

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2023年3月16日(16.03.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/038092 A1

- (51) 国際特許分類:
G03F 7/038 (2006.01) G02B 5/20 (2006.01)
C08K 5/33 (2006.01) G03F 7/004 (2006.01)
C08L 101/02 (2006.01) G03F 7/031 (2006.01)
C09B 67/20 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2022/033780
- (22) 国際出願日: 2022年9月8日(08.09.2022)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2021-148439 2021年9月13日(13.09.2021) JP
- (71) 出願人: 東洋インキ S C ホールディングス株式会社 (TOYO INK SC HOLDINGS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1048377 東京都中央区京橋二丁目2番1号 Tokyo (JP). 東洋ビジュアルソリュー

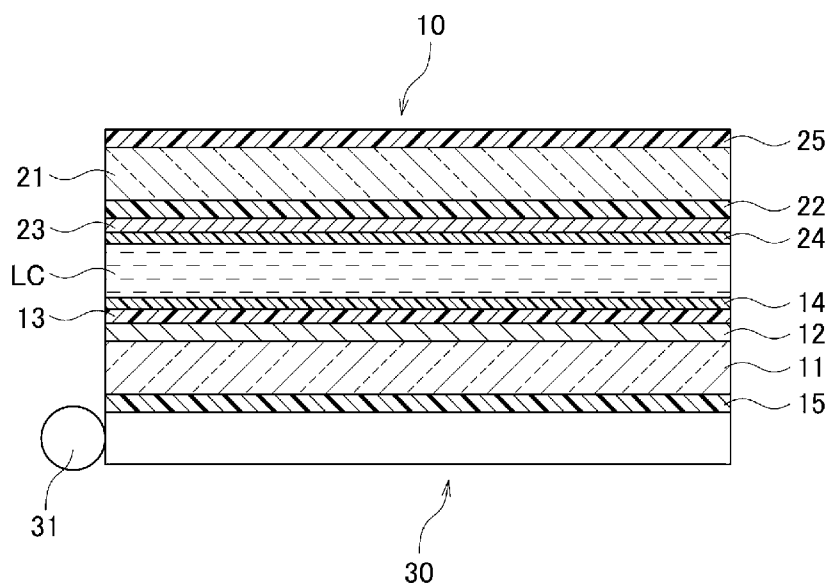
ションズ株式会社(TOYO VISUAL SOLUTIONS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1040031 東京都中央区京橋二丁目2番1号 Tokyo (JP).

- (72) 発明者: 近藤 慶一(KONDO Keiichi); 〒1040031 東京都中央区京橋二丁目2番1号 東洋ビジュアルソリューションズ株式会社内 Tokyo (JP). 櫻井 慎太郎(SAKURAI Shintaro); 〒1040031 東京都中央区京橋二丁目2番1号 東洋ビジュアルソリューションズ株式会社内 Tokyo (JP). 鈴木 駿平(SUZUKI Shumpei); 〒1040031 東京都中央区京橋二丁目2番1号 東洋ビジュアルソリューションズ株式会社内 Tokyo (JP). 河岡 秀平(KAWAOKA Shuhei); 〒1040031 東京都中央区京橋二丁目2番1号 東洋ビジュアルソリューションズ株式会社内 Tokyo (JP).

(54) Title: PHOTSENSITIVE COMPOSITION, CURED FILM OBTAINED THEREFROM, COLOR FILTER, OPTICAL FILTER, IMAGE DISPLAY DEVICE, SOLID IMAGING ELEMENT, AND INFRARED SENSOR

(54) 発明の名称: 感光性組成物、それを用いた硬化膜、カラーフィルタ、光学フィルタ、画像表示装置、固体撮像素子、及び赤外線センサ

[図1]



(57) Abstract: A photosensitive composition comprising a colorant, one or more binder resins, a polymerizable compound, one or more photopolymerization initiators, a resin-type dispersant, and a leveling agent, wherein the binder resins include an alkali-soluble binder resin including a constituent unit having a blocked isocyanate group and the photopolymerization initiators include an O-acyl oxime ester type photopolymerization initiator.



WO 2023/038092 A1

(74) 代理人: 三好 秀和, 外 (MIYOSHI Hidekazu et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門一丁目2番8号 虎ノ門琴平タワー Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

規則4.17に規定する申立て:

一 先の出願に基づく優先権を主張する出願人の資格に関する申立て(規則4.17(iii))

添付公開書類:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

(57) 要約: 色素、バインダ樹脂、重合性化合物、光重合開始剤、樹脂型分散剤、およびレベリング剤を含み、前記バインダ樹脂は、ブロックイソシアナト基を有する構成単位を有するアルカリ可溶性バインダ樹脂を含み、前記光重合開始剤は、O-アシルオキシムエステル系光重合開始剤を含む、感光性組成物。

明 細 書

発明の名称：

感光性組成物、それを用いた硬化膜、カラーフィルタ、光学フィルタ、画像表示装置、固体撮像素子、及び赤外線センサ

技術分野

[0001] 本発明の一実施形態は、低温硬化が可能な感光性組成物に関する。

背景技術

[0002] 近年、モバイル機器又はテレビの表示素子として、従来の液晶表示素子に対し、薄型化、フレキシブル化に有利で、原理的に光利用効率の高い有機EL表示素子が注目されている。屋外での使用が想定されるモバイル機器用途の有機EL表示素子は外光の反射による視認性の低下を防ぐため、反射防止膜として円偏光板を備えている。しかし、この円偏光板は外光のみならず有機ELが発光する光もカットしてしまうため、光の利用効率が大きく低下する。さらに素子の厚みが増すことにより、薄型化、フレキシブル化という観点でも不利になる。そのため、円偏光板を用いなくても、屋外での視認性が良好な有機EL表示素子の開発が進んでいる。特許文献1には円偏光板の代わりにカラーフィルタを用いるフレキシブルディスプレイが開示されている。

[0003] 上述の有機EL表示素子を積層した表示装置には外光反射を抑制するためのカラーフィルタが積層される。有機発光層は耐熱性が低いため、有機EL素子上にカラーフィルタの着色画素を形成するには、低温で焼成する必要がある。従来の液晶表示素子に積層されるカラーフィルタの着色画素は230℃と非常に高温で焼成していたが、より低温、例えば、100℃以下で焼成する場合ある。しかしながら、着色画素の焼成温度を下げると、硬化が不十分となり、次工程の着色画素形成時に、塗工した着色組成物に含まれる溶剤による着色画素の剥がれや表面荒れといった問題が発生してしまう。一方で、露光量を上げた場合においては、着色画素に含まれる架橋成分の反応が進

行し、硬化は進行するものの、良好なパターン形状とすることは非常に困難である。

[0004] 上記問題を解決するため、低温で硬化させても耐溶剤性に優れた硬化塗膜を与える感光性樹脂組成物としてブロックイソシアナト基を有するアルカリ可溶性樹脂と反応性希釈剤を含む組成物（特許文献2）、ブロックイソシアナト基を有するアルカリ可溶性樹脂にヒドロキシ基を含む多官能チオールを含む組成物（特許文献3）、及び特定のブロック構造を有するイソシアナト基と水酸基を同一成分または異種成分中に含む組成物（特許文献4）が開示されている。

[0005] しかし、特許文献1～4に記載のいずれの組成物も、現像性、基材密着性、パターン形状、低温焼成工程後の耐溶剤性の全てを満足するものではない。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献1：韓国公開特許第10-2013-0134494号公報
特許文献2：国際公開第2019/026547号
特許文献3：特開2016-084464号公報
特許文献4：特開2021-102759号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明の一実施形態は、現像性、基材密着性、パターン形状、低温焼成工程後の耐溶剤性に優れた硬化膜を形成できる感光性組成物の提供を目的とする。また、本発明の他の一実施形態は、感光性組成物の硬化物である硬化膜、並びに硬化膜を有するカラーフィルタ、光学フィルタ、画像表示装置、固体撮像素子、及び赤外線センサの提供を目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明の一実施形態は、色素、バインダ樹脂、重合性化合物、光重合開始

剤、樹脂型分散剤、およびレベリング剤を含み、前記バイнда樹脂は、ブロックイソシアナト基を有する構成単位を有するアルカリ可溶性バイнда樹脂を含み、前記光重合開始剤は、 O -アシルオキシムエステル系光重合開始剤)を含む、感光性組成物に関する。

[0009] また、本発明の他の一実施形態は、前記感光性組成物を塗工し、 90°C で1分間乾燥し厚さ $3\mu\text{m}$ の被膜を形成し、照度 $500\text{mW}/\text{cm}^2$ 、照射量 $200\text{mJ}/\text{cm}^2$ で紫外線露光した後、 90°C で30分間加熱して形成した硬化膜の残膜率は、 75% 以上である、前記の感光性組成物に関する。残膜率は、 90°C で30分間加熱して形成した硬化膜の厚さを 90°C で30分間加熱する前の紫外線露光した硬化膜の厚さで除算して求めた値をいう。

[0010] また、本発明の他の一実施形態は、前記重合性化合物が、アルカリ可溶性基含有重合性化合物を含む、前記の感光性組成物に関する。

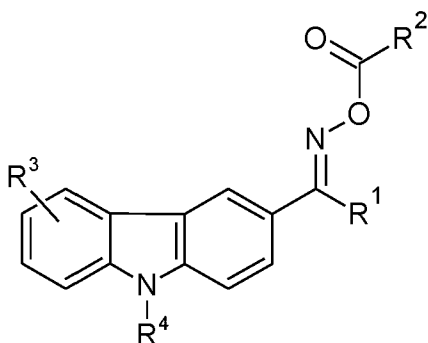
[0011] また、本発明の他の一実施形態は、前記樹脂型分散剤が、酸性樹脂型分散剤を含む、前記の感光性組成物に関する

[0012] また、本発明の他の一実施形態は、前記酸性樹脂型分散剤が、光架橋性酸性樹脂型分散剤を含む、前記の感光性組成物に関する。

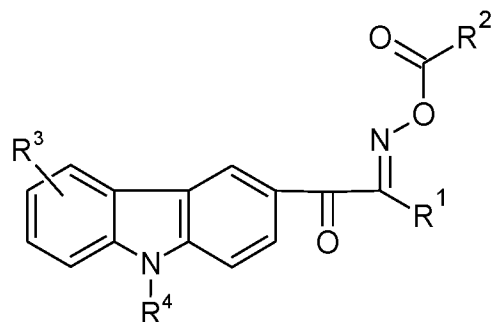
[0013] また、本発明の他の一実施形態は、前記 O -アシルオキシムエステル系光重合開始剤が、下記一般式(1)、一般式(2)、一般式(3)、一般式(4)、一般式(5)、一般式(6)、および一般式(7)からなる群から選択される少なくとも1種の構造の化合物を含む、前記の感光性組成物に関する。

[化1]

一般式(1)



一般式(2)



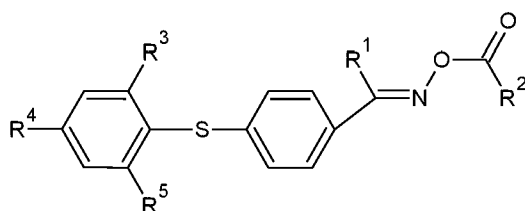
[一般式(1)において、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立に水素原子、炭素数2～20の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、炭素数3～20の環状のアルキル基、またはフェニル基を示す。 R^3 は、 $-COR^5$ 、水素原子、炭素数1～20の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、炭素数3～20の環状のアルキル基、アシル基、ニトロ基、またはスルホ基を示す。 R^5 は、置換基を有するフェニル基、及びチエニル基を示す。 R^4 は水素原子、炭素数1～20の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基である。上記 R^1 ～ R^4 のアルキル基、環状のアルキル基、アシル基、およびフェニル基は、ハロゲン原子、炭素数1～10のアルコキシル基、およびフェニル基からなる群から選ばれる置換基で置換されていてもよい。なお、 R^1 ～ R^4 における置換基の水素原子はさらに他の置換基 R^6 で置換されていても良い。 R^6 はハロゲン原子、フッ素原子、アルキル基、環状のアルキル基、アシル基、ニトロ基、スルホ基、およびフェニル基を示す。

一般式(2)において、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立に水素原子、炭素数1～20の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、炭素数3～20の環状の置換基を有してもよいアルキル基、またはフェニル基を示す。 R^3 は、水素原子、 O -アシルオキシム構造を有する基、炭素数1～20の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、炭素数3～20の環状のアルキル基、アシル基、ニトロ基、アセトキシ基またはスルホ基を示す。上記 R^1 ～ R^3 のアルキル基、環状のアルキル基、アシル基、およびフェニル基は、ハロゲン原子、炭素数1～10のアルコキシル基、およびフェニル基からなる群から選ばれる置換基で置換されていてもよい。 R^4 は水素原子、炭素数1～20の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、または炭素数6～30のアリール基、炭素数7～30のアリールアルキル基である。 R^4 で表されるアリール基、アリールアルキル基の水素原子は、更に $R^{2'}$ 、 $-OR^{2'}$ 、 $-COR^{2'}$ 、水酸基、ニトロ基、シアノ基、ハロゲン原子、又は $-COOR^{2'}$ で置換されていてもよく、 $R^{2'}$ は、水素原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～30のアリール基、炭素数7～30のアリールアルキル基を表し、 $R^{2'}$ で表されるアルキル基、アリ

ール基、アリールアルキル基の水素原子は、更に水酸基、ニトロ基、シアノ基、ハロゲン原子、水酸基又はカルボキシル基で置換されていてもよい。上記アルキル基、アシル基、およびフェニル基は、ハロゲン原子、炭素数1～10のアルコキシル基、およびフェニル基からなる群から選ばれる置換基で置換されていてもよい。なお、R¹～R⁴における置換基の水素原子はさらに他の置換基で置換されていてもよい。]

[化2]

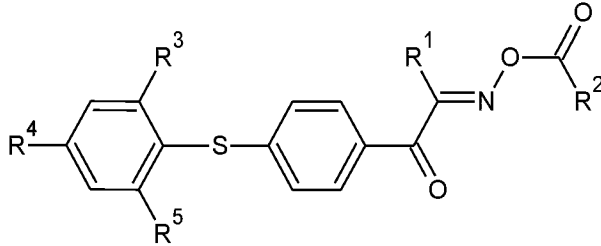
一般式(3)



[一般式(3)において、R¹及びR²はそれぞれ独立に水素原子、炭素数1～20の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、炭素数3～20の環状のアルキル基、またはフェニル基を示す。R³、R⁵は、それぞれ独立に水素原子、炭素数1～20の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、炭素数3～20の環状のアルキル基、アシル基、ニトロ基、またはスルホ基を示す。上記R¹～R³のアルキル基、アシル基、およびフェニル基は、ハロゲン原子、炭素数1～10のアルコキシル基、およびフェニル基からなる群から選ばれる置換基で置換されていてもよい。R⁴は水素原子、炭素数1～20の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、炭素数4～20の複素環基、または-COR⁶を示す。R⁶は炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～30のアリール基、炭素数7～30のアリールアルキル基、または炭素数4～20の複素環基を示す。なお、R¹～R⁶における置換基の水素原子はさらに他の置換基で置換されていてもよい。]

[化3]

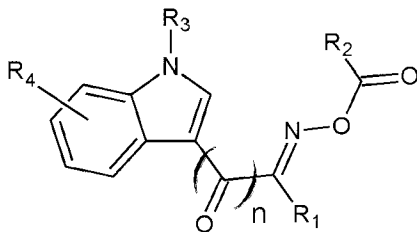
一般式(4)



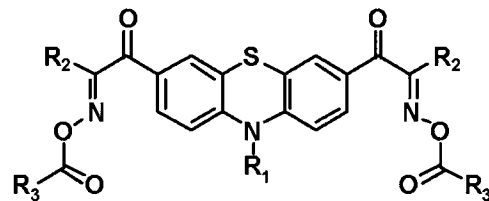
[一般式(4)において、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立に水素原子、炭素数1～20の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、炭素数3～20の環状のアルキル基、またはフェニル基を示す。 R^3 、 R^5 は、それぞれ独立に水素原子、炭素数1～12の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、炭素数3～20の環状のアルキル基、アシル基、ニトロ基、またはスルホ基を示す。 R^4 は水素原子又はアルコキシ基であり、当該アルコキシ基は、炭素数1～20の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、水酸基を含んでもよい。上記アルキル基、アシル基、およびフェニル基は、ハロゲン原子、炭素数1～10のアルコキシル基、およびフェニル基からなる群から選ばれる置換基で置換されていてもよい。なお、 R^1 ～ R^5 における置換基の水素原子はさらに他の置換基で置換されていてもよい。]

[化4]

一般式(5)



一般式(6)



[一般式(5)において、 R_1 及び R_2 は、それぞれ独立に、 R_{11} 又は $-CO$
 R_{11} を表し、
 R_{11} は、水素原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～30のアリー
 ル基、炭素数7～30のアリールアルキル基又は炭素数4～20の複素環基

を表し、 R_{11} で表されるアルキル基、アリール基、アリールアルキル基又は複素環基のアルキル部分は、分岐側鎖があってもよく、環状アルキルであってもよく、

R_3 は、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～30のアリール基、炭素数7～30のアリールアルキル基又は炭素数4～20の複素環基を表し、 R_3 で表されるアルキル基、アリール基、アリールアルキル基又は複素環基のアルキル部分は、分岐側鎖があってもよく、環状アルキルであってもよく、 R_3 で表されるアリール基、アリールアルキル基又は複素環基の水素原子は、更に R_{21} 、 $-OR_{21}$ 、 $-COR_{21}$ 、 $-SR_{21}$ 、 $-NR_{22}R_{23}$ 、 $-CONR_{22}R_{23}$ 、 $-NR_{22}-OR_{23}$ 、 $-NCOR_{22}-OCOR_{23}$ 、 $-NR_{22}COR_{21}$ 、 $-OCOR_{21}$ 、 $-SCOR_{21}$ 、 $-OCSR_{21}$ 、 $-COSR_{21}$ 、 $-CSOR_{21}$ 、水酸基、ニトロ基、シアノ基、ハロゲン原子、又は $-COOR_{21}$ で置換されていてもよく、

R_{21} 、 R_{22} 及び R_{23} は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～30のアリール基、炭素数7～30のアリールアルキル基又は炭素数4～20の複素環基を表し、 R_{21} 、 R_{22} 及び R_{23} で表されるアルキル基、アリール基、アリールアルキル基又は複素環基の水素原子は、更に水酸基、ニトロ基、シアノ基、ハロゲン原子、水酸基又はカルボキシル基で置換されていてもよく、 R_{21} 、 R_{22} 及び R_{23} で表されるアルキル基、アリール基、アリールアルキル基又は複素環基のアルキレン部分は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-NR_{24}-$ 、 $-NR_{24}CO-$ 、 $-NR_{24}COO-$ 、 $-OCONR_{24}-$ 、 $-SCO-$ 、 $-COS-$ 、 $-OCS-$ 又は $-CSO-$ を、酸素原子が隣り合わない条件で1～5つ含んでいてもよく、

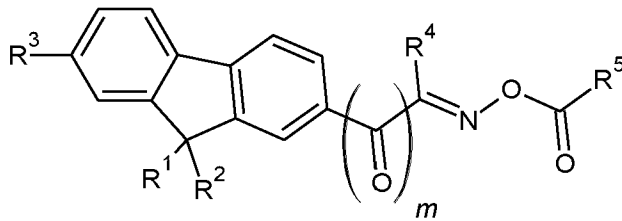
R_{24} は、水素原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～30のアリール基、炭素数7～30のアリールアルキル基又は炭素数4～20の複素環基を表し、 R_{24} で表されるアルキル基、アリール基、アリールアルキル基又は複素環基のアルキル部分は、分岐側鎖があってもよく、環状アルキルであってもよく、

R₄は、水素原子、水酸基、シアノ基、ニトロ基、又はハロゲン原子を表し、nは、0又は1を表す。

[一般式(6)において、R₁、R₂及びR₃は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数3～20の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数7～30のアリールアルキル基又は炭素数4～20の複素環基を表す。]

[化5]

一般式(7)



[一般式(7)において、R¹及びR²は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数3～20の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、炭素数6～20のアリール基であり、

R³は、水素原子、炭素数1～20の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、炭素数3～20の環状のアルキル基、アシル基、ニトロ基、アセトキシ基またはスルホ基を示す。

R⁴は、水素原子、炭素数1～20の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、炭素数3～20の環状の置換基を有してもよいアルキル基、フェニル基、トリル基、キリシル基を示す。mは0又は1である。]

[0014] また、本発明の他の一実施形態は、前記の感光性組成物の硬化物である、硬化膜に関する。

[0015] また、本発明の他の一実施形態は、前記の硬化膜を有する、カラーフィルタに関する。

[0016] また、本発明の他の一実施形態は、前記の硬化膜を有する、光学フィルタに関する。

[0017] また、本発明の他の一実施形態は、前記の硬化膜を有する、画像表示装置

に関する。

[0018] また、本発明の他の一実施形態は、前記の硬化膜を有する、固体撮像素子に関する。

[0019] また、本発明の他の一実施形態は、前記の硬化膜を有する、赤外線センサに関する。

発明の効果

[0020] 上記の本発明の一実施形態によれば、現像性、基材密着性、パターン形状、低温焼成工程後の耐溶剤性に優れる硬化膜を形成できる感光性組成物を提供できる。また、本発明の他の一実施形態によれば、感光性組成物の硬化物である硬化膜、並びに硬化膜を有するカラーフィルタ、光学フィルタ、画像表示装置、固体撮像素子、及び赤外線センサを提供できる。

図面の簡単な説明

[0021] [図1]図1は、本実施形態の硬化膜を備えた画像表示装置の概略断面図を示す。

[図2]図2は、本実施形態の硬化膜を備えた赤外線センサの概略断面図を示す。

発明を実施するための形態

[0022] 以下、本発明の感光性組成物を実施するための形態について詳細に説明する。本発明の実施形態は、以下の実施形態に制限されるものではなく、課題を解決可能な範囲内で変形して実施できる。

[0023] 本明細書において、「(メタ)アクリロイル」、「(メタ)アクリル」、「(メタ)アクリル酸」、「(メタ)アクリレート」、又は「(メタ)アクリルアミド」とは、特に説明がない限り、それぞれ、「アクリロイル及び／又はメタアクリロイル」、「アクリル及び／又はメタアクリル」、「アクリル酸及び／又はメタアクリル酸」、「アクリレート及び／又はメタクリレート」、又は「アクリルアミド及び／又はメタアクリルアミド」を意味する。また、「C. I.」は、カラーインデックス (C. I. ; The Society of Dyers and Colourists 発行) を意味

する。

重合性不飽和基は、エチレン性不飽和二重結合を含む基である。単量体は、重合により樹脂を形成しうるエチレン性不飽和結合含有化合物である。単量体は、未反応の化合物であり、単量体単位は、単量体を重合後に樹脂を形成している部分構造である。

本実施形態における化合物の分子量は、分子量が特定できる低分子化合物については、計算により算出した値、若しくはESI-MS（エレクトロスプレーイオン化質量分析法）により測定した分子量であり、分子量の分布をもつ化合物については、テトラヒドロフランを溶剤とした場合のゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定されるポリスチレン換算の重量平均分子量である。

[0024] [感光性組成物]

本実施形態の感光性組成物は、フォトリソグラフィ法によるパターン形成後に180℃以下の加熱工程で形成した硬化膜を有するカラーフィルタまたは光学フィルタの硬化膜形成に使用できる。感光性組成物は、色素（以下、「色素（A）」とも記す。）、バインダ樹脂（以下、「バインダ樹脂（B）」とも記す。）、重合性化合物（以下、「重合性化合物（C）」とも記す。）、光重合開始剤（以下、「光重合開始剤（D）」とも記す。）、樹脂型分散剤（以下、「樹脂型分散剤（Z）」とも記す。）、及びレベリング剤（以下、「レベリング剤（E）」とも記す。）を含む。バインダ樹脂（B）がブロックイソシアナト基を有する構成単位を有するアルカリ可溶性バインダ樹脂（以下、「アルカリ可溶性バインダ樹脂（Bb）」とも記す。）を含み、光重合開始剤（D）がO-アシルオキシムエステル系光重合開始剤（以下、「O-アシルオキシムエステル系光重合開始剤（D1）」とも記す。）を含む。

[0025] [色素（A）]

本実施形態の感光性組成物は、色素（A）を含有する。これにより、各波長領域の透過率の制御をすることができ、感光性組成物の硬化物である硬化

膜の透過波長を制御し易くなる。なお、透過率の制御をするのは可視領域以外であってもよく、透過率の制御をしていれば無色透明であってもよい。

[0026] 色素（A）は、顔料、染料、近赤外線吸収色素のいずれでもよい。これらは併用できる。

[0027] （顔料）

顔料は、カラーインデックスにおいてピグメントに分類されている化合物である。顔料は、例えば、赤色顔料、橙色顔料、青色顔料、緑色顔料、青色顔料、紫色顔料、黒色顔料等が挙げられる。

[0028] 赤色顔料は、例えば、C. 1. ピグメントレッド1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 12, 14, 15, 16, 17, 21, 22, 23, 31, 32, 37, 38, 41, 47, 48, 48:1, 48:2, 48:3, 48:4, 49, 49:1, 49:2, 50:1, 52:1, 52:2, 53, 53:1, 53:2, 53:3, 57, 57:1, 57:2, 58:4, 60, 63, 63:1, 63:2, 64, 64:1, 68, 69, 81, 81:1, 81:2, 81:3, 81:4, 83, 88, 90:1, 101, 101:1, 104, 108, 108:1, 109, 112, 113, 114, 122, 123, 144, 146, 147, 149, 151, 166, 168, 169, 170, 172, 173, 174, 175, 176, 177, 178, 179, 181, 184, 185, 187, 188, 190, 193, 194, 200, 202, 206, 207, 208, 209, 210, 214, 216, 220, 221, 224, 230, 231, 232, 233, 235, 236, 237, 238, 239, 242, 243, 245, 247, 249, 250, 251, 253, 254, 255, 256, 257, 258, 259, 260, 262, 263, 264, 265, 266, 267, 268, 269, 270, 271, 272, 273, 274, 275, 276, 277, 278, 279, 280, 281, 282, 283, 284, 285, 286, 287, 291, 295, 296、特開2014-134712号公報に記載された顔料、特許第6368844号公報

に記載された顔料等が挙げられる。これらの中でも、耐熱性、耐光性、及び透過率の観点から、C. I. ピグメントレッド48 : 1, 122, 177, 224, 242, 269, 254, 291, 295, 296、特開2014-134712号公報に記載された顔料、特許第6368844号公報に記載された顔料が好ましく、C. I. ピグメントレッド177, 254, 291, 295, 296、特開2014-134712号公報に記載された顔料、特許第6368844号公報に記載された顔料がさらに好ましい。

[0029] 橙色顔料は、例えば、C. I. ピグメントオレンジ36, 38, 43, 64, 71, 73等が挙げられる。

[0030] 黄色顔料は、例えば、C. I. ピグメントイエロー1, 2, 3, 4, 5, 6, 10, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 24, 31, 32, 34, 35, 35 : 1, 36, 36 : 1, 37, 37 : 1, 40, 42, 43, 53, 55, 60, 61, 62, 63, 65, 73, 74, 77, 81, 83, 93, 94, 95, 97, 98, 100, 101, 104, 106, 108, 109, 110, 113, 114, 115, 116, 117, 118, 119, 120, 123, 126, 127, 128, 129, 138, 139, 147, 150, 151, 152, 153, 154, 155, 156, 161, 162, 164, 166, 167, 168, 169, 170, 171, 172, 173, 174, 175, 176, 177, 179, 180, 181, 182, 185, 187, 188, 192, 193, 194, 196, 198, 199, 213, 214, 231, 233、特開2012-226110号公報に記載された顔料、特開2017-171915号公報に記載された顔料等が挙げられる。これらの中でも、C. I. ピグメントイエロー138, 139, 150, 185, 231, 233、特開2012-226110号公報に記載された顔料、特開2017-171915号公報に記載された顔料が好ましい。

[0031] 緑色顔料は、例えば、C. I. ピグメントグリーン1, 2, 4, 7, 8, 10, 13, 14, 15, 17, 18, 19, 26, 36, 37, 45, 4

8, 50, 51, 54, 55, 58, 59, 62, 63等が挙げられる。これらの中でも、C. I. ピグメントグリーン7, 36, 58, 59, 62, 63が好ましい。

[0032] 青色顔料は、例えば、C. I. ピグメントブルー1, 1:2, 9, 14, 15, 15:1, 15:2, 15:3, 15:4, 15:6, 16, 17, 19, 25, 27, 28, 29, 33, 35, 36, 56, 56:1, 60, 61, 61:1, 62, 63, 66, 67, 68, 71, 72, 73, 74, 75, 76, 78, 79等が挙げられる。これらの中でも、C. I. ピグメントブルー15, 15:1, 15:2, 15:3, 15:4, 15:6が好ましい。

[0033] 紫色顔料は、例えば、C. I. ピグメントバイオレット1, 1:1, 2, 2:2, 3, 3:1, 3:3, 5, 5:1, 14, 15, 16, 19, 23, 25, 27, 29, 31, 32, 37, 39, 42, 44, 47, 49, 50等が挙げられる。これらの中でも、C. I. ピグメントバイオレット19, 23が好ましい。

[0034] 黒色顔料は、例えば、C. I. ピグメントブラック1, 6, 7, 12, 20, 31等が挙げられる。また、赤色顔料、黄色顔料、青色顔料、緑色顔料、及び紫色顔料から選ばれる少なくとも2種以上の顔料を用いて黒色着色剤としてもよい。

[0035] 顔料の一種である無機顔料は、例えば、酸化チタン、硫酸バリウム、亜鉛華、硫酸鉛、黄色鉛、亜鉛黄、べんがら（赤色酸化鉄（III））、カドミウム赤、群青、紺青、酸化クロム緑、コバルト緑、アンバー、合成鉄黒等が挙げられる。

[0036] (染料)

染料は、例えば、酸性染料、直接染料、塩基性染料、造塩染料、油溶性染料、分散染料、反応染料、媒染染料、建染染料、硫化染料等が挙げられる。また、これらの誘導体、及び染料をレーキ化したレーキ顔料も色素（A）に用いることができる。

[0037] 酸性染料は、スルホン酸及びカルボン酸等の酸性基を有することが好ましい。また、酸性染料と、四級アンモニウム塩化合物、三級アミン化合物、二級アミン化合物、または一級アミン化合物等の含窒素化合物との塩である造塩化合物を色素（A）に用いることが好ましい。また、これらの官能基を有する樹脂成分と酸性染料との塩である造塩化合物も好ましい。また、造塩化合物は、スルホンアミド化してスルホン酸アミド化合物に変性することで耐性（耐光性、耐溶剤性）に優れた感光性組成物を得やすい。

また、酸性染料とオニウム塩基を有する化合物との造塩化合物も、耐性（耐光性、溶剤耐性）に優れるため好ましい。なお、オニウム塩基を有する化合物は、カチオン性基を有する樹脂が好ましい。

[0038] 塩基性染料は、そのままでも使用できるが、有機酸及び過塩素酸、並びにその金属塩と塩を形成する造塩化合物が好ましい。塩基性染料の造塩化合物は、耐性（耐光性、耐溶剤性）及び、顔料との親和性が優れているため好ましい。また、塩基性染料の造塩化合物において、カウンタイオンとしてはたらくアニオン成分は、有機スルホン酸、有機硫酸、フッ素基含有リンアニオン化合物、フッ素基含有ホウ素アニオン化合物、シアノ基含有窒素アニオン化合物、ハロゲン化炭化水素基を有する有機酸の共役塩基を有するアニオン化合物、酸性染料とを造塩した造塩化合物が好ましい。なお、造塩化合物は、分子中に重合性不飽和基を含有すると耐性がより向上する。

[0039] 染料の化学構造は、例えば、アゾ系染料、ジスアゾ系染料、アゾメチン系染料（インドアニリン系染料、インドフェノール系染料など）、ジピロメテン系染料、キノロン系染料（ベンゾキノロン系染料、ナフトキノロン系染料、アントラキノロン系染料、アントラピリドン系染料など）、カルボニウム系染料（ジフェニルメタン系染料、トリフェニルメタン系染料、キサントゲン系染料、アクリジン系染料など）、キノンイミン系染料（オキサジン系染料、チアジン系染料など）、アジン系染料、ポリメチン系染料（オキソノール系染料、メロシアニン系染料、アリーリデン系染料、スチリル系染料、シアニン系染料、スクアリリウム系染料、クロコニウム系染料など）、キノフタロン系染

料、フタロシアニン系染料、サブフタロシアニン系染料、ペリノン系染料、インジゴ系染料、チオインジゴ系染料、キノリン系染料、ニトロ系染料、ニトロソ系染料、ローダミン系染料、及びそれらの金属錯体系染料等から選ばれる染料に由来する色素構造が挙げられる。

[0040] これらの中でも、色相、色分離性、色むらなどの色特性の観点から、アゾ系染料、キサンテン系染料、シアニン系染料、トリフェニルメタン系染料、アントラキノン系染料、ジピロメテン系染料、スクアリリウム系染料、キノフタロン系染料、フタロシアニン系染料、サブフタロシアニン系染料から選ばれる色素に由来する色素構造が好ましく、キサンテン系染料、シアニン系染料、トリフェニルメタン系染料、アントラキノン系染料、ジピロメテン系染料、フタロシアニン系染料から選ばれる色素に由来する色素構造がより好ましい。

[0041] (近赤外線吸収色素)

近赤外線吸収色素は、波長700～2,000nmの範囲に極大吸収を有す化合物である。近赤外線吸収色素は、顔料(近赤外線吸収顔料ともいう)または染料(近赤外線吸収染料ともいう)である。また、近赤外線吸収顔料と近赤外線吸収染料を併用してもよい。なお、近赤外線吸収色素は、耐熱性の観点から、近赤外線吸収顔料が好ましい。

近赤外線吸収顔料の溶解度は、25℃のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート100gに対して2g未満が好ましく、1g未満がより好ましく、0.5g以下がさらに好ましい。

[0042] 近赤外線吸収色素は、例えば、シアニン化合物、フタロシアニン化合物、ナフタロシアニン化合物、インジゴ化合物、インモニウム化合物、アントラキノン化合物、ピロロピロール化合物、スクアリリウム化合物、クロコニウム化合物等が挙げられる。これらの中でも、耐熱性の観点から、ナフタロシアニン化合物、ピロロピロール化合物、スクアリリウム化合物が好ましく、ナフタロシアニン化合物、スクアリリウム化合物がより好ましい。

[0043] シアニン化合物は、国際公開第2006/006573号、国際公開第2

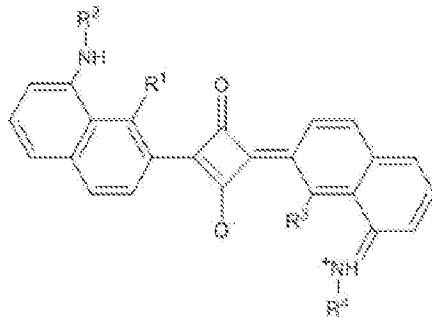
010/073857号、特開2013-241598号公報、特開2016-113501号公報、特開2016-113504号公報等；フタロシアン化合物は、特開平4-23868号公報、特開平06-192584号公報、特開2000-63691号公報、国際公開第2014/208514号等；ナフトロシアン化合物は、特開平11-152414号公報、特開2000-86919号公報、特開2009-29955号公報、国際公開第2018/186490号等；インジゴ化合物は、特開2013-230412号公報等；インモニウム化合物は、特開2005-336150号公報、特開2007-197492号公報、特開2008-88426号公報等；アントラキノ化合物は、特開昭62-903号公報、特開平1-172458号公報等；ピロロピロール化合物は、特開2009-263614号公報、特開2010-90313号公報、特開2011-068731号公報；スクアリリウム化合物は、特開2011-132361号公報、特開2016-142891号公報、国際公開第2017/135359号、国際公開第2018/225837号、特開2019-001987号公報、国際公開第2020/054718号等；クロコニウム化合物は、国際公開第2019/021767号等に記載の化合物が挙げられる。

[0044] (スクアリリウム化合物)

スクアリリウム化合物は、下記一般式(SQ1)で表される化合物が好ましい。

[0045] [化6]

一般式(SQ1)



[0046] 一般式(SQ1)中、R¹~R⁴はそれぞれ独立に、ハロゲン原子、シアノ

基、ニトロ基、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロアリール基、アラルキル基、 $-OR^{10}$ 、 $-COR^{11}$ 、 $-COOR^{12}$ 、 $-OCOR^{13}$ 、 $-NR^{14}R^{15}$ 、 $-NHCOR^{16}$ 、 $-CONR^{17}R^{18}$ 、 $-NHCONR^{19}R^{20}$ 、 $-NHCOOR^{21}$ 、 $-SR^{22}$ 、 $-SO_2R^{23}$ 、 $-SO_2OR^{24}$ 、 $-NHCO_2R^{25}$ 、 $-SO_2NR^{26}R^{27}$ 、 $-B(OR^{28})_2$ 、又は $-NHBR^{29}R^{30}$ を表す。 $R^{10}\sim R^{30}$ は、それぞれ独立に、水素原子、置換基を有してもよいアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロアリール基、およびアラルキル基を表す。なお、 $-COOR^{12}$ の R^{12} が水素の場合（すなわち、カルボキシル基）は、水素原子が解離してもよく（すなわち、カルボネート基）、塩の状態であってもよい。また、 $-SO_2OR^{24}$ の R^{24} が水素原子の場合（すなわち、スルホ基）は、水素原子が解離してもよく（すなわち、スルホネート基）、塩の状態であってもよい。また、 R^1 と R^2 、 R^3 と R^4 は互いに結合して環を形成してもよい。

[0047] 「置換基」は、例えば、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロアリール基、アラルキル基、 $-OR^{100}$ 、 $-COR^{101}$ 、 $-COOR^{102}$ 、 $-OCOR^{103}$ 、 $-NR^{104}R^{105}$ 、 $-NHCOR^{106}$ 、 $-CONR^{107}R^{108}$ 、 $-NHCONR^{109}R^{110}$ 、 $-NHCOOR^{111}$ 、 $-SR^{112}$ 、 $-SO_2R^{113}$ 、 $-SO_2OR^{114}$ 、 $-NHCO_2R^{115}$ または $-SO_2NR^{116}R^{117}$ が挙げられる。

$R^{100}\sim R^{117}$ は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロアリール基、またはアラルキル基を表す。なお、 $-COOR^{102}$ の R^{102} が水素の場合（すなわち、カルボキシル基）は、水素原子が解離してもよく（すなわち、カルボネート基）、塩の状態であってもよい。また、 $-SO_2OR^{114}$ の R^{114} が水素原子の場合（すなわち、スルホ基）は、水素原子が解離してもよく（すなわち、スルホネート基）、塩の状態であってもよい。

[0048] ハロゲン原子は、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。

アルキル基の炭素数は、1～20が好ましく、1～12がさらに好ましく、1～8がさらに好ましい。アルキル基は直鎖、分岐、環状のいずれでもよい。

アルケニル基の炭素数は、2～20が好ましく、2～12がさらに好ましく、2～8がさらに好ましい。アルケニル基は直鎖、分岐、環状のいずれでもよい。

アルキニル基の炭素数は、2～20が好ましく、2～12がさらに好ましく、2～8がさらに好ましい。アルキニル基は直鎖、分岐、環状のいずれでもよい。

アリール基の炭素数は、6～25が好ましく、6～15がさらに好ましく、6～10がさらに好ましい。

アラルキル基のアルキル部分は、上記アルキル基と同様である。アラルキル基のアリール部分は、上記アリール基と同様である。アラルキル基の炭素数は、7～40が好ましく、7～30がさらに好ましく、7～25がさらに好ましい。

ヘテロアリール基は、単環または縮合環が好ましく、単環または縮合数が2～8の縮合環がさらに好ましく、単環または縮合数が2～4の縮合環がさらに好ましい。ヘテロアリール基の環を構成するヘテロ原子の数は1～3が好ましい。ヘテロアリール基の環を構成するヘテロ原子は、窒素原子、酸素原子、または硫黄原子が好ましい。ヘテロアリール基は、5員環または6員環が好ましい。ヘテロアリール基の環を構成する炭素原子の数は3～30が好ましく、3～18がさらに好ましく、3～12がさらに好ましい。

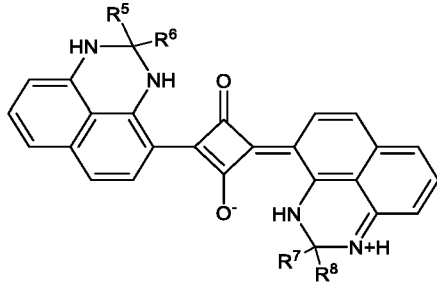
アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロアリール基、およびアラルキル基は置換基を有していてもよく、無置換であってもよい。置換基としては上述した「置換基」が挙げられる。

[0049] スクアリリウム化合物は、耐光性、耐熱性の観点から、下記一般式(SQ2)で表される化合物がより好ましい。

[0050]

[化7]

一般式 (SQ2)



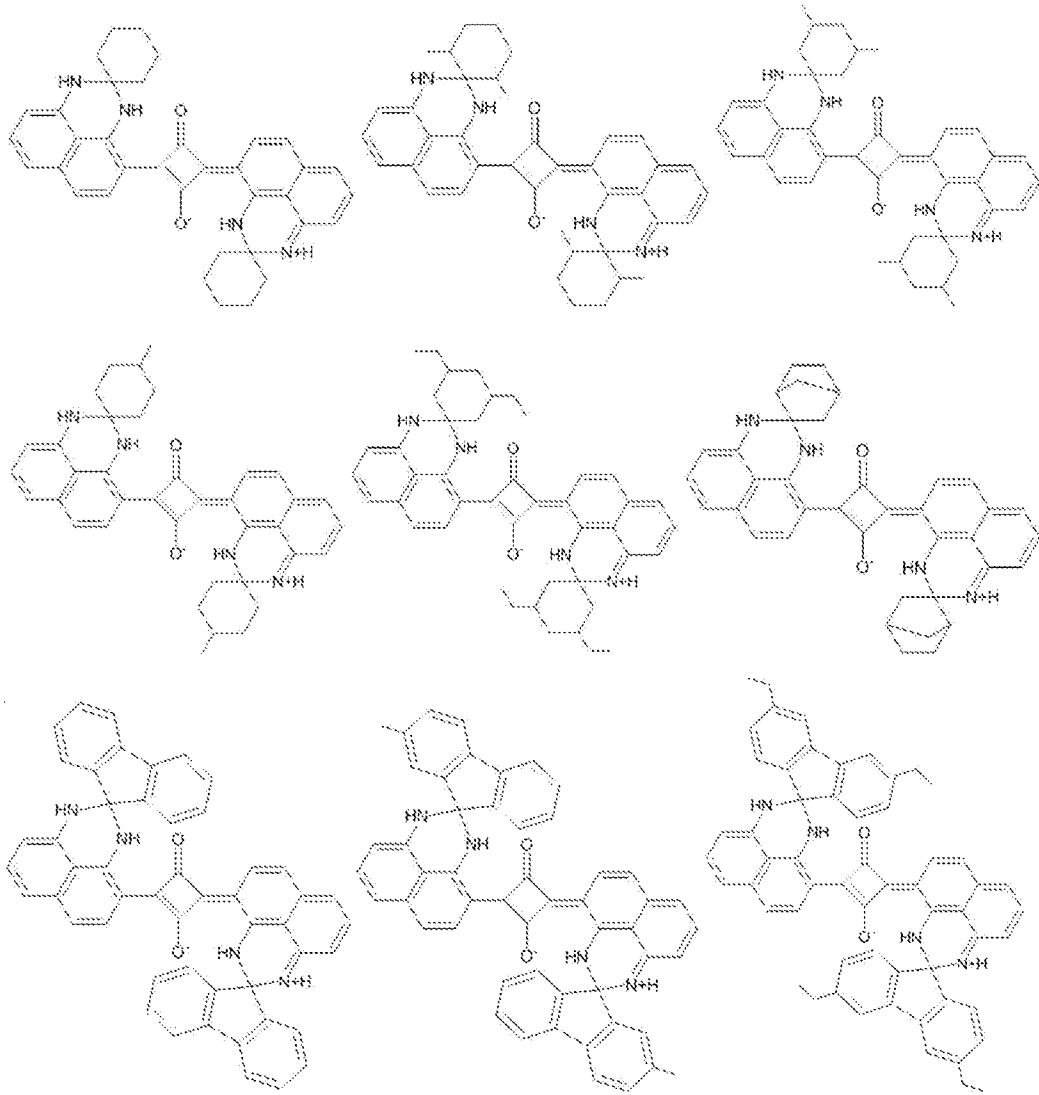
[0051] 一般式 (SQ2) 中、 $R^5 \sim R^8$ はそれぞれ独立に、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロアリール基、アラルキル基、 $-OR^{50}$ 、 $-COR^{51}$ 、 $-COOR^{52}$ 、 $-OCOR^{53}$ 、 $-NR^{54}R^{55}$ 、 $-NHCOR^{56}$ 、 $-CONR^{57}R^{58}$ 、 $-NHCONR^{59}R^{60}$ 、 $-NHCOOR^{61}$ 、 $-SR^{62}$ 、 $-SO_2R^{63}$ 、 $-SO_2OR^{64}$ 、 $-NH-SO_2R^{65}$ または $-SO_2NR^{66}R^{67}$ 、 $-B(OR^{68})_2$ 、および $-NHBR^{69}R^{70}$ を表す。 $R^{50} \sim R^{70}$ は、それぞれ独立に、水素原子、置換基を有してもよいアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロアリール基、およびアラルキル基を表す。なお、 $-COOR^{52}$ の R^{52} が水素の場合 (すなわち、カルボキシル基) は、水素原子が解離してもよく (すなわち、カルボネート基)、塩の状態であってもよい。また、 $-SO_2OR^{64}$ の R^{64} が水素原子の場合 (すなわち、スルホ基) は、水素原子が解離してもよく (すなわち、スルホネート基)、塩の状態であってもよい。また、 R^5 と R^6 、 R^7 と R^8 は互いに結合して環を形成してもよい。

[0052] 一般式 (SQ2) 中の「置換基」は、一般式 (SQ1) 中の「置換基」と同様の意義である。

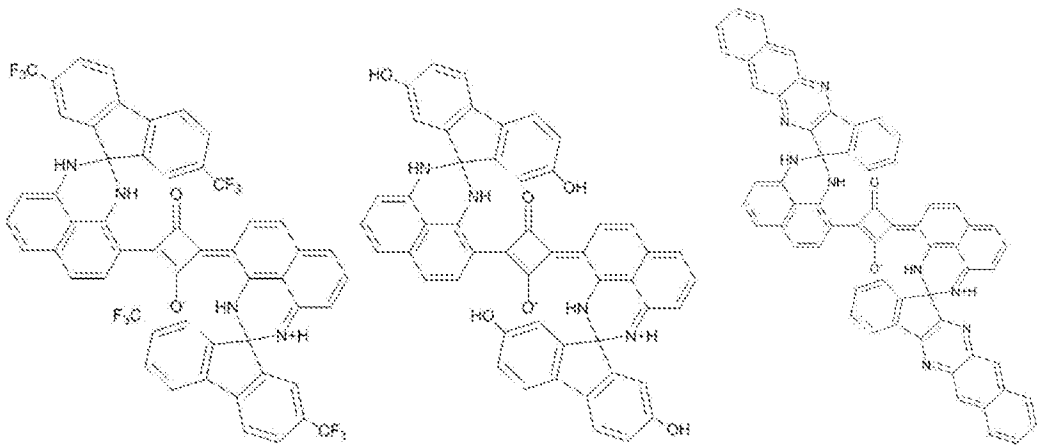
[0053] 以下、スクアリリウム化合物の具体例を示す。なお、本実施形態はこれらに限定されない。

[0054]

[化8]



[0055] [化9]

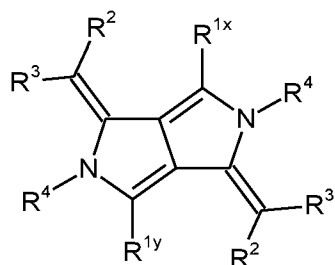


[0056] ((ピロロピロール化合物))

ピロロピロール化合物は、下記一般式 (P P 1) で表される化合物が好ましい。

[0057] [化10]

一般式 (P P 1)



[0058] 一般式 (P P 1) 中、 R^{1x} 及び R^{1y} は、それぞれ独立に、アルキル基、アリール基又はヘテロアリール基を表し、 R^2 及び R^3 は、それぞれ独立に、水素原子又は置換基を表し、 R^2 及び R^3 は、互いに結合して環を形成してもよく、 R^4 は、水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロアリール基、 $-BR^{4x}R^{4y}$ 又は金属原子を表し、 R^4 は、 R^{1x} 、 R^{1y} 及び R^3 からなる群から選ばれる少なくとも1つと共有結合又は配位結合してもよく、 $R^{4x}R^{4y}$ は、それぞれ独立に、置換基を表す。一般式 (P P 1) で表される化合物は、特開2009-263614号公報、特開2011-68731号公報、国際公開第2015/166873号等に記載の化合物が挙げられる。

[0059] R^{1x} 及び R^{1y} は、それぞれ独立に、アリール基又はヘテロアリール基が好ましく、アリール基がより好ましい。また、 R^{1x} 及び R^{1y} で表されるアルキル基、アリール基及びヘテロアリール基は、置換基を有してもよく、無置換であってもよい。置換基としては、アルコキシ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、 $-OCOR^{11}$ 、 $-SOR^{12}$ 、 $-SO_2R^{13}$ 等が挙げられる。 $R^{11} \sim R^{13}$ は、それぞれ独立に、炭化水素基又はヘテロアリール基を表す。また、置換基としては、特開2009-263614号公報の段落0020~0022に記載の置換基が挙げられる。なかでも、置換基としては、アルコキシ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、 $-OCOR^{11}$ 、 $-SOR^{12}$ 、 $-SO_2R^{13}$ が好ましい。 R^{1x} 及び R^{1y} で表

される基としては、分岐アルキル基を有するアルコキシ基、又は $-OCOR^1$ で表される基を置換基として有するアリール基であることが好ましい。分岐アルキル基の炭素数は、3～30が好ましく、3～20がより好ましい。

[0060] R^2 及び R^3 の少なくとも一方は電子吸引性基が好ましく、 R^2 は電子吸引性基を表し、 R^3 はヘテロアリール基を表すことがより好ましい。ヘテロアリール基は、5員環又は6員環が好ましい。また、ヘテロアリール基は、単環又は縮合環が好ましく、単環又は縮合数が2～8の縮合環が好ましく、単環又は縮合数が2～4の縮合環がより好ましい。ヘテロアリール基を構成するヘテロ原子の数は、1～3が好ましく、1～2がより好ましい。ヘテロ原子は、例えば、窒素原子、酸素原子、硫黄原子が挙げられる。ヘテロアリール基は、窒素原子を1個以上有することが好ましい。一般式(P P 1)における2個の R^2 同士は同一であってもよく、異なってもよい。また、一般式(P P 1)における2個の R^3 同士は同一であってもよく、異なってもよい。

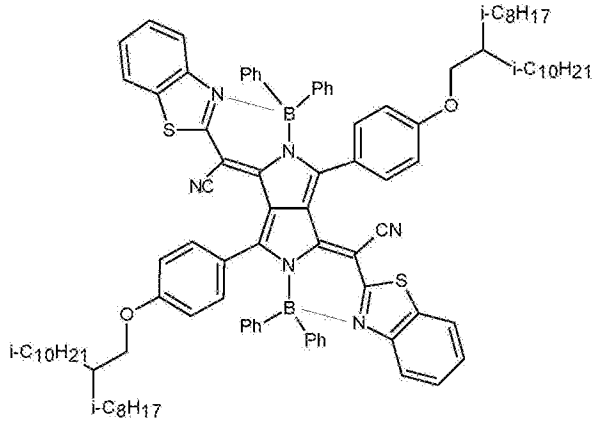
[0061] R^4 は、水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロアリール基、又は $-BR^{4 \times R^{4y}}$ で表される基が好ましく、水素原子、アルキル基、アリール基、又は $-BR^{4 \times R^{4y}}$ で表される基がより好ましく、 $-BR^{4 \times R^{4y}}$ で表される基がさらに好ましい。 $R^{4 \times R^{4y}}$ が表す置換基としては、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、又はヘテロアリール基が好ましく、アルキル基、アリール基、又はヘテロアリール基がより好ましく、アリール基がさらに好ましい。これらの基は、更に置換基を有してもよい。一般式(P P 1)における2個の R^4 同士は同一であってもよく、異なってもよい。

[0062] 以下、ピロロピロール化合物の具体例を示す。以下の構造式中、Meはメチル基、Phはフェニル基を表す。また、ピロロピロール化合物は、特開2009-263614号公報の段落0016～0058、特開2011-68731号公報の段落0037～0052、特開2014-130343号公報の段落0014～0027、国際公開第2015/166873号の段落0010～0033に記載の化合物が挙げられる。なお、本実施形態はこ

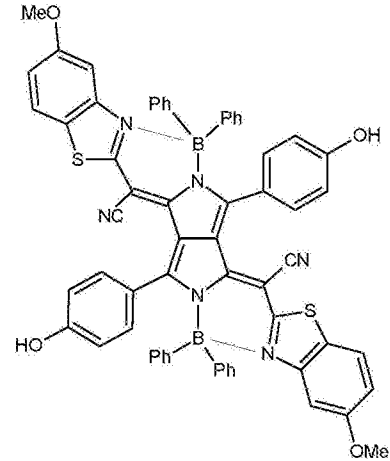
れらに限定されない。

[0063] [化11]

構造式 (NIR-1)



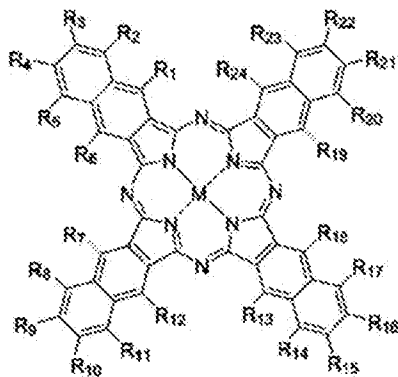
構造式 (NIR-2)



[0064] ((ナフトロシアニン化合物))

ナフトロシアニン化合物は、下記一般式 (NPc1) で表される化合物が好ましい。

[0065] [化12]



(NPc1)

[0066] 一般式 (NPc1) 中、 R_1 乃至 R_{24} はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、置換基を有する若しくは無置換の炭素数 1 乃至 20 のアルキル基、置換基を有する若しくは無置換の炭素数 6 乃至 20 のアリール基、置換基を有する若しくは無置換の炭素数 4 乃至 20 の複素環基、 $-OR_{25}$ または $-SR_{26}$ を表し、 R_{25} 及び R_{26} はそれぞれ独立に、水素原子、置換基を有する若しくは無置換の炭素数 1 乃至 20 のアルキル基、置換基を有する若しくは無置換の炭素数 6 乃至 20 のアリール基を表す。

- [0067] 一般式 (N P c 1) の R₁ 乃至 R₂₄ で表されるハロゲン原子は、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。
- [0068] 一般式 (N P c 1) の R₁ 乃至 R₂₄ で表される炭素数 1 乃至 20 のアルキル基としては、炭素数 1 乃至 20 からなる飽和の脂肪族炭化水素基であれば特に制限されるものではない。該アルキル基は分岐を有していてもよく、また環を形成していてもよい。
- [0069] 一般式 (N P c 1) の R₁ 乃至 R₂₄ で表される炭素数 1 乃至 20 のアルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*so-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*so-ブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*i*so-ペンチル基、*neo*-ペンチル基、1, 2-ジメチル-プロピル基、*n*-ヘキシル基、イソヘキシル基、*sec*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*i*so-ヘプチル基、*sec*-ヘプチル基、*n*-オクタチル基、2-エチルヘキシル基、3-メチル-1-イソプロピルブチル基、1-*t*-ブチル-2-メチルプロピル基、*n*-ノニル基、3, 5, 5-トリメチルヘキシル基、*n*-デシル基、*n*-ドデシル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシルメチル基、シクロヘキシルエチル基、シクロペンチルメチル基及びシクロペンチルエチル基等が挙げられる。
- [0070] 一般式 (N P c 1) の R₁ 乃至 R₂₄ で表される炭素数 1 乃至 20 のアルキル基としては、直鎖若しくは分岐鎖の炭素数 1 乃至 12 のアルキル基が好ましく、直鎖若しくは分岐鎖の炭素数 1 乃至 8 のアルキル基がより好ましい。
- [0071] 一般式 (N P c 1) の R₁ 乃至 R₂₄ が表す炭素数 1 乃至 20 のアルキル基は置換基を有していてもよい。該有していてもよい置換基は、例えば、アルコキシ基、ハロゲン基、アミノ基、シアノ基、ニトロ基等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。
- [0072] 尚、本実施形態において、置換基を有する炭素数 1 乃至 20 のアルキル基における「置換基を有する」との語句は、炭素数 1 乃至 20 からなる飽和の脂肪族炭化水素基が有する 1 つ又は 2 つ以上の水素原子が、例えば、前記のアルコキシ基、ハロゲン基、アミノ基、シアノ基、ニトロ基等の置換基で置

換されていることを意味し、「無置換の」との語句は、炭素数1乃至20からなる飽和の脂肪族炭化水素基が有する水素原子がアルコキシ基、ハロゲン基、アミノ基、シアノ基、ニトロ基等の置換基で置換されていないことを意味する。本実施形態において、以降では、「置換基を有する」という語句及び「無置換の」という語句は、ここで説明したのと同様の意味で用いられる。

[0073] 一般式 (N P c 1) の R_1 乃至 R_{24} が表す炭素数6乃至20のアリール基としては、炭素数6乃至20からなる芳香族環から水素原子1つを除いた残基であれば特に制限されるものではない。その具体例としては、フェニル基、フェネチル基、*o*-、*m*-若しくは*p*-トリル基、2-, 3-若しくは2-, 4-キシリル基、メシチル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、ビフェニル基、ベンズヒドリル基、トリチル基及びピレニル基等が挙げられ、フェニル基が特に好ましい。

[0074] 一般式 (N P c 1) の R_1 乃至 R_{24} が表す炭素数6乃至20のアリール基は置換基を有していてもよい。該有していてもよい置換基としては一般式 (N P c 1) の R_1 乃至 R_{24} で表される炭素数1乃至20のアルキル基が有していてもよい置換基と同じものが挙げられる。

[0075] 一般式 (N P c 1) の R_1 乃至 R_{24} で表される炭素数4乃至20の複素環基としては、炭素数4乃至20からなる複素環から水素原子1つを除いた残基であれば特に制限されるものではない。その具体例としては、ピリジル基、ピロリル基、オキサゾリル基、イソオキサゾリル基、チアゾリル基、イソチアゾリル基、イミダゾリル基、オキサジアゾリル基、チアジアゾリル基、トリアゾリル基、テトラゾリル基、ピラゾリル基、ピリミジニル基、ピリダジニル基、ピラジニル基、トリアジニル基、インドリル基、イソインドリル基、ベンゾイミダゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、ベンゾチアゾリル基、キノリル基、イソキノリル基、プリニル基、カルバゾリル基、アクリジニル基、フェノキサジニル基及びフェノチアジニル基等が挙げられ、ピリジル基が特に好ましい。

- [0076] 一般式 (N P c 1) の R₁ 乃至 R₂₄ で表される炭素数 4 乃至 20 の複素環基は置換基を有していてもよい。該有していてもよい置換基としては一般式 (N P c 1) の R₁ 乃至 R₂₄ で表される炭素数 1 乃至 20 のアルキル基が有していてもよい置換基と同じものが挙げられる。
- [0077] 一般式 (N P c 1) の R₂₅ 及び R₂₆ で表される炭素数 1 乃至 20 のアルキル基としては、一般式 (N P c 1) の R₁ 乃至 R₂₄ で表される炭素数 1 乃至 20 のアルキル基と同じものが挙げられる。
- [0078] 一般式 (N P c 1) の R₂₅ 及び R₂₆ で表される炭素数 1 乃至 20 のアルキル基は置換基を有していてもよい。該有していてもよい置換基としては式 (N P c 1) の R₁ 乃至 R₂₄ で表される炭素数 1 乃至 20 のアルキル基が有していてもよい置換基と同じものが挙げられる。
- [0079] 一般式 (N P c 1) の R₂₅ 及び R₂₆ で表される炭素数 6 乃至 20 のアリール基としては、一般式 (N P c 1) の R₁ 乃至 R₂₄ で表される炭素数 6 乃至 20 のアリール基と同じものが挙げられる。
- 一般式 (N P c 1) の R₂₅ 及び R₂₆ で表される炭素数 6 乃至 20 のアリール基は置換基を有していてもよい。該有していてもよい置換基としては一般式 (N P c 1) の R₁ 乃至 R₂₄ で表される炭素数 1 乃至 20 のアルキル基が有していてもよい置換基と同じものが挙げられる。
- [0080] 一般式 (N P c 1) における R₁ 乃至 R₂₄ としては、それぞれ独立に水素原子又は置換基を有する若しくは無置換の炭素数 6 乃至 20 のアリール基であることが好ましい。R₁ 乃至 R₂₄ の全てが水素原子であるか、又は R₁、R₂ 乃至 R₅、R₇、R₈ 乃至 R₁₁、R₁₃、R₁₄ 乃至 R₁₇、R₁₉ 及び R₂₀ 乃至 R₂₃ が水素原子であって、R₆、R₁₂、R₁₈ 及び R₂₄ が無置換の炭素数 6 乃至 20 のアリール基であるか、若しくは R₂ 乃至 R₅、R₆、R₈ 乃至 R₁₁、R₁₂、R₁₄ 乃至 R₁₇、R₁₈、R₂₀ 乃至 R₂₃ 及び R₂₄ が水素原子であって、R₁、R₇、R₁₃ 及び R₁₉ が無置換の炭素数 6 乃至 20 のアリール基であることがより好ましい。R₁ 乃至 R₂₄ の全てが水素原子であるか、又は R₁、R₂ 乃至 R₅、R₇、R₈ 乃至 R₁₁、R₁₃、R₁₄ 乃至 R₁₇、R₁₉ 及び R₂₀ 乃至 R₂₃ が水素原

子であって、 R_6 、 R_{12} 、 R_{18} 及び R_{24} がフェニル基であるか、若しくは R_2 乃至 R_5 、 R_6 、 R_8 乃至 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{14} 乃至 R_{17} 、 R_{18} 、 R_{20} 乃至 R_{23} 及び R_{24} が水素原子であって、 R_1 、 R_7 、 R_{13} 及び R_{19} がフェニル基であることが更に好ましい。

[0081] 一般式 (N P c 1) 中、Mは2個の水素原子、金属原子、金属酸化物または金属ハロゲン化物を表す。Mが2個の水素原子を表す場合、一般式 (N P c 1) 中のN-M-Nの部分が2つのN-Hとして示される構造が形成される。

一般式 (N P c 1) のMが表す金属原子としては、鉄、マグネシウム、ニッケル、コバルト、銅、パラジウム、亜鉛、バナジウム、チタン、インジウム及び錫等が挙げられる。

一般式 (N P c 1) のMが表す金属酸化物としては、チタニア及びバナジニア等が挙げられる。

一般式 (N P c 1) のMが表す金属ハロゲン化物としては、塩化アルミニウム、塩化インジウム、塩化ゲルマニウム、塩化錫 (II)、塩化錫 (IV) 及び塩化珪素等が挙げられる。

一般式 (N P c 1) におけるMとしては、銅、亜鉛、コバルト、ニッケル、鉄、バナジウム、チタン、塩化インジウム又は塩化錫 (II) であることが好ましく、銅、亜鉛、バナジニア又はチタニアであることがより好ましく、バナジニアであることが特に好ましい。

[0082] 次に、一般式 (N P c 1) で表される化合物の製造方法について説明する。一般式 (N P c 1) で表される化合物の製造方法は、特に制限されるものではなく、従来公知の方法を適当に利用することができる。例えば、金属化合物の共存下、対応するナフタレンジカルボン酸またはその誘導体 (酸無水物、ジアミド、ジニトリル等) から中心に金属を有するナフトロシアニンを直接環化反応により合成する方法が知られている (例えば、ケミストリー A・ヨーロピアン・ジャーナル、9巻、5123乃至5134頁 (2003年発行) 参照)。このとき触媒 (例えばモリブデン酸アンモニウム) と尿素

を共存させることが好ましい。或いはリチウム化合物を用いて一度ナフタロシアニンの無金属体を合成した後、後述のとおり金属化合物を用いて合成することもできる。

[0083] 上記環化反応は無溶媒中でも行えるが、有機溶媒中で行うことが好ましい。環化反応に用い得る有機溶媒は、出発原料としてのナフタレンジカルボン酸またはその誘導体との反応性の低いものであれば特に限定されないが、反応性を示さない不活性な溶媒であることが好ましい。有機溶媒として、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、ニトロベンゼン、モノクロロベンゼン、ジクロロトルエン、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼン、1-クロロナフタレン、1-メチルナフタレン、エチレングリコール及びベンゾニトリル等の不活性溶媒；メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、1-ヘキサノール、1-ペンタノール及び1-オクタノール等のアルコール；ピリジン、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-メチル-2-ピロリジノン、N,N-ジメチルアセトフェノン、トリエチルアミン、トリ-n-ブチルアミン、ジメチルスルホキシド及びスルホラン等の非プロトン性極性溶媒等が挙げられる。これらのうち、1-クロロナフタレン、1-メチルナフタレン、1-オクタノール、ジクロロベンゼン、ベンゾニトリル及びスルホランが好ましく、1-オクタノール、ジクロロベンゼン、ベンゾニトリル及びスルホランがより好ましい。これらの溶媒は1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0084] 環化反応に用いるナフタレンジカルボン酸またはその誘導体および金属化合物の使用量は、当該反応が進行しさえすれば特に限定されるものではないが、例えば、有機溶媒100質量部に対して、上記ナフタレンジカルボン酸またはその誘導体を通常1乃至500質量部、好ましくは10乃至350質量部の範囲で用い、かつ該ナフタレンジカルボン酸またはその誘導体1モルに対して、金属化合物を通常0.25乃至0.5モル、好ましくは0.25乃至0.4モルの範囲で用いる。また、環化反応の条件も特に限定されるも

のではないが、反応温度は30乃至250℃の範囲であることが好ましく、80乃至200℃の範囲であることがより好ましい。反応時間は1乃至30時間であることが好ましい。また、環化反応は、大気雰囲気中で行ってもよいが、不活性ガス雰囲気（例えば、窒素ガス、ヘリウムガス、アルゴンガスなどの流通下）で、行われることが好ましい。

[0085] ナフトロシアニンの無金属体と金属化合物を用いて一般式（N P c 1）で表される化合物を合成する際の原料の使用比率は、ナフトロシアニンの無金属体1モルに対して、金属化合物を0.1乃至10モル用いることが好ましく、0.5乃至5モル用いることがより好ましく、1乃至3モル用いることが更に好ましい。金属化合物としては無機および有機金属化合物を用いることができ、その具体例としてはハロゲン化物（例えば塩素化物、臭素化物）、硫酸塩、酢酸塩、金属のアセチルアセトナート体等が挙げられ、好ましくはハロゲン化物、酢酸塩であり、より好ましくはハロゲン化物である。

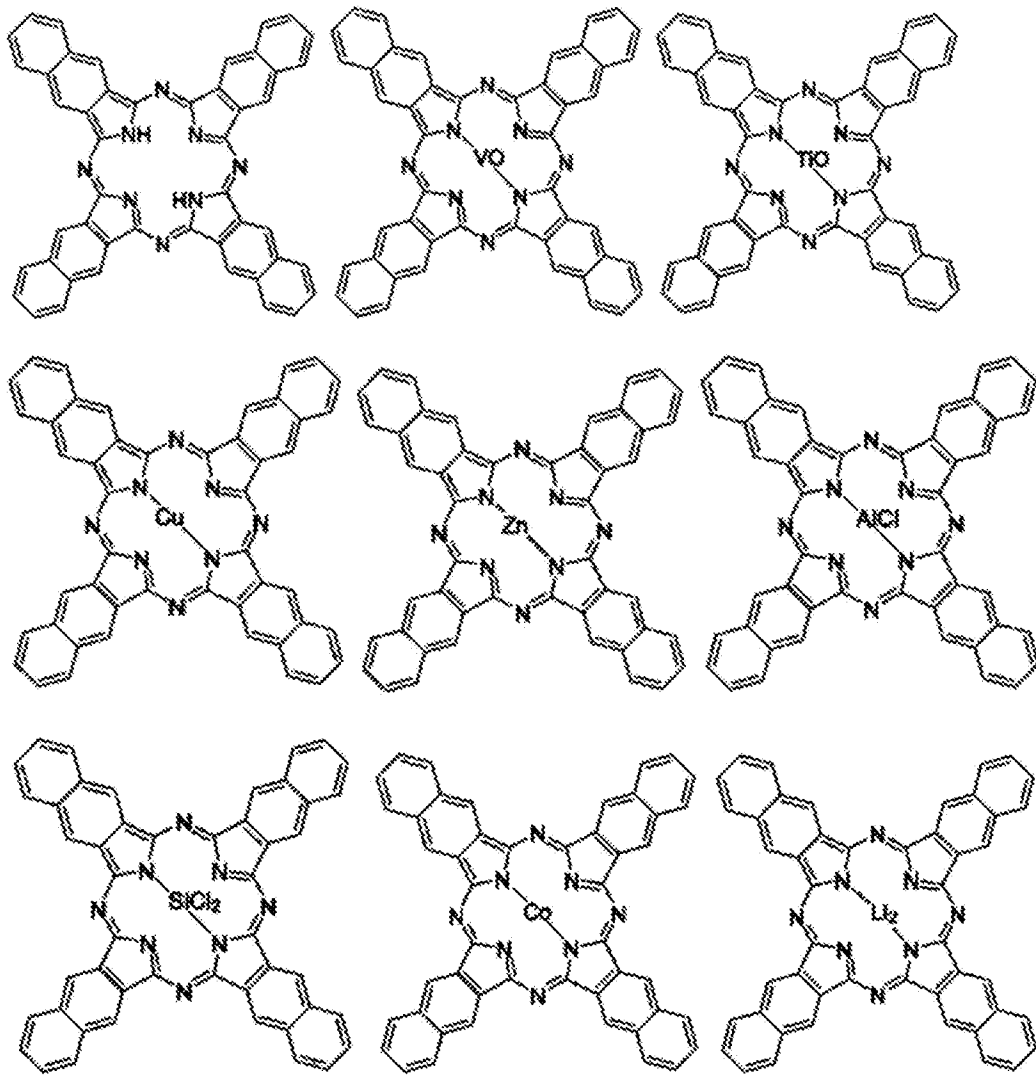
上記の反応で得られた化合物には、従来公知の方法に従って、晶析、ろ過、洗浄、乾燥等を施してもよい。

このような操作により、一般式（N P c 1）で表されるナフトロシアニン化合物を効率よく、しかも高純度で得ることができる。

[0086] 以下に、一般式（N P c 1）で表される化合物の具体例を以下に示すが、本実施形態はこれらに限定されない。

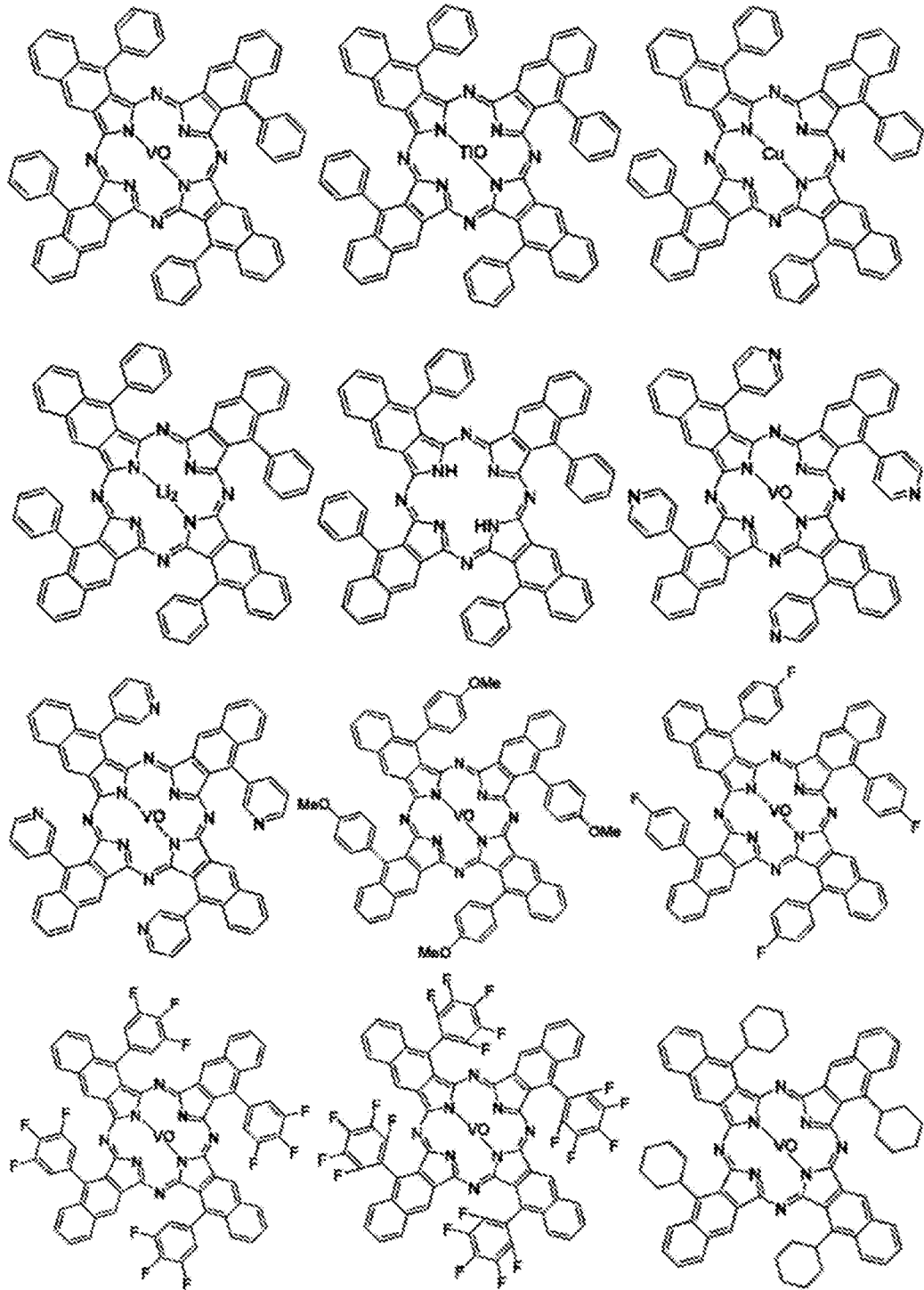
[0087]

[化13]



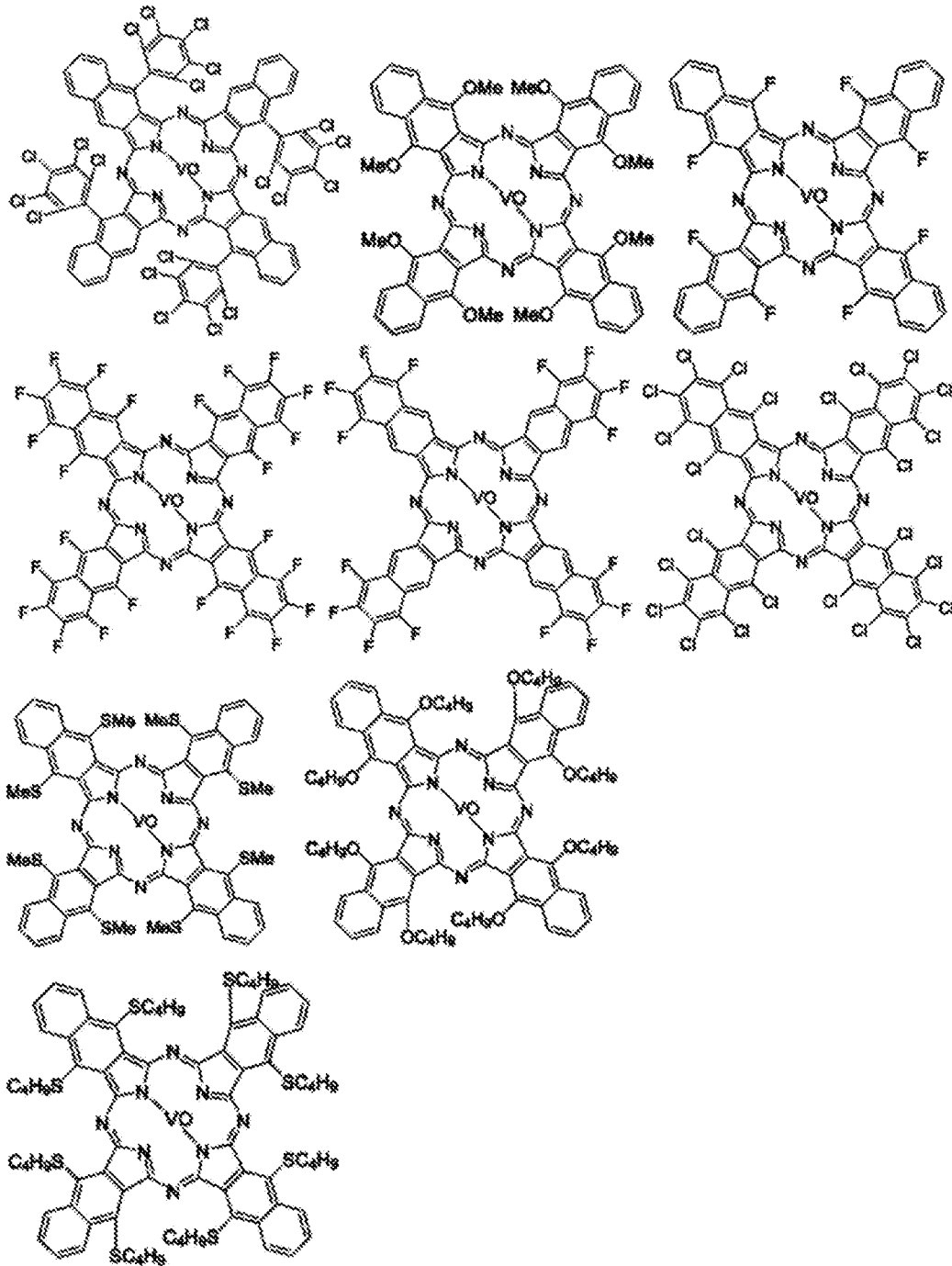
[0088]

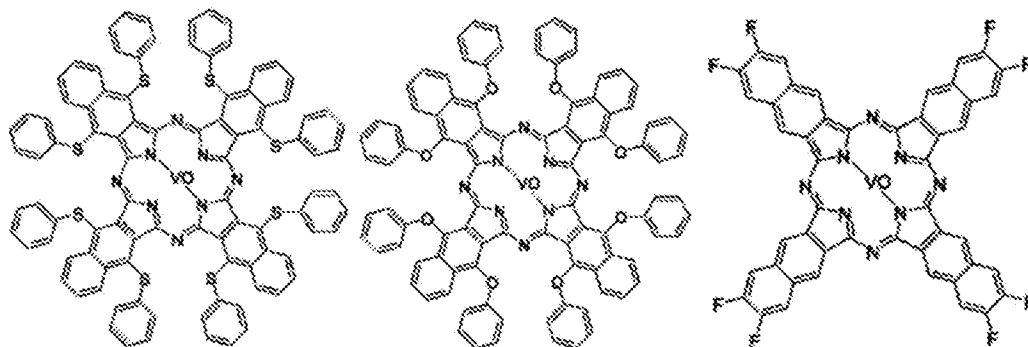
[化14]



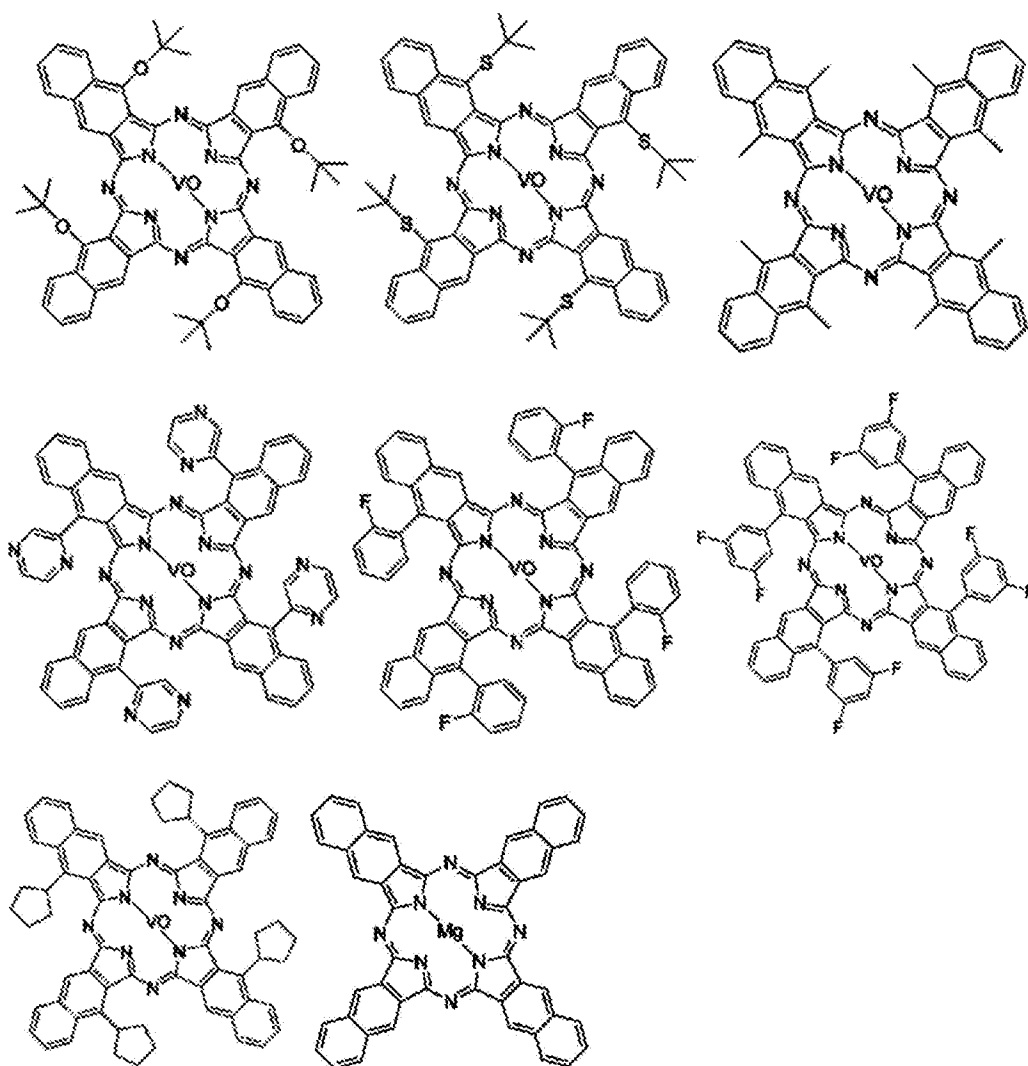
[0089]

[化15]





[0090] [化16]



[0091] 一般式 (N P c 1) で表されるナフトロシアニン化合物は、単独又は複数種を組み合わせて用いることもできる。

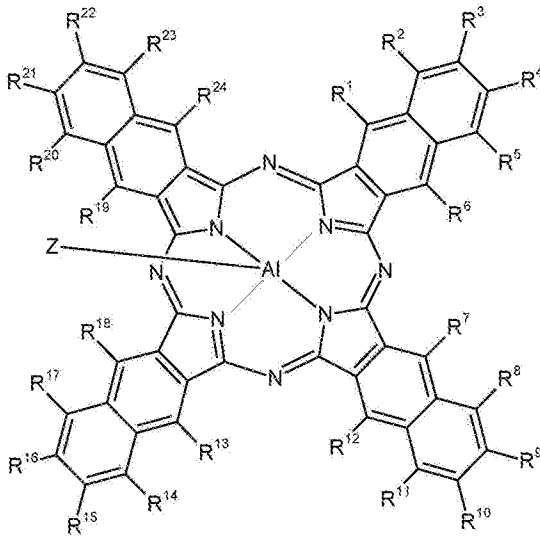
一般式 (N P c 1) で表されるナフトロシアニン化合物としては、750

乃至1500nmの波長領域に極大吸収波長を有するものが好ましく、780乃至1000nmの波長領域に極大吸収波長を有するものがより好ましい。

[0092] また、ナフトロシアニン化合物は、下記一般式（N P c 2）で表される化合物が好ましい。

[0093] [化17]

一般式（N P c 2）



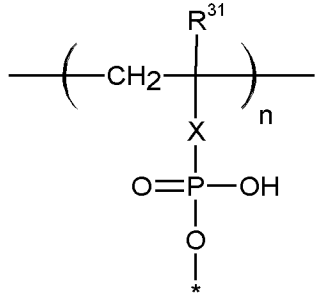
[0094] 一般式（N P c 2）中、R¹～R²⁴は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、ニトリル基、カルボキシル基、スルホン基、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいシクロアルキル基、置換基を有してもよいアルコキシル基、置換基を有してもよいアリールオキシ基、置換基を有してもよいアルキルチオ基、置換基を有してもよいアリールチオ基、置換基を有してもよいアルキルアミノ基、置換基を有してもよいアリールアミノ基、または、置換基を有してもよいスルファモイル基を表す。

Zは、一般式（N P c 3）で示す単量体単位を含む重合体部位、または一般式（N P c 4）で表すリン化合物部位である。

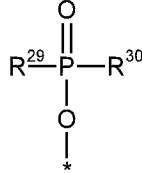
[0095]

[化18]

一般式 (N P c 3)



一般式 (N P c 4)



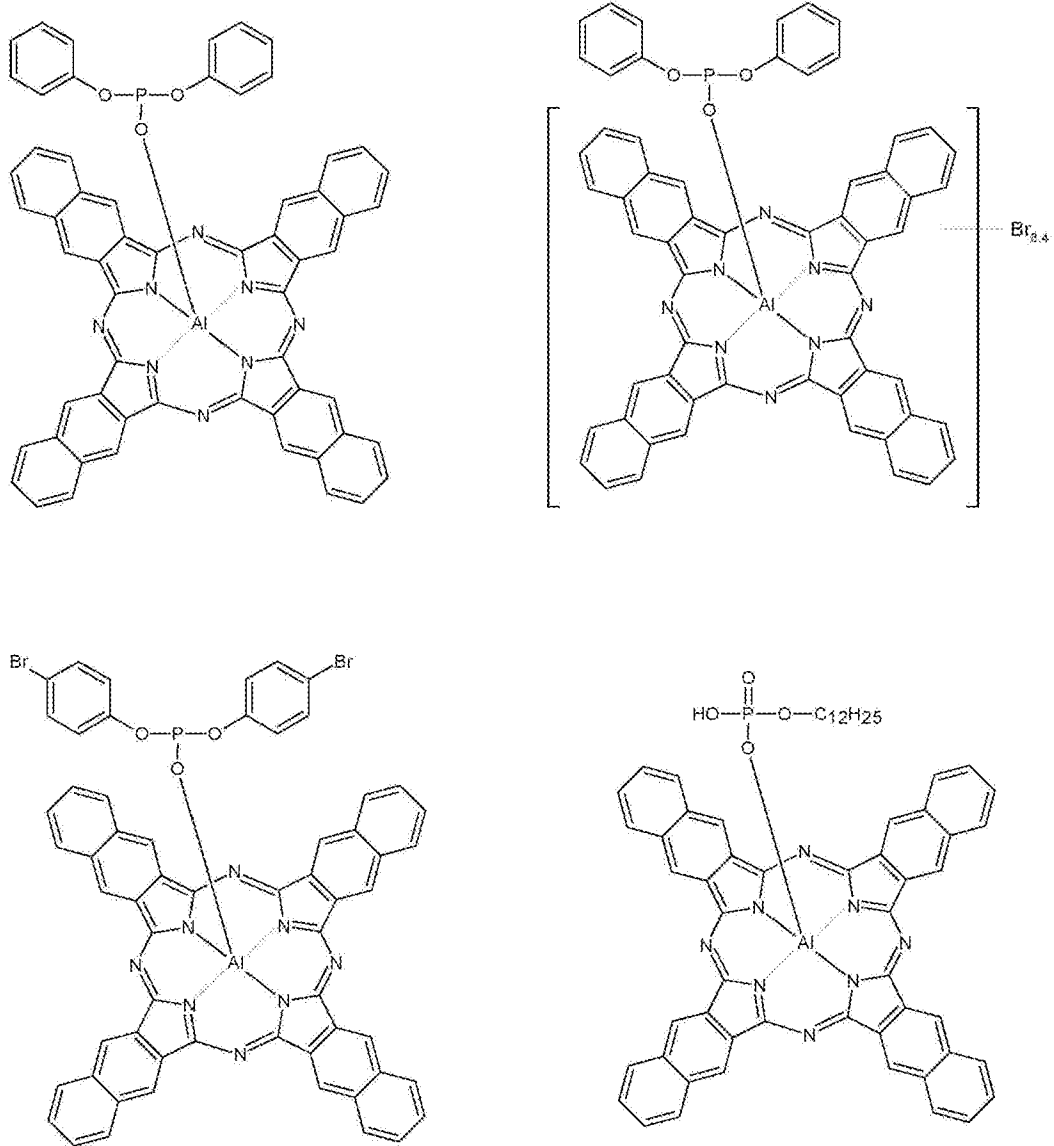
[0096] 一般式 (N P c 3) 中、Xは、 $-\text{CONH}-\text{R}^{25}-$ 、 $-\text{COO}-\text{R}^{26}-$ 、 $-\text{CONH}-\text{R}^{27}-\text{O}-$ 、または $-\text{COO}-\text{R}^{28}-\text{O}-$ を表し、 $\text{R}^{25} \sim \text{R}^{28}$ は、炭素原子と炭素原子の間が、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、または $-\text{NHCO}-$ で連結されていてもよいアルキレン基もしくはアリーレン基を表す。 R^{31} は水素原子またはメチル基を表す。 n は0または1~10の整数である。*は、一般式 (N P c 2) のA1との結合手である。

一般式 (N P c 4) 中、 R^{29} および R^{30} は、それぞれ独立に、水酸基、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルコキシル基または置換基を有してもよいアリールオキシ基を表し、 R^{29} と R^{30} は、互いに結合して環を形成してもよい。*は、一般式 (N P c 2) のA1との結合手である。)

[0097] 以下、一般式 (N P c 2) で表される化合物の具体例を示す。なお、本実施形態はこれらに限定されない。

[0098]

[化19]



[0099] 近赤外線吸収色素は、単独または2種類以上を併用して使用できる。2種類以上併用して用いる場合、極大吸収波長の異なる少なくとも2種の化合物を用いることが好ましい。これにより、1種類の近赤外線吸収色素を使用した場合に比べて、吸収スペクトルの波形が広がり、幅広い波長範囲の近赤外線を吸収できる。

[0100] 色素(A)は、単独、または2種類以上を併用して使用することができる。

[0101] 色素(A)の含有量は、感光性組成物の不揮発分100質量部中、0.5

～80質量%であることが好ましく、1～55質量%であることがより好ましい。適宜、色素（A）の種類と含有量を調整することで、感光性組成物の安定性及び信頼性を向上できる。

[0102]（顔料の微細化）

顔料は、微細化して用いることが好ましい。微細化方法は、特に限定されるものではなく、例えば、湿式磨砕、乾式磨砕、溶解析出法等のいずれも使用できる。これらの中でも、湿式磨砕の1種であるニーダー法によるソルトミリング処理が好ましい。微細化顔料のTEM（透過型電子顕微鏡）により求められる平均一次粒子径は、5～90nmであることが好ましい。なお、分散性、コントラスト比の観点から、平均一次粒子径は10～70nmであることがより好ましい。

[0103] ソルトミリング処理とは、顔料と水溶性無機塩と水溶性有機溶剤との混合物を、ニーダー、2本ロールミル、3本ロールミル、ボールミル、アトライター、サンドミル等の混練機を用いて、加熱しながら機械的に混練した後、水洗により水溶性無機塩と水溶性有機溶剤を除去する処理である。水溶性無機塩は、破砕助剤として働くものであり、ソルトミリング時に無機塩の硬度の高さを利用して顔料が破砕される。顔料をソルトミリング処理する際の条件を最適化することにより、一次粒子径が非常に微細であり、また、分布の幅がせまく、シャープな粒度分布をもつ顔料を得ることができる。

[0104] 水溶性無機塩は、塩化ナトリウム、塩化カリウム、硫酸ナトリウム等が挙げられ、価格の点から塩化ナトリウム（食塩）が好ましい。水溶性無機塩の使用量は、処理効率と生産効率の両面から、顔料100質量部に対して、50～2,000質量部が好ましく、300～1,000質量部がより好ましい。

[0105] 水溶性有機溶剤は、顔料および水溶性無機塩を湿潤する働きをするものであり、水に溶解（混和）し、かつ用いる無機塩を実質的に溶解しないものであれば特に限定されない。ただし、ソルトミリング時に温度が上昇し、溶剤が蒸発し易い状態になるため、安全性の点から、沸点120℃以上の高沸点

溶剤が好ましい。例えば、2-メトキシエタノール、2-ブトキシエタノール、2-(イソペンチルオキシ)エタノール、2-(ヘキシルオキシ)エタノール、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコール、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、液状のポリエチレングリコール、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール、ジプロピレングリコール、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、液状のポリプロピレングリコール等が用いられる。水溶性有機溶剤の使用量は、顔料100質量部に対して、5~1,000質量部が好ましく、50~500質量部がより好ましい。

[0106] ソルトミリング処理には、必要に応じて樹脂を添加してもよい。前記樹脂の種類は特に限定されず、天然樹脂、変性天然樹脂、合成樹脂、天然樹脂で変性された合成樹脂等が挙げられる。これらの中でも、室温で固体であり、水不溶性であることが好ましく、かつ上記有機溶剤に一部可溶であることが好ましい。樹脂の添加量は、顔料100質量部に対して、2~200質量部が好ましい。

[0107] (金属の除去)

顔料の構成成分以外の不純物として特定金属元素が着色組成物に多く存在すると、経時分散安定性を阻害し、また、耐熱性が低下する場合、又は感度低下を引き起こす場合がある。また、これを用いて作製したカラーフィルタは、異物が発生する場合があります。結果として明度低下を引き起こしやすい。感光性組成物に含まれるLi、Na、K、Mg、Ca、Fe、Al、及びCr(以下、特定金属元素ともいう)の合計含有量が、感光性組成物全量に対して500質量ppm以下であることが好ましい。

[0108] 感光性組成物に含まれる特定金属元素の合計含有量は、感光性組成物全量に対して300質量ppm以下がより好ましく、200質量ppm以下が特に好ましい。また、特定金属元素の合計含有量の下限は、特に限定されないが、1質量ppm以上が好ましく、5質量ppm以上がより好ましい。上記

範囲内であれば、コストも抑制でき、保存安定性に優れ、かつ異物の発生、明度低下を抑制したカラーフィルタを形成できる感光性組成物を得ることができる。

[0109] 感光性組成物に含まれる各特定金属元素の含有量は、感光性組成物全量に対して各々100質量ppm以下であることが好ましく、各々50質量ppm以下であることがより好ましい。

[0110] また、顔料を構成するNi、Zn、Cu、Al、Fe、Fe、Co、及びCoなどの金属も有効に機能しない不純物も少ない方が好ましく、以下の方法で特定金属元素と同様に取り除くことができる。さらに、Mn、Cs、Ti、Co、Si、Pd等も感光性組成物の各種原料の製造工程で用いる材料（たとえば触媒）などにより混入してしまったものも低濃度であることが好ましい。

[0111] 色素（A）あるいは製造過程での装置からの混入した金属を除去する方法としては、例えば、特開2010-83997号公報、特開2018-36521号公報、特開平7-198928号公報、特開平8-333521号公報、特開2009-7432号公報等に記載の水洗による方法、特開2011-48736号公報に記載のマグネットによる磁性異物の除去等の方法が挙げられ、単独または複数の方法を適宜使用する。

[0112] 特定金属元素の含有量は、誘導結合プラズマ発光分光分析（ICP）によって、測定できる。

[0113] [色素誘導体]

感光性組成物には、必要に応じて色素誘導体を使用できる。色素誘導体は、有機色素残基に酸性基、塩基性基、中性基などを有する化合物である。色素誘導体は、例えば、スルホ基、カルボキシ基、またはリン酸基などの酸性置換基を有する化合物、ならびにこれらのアミン塩、スルホンアミド基、または末端に3級アミノ基などの塩基性置換基を有する化合物、フェニル基またはフタルイミドアルキル基などの中性置換基を有する化合物が挙げられる。

[0114] 有機色素は、例えば、ジケトピロロピロール系顔料；アントラキノン系顔料；キナクリドン系顔料；ジオキサジン系顔料；ペリノン系顔料；ペリレン系顔料；チアジンインジゴ系顔料；トリアジン系顔料；ベンズイミダゾロン系顔料；ベンゾイソインドール等のインドール系顔料；イソインドリン系顔料；イソインドリノン系顔料；キノフタロン系顔料；ナフトール系顔料；スレン系顔料；金属錯体系顔料；アゾ、ジスアゾ、ポリアゾ等のアゾ系顔料等が挙げられる。

[0115] 具体的には、ジケトピロロピロール系色素誘導体は、特開2001-220520号公報、国際公開第2009/081930号パンフレット、国際公開第2011/052617号パンフレット、国際公開第2012/102399号パンフレット、特開2017-156397号公報、フタロシアン系色素誘導体は、特開2007-226161号公報、国際公開第2016/163351号パンフレット、特開2017-165820号公報、特許第5753266号公報、アントラキノン系色素誘導体は、特開昭63-264674号公報、特開平09-272812号公報、特開平10-245501号公報、特開平10-265697号公報、特開2007-079094号公報、国際公開第2009/025325号パンフレット、キナクリドン系色素誘導体は、特開昭48-54128号公報、特開平03-9961号公報、特開2000-273383号公報、ジオキサジン系色素誘導体は、特開2011-162662号公報、チアジンインジゴ系色素誘導体は、特開2007-314785号公報、トリアジン系色素誘導体は、特開昭61-246261号公報、特開平11-199796号公報、特開2003-165922号公報、特開2003-168208号公報、特開2004-217842号公報、特開2007-314681号公報、ベンゾイソインドール系色素誘導体は、特開2009-57478号公報、キノフタロン系色素誘導体は、特開2003-167112号公報、特開2006-291194号公報、特開2008-31281号公報、特開2012-226110号公報、ナフトール系色素誘導体は、特開2012-2083

29号公報、特開2014-5439号公報、アゾ系色素誘導体は、特開2001-172520号公報、特開2012-172092号公報、酸性置換基は、特開2004-307854号公報、塩基性置換基は、特開2002-201377号公報、特開2003-171594号公報、特開2005-181383号公報、特開2005-213404号公報に記載された色素誘導体が挙げられる。なお、これらの文献には、色素誘導体を誘導体、顔料誘導体、分散剤、顔料分散剤若しくは単に化合物などと記載している場合があるが、前述した有機色素残基に酸性基、塩基性基、中性基などの置換基を有する化合物は、色素誘導体と同義である。

[0116] これら色素誘導体は、単独又は2種類以上を混合して用いることができる。

[0117] 色素誘導体の使用量は、色素(A)100質量部に対し、1~100質量部であることが好ましく、3~70質量部であることがより好ましく、5~50質量部であることがさらに好ましい。

[0118] 色素(A)に色素誘導体を添加し、アシッドペースティング、アシッドスラリー、ドライミリング、ソルトミリング、ソルベントソルトミリング等の顔料化処理を行う事で、顔料表面に色素誘導体が吸着し、色素誘導体を添加しない場合と比較して顔料の一次粒子をより微細化することができる。

[0119] 色素(A)に色素誘導体を添加し二本ロール、三本ロール、ビーズを用いた湿式分散などの分散処理を行うことで、色素誘導体が顔料表面に吸着し顔料表面が極性をもち、樹脂型分散剤の吸着が促進され、顔料、色素誘導体、樹脂型分散剤、溶媒、その他添加剤との相溶性が向上し、着色組成物又は着色硬化性組成物とした時の分散安定性及び経時粘度安定性が向上する。また、相溶性が向上することで着色硬化性組成物をガラス基板等に塗工した際の塗膜経時安定性に優れ、着色硬化性組成物の塗布から露光までの待ち時間(PCD: Post Coating Delay)及び露光から熱処理までの待ち時間(PED: Post Exposure Delay)に対するパターン形状などの安定性・特性依存性、及び線幅感度安定性が良好となる

。また、顔料表面が色素誘導体および樹脂型分散剤で吸着・被覆されることで、塗膜を加熱焼成した際の顔料の凝集及び昇華による結晶析出を抑制できる。さらに現像時間ばらつき及び現像残渣も抑制される。

[0120] [樹脂型分散剤 (Z)]

本実施形態の感光性組成物は、樹脂型分散剤 (Z) を含有する。樹脂型分散剤 (Z) は、色素 (A) の分散に使用することが好ましい。樹脂型分散剤 (Z) は、色素 (A) に吸着する性質を有する色素 (A) 親和性部位と、色素 (A) 以外の成分と親和する緩和部位を有している。樹脂型分散剤 (Z) は、例えば、ポリウレタン等のウレタン系分散剤、ポリアクリレート等のポリカルボン酸エステル、不飽和ポリアミド、ポリカルボン酸、ポリカルボン酸 (部分) アミン塩、ポリカルボン酸アンモニウム塩、ポリカルボン酸アルキルアミン塩、ポリシロキサン、長鎖ポリアミノアマイドリン酸塩、水酸基含有ポリカルボン酸エステル、又はこれらの変性物、ポリ (低級アルキレンイミン) と遊離のカルボキシル基を有するポリエステルとの反応により形成されたアミド又はその塩等の油性分散剤、(メタ) アクリル酸-スチレン共重合体、(メタ) アクリル酸-(メタ) アクリル酸エステル共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン等の水溶性樹脂又は水溶性高分子化合物、ポリエステル系、変性ポリアクリレート系、エチレンオキサイド/プロピレンオキサイド付加化合物、リン酸エステル系等が挙げられる。これらは単独または2種以上を混合して用いることができる。

[0121] 樹脂型分散剤 (Z) は、グラフト樹脂 (櫛型樹脂ともいう) 又はブロック共重合体であることが好ましい。

「グラフト樹脂」とは、主鎖となる分子鎖上に、該主鎖とは異なる高分子を側鎖としてもつ樹脂をいい、例えば、主鎖となる (A A...A A) に側鎖として (B B...B B) をもつ重合体である。また、「ブロック共重合体」とは、複数の異なる単独高分子を部分構成成分 (ブロック) とする直鎖高分子からなる共重合体をいい、例えば、(A A...A A) - (B B...B B) - (A A

…AA)のような構造をもつ。前記主鎖は、重合体等からなってもよく、例えば、ポリエステルからなることが好ましい。

[0122] 樹脂型分散剤(Z)は、ランダム共重合体ではなく、グラフト樹脂又はブロック共重合体であることにより、樹脂型分散剤(Z)としての機能をより発揮することができる。すなわち、グラフト樹脂及びブロック共重合体では、どちらも親和性部位と緩和性部位がまとまりとして存在するため、分散機能が発揮しやすいと推測する。

[0123] 樹脂型分散剤(Z)は、極性基の違いにより酸性樹脂型分散剤(ZA)および塩基性樹脂型分散剤(ZB)が挙げられる。

[0124] (酸性樹脂型分散剤(ZA))

酸性樹脂型分散剤(ZA)は、例えば、芳香族カルボン酸構造を有する樹脂型分散剤が挙げられる。酸性樹脂型分散剤(ZA)は、国際公開第2008/007776号、特開2008-029901号公報、特開2009-155406号公報、特開2010-185934号公報、特開2011-157416号公報、特開2009-251481号公報、特開2007-23195号公報、特開平8-143651号公報等の公知の方法で製造できる。酸性樹脂型分散剤(ZA)は、例えば、光架橋性基を有する光架橋性酸性樹脂型分散剤(ZAUV-1)及び光架橋性基を有しない非光架橋性酸性樹脂型分散剤(ZA-2)が挙げられる。

[0125] ((光架橋性酸性樹脂型分散剤(ZAUV-1)))

光架橋性酸性樹脂型分散剤(ZAUV-1)は、例えば、主鎖に芳香族カルボン酸構造、および側鎖に(メタ)アクリロイル基を有するビニル重合体部位を有する分散剤が挙げられる。光架橋性酸性樹脂型分散剤(ZAUV-1)は、例えば、(1)テトラカルボン酸無水物及びトリカルボン酸無水物の群から選ばれる一種以上の酸無水物中の酸無水物基と、別途合成したビニル重合体中の水酸基とを反応させて合成する方法、(2)前記酸無水物中の酸無水物基に水酸基含有チオールを反応させた上で、前記チオールのチオール基を起点として単量体を重合してビニル重合体部位を形成する方法が挙げ

られる。光架橋性酸性樹脂型分散剤（Z A U V - 1）は、換言するとカルボキシル基を有するポリエステル部分と、モノマーを重合したビニル重合体部分からなる分散剤であって、ビニル重合体部分に（メタ）アクリロイル基を有する分散剤である。光架橋性酸性樹脂型分散剤（Z A U V - 1）は、例えば、特開 2 0 1 1 - 1 5 7 4 1 6 号公報記載の楕型分散剤が挙げられる。また、その他の方法として、特許 6 7 8 2 3 0 9 号公報記載の楕型分散剤も用いることができる。

[0126] テトラカルボン酸二無水物は、例えば、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 3-ジメチル-1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物、3, 5, 6-トリカルボキシノルボルナン-2-酢酸二無水物、2, 3, 4, 5-テトラヒドロフランテトラカルボン酸二無水物、5-(2, 5-ジオキソテトラヒドロフル) - 3-メチル-3-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸二無水物、ビスクロ[2. 2. 2]-オクト-7-エン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物等の脂肪族テトラカルボン酸二無水物、ピロメリット酸二無水物、エチレングリコールジ無水トリメリット酸エステル、プロピレングリコールジ無水トリメリット酸エステル、ブチレングリコールジ無水トリメリット酸エステル、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ジメチルジフェニルシランテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-テトラフェニルシランテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-フランテトラカルボン酸二無水物、4, 4'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルスルフィド二無水物、4, 4'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェ

ノキシ) ジフェニルスルホン二無水物、4, 4' -ビス (3, 4 -ジカルボキシフェノキシ) ジフェニルプロパン二無水物、3, 3', 4, 4' -パーフルオロイソプロピリデンジフタル酸二無水物、3, 3', 4, 4' -ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、ビス (フタル酸) フェニルホスフィンオキサイド二無水物、p -フェニレン -ビス (トリフェニルフタル酸) 二無水物、m -フェニレン -ビス (トリフェニルフタル酸) 二無水物、ビス (トリフェニルフタル酸) - 4, 4' -ジフェニルエーテル二無水物、ビス (トリフェニルフタル酸) - 4, 4' -ジフェニルメタン二無水物、9, 9 -ビス (3, 4 -ジカルボキシフェニル) フルオレン二無水物、9, 9 -ビス [4 - (3, 4 -ジカルボキシフェノキシ) フェニル] フルオレン二無水物、3, 4 -ジカルボキシ - 1, 2, 3, 4 -テトラヒドロ - 1 -ナフタレンコハク酸二無水物、又は 3, 4 -ジカルボキシ - 1, 2, 3, 4 -テトラヒドロ - 6 -メチル - 1 -ナフタレンコハク酸二無水物等の芳香族テトラカルボン酸二無水物等が挙げられる。これらの中でも着色剤に対する吸着性が優れる面で、芳香族テトラカルボン酸二無水物が好ましく、芳香族環を2つ以上有するテトラカルボン酸二無水物がより好ましい。

[0127] トリカルボン酸無水物は、例えば、ベンゼントリカルボン酸無水物 (1, 2, 3 -ベンゼントリカルボン酸無水物、トリメリット酸無水物 [1, 2, 4 -ベンゼントリカルボン酸無水物] など)、ナフタレントリカルボン酸無水物 (1, 2, 4 -ナフタレントリカルボン酸無水物、1, 4, 5 -ナフタレントリカルボン酸無水物、2, 3, 6 -ナフタレントリカルボン酸無水物、1, 2, 8 -ナフタレントリカルボン酸無水物など)、3, 4, 4' -ベンゾフェノントリカルボン酸無水物、3, 4, 4' -ビフェニルエーテルトリカルボン酸無水物、3, 4, 4' -ビフェニルトリカルボン酸無水物、2, 3, 2' -ビフェニルトリカルボン酸無水物、3, 4, 4' -ビフェニルメタントリカルボン酸無水物、3, 4, 4' -ビフェニルスルホントリカルボン酸無水物等が挙げられる。これらの中でもトリメリット酸無水物がより好ましい。

[0128] ((((メタ) アクリロイル基を有するビニル重合体部位)))

(メタ) アクリロイル基を有するビニル重合体部位は、ビニル重合体部分の水酸基に、イソシアネート基含有単量体中のイソシアネート基を反応させて合成できる。これにより緩和部位であるビニル重合体部位に光硬化性を付与することができる。

[0129] イソシアネート基含有単量体は、例えば、2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネート、2-アクリロイルオキシエチルイソシアネート、1, 1-ビス(アクリロイルオキシメチル)エチルイソシアネート等が挙げられる。

[0130] 水酸基含有チオールは、2つの水酸基と1つのチオール基を有する化合物が好ましい。しては、水酸基含有チオールは、例えば、1-メルカプト-1, 1-メタンジオール、1-メルカプト-1, 1-エタンジオール、3-メルカプト-1, 2-プロパンジオール(チオグリセリン)、2-メルカプト-1, 2-プロパンジオール、2-メルカプト-2-メチル-1, 3-プロパンジオール、2-メルカプト-2-エチル-1, 3-プロパンジオール、1-メルカプト-2, 2-プロパンジオール、2-メルカプトエチル-2-メチル-1, 3-プロパンジオール、又は2-メルカプトエチル-2-エチル-1, 3-プロパンジオール等が挙げられる。

[0131] ビニル重合体部位の合成に使用する単量体は、例えば、水酸基、オキセタン基、 ϵ -ブチル基およびブロックイソシアナト基からなる群より選ばれる少なくとも1種の熱架橋性官能基、カルボキシル基含有単量体、その他単量体が挙げられる。

[0132] 水酸基含有単量体は、例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2(又は3)-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2(又は3又は4)-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート及びシクロヘキサンジメタノールモノ(メタ)アクリレートなどのヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート、及びエチル- α -ヒドロキシメチルアクリレートなどのアルキル- α -ヒドロキシアルキルアクリレート；

水酸基を有する（メタ）アクリルアミド系単量体として、例えば、N-（2-ヒドロキシエチル）（メタ）アクリルアミド、N-（2-ヒドロキシプロピル）（メタ）アクリルアミド、N-（2-ヒドロキシブチル）（メタ）アクリルアミドなどのN-（ヒドロキシアルキル）（メタ）アクリルアミド；

水酸基を有するビニルエーテル系単量体として、例えば、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、2-（又は3-）ヒドロキシプロピルビニルエーテル、2-（又は3-又は4-）ヒドロキシブチルビニルエーテルなどのヒドロキシアルキルビニルエーテル；

水酸基を有するアリルエーテル系単量体として、例えば、2-ヒドロキシエチルアリルエーテル、2-（又は3-）ヒドロキシプロピルアリルエーテル、2-（又は3-又は4-）ヒドロキシブチルアリルエーテルなどのヒドロキシアルキルアリルエーテルが挙げられる。

[0133] オキセタン基含有単量体は、例えば、（ビニルオキシアルキル）アルキルオキセタン、（メタ）アクリロイルオキシアルキルオキセタン、〔（メタ）アクリロイルオキシアルキル〕アルキルオキセタン、メタクリル酸（3-エチルオキセタン-3-イル）メチル等が挙げられる。これらの中でも、メタクリル酸（3-エチルオキセタン-3-イル）メチルが好ましい。

[0134] t-ブチル基を有する単量体は、例えば、t-ブチルメタクリレート、t-ブチルアクリレート等が挙げられる。

[0135] ブロックイソシアナト基含有単量体は、例えば、メタクリル酸2-（O-〔1'-メチルプロピリデンアミノ〕カルボキシアミノ）エチル、2-〔（3,5-ジメチルピラゾリル）カルボニルアミノ〕エチルメタクリレート等が挙げられる。

[0136] 熱架橋性官能基含有単量体の使用量は、全単量体中1~90質量部が好ましく、5~60質量部がより好ましい。適量使用すると被膜の耐溶剤性がより向上する。

[0137] カルボキシル基含有単量体は、例えば、（メタ）アクリル酸、クロトン酸

、 α -クロルアクリル酸、けい皮酸等が挙げられる。これらの中でも、（メタ）アクリル酸が好ましい。

[0138] その他単量体は、（メタ）アクリル酸エステル、窒素含有基単量体、ビニル単量体が挙げられる。（メタ）アクリル酸エステルは、例えば、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、*n*-プロピル（メタ）アクリレート、イソプロピル（メタ）アクリレート、*n*-ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（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、ステアシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリル酸アルキルエステル；シクロヘキシル（メタ）アクリレート、ターシャリブチルシクロヘキシル（メタ）アクリレート、ジシクロペンタニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニル（メタ）アクリレート、及びイソボルニル（メタ）アクリレート等の脂肪族環（メタ）アクリレート類；フェニル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、フェノキシジエチレングリコール（メタ）アクリレート等の芳香族（メタ）アクリレート類；テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、及び3-メチル-3-オキセタニル（メタ）アクリレート等の複素環式（メタ）アクリレート類；メトキシポリプロピレングリコール（メタ）アクリレート、エトキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート等のアルコキシポリアルキレングリコール（メタ）アクリレート類が挙げられる。

[0139] 窒素含有基単量体は、例えば、（メタ）アクリルアミド、*N,N*-ジメチル（メタ）アクリルアミド、*N,N*-ジエチル（メタ）アクリルアミド、*N*-イソプロピル（メタ）アクリルアミド、ダイアセトン（メタ）アクリルアミド、アクリロイルモルホリン等の*N*置換型（メタ）アクリルアミド類；*N,N*-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、*N,N*-ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート等のアミノ基含有（メタ）アクリレート類；（メタ）アクリロニトリル等のニトリル類が挙げられる。

[0140] ビニル単量体は、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン等のスチレン類

; エチルビニルエーテル、*n*-プロピルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、*n*-ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル等のビニルエーテル類; 酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等の脂肪酸ビニル類が挙げられる。

[0141] ((非光架橋性酸性樹脂型分散剤 (Z A-2)))

非光架橋性酸性樹脂型分散剤 (Z A-2) は、主鎖に芳香族カルボン酸構造を有し、側鎖に (メタ) アクリロイル基を有さないビニル重合体部位を有する分散剤が好ましい。樹脂型分散剤 (Z A-2) は、樹脂型分散剤 (Z A U V-1) の構造から (メタ) アクリロイル基を除いた構造が好ましい。樹脂型分散剤 (Z A-2) は、例えば、特許第 4 3 9 6 7 7 7 号公報、及び特許第 5 1 8 1 6 6 4 号公報記載の樹脂型分散剤が挙げられる。樹脂型分散剤 (Z A U V-1) と樹脂型分散剤 (Z A-2) を併用することで、被膜の光硬化性を適宜調整できる。なお

[0142] 酸性樹脂型分散剤 (Z A) を配合する場合の配合量は、現像性の観点から、樹脂型分散剤 (Z) 100 質量部中、20 質量部以上が好ましい。

[0143] また、樹脂型分散剤 (Z A U V-1) を配合する場合の配合量は、耐溶剤性の観点から、酸性樹脂型分散剤 (Z A) 100 質量部中、40 質量部以上が好ましい。

[0144] (塩基性樹脂型分散剤 (Z B))

塩基性樹脂型分散剤 (Z B) は、例えば、窒素原子含有グラフト共重合体、側鎖に 3 級アミノ基、4 級アンモニウム塩基、含窒素複素環などを含む官能基を有する、窒素原子含有アクリル系ブロック共重合体及びウレタン系高分子分散剤等が挙げられる。

[0145] また、特開 2 0 0 9 - 1 8 5 2 7 7 号公報に開示されている様に、芳香族カルボキシル基を有する樹脂型分散剤と、3 級アミノ基を有するビニル系樹脂 (樹脂型分散剤の機能を有する) とを併用することも好ましい例として挙げられる。

[0146] 樹脂型分散剤 (Z) のアミン価 (mg KOH/g) は、現像性、色素分散

性の観点から、10～200 mg KOH/g が好ましく、20～150 mg KOH/g がより好ましい。「アミン価」とは、分散剤固形1 g 中に含まれる塩基性窒素を中和するのに要する塩酸と当量の水酸化カリウムの mg 数であり、ASTM D 2074 に準じ、電位差滴定法によって求めることができる。

[0147] (その他樹脂型分散剤)

樹脂型分散剤 (Z) は、上記以外のその他分散剤を併用できる。

その他分散剤は、例えば、ポリウレタン等のウレタン系分散剤、ポリアクリレート等のポリカルボン酸エステル、不飽和ポリアミド、ポリカルボン酸、ポリカルボン酸(部分)アミン塩、ポリカルボン酸アンモニウム塩、ポリカルボン酸アルキルアミン塩、ポリシロキサン、長鎖ポリアミノアマイドリン酸塩、水酸基含有ポリカルボン酸エステル、又はこれらの変性物、ポリ(低級アルキレンイミン)と遊離のカルボキシル基を有するポリエステルとの反応により形成されたアミド又はその塩等の油性分散剤、(メタ)アクリル酸-スチレン共重合体、(メタ)アクリル酸-(メタ)アクリル酸エステル共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン等の水溶性樹脂又は水溶性高分子化合物、ポリエステル系、変性ポリアクリレート系、エチレンオキサイド/プロピレンオキサイド付加化合物、リン酸エステル系等が挙げられる。

[0148] 樹脂型分散剤 (Z) は、単独または2種類以上を併用して使用できる。

[0149] 樹脂型分散剤 (Z) の使用量は、色素 (A) 100 質量部に対して、3～200 質量部が好ましく、5～100 質量部がより好ましい。適量使用すると成膜性がより向上する。

[0150] また、一実施形態において、樹脂型分散剤 (Z) の含有量は、感光性組成物の不揮発分100 質量部中、2～33 質量%であることが好ましい。

[0151] 樹脂型分散剤 (Z) のポリスチレン換算の重量平均分子量は、課題を解決できれば分子量にこだわらないところ、分散安定性、現像シミ、耐溶剤性、現像速度の観点から4,000以上100,000未満が好ましく、5,0

00以上30,000以下がさらに好ましい。

[0152] [バインダ樹脂 (B)]

バインダ樹脂 (B) としてブロックイソシアナト基を有する構成単位を有するアルカリ可溶性バインダ樹脂 (B b) を含み、任意成分として、さらにブロックイソシアナト基を有する構成単位を有しないアルカリ可溶性バインダ樹脂 (B 1) を含むことができる。

[0153] アルカリ可溶性バインダ樹脂 (B b) は、ランダム共重合体であることが好ましい。ランダム共重合体の分子構造は、通常鎖状である

「ランダム共重合体」とは、二つ以上の構成単位が無秩序に配列しているような共重合体をいう。

[0154] ブロック重合体および楕型重合体は、色素吸着部位・立体反発部位といった機能性部位を持つため機能性部位間の分子間力の作用により分子同士が凝集しやすい。一方ランダム重合体は、二つ以上の構成単位が無秩序に配列しているため、分子間力の作用が弱く分子が不定形に広がりやすいと推測している。感光性組成物中でランダム重合体は、全体的に拡散して存在している。そのため本実施形態の感光性組成物は、表面が平滑で凝集力が高い被膜を形成できる。これにより基材密着性、パターン形状、低温焼成工程後の耐溶剤性の向上に寄与する。

[0155] (ブロックイソシアナト基を有する構成単位を有するアルカリ可溶性バインダ樹脂 (B b))

本実施形態の感光性組成物は、バインダ樹脂 (B) として、ブロックイソシアナト基を有する構成単位を有するアルカリ可溶性バインダ樹脂 (B b) を含むことで、感光性組成物を用いて形成された膜を露光などの処理で硬化したときに、現像性、基材密着性、パターン形状、低温焼成工程後の耐溶剤性が良好な硬化膜が得られる。

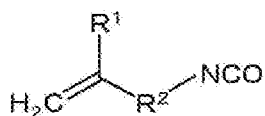
[0156] ((ブロックイソシアナト基を有する構成単位 (B b-1)))

ブロックイソシアナト基を有する構成単位 (B b-1) は、ブロックイソシアナト基含有モノマーに由来する構成単位である。ブロックイソシアナト

基含有モノマーは、イソシアナト基を含有モノマー中のイソシアナト基をブロック剤でブロック化した化合物である。イソシアネート化合物とブロック剤との反応は、溶剤の存在の有無に関わらず行うことができる。溶剤を用いる場合、ブロックイソシアナト基に対して不活性な溶剤を用いる必要がある。ブロック化反応に際して、錫、亜鉛、鉛等の有機金属塩、3級アミン等を触媒として用いてもよい。反応は、一般に $-20\sim 150^{\circ}\text{C}$ で行うことができるが、 $0\sim 100^{\circ}\text{C}$ で行うことが好ましい。ブロックイソシアナト基含有モノマーは、例えば、下記式(8)で表される化合物が挙げられる。

[0157] [化20]

式(8)



[0158] 上記式(8)中、 R^1 は、水素原子又はメチル基を示し、 R^2 は、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{COOR}^3-$ (ここで、 R^3 は炭素数1~6のアルキレン基である) 又は $-\text{COO}-\text{R}^4\text{O}-\text{CONH}-\text{R}^5-$ (ここで、 R^4 は炭素数2~6のアルキレン基であり、 R^5 は置換基を有していてもよい炭素数2~12のアルキレン基又は炭素数6~12のアリーレン基である) を示す。 R^2 は、好ましくは $-\text{COOR}^3-$ であり、ここで、 R^3 は、好ましくは炭素数1~4のアルキレン基である。

[0159] 上記式(8)で表される化合物は、例えば、2-イソシアナトエチル(メタ)アクリレート、2-イソシアナトプロピル(メタ)アクリレート、3-イソシアナトプロピル(メタ)アクリレート、2-イソシアナト-1-メチルエチル(メタ)アクリレート、2-イソシアナト-1,1-ジメチルエチル(メタ)アクリレート、4-イソシアナトシクロヘキシル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリロイルイソシアネート等が挙げられる。また、2-ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートとジイソシアネート化合物との等モル(1モル:1モル)反応生成物も使用できる。前記2-ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートのアシル基としては、エチル基又はn-プロピ

ル基が好ましく、エチル基がより好ましい。前記ジイソシアネート化合物は、例えば、ヘキサメチレンジイソシアネート、2, 4- (又は2, 6-) トリレンジイソシアネート (TDI)、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート (MDI)、3, 5, 5'-トリメチル-3-イソシアナトメチルシクロヘキシルイソシアネート (IPDI)、m- (又はp-) キシレンジイソシアネート、1, 3- (又は1, 4-) ビス (イソシアナトメチル) シクロヘキサン、リジンジイソシアネート等が挙げられる。

[0160] これらのイソシアネート化合物の中でも、2-イソシアナトエチル (メタ) アクリレート、2-イソシアナトプロピル (メタ) アクリレート、3-イソシアナトプロピル (メタ) アクリレート、2-イソシアナト-1-メチルエチル (メタ) アクリレート、2-イソシアナト-1, 1-ジメチルエチル (メタ) アクリレート、4-イソシアナトシクロヘキシル (メタ) アクリレート及びメタクリロイルイソシアネートが好ましく、2-イソシアナトエチル (メタ) アクリレート及び2-イソシアナトプロピル (メタ) アクリレートがより好ましい。

[0161] 前記ブロック剤は、例えば、 ϵ -カプロラクタム、 δ -バレロラクタム、 γ -ブチロラクタム、 β -プロピオラクタム等のラクタム系；メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、エチレングリコール、メチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、メチルカルビトール、ベンジルアルコール、フェニルセロソルブ、フルフリルアルコール、シクロヘキサノール等のアルコール系；フェノール、クレゾール、2, 6-キシレノール、3, 5-キシレノール、エチルフェノール、o-イソプロピルフェノール、p-tert-ブチルフェノール等のブチルフェノール、p-tert-オクチルフェノール、ノニルフェノール、ジノニルフェノール、スチレン化フェノール、2-ヒドロキシ安息香酸メチル、4-ヒドロキシ安息香酸メチル、チモール、p-ナフトール、p-ニトロフェノール、p-クロロフェノール等のフェノール系；マロン酸ジメチル、マロン酸ジエチル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、アセチルアセトン等の活性メチレン系；ブチルメルカプタン、チ

オフェノール、tert-ドデシルメルカプタン等のメルカプタン系；ジフェニルアミン、フェニルナフチルアミン、アニリン、カルバゾール等のアミン系；アセトアニリド、アセトアニシジド、酢酸アミド、ベンズアミド等の酸アミド系；コハク酸イミド、マレイン酸イミド等の酸イミド系；イミダゾール、2-メチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール等のイミダゾール系；ピラゾール、3,5-ジメチルピラゾール等のピラゾール系；尿素、チオ尿素、エチレン尿素等の尿素系；N-フェニルカルバミン酸フェニル、2-オキサゾリドン等のカルバミド酸塩系；エチレンイミン、ポリエチレンイミン等のイミン系；ホルムアルドオキシム、アセトアルドオキシム、アセトオキシム、メチルエチルケトオキシム、メチルイソブチルケトオキシム、シクロヘキサノンオキシム等のオキシム系；重亜硫酸ソーダ、重亜硫酸カリウム等の重亜硫酸塩系等が挙げられる。

[0162] ブロック剤は反応性の高いイソシアナト基を保護しているが、加熱によりブロックイソシアナト基が解離してイソシアナト基が再生される。本実施形態では、そのイソシアナト基が樹脂型分散剤（Z）、バインダ樹脂（B）、および重合性化合物（C）に含まれる反応性の官能基、すなわち、酸基又は所望により含まれるヒドロキシ基、アミノ基などと反応して、架橋密度の高い硬化膜を形成する。

[0163] ブロックイソシアナト基含有（メタ）アクリレートを100℃で30分加熱処理した場合のブロックイソシアナト基の解離率は、5～99質量%が好ましく、8～97質量%がより好ましく、10～95質量%がさらに好ましい。なお、ブロックイソシアナト基含有（メタ）アクリレートのブロックイソシアナト基の解離率は、該ブロックイソシアナト基含有（メタ）アクリレートの濃度が20質量%のn-オクタノール溶液を調製し、その溶液に1質量%相当のジブチルスズラウレート及び3質量%相当のフェノチアジン（重合防止剤）を加えた後、100℃で30分加熱した後の該ブロックイソシアナト基含有（メタ）アクリレートの質量減少割合をHPLC分析により測定した値である。解離率が上記範囲のブロックイソシアナト基含有（メタ）ア

クリレートを用いると、合成の際の共重合体の安定性を十分に確保することができ、硬化塗膜作製の際の加熱温度が180℃以下でも十分な耐溶剤性が得られる。このような解離率を有するブロックイソシアナト基含有（メタ）アクリレートのブロック剤としては、 γ -ブチロラクタム、1-メトキシ-2-プロパノール、2,6-ジメチルフェノール、ジイソプロピルアミン、メチルエチルケトオキシム、3,5-ジメチルピラゾール及びマロン酸ジエチルが挙げられる。これらのブロック剤の中でも、低温硬化性の観点から、マロン酸ジエチル、3,5-ジメチルピラゾール及びメチルエチルケトオキシムがより好ましい。

[0164] 前記ブロックイソシアナト基の解離温度は、80℃以上が好ましい。解離温度が80℃以上のブロックイソシアナト基含有（メタ）アクリレートを用いると、合成の際の共重合体の安定性を十分に確保することができ、後述する変性反応の際に意図しない架橋反応を低減することができる。一方、ブロックイソシアナト基の解離温度が160℃以下であると、ベーキング温度を十分に下げることができ硬化塗膜の耐溶剤性も十分に確保できる。ブロックイソシアナト基の解離温度は、80℃～160℃が好ましく、80℃～120℃がさらに好ましく、80℃～100℃が特に好ましい。

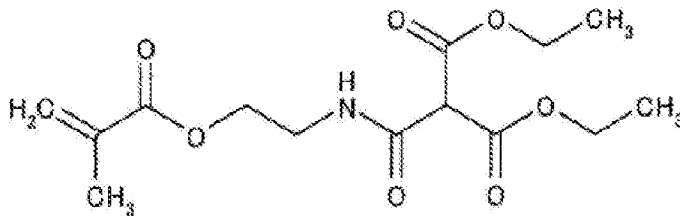
なお、前記ブロックイソシアナト基の解離温度は、該ブロックイソシアナト基含有（メタ）アクリレートの濃度が20質量%のn-オクタノール溶液を調製し、その溶液に1質量%相当のジブチルスズラウレート及び3質量%相当のフェノチアジン（重合防止剤）を加えた後、所定の温度で加熱して、30分後の該ブロックイソシアナト基含有（メタ）アクリレートの質量減少割合をHPLC分析により測定し、その質量減少割合が80質量%以上となる温度をブロックイソシアナト基の解離温度とする。

[0165] 前記ブロックイソシアナト基含有（メタ）アクリレートの例としては、下記式（21）で示されるカレンズ（登録商標）MOI-DEM（メタクロイルオキシエチルイソシアネートとマロン酸ジエチルとの反応生成物、昭和電工株式会社製、ブロックイソシアナト基の解離温度：90℃、解離率：90

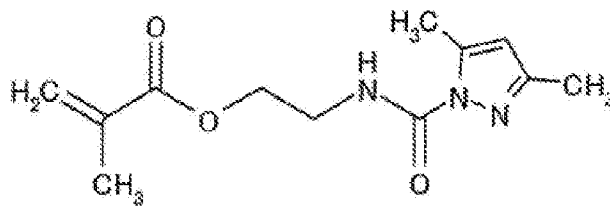
質量%)、下記式(22)で示されるカレンズMOI-BP(メタクロイルオキシエチルイソシアネートと3,5-ジメチルピラゾールとの反応生成物、昭和電工株式会社製、ブロックイソシアナト基の解離温度:110℃、解離率:70質量%)、下記式(23)で示されるカレンズMOI-BM(メタクロイルオキシエチルイソシアネートとメチルエチルケトオキシムとの反応生成物、昭和電工株式会社製、ブロックイソシアナト基の解離温度:130℃、解離率:18質量%)のようなメタクリレート及びこれらに対応するアクリレート等が挙げられる。これらのブロックイソシアナト基含有(メタ)アクリレートは、単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0166] [化21]

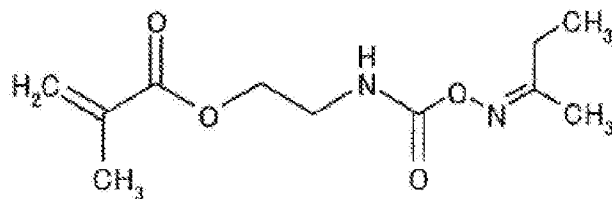
式(21)



式(22)



式(23)



[0167] バインダ樹脂(B)が含有するブロックイソシアナト基を有する構成単位(Bb-1)の割合は、特に制限はないが、好ましくは1~40モル%、より好ましくは2~30モル%、最も好ましくは3~25モル%である。プロ

ックイソシアナト基を有する構成単位（B b - 1）の割合が1～40モル%であると、硬化塗膜の耐溶剤性が改善され、バインダ樹脂（B）の保存安定性も保持される。

[0168] ブロックイソシアナト基を有する構成単位を有するアルカリ可溶性バインダ樹脂（B b）のポリスチレン換算の重量平均分子量は、現像速度、耐溶剤性、現像速度の観点から5,000以上80,000未満が好ましく、6,000以上50,000未満がさらに好ましい。

[0169] ブロックイソシアナト基を有する構成単位を有するアルカリ可溶性バインダ樹脂（B b）の酸価は、現像性の観点から、20～200mg KOH/gが好ましく、40～150mg KOH/gがより好ましい。「酸価」とは、樹脂固形分1gを中和するのに必要な水酸化カリウムのmg数であり、JIS K 0070に準じ、電位差滴定法によって求めることができる。

[0170] （アルカリ可溶性バインダ樹脂（B 1））

アルカリ可溶性バインダ樹脂（B 1）は、アルカリ現像液に溶解する樹脂であればよく、公知の樹脂を使用できる。

[0171] アルカリ可溶性バインダ樹脂（B 1）は、400～700nmの全波長領域において透過率が好ましくは80%以上、より好ましくは95%以上の樹脂を用いることが好ましい。アルカリ可溶性バインダ樹脂（B 1）は、熱可塑性樹脂、エチレン性不飽和二重結合等を有する活性エネルギー線硬化性樹脂等が挙げられる。なお、アルカリ可溶性バインダ樹脂（B 1）は、熱硬化性を有することができる。前記熱硬化性基は、エポキシ基、オセタニル基が挙げられる。

[0172] （（熱可塑性樹脂））

熱可塑性樹脂は、例えば、カルボキシル基、スルホン基、リン酸基等の酸性基を有する樹脂が挙げられる。樹脂として具体的には、酸性基を有するアクリル樹脂、 α -オレフィン／（無水）マレイン酸共重合体、スチレン／スチレンスルホン酸共重合体、エチレン／（メタ）アクリル酸共重合体、又はイソブチレン／（無水）マレイン酸共重合体等が挙げられる。中でも、酸性

基を有するアクリル樹脂、及びスチレン／スチレンスルホン酸共重合体から選ばれる少なくとも1種の樹脂、特に酸性基及び／又は水酸基を有するアルカリ可溶性樹脂は、現像性、耐溶剤性、透明性が高いため、好適に用いられる。

[0173] アルカリ可溶性バインダ樹脂（B1）にエチレン性不飽和二重結合を付加する方法は、例えば、以下に示す（i）～（iii）の方法が挙げられる。

[0174] <方法（i）>

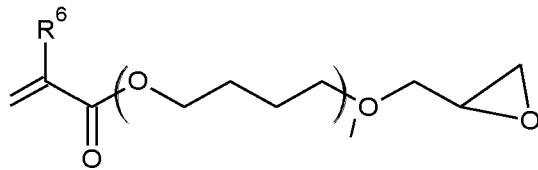
アルカリ可溶性バインダ樹脂（B1）に含まれるエポキシ基含有単量体のエポキシ基に、カルボキシル基含有単量体のカルボキシル基を付加させる方法（i）がある。

[0175] エポキシ基含有単量体は、例えば、グリシジル（メタ）アクリレート、メチルグリシジル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレートグリシジエーテル、3,4-エポキシブチル（メタ）アクリレート、3-メチル-3,4-エポキシブチル（メタ）アクリレート、3-エチル-3,4-エポキシブチル（メタ）アクリレート、4-メチル-4,5-エポキシペンチル（メタ）アクリレート、5-メチル-5,6-エポキシヘキシル（メタ）アクリレート、 α -エチルアクリル酸グリシジル、アリルグリシジリエーテル、クロトニルグリシジリエール、（イソ）クロトン酸グリシジリエーテル、（3,4-エポキシシクロヘキシル）メチル（メタ）アクリレート、N-（3,5-ジメチル-4-グリシジル）ベンジルアクリルアミド、o-ビニルベンジルグリシジリエーテル、m-ビニルベンジルグリシジリエーテル、p-ビニルベンジルグリシジリエーテル、 α -メチル-o-ビニルベンジルグリシジリエーテル、 α -メチル-m-ビニルベンジルグリシジリエーテル、 α -メチル-p-ビニルベンジルグリシジリエーテル、2,3-ジグリシジルオキシメチルスチレン、2,4-ジグリシジルオキシメチルスチレン、2,5-ジグリシジルオキシメチルスチレン、2,6-ジグリシジルオキシメチルスチレン、2,3,4-トリグリシジルオキシメチルスチレン、2,3,5-トリグリシジルオキシメチルスチレン、2,3,6-

トリグリシジルオキシメチルスチレン、3, 4, 5-トリグリシジルオキシメチルスチレン、2, 4, 6-トリグリシジルオキシメチルスチレン等が挙げられる。工業品の入手の容易さという点から、下記一般式(9)で表されるグリシジル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレートグリシジルエーテルが好ましく、エチレン性不飽和基の濃度を上げることができ、感光性組成物から形成される塗膜中での紫外線硬化が進みやすい点で、グリシジル(メタ)アクリレートがさらに好ましい。

[0176] [化22]

一般式(9) :



[0177] 一般式(9)中、R⁶は水素原子もしくはメチル基であり、lは0または1の整数である。

[0178] カルボキシル基含有単量体は、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸等が挙げられる。これらの中でも、アクリル酸、メタクリル酸が好ましい。

[0179] エポキシ基含有単量体のエポキシ基に、カルボキシル基含有単量体のカルボキシル基を付加させた部位を合成し、更に、多塩基酸無水物を反応させた部位を多塩基酸無水物に由来する構成単位(b1-2)と呼ぶ。現像性の観点から、構成単位(b1-2)はエポキシ基含有単量体に由来する構成単位(b1-1)として好ましい。

[0180] 多塩基酸無水物は、例えば、テトラヒドロ無水フタル酸、無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、無水コハク酸、無水マレイン酸等が挙げられる。

[0181] [エポキシ基含有単量体に由来する構成単位(b1-1)]

エポキシ基含有単量体に由来する構成単位(b1-1)の含有量は、現像耐性、基材密着性の観点から、アルカリ可溶性バインダ樹脂(B1)全構成

単位に占めるモル比として、ソルベントショック耐性と現像性の観点から、2～90モル%とすることが好ましい。また、耐熱性の観点から二重結合当量が、200～1200となるように調整することが好ましく、200～800がより好ましく、200～700がさらに好ましい。

二重結合当量とは、樹脂のエチレン性不飽和二重結合1モルあたりの重量であり、下記式で算出できる。

$$\text{二重結合当量} = \text{樹脂の重量 (g)} / \text{樹脂のエチレン性不飽和二重結合の量 (mol)}$$

[0182] <方法 (i i) >

アルカリ可溶性バインダ樹脂 (B 1) に含まれるカルボキシル基含有構成単位 (b 4) のカルボキシル基に、エポキシ基含有単量体のエポキシ基を付加させる方法 (i i) が挙げられる。

[0183] <方法 (i i i) >

アルカリ可溶性バインダ樹脂 (B 1) に含まれる水酸基含有単量体単位の水酸基に、イソシアネート基含有単量体のイソシアネート基を反応させる方法 (i i i) が挙げられる。

[0184] 水酸基含有単量体は、例えば、2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、2-若しくは3-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、2-若しくは3-若しくは4-ヒドロキシブチル (メタ) アクリレート、グリセロールモノ (メタ) アクリレート、又はシクロヘキサンジメタノールモノ (メタ) アクリレート等のヒドロキシアルキル (メタ) アクリレート類が挙げられる。

[0185] イソシアネート基含有単量体は、例えば、2- (メタ) アクリロイルエチルイソシアネート、2- (メタ) アクリロイルオキシエチルイソシアネート、又は1, 1-ビス [メタアクリロイルオキシ] エチルイソシアネート等が挙げられる。

[0186] エポキシ基含有単量体はバインダ樹脂 (B) を形成する工程で共重合成分として用いてもよいし、バインダ樹脂が有するカルボキシル基に対して付加

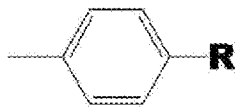
反応させてバインダ樹脂に導入してもよい。エポキシ基、あるいはカルボキシル基との付加反応で生じる水酸基が顔料の分散安定性に寄与し、ソルベントショック耐性を高める。

[0187] [芳香族環基を有する構成単位 (b 2)]

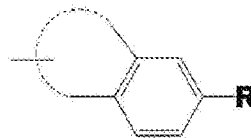
アルカリ可溶性バインダ樹脂 (B 1) は、芳香族環基を有する構成単位 (b 2) を含んでもよい。芳香族環基を有する構成単位 (b 2) は、一般式 (1 0) または一般式 (1 1) に示す芳香族環基による環状構造を有し、顔料および色素、または顔料および色素と分散剤等とからなる顔料組成物に対する親和性部位として機能する。芳香族環基を有する構成単位 (b 2) の含有量は、バインダ樹脂 (B) の全構成単位中、2~80モル%が好ましい。これにより現像性が向上し、ソルベントショックをさらに抑制できる。

[0188] [化23]

一般式 (1 0) :



一般式 (1 1) :



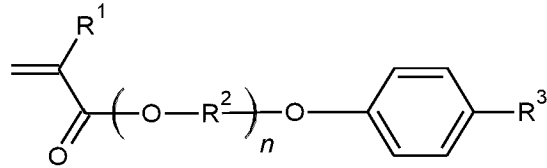
[0189] 一般式 (1 0) 及び一般式 (1 1) 中、Rは、水素原子、またはベンゼン環を有していてもよい炭素数1~20のアルキル基である。一般式 (1 1) 中の破線部は、ベンゼン環に隣あう、置換基を有してもよい一個以上の飽和または不飽和の複素環を含む環状構造を示す。

[0190] 芳香族環基を有する構成単位 (b 2) を構成する単量体は、スチレン、 α -メチルスチレン、ジビニルベンゼン、インデン、アセチルナフテン、ベンジルアクリレート、ベンジルメタクリレート、ビスフェノールAジグリシジルエーテルジ(メタ)アクリレート、メチロール化メラミンの(メタ)アクリル酸エステル等のモノマー・オリゴマー、または一般式 (1 2) に示す単量体等が挙げられる。

[0191]

[化24]

一般式 (12) :



[0192] 一般式 (12) 中、 R^1 は、水素原子、またはメチル基であり、 R^2 は、炭素数2若しくは3のアルキレン基であり、 R^3 は、ベンゼン環を有していてもよい炭素数1~20のアルキル基であり、 n は、1~15の整数である。

[0193] 一般式 (12) で示す単量体は、例えば、第一工業製薬株式会社製ニューフロンティアCEA [EO変性クレゾールアクリレート、 R^1 :水素原子、 R^2 :エチレン基、 R^3 :メチル基、 $n=1$ または2、]、NP-2 [n -ノニルフェノキシポリエチレングリコールアクリレート、 R^1 :水素原子、 R^2 :エチレン基、 R^3 : n -ノニル基、 $n=2$]、N-177E [n -ノニルフェノキシポリエチレングリコールアクリレート、 R^1 :水素原子、 R^2 :エチレン基、 R^3 : n -ノニル基、 $n=16\sim 17$]、若しくはPHE [フェノキシエチルアクリレート、 R^1 :水素原子、 R^2 :エチレン基、 R^3 :水素原子、 $n=1$]、

株式会社ダイセル製、IRR169 [エトキシ化フェニルアクリレート (EO1mol)、 R^1 :水素原子、 R^2 :エチレン基、 R^3 :水素原子、 $n=1$]、またはEbecryl110 [エトキシ化フェニルアクリレート (EO2mol)、 R^1 :水素原子、 R^2 :エチレン基、 R^3 :水素原子、 $n=2$]、

東亜合成株式会社製アロニックスM-101A [フェノールEO変性 ($n\div 2$)アクリレート、 R^1 :水素原子、 R^2 :エチレン基、 R^3 :水素原子、 $n\div 2$]、M-102 [フェノールEO変性 ($n\div 4$)アクリレート、 R^1 :水素原子、 R^2 :エチレン基、 R^3 :水素原子、 $n\div 4$]、M-110 [パラクミルフェノールEO変性 ($n\div 1$)アクリレート、 R^1 :水素原子、 R^2 :エチレン基、 R^3 :パラクミル、 $n\div 1$]、M-111 [n -ノニルフェノール

EO変性 ($n \doteq 1$) アクリレート、 R^1 :水素原子、 R^2 :エチレン基、 R^3 :
 n -ノニル基、 $n \doteq 1$)、M-113 [n -ノニルフェノールEO変性 (n
 $\doteq 4$) アクリレート、 R^1 :水素原子、 R^2 :エチレン基、 R^3 : n -ノニル基
、 $n \doteq 4$]、若しくはM-117 [n -ノニルフェノールPO変性 ($n \doteq 2$
、5) アクリレート、 R^1 :水素原子、 R^2 :プロピレン基、 R^3 : n -ノニル
基、 $n \doteq 2$ 、5]、

共栄社化学株式会社製ライトアクリレートPO-A [フェノキシエチルア
クリレート、 R^1 :水素原子、 R^2 :エチレン基、 R^3 :水素原子、 $n=1$]、
P-200A [フェノキシポリエチレングリコールアクリレート、 R^1 :水素
原子、 R^2 :エチレン基、 R^3 :水素原子、 $n \doteq 2$]、NP-4EA [ノニル
フェノールEO付加物アクリレート、 R^1 :水素原子、 R^2 :エチレン基、 R^3
: n -ノニル基、 $n \doteq 4$]、若しくはNP-8EA [[ノニルフェノールE
O付加物アクリレート、 R^1 :水素原子、 R^2 :エチレン基、 R^3 : n -ノニル
基、 $n \doteq 8$]、またはライトエステルPO [フェノキシエチルメタクリレー
ト、 R^1 :メチル基、 R^2 :プロピレン基、 R^3 :水素原子、 $n=1$]、

日油株式会社製ブレンマーANE-300 [ノニルフェノキシポリエチレ
ングリコールアクリレート、 R^1 :水素原子、 R^2 :エチレン基、 R^3 : n -ノ
ニル基、 $n \doteq 5$]、ANP-300 [ノニルフェノキシポリプロピレングリ
コールアクリレート、 R^1 :水素原子、 R^2 :プロピレン基、 R^3 : n -ノニル
基、 $n \doteq 5$]、43ANEP-500 [ノニルフェノキシーポリエチレング
リコールーポリプロピレングリコールーアクリレート、 R^1 :水素原子、 R^2
: n -ノニル基及びプロピレン基、 R^3 : n -ノニル基、 $n \doteq 5+5$]、70A
NEP-550 [ノニルフェノキシーポリエチレングリコールーポリプロピ
レングリコールーアクリレート、 R^1 :水素原子、 R^2 :エチレン基及びプロ
ピレン基、 R^3 : n -ノニル基、 $n \doteq 9+3$]、75ANEP-600 [ノニ
ルフェノキシーポリエチレングリコールーポリプロピレングリコールーアク
リレート、 R^1 :水素原子、 R^2 :エチレン基及びプロピレン基、 R^3 : n -ノ
ニル基、 $n \doteq 5+2$]、AAE-50 [フェノキシポリエチレングリコール

アクリレート、 R^1 ：水素原子、 R^2 ：エチレン基、 R^3 ：水素原子、 $n=1$ 〕、AAE-300〔フェノキシポリエチレングリコールアクリレート、 R^1 ：水素原子、 R^2 ：エチレン基、 R^3 ：水素原子、 $n=5.5$ 〕、PAE-50〔フェノキシポリエチレングリコールメタクリレート、 R^1 ：メチル基、 R^2 ：エチレン基、 R^3 ：水素原子、 $n=1$ 〕、PAE-100〔フェノキシポリエチレングリコールメタクリレート、 R^1 ：メチル基、 R^2 ：エチレン基、 R^3 ：水素原子、 $n=2$ 〕、若しくは43PAPE-600B〔フェノキシポリエチレングリコール-ポリプロピレングリコール-メタクリレート、 R^1 ：メチル基、 R^2 ：エチレン基及びプロピレン基、 R^3 ：水素原子、 $n=6+6$ 〕、

新中村化学工業株式会社製NKエステル AMP-10G〔フェノキシエチレングリコールアクリレート（EO1mol）、 R^1 ：水素原子、 R^2 ：エチレン基、 R^3 ：水素原子、 $n=1$ 〕、AMP-20G〔フェノキシエチレングリコールアクリレート（EO2mol）、 R^1 ：水素原子、 R^2 ：エチレン基、 R^3 ：水素原子、 $n=2$ 〕、AMP-60G〔フェノキシエチレングリコールアクリレート（EO6mol）、 R^1 ：水素原子、 R^2 ：エチレン基、 R^3 ：水素原子、 $n=6$ 〕、PHE-1G〔フェノキシエチレングリコールメタクリレート（EO1mol）、 R^1 ：メチル基、 R^2 ：エチレン基、 R^3 ：水素原子、 $n=1$ 〕、

大阪有機化学工業株式会社製ビスコート#192〔フェノキシエチルアクリレート、 R^1 ：水素原子、 R^2 ：エチレン基、 R^3 ：水素原子、 $n=1$ 〕、あるいは、

日本化薬株式会社製SR-339A〔2-フェノキシエチレングリコールアクリレート、 R^1 ：水素原子、 R^2 ：エチレン基、 R^3 ：水素原子、 $n=1$ 〕、若しくはSR-504（エトキシ化ノニルフェノールアクリレート、 R^1 ：水素原子、 R^2 ：エチレン基、 R^3 ： n -ノニル基〕等が挙げられる。

[0194] 一般式(12)で示す単量体において、 R^3 のアルキル基の炭素数は、1～20が好ましく、1～10がより好ましい。アルキル基は、直鎖状アルキル

基だけでなく、分岐状アルキル基及び置換基としてベンゼン環を有するアルキル基も含まれる。R³のアルキル基の炭素数が1～10のときはアルキル基が障害となり樹脂同士の接近を抑制し、顔料への吸着／配向を促進するが、炭素数が10を超えると、アルキル基の立体障害効果が高くなり、ベンゼン環の顔料への吸着／配向までも妨げる傾向を示す。この傾向は、R³のアルキル基の炭素鎖長が長くなるに従い顕著となり、炭素数が20を超えると、ベンゼン環の吸着／配向が極端に低下する。R³で表されるベンゼン環を有するアルキル基としては、ベンジル基、2-フェニル（イソ）プロピル基等を挙げることができる。側鎖ベンゼン環が一つ増えることによって、溶媒親和性及び顔料配向性がより改善され、分散性だけでなく、現像性も向上する。

[0195] 一般式（12）で示す単量体において、nは、1～15の整数が好ましい。nが15を越えると、親水性が増して溶媒和の効果が小さくなると共に、ビニル系樹脂の粘度が高くなり、これを用いた着色組成物の粘度も高くなり、流動性に影響を与える場合がある。溶媒和の観点から、nは、1～4がさらに好ましい。

[0196] 芳香族環基を有する構成単位（b2）の前駆体は、他の前駆体との共重合性の観点、及び顔料分散性の観点から、スチレン、 α -メチルスチレン、ベンジルアクリレート、ベンジルメタクリレート、または一般式（12）で示す単量体が好ましい。樹脂（B1）の側鎖にベンゼン環を導入することによって、側鎖ベンゼン環が、顔料に配向するため、顔料への樹脂吸着を促し、更に顔料の凝集を抑える働きもする。更に、ベンジルアクリレート及び／またはベンジルメタクリレートは、現像性と分散安定性、ソルベントショックの観点から、好ましい。

[0197] 芳香族環基を有する構成単位（b2）の含有量は、アルカリ可溶性バインダ樹脂（B1）全単量体単位中、ソルベントショック耐性と現像性の観点から、2～80モル%が好ましく、2～60モル%がより好ましく、2～40モル%がさらに好ましい。適量含有すると現像耐性、基材密着性がより向上する。

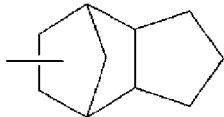
[0198] [脂肪族環基を有する構成単位 (b3)]

アルカリ可溶性バインダ樹脂 (B1) は、脂肪族環基を有する構成単位 (b3) を含んでもよい。脂肪族環基を有する構成単位 (b3) は、下記式 (b31) 及び式 (b32) に示す脂肪族環基による環状構造を有する。これらは、顔料および色素の分散剤に対する親和性部位として、及び、アルカリ現像液に対して親和しない。脂肪族環基を有する構成単位 (b3) の含有量は、バインダ樹脂 (B1) の全単量体単位中、2~80モル%が好ましい。これにより現像性が向上し、ソルベントショックをより抑制できる。

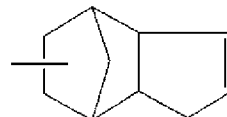
[0199] 脂肪族環基を有する構成単位 (b3) が構造中に有しているジシクロペンタン部位は、環が平面構造を取る事がなく、フィルタセグメント中の分子相互の凝集状態に対して立体障害を与える事が期待できる。

[0200] [化25]

式 (b31) :



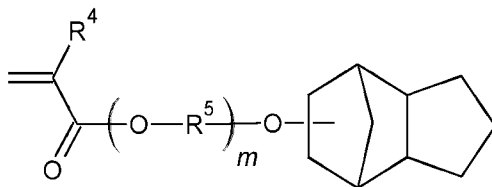
式 (b32) :



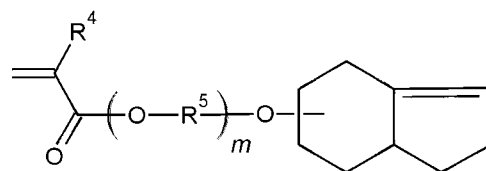
[0201] 脂肪族環基を有する構成単位 (b3) の前駆体としては、一般式 (b33) に示す単量体、または一般式 (b34) に示す単量体等が挙げられる。

[0202] [化26]

一般式 (b33) :



一般式 (b34) :



[0203] 一般式 (b33)、および一般式 (b34) 中、 R^4 は、水素原子、またはメチル基であり、 R^5 は、炭素数2若しくは3のアルキレン基であり、 m は、0~2の整数である。

[0204] 一般式 (b33) で示す単量体は、例えば、昭和電工マテリアルズ株式会社製ファンクリル FA-513A [ジシクロペンタニルアクリレート、 R^1

: 水素原子、 R^2 : なし、 $m=0$ 〕、またはFA-513M〔ジシクロペンタニルメタクリレート、 R^1 : 水素原子、 R^2 : なし、 $m=0$ 〕等が挙げられるが、これらに限定することなく、また、2種類以上併用することもできる。

[0205] 一般式 (b34) で示す単量体は、例えば、昭和電工マテリアルズ株式会社製ファンクリル FA-511A〔ジシクロペンテニルアクリレート、 R^1 : 水素原子、 R^2 : なし、 $m=0$ 〕、FA-512A〔ジシクロペンテニルオキシエチルアクリレート、 R^1 : 水素原子、 R^2 : エチレン基、 $m=1$ 〕、FA-512M〔ジシクロペンテニルオキシエチルメタクリレート、 R^1 : メチル基、 R^2 : エチレン基、 $m=1$ 〕、またはFA-512MT〔ジシクロペンテニルオキシエチルメタクリレート、 R^1 : メチル基、 R^2 : エチレン基、 $m=1$ 〕等が挙げられる。

[0206] 脂肪族環基を有する構成単位 (b3) の含有量は、アルカリ可溶性バインダ樹脂 (B1) の全単量体単位中、2~80モル%が好ましく、2~60モル%がさらに好ましく、2~40モル%がさらに好ましい。適度に含有すると現像性、現像耐性、基材密着性が向上し、ソルベントショックをより抑制できる。

[0207] 〔カルボキシル基含有構成単位 (b4) 〕

カルボキシル基含有構成単位 (b4) は、カルボキシル基を有し、現像時、アルカリ可溶性部位として機能する。カルボキシル基含有構成単位 (b4) は、アルカリ可溶性バインダ樹脂 (B1) の全単量体単位中2~60モル%が好ましい。適度に含有する現像性、現像耐性、基材密着性が向上できる。

[0208] カルボキシル基含有構成単位 (b4) の前駆体は、(メタ)アクリル酸、クロトン酸、若しくは α -クロルアクリル酸等の不飽和モノカルボン酸、またはマレイン酸、若しくはフマル酸等の不飽和ジカルボン酸等のカルボキシル基含有単量体が挙げられる。また、無水マレイン酸等の不飽和ジカルボン酸の無水物をヒドロキシアシル(メタ)アクリレート等の水酸基を有する(メタ)アクリル化合物によりハーフエステル化した化合物も挙げられる。

この中でも、重合性（分子量等のコントロールしやすさ）の観点から、（メタ）アクリル酸が好ましく、メタクリル酸がより好ましい。

[0209] 原料の段階でカルボキシル基を含有する化合物であっても、バインダ樹脂（B）を形成する工程でカルボキシル基がエステル結合などに変化した場合は、構成単位（b4）には該当しない。

[0210] [その他構成単位（b5）]

アルカリ可溶性バインダ樹脂（B1）は、構成単位（b1）～（b4）以外のその他構成単位（b5）を含有できる。ただし、ブロックイソシアナト基を有する構成単位（Bb-1）を除く。

その他構成単位（b5）を形成する単量体は、例えば、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、*n*-プロピル（メタ）アクリレート、イソプロピル（メタ）アクリレート、*n*-ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、*t*-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、ステアリル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、フェニル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、フェノキシジエチレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシポリプロピレングリコール（メタ）アクリレート、エトキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリレート類；

2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-若しくは3-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2-若しくは3-若しくは4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、グリセロールモノ（メタ）アクリレート、又はシクロヘキサンジメタノールモノ（メタ）アクリレート等の水酸基含有（メタ）アクリレート類；

ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートに、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、及び／又はブチレンオキシド等を付加重合させたポリエーテルモノ（メタ）アクリレートや、ポリγ-バレロラクトン、ポリε-カプロラクトン、及び／又はポリ1,2-ヒドロキシステアリン酸等を付加したポリ

エステルモノ（メタ）アクリレート類；

（メタ）アクリルアミド、N，N－ジメチル（メタ）アクリルアミド、N，N－ジエチル（メタ）アクリルアミド、N－イソプロピル（メタ）アクリルアミド、ダイアセトン（メタ）アクリルアミド、又はアクリロイルモルホリン等の（メタ）アクリルアミド類；

エチルビニルエーテル、n－プロピルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、n－ブチルビニルエーテル、又はイソブチルビニルエーテル等のビニルエーテル類；

酢酸ビニル、又はプロピオン酸ビニル等の脂肪酸ビニル類；

フェニルマレイミド、メチルマレイミド、エチルマレイミド、1，2－ビスマレイミドエタン1，6－ビスマレイミドヘキサン、3－マレイミドプロピオン酸、6，7－メチレンジオキシ－4－メチル－3－マレイミドクマリン、4，4’－ビスマレイミドジフェニルメタン、ビス（3－エチル－5－メチル－4－マレイミドフェニル）メタン、N，N’－1，3－フェニレンジマレイミド、N，N’－1，4－フェニレンジマレイミド、N－（1－ピレニル）マレイミド、N－（2，4，6－トリクロロフェニル）マレイミド、N－（4－アミノフェニル）マレイミド、N－（4－ニトロフェニル）マレイミド、N－ベンジルマレイミド、N－ブロモメチル－2，3－ジクロロマレイミド、N－スクシンイミジル－3－マレイミドベンゾエート、N－スクシンイミジル－3－マレイミドプロピオナート、N－スクシンイミジル－4－マレイミドブチラート、N－スクシンