%以上65質量%以下であることが好ましく、15質量%以上50質量%以下であることがより好ましい。上記の範囲とすることにより、現像性に優れた樹脂組成物を得やすい。

【0217】

<(E)光重合性モノマー>

感光性組成物は、(E)光重合性モノマーを含んでいてもよい。(E)光重合性モノマーは、(B)光重合開始剤的作用によって重合可能な炭素-炭素二重結合を有する化合物であって、前述の(A)架橋成分以外の化合物であれば特に限定されない。

かかる(E)光重合性モノマーには、単官能モノマーと多官能モノマーとがある。

【0218】

単官能モノマーとしては、(メタ)アクリルアミド、メチロール(メタ)アクリルアミド、メトキシメチル(メタ)アクリルアミド、エトキシメチル(メタ)アクリルアミド、プロポキシメチル(メタ)アクリルアミド、ブトキシメトキシメチル(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、N-ヒドロキシメチル(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリル酸、フマル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸、無水イタコン酸、シトラコン酸、無水シトラコン酸、クロトン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、tert-ブチルアクリルアミドスルホン酸、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、2-フェノキシ-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、グリセリンモノ(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、2,2,2-トリフルオロエチル(メタ)アクリレート、2,2,3,3-テトラフルオロプロピル(メタ)アクリレート、フタル酸誘導体のハーフ(メタ)アクリレート等が挙げられる。これらの単官能モノマーは、単独又は2種以上組み合わせる用いることができる。

【0219】

一方、多官能モノマーとしては、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、グリセリンジ(メタ)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、ペンタエリスリトールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、2,2-ビス(4-(メタ)アクリロキシジエトキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-(メタ)アクリロキシポリエトキシフェニル)プロパン、2-ヒドロキシ-3-(メ

10

20

30

40

50

タ) アクリロイルオキシプロピル(メタ)アクリレート、エチレングリコールジグリシジルエーテルジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジグリシジルエーテルジ(メタ)アクリレート、フタル酸ジグリシジルエステルジ(メタ)アクリレート、グリセリントリアクリレート、グリセリンポリグリシジルエーテルポリ(メタ)アクリレート、ウレタン(メタ)アクリレート(すなわち、トリ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、又はヘキサメチレンジイソシアネート等と2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートとの反応物)、メチレンビス(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリルアミドメチレンエーテル、多価アルコールとN-メチロール(メタ)アクリルアミドとの縮合物等の多官能モノマーや、トリアクリルホルマール等が挙げられる。これらの多官能モノマーは、単独又は2種以上組み合わせて用いることができる。

10

【0220】

これらの(E)光重合性モノマーとして、硬化物の基板への密着性と、硬化物の強度とを高める傾向にある観点からは、3官能以上の多官能モノマーを用いることができ、4官能以上の多官能モノマーを用いることができ、5官能以上の多官能モノマーを用いることができる。

具体的には、5官能以上の多官能モノマーが用いた際に、基板の密着性の向上を実現できる。典型的には、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、及び/又はジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレートが用いられる。

【0221】

(E)光重合性モノマーの感光性組成物中の含有量は本発明の目的を阻害しない範囲で特に限定されない。ただし、本願発明の効果をより顕著に発現する観点からは、(E)光重合性モノマーの感光性組成物中の含有量は、(A)架橋成分の質量に対して、50質量%以下が好ましく、30質量%以下がより好ましく、10質量%以下が特に好ましく、5質量%以下がさらに好ましく、0質量%が最も好ましい。

20

【0222】

<(S)有機溶剤>

感光性組成物は、塗布性の改善や、粘度調整のため、(S)有機溶剤を含むことが好ましい。

【0223】

(S)有機溶剤として具体的には、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モノ-n-プロピルエーテル、エチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、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モノ-n-プロピルエーテル、ジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノ-n-プロピルエーテル、プロピレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノ-n-プロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノエチルエーテル等の(ポリ)アルキレングリコールモノアルキルエーテル類；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モノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート等の(ポリ)アルキレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類；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メチルエチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等の他のエーテル類；メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン等のケトン類；2-ヒドロキシプロピオン酸メチル、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル等の乳酸アルキルエステル類；2-ヒドロキシ-2

30

40

50

-メチルプロピオン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-3-メチルブタン酸メチル、3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルプロピオネート、酢酸エチル、酢酸n-プロピル、酢酸i-プロピル、酢酸n-ブチル、酢酸i-ブチル、蟻酸n-ペンチル、酢酸i-ペンチル、酢酸ベンジル、プロピオン酸n-ブチル、酪酸エチル、酪酸n-プロピル、酪酸i-プロピル、酪酸n-ブチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、ピルビン酸n-プロピル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、2-オキソブタン酸エチル等の他のエステル類；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルイソブチルアミド、N,N-ジエチルアセトアミド、N,N-ジエチルホルムアミド、N-メチルカプロラクタム、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、ピリジン、及びN,N,N',N'-テトラメチルウレア等含窒素極性有機溶剤；等が挙げられる。

10

#### 【0224】

これらの中でも、アルキレングリコールモノアルキルエーテル類、アルキレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、上述した他のエーテル類、乳酸アルキルエステル類、上述した他のエステル類が好ましく、アルキレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、上述した他のエーテル類、酢酸ベンジル等の上述した他のエステル類がより好ましい。

20

また、各成分の溶解性や、(C)カーボンブラック等の顔料の分散性等の点で、(S)有機溶剤が、含窒素極性有機溶剤を含むのも好ましい。含窒素極性有機溶剤としては、N,N,N',N'-テトラメチルウレア等を用いることができる。

これらの溶剤は、単独又は2種以上組み合わせて用いることができる。

#### 【0225】

(S)有機溶剤の含有量は、特に限定されず、基板等に塗布可能な濃度で、塗布膜厚に応じて適宜設定される。感光性組成物の粘度は5cp以上500cp以下であることが好ましく、10cp以上50cp以下であることがより好ましく、20cp以上30cp以下であることがさらに好ましい。また、固形分濃度は5質量%以上100質量%以下であることが好ましく、15質量%以上50質量%以下であることがより好ましい。

30

#### 【0226】

<その他の成分>

感光性組成物には、必要に応じて、界面活性剤、密着性向上剤、熱重合禁止剤、消泡剤、エポキシ化合物等の添加剤を含有させることができる。いずれの添加剤も、従来公知のものを用いることができる。

界面活性剤としては、アニオン系、カチオン系、ノニオン系等の化合物が挙げられ、熱重合禁止剤としては、ヒドロキノン、ヒドロキノンモノエチルエーテル等が挙げられ、消泡剤としては、シリコーン系、フッ素系化合物等が挙げられる。

#### 【0227】

<感光性組成物の調製方法>

以上説明した感光性組成物は、上記各成分を、それぞれ所定量混合した後、攪拌機で均一に混合することにより得られる。なお、得られた混合物がより均一なものとなるようフィルタを用いて濾過してもよい。

40

#### 【0228】

以上説明した感光性組成物を用いて形成される硬化膜は、遮光性に優れ、且つ、絶縁性と基板への密着性とに優れる。このため、上記の感光性組成物は、種々の表示装置用の表示パネルが備えるカラーフィルタにおけるブラックマトリックスの形成用途において好適に使用される。

#### 【0229】

上記の感光性組成物を用いて形成される硬化膜は、絶縁性及び遮光性に優れるため、夕

50

タッチパネルにおける引出配線の遮光材料として好ましく使用される。タッチパネルにおける引出配線上に、上記の感光性組成物を用いて硬化膜を遮光材料として形成することにより、タッチパネルの使用者側から引出配線を視認しにくくできる。

このため、上記の感光性組成物は、タッチパネルにおける引出配線の遮光材料の形成用途において好適に使用される。

【0230】

また、感光性組成物について、以下の条件で硬化膜としたときの表面抵抗値が、 $1.0 \times 10^{12} / \Omega$  以上であることが好ましい。下記の硬化条件は、硬化膜を高温に長時間さらすかなり厳しい条件である。上記の感光性組成物を用いることにより、このような厳しい条件においても、抵抗値が変化しにくい、絶縁性能についての信頼性が高い硬化膜を形成することができる。

10

(硬化条件)

感光性組成物をガラス基板上に厚さ  $1 \mu\text{m}$  となるように塗布し、ghi線  $50 \text{ mJ} / \text{cm}^2$  の露光量で露光し、次いで250、300分の条件でポストバークし、硬化膜とする。

また、同様の条件で硬化膜としたときの表面抵抗値は、 $1.0 \times 10^{13} / \Omega$  以上であることがより好ましく、 $1.0 \times 10^{14} / \Omega$  以上であることがさらに好ましい。上限はとくに限定されないが、例えば  $1.0 \times 10^{18} / \Omega$  以下である。

【0231】

さらに、感光性組成物について、以下の条件で硬化膜としたときの光学濃度が、 $2.8 / \mu\text{m}$  以上であることが好ましい。これにより、より高い遮光性を有する硬化膜が実現できる。

20

(硬化条件)

感光性組成物をガラス基板上に厚さ  $1 \mu\text{m}$  となるように塗布し、ghi線  $50 \text{ mJ} / \text{cm}^2$  の露光量で露光し、次いで230、20分の条件でポストバークし、硬化膜とする。

また、同様の条件で硬化膜としたときの光学濃度は、 $3.0 / \mu\text{m}$  以上であることがより好ましく、 $3.2 / \mu\text{m}$  以上であることがさらに好ましい。上限はとくに限定されないが、例えば  $5.0 / \mu\text{m}$  以下である。

【0232】

硬化膜の製造方法

硬化膜の製造方法としては、光重合性化合物を含む感光性組成物を用いる、従来知られる硬化膜の製造方法を、特に限定なく採用することができる。

30

【0233】

硬化膜の好適な製造方法としては、

感光性組成物を塗布することで、塗布膜を形成する工程と、

塗布膜を位置選択的に露光する工程と、

露光された塗布膜を現像する工程と、を含む方法が挙げられる。

かかる方法により、所望の形状にパターン化された硬化膜が形成される。

現像により形成されたパターン化された硬化膜は、さらにバークされてもよい。

【0234】

なお、ここではパターン化された硬化膜の形成方法について説明するが、当然、塗布膜全面に対して露光を行うことにより、パターン化されていない、硬化膜を形成することも可能である。

40

【0235】

感光性組成物を用いて硬化膜を形成するためには、まず、感光性組成物を、硬化膜の用途に応じて選択された基板上に塗布して塗布膜を形成する。塗布膜の形成方法は特に限定されないが、例えば、ロールコータ、リバースコータ、バーコータ等の接触転写型塗布装置やスピナー（回転式塗布装置）、カーテンフローコータ等の非接触型塗布装置を用いて行われる。

【0236】

50

塗布された感光性組成物は、必要に応じて乾燥され、塗布膜を構成する。乾燥方法は、特に限定されず、例えば、(1)ホットプレートにて80以上120以下、好ましくは90以上100以下の温度にて60秒以上120秒以下乾燥させる方法、(2)室温にて数時間～数日間放置する方法、(3)温風ヒータや赤外線ヒータ中に数十分間～数時間入れて溶剤を除去する方法等が挙げられる。

#### 【0237】

次いで塗布膜に対する露光が行われる。露光は、紫外線、エキシマレーザー光等の活性エネルギー線を照射して行われる。露光は、例えば、ネガ型のマスクを介して露光を行う方法等により、位置選択的に行われる。照射するエネルギー線量は、感光性組成物の組成によっても異なるが、例えば $40\text{ mJ/cm}^2$ 以上 $200\text{ mJ/cm}^2$ 以下程度が好ましい。

10

なお、塗布膜全面に露光を行う場合、塗布膜の形状に応じた形状を有するパターン化されていない硬化膜が形成される。

#### 【0238】

塗布膜が位置選択的に露光された場合、露光後の膜を現像液により現像することによって、未露光部が現像液に溶解して除去され、パターン化された硬化膜が形成される。現像方法は、特に限定されず、例えば、浸漬法、スプレー法等を用いることができる。現像液は、感光性組成物の組成に応じて適宜選択される。現像液としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、アンモニア、4級アンモニウム塩等の塩基性の水溶液を用いることができる。

20

#### 【0239】

所望により、次いで、パターン化された硬化膜に対するベーク(ポストベーク)が行われる。ベーク温度は、特に限定されないが、180以上250以下が好ましく、220以上230以下がより好ましい。ベーク時間は、典型的には、10分以上90分以下であり、20分以上60分以下が好ましい。

以上のようにベークを行うことにより、感光性組成物の硬化膜が得られる。

#### 【0240】

このようにして形成される硬化膜は、遮光性に優れ、且つ、絶縁性と基板への密着性に優れるため、種々の表示装置用の表示パネルが備えるカラーフィルタにおけるブラックマトリックスとして好適に使用される。

30

また、上記の感光性組成物を用いて形成される硬化膜は、絶縁性及び遮光性に優れるため、タッチパネルにおける引出配線の遮光材料として好ましく使用される。タッチパネルにおける引出配線上に、上記の感光性組成物を用いて硬化膜を遮光材料として形成することにより、タッチパネルの使用者側から引出配線を視認しにくくできる。

#### 【実施例】

#### 【0241】

以下、実施例を示して本発明をさらに具体的に説明するが、本発明の範囲は、これらの実施例に限定されるものではない。

#### 【0242】

実施例において、(A)架橋成分((A)成分)として、 $(\text{CH}_3\text{O})\text{SiO}_3/2$ (T単位)57モル%と、 $(\text{CH}_3)\text{SiO}_3/2$ (T単位)21モル%と、下記式の単位(T単位)22モル%とからなるシロキサン化合物(重量平均分子量:1900)を用いた。

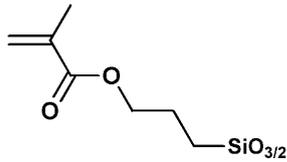
40

ここで、 $(\text{CH}_3\text{O})\text{SiO}_3/2$ (T単位)は、前述の構造単位Iに該当する。また、 $(\text{CH}_3)\text{SiO}_3/2$ (T単位)、及び下記式の単位(T単位)は、前述の構造単位IIに該当する。

つまり、(A)架橋成分であるシロキサン化合物において、(構造単位Iのモル量)/(構造単位I、構造単位II及び構造単位IIIのモル量の総和)の値は、0.57である。

50

## 【化 4 0】



## 【 0 2 4 3】

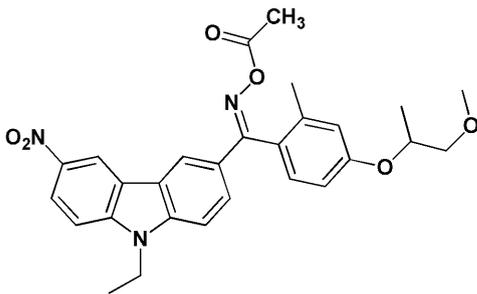
比較例では、(A) 架橋成分に変えて、(E) 光重合性モノマー ((E) 成分) としてジペンタエリスリトールヘキサアクリレートを用いた。

10

## 【 0 2 4 4】

実施例、及び比較例において、(B) 光重合性化合物 ((B) 成分) として、下記構造のNCI-831 (ADEKA社製) を用いた。

## 【化 4 1】



20

## 【 0 2 4 5】

実施例、及び比較例において、(C) カーボンブラック ((C) 成分) として、カーボンブラック分散液 (大同化成工業社製) を用いた。

なお、本実施例項の表 1 においては、この顔料及び分散剤の固形分の合算値についてその数値を記載している。

30

## 【 0 2 4 6】

実施例、及び比較例において、(D) バインダー樹脂 ((D) 成分) として、以下の調製例 1 で得た樹脂 D-1 と、アクリル系バインダー樹脂 D-2 とを用いた。

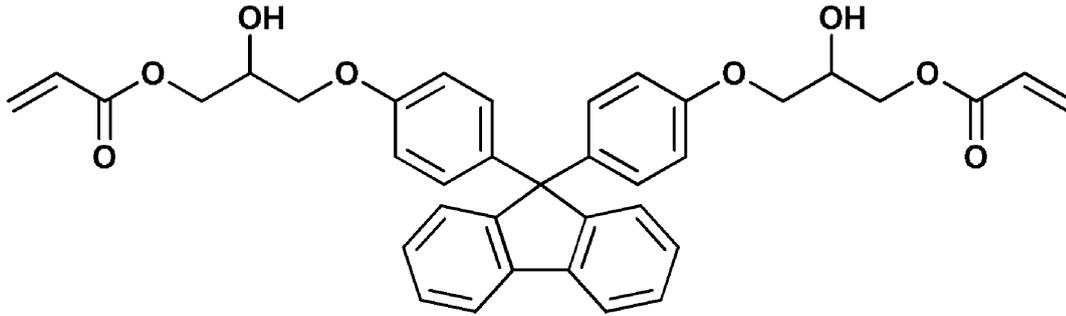
## 【 0 2 4 7】

## 〔調製例 1〕

まず、500ml 四つ口フラスコ中に、ビスフェノールフルオレン型エポキシ樹脂 (エポキシ当量 235) 235g、テトラメチルアンモニウムクロライド 110mg、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール 100mg、及びアクリル酸 72.0g を仕込み、これに 25ml/分の速度で空気を吹き込みながら 90~100 で加熱溶解した。次に、溶液が白濁した状態のまま徐々に昇温し、120 に加熱して完全溶解させた。この際、溶液は次第に透明粘稠になったが、そのまま攪拌を続けた。この間、酸価を測定し、1.0mg KOH/g 未満になるまで加熱攪拌を続けた。酸価が目標値に達するまでに 12 時間を要した。そして室温まで冷却し、無色透明で固体状の下記式で表されるビスフェノールフルオレン型エポキシアクリレートを得た。

40

## 【化 4 2】



10

## 【 0 2 4 8】

次いで、このようにして得られた上記のビスフェノールフルオレン型エポキシアクリレート 307.0 g に 3-メトキシブチルアセテート 600 g を加えて溶解した後、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物 80.5 g 及び臭化テトラエチルアンモニウム 1 g を混合し、徐々に昇温して 110 ~ 115 で 4 時間反応させた。酸無水物基の消失を確認した後、1, 2, 3, 6-テトラヒドロ無水フタル酸 38.0 g を混合し、90 で 6 時間反応させ、樹脂 D-1 を得た。酸無水物基の消失は IR スペクトルにより確認した。

20

## 【 0 2 4 9】

〔実施例 1、及び比較例 1〕

それぞれ、表 1 に記載の量の各成分と、フッ素系界面活性剤 0.1 質量部とを、(S) 有機溶剤中に固形分濃度 19 質量% となるように、溶解、分散させて実施例及び比較例の感光性組成物を得た。(S) 有機溶剤としては、3-メトキシブチルアセテート 30 質量% と、シクロヘキサノン 20 質量% と、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 50 質量% との混合溶剤を用いた。

## 【 0 2 5 0】

実施例 1 の感光性組成物について、以下の測定条件に従って硬化膜を作成し、硬化膜の表面におけるケイ素原子量 (質量%) と、炭素原子量 (質量%) との分析を行った。分析の結果、硬化膜の表面における、ケイ素原子量 (質量%) / 炭素原子量 (質量%) の比率は 0.11 であった (3 カ所測定を行った平均値)。

30

(測定条件)

感光性組成物をガラス基板上に厚さ 1 μm となるように塗布し、g h i 線 50 mJ / cm<sup>2</sup> の露光量で露光し、次いで 230、20 分の条件でポストバークし、硬化膜を得た。この硬化膜の表面について XPS を測定し、各元素のピーク面積を求めて、各元素の質量割合を算出した。

## 【 0 2 5 1】

得られた感光性樹脂組成物を用いて、それぞれ以下の方法に従って、表面抵抗値と、光学濃度 (OD 値) と、密着性を評価した。これらの評価結果を表 1 に記す。

40

(表面抵抗値測定)

感光性組成物をガラス基板上に厚さ 1 μm となるように塗布し、g h i 線 50 mJ / cm<sup>2</sup> の露光量で露光し、次いで 250、300 分の条件でポストバークし、硬化膜を得た。得られた硬化膜について、表面抵抗値の測定を行った。

(光学濃度測定)

感光性組成物をガラス基板上に厚さ 1 μm となるように塗布し、g h i 線 50 mJ / cm<sup>2</sup> の露光量で露光し、次いで 230、20 分の条件でポストバークし、硬化膜を得た。得られた硬化膜について、光学濃度の測定を行った。

(密着性評価)

感光性組成物をガラス基板上に厚さ 1 μm となるように塗布し、g h i 線 50 mJ / c

50

m<sup>2</sup>の露光量で露光し、次いで230、20分の条件でポストバークし、硬化膜を得た。得られた硬化膜について、温度：121、湿度：100%、圧力：2気圧の条件にて2時間静置し、クロスカット法（テープテスト）により密着性を評価した。この評価については、ASTM D-3359の基準に従い、0B～5Bの評価に基づいて行った。

【0252】

【表1】

|      | 感光性組成物成分（質量部） |     |      |     |      |     | 表面抵抗値<br>Ω/□         | 光学濃度<br>(/μm) | 密着性評価 |
|------|---------------|-----|------|-----|------|-----|----------------------|---------------|-------|
|      | (A)           | (B) | (C)  | (D) |      | (E) |                      |               |       |
|      |               |     |      | D-1 | D-2  |     |                      |               |       |
| 実施例1 | 9.5           | 4.0 | 59.9 | 6.5 | 20.0 | —   | $2.5 \times 10^{14}$ | 3.7           | 5B    |
| 比較例1 | —             | 4.0 | 59.9 | 6.5 | 20.0 | 9.5 | $1.3 \times 10^{10}$ | 3.8           | 0B    |

10

【0253】

表1によれば、実施例1から、感光性組成物の全固形分中の(C)カーボンブラックの含有量が30質量%以上であり、感光性組成物の硬化物中における、ケイ素原子量(質量%) / 炭素原子量(質量%)の比率が0.05以上であり、所定の構造のシロキサン化合物を(A)架橋成分として含む感光性組成物であれば、光学濃度及び表面抵抗が高く、基板への密着性に優れる硬化膜を形成できることが分かる。

他方、比較例1から、感光性組成物の全固形分中の(C)カーボンブラックの含有量が30質量%以上であり、(E)光重合性モノマーを含む一方で、所定の構造のシロキサン化合物を(A)架橋成分として含まない感光性組成物を用いると、光学濃度が高い硬化膜を形成できても、表面抵抗が低く、基板への密着性に劣る硬化膜しか形成できないことが分かる。

20

30

40

50

---

フロントページの続き

(51)国際特許分類

F I

G 0 6 F 3/041 4 9 0

G 0 6 F 3/041 4 9 5

(56)参考文献 特表 2 0 1 9 - 5 0 7 8 1 1 ( J P , A )

(58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)

G03F7/004-7/18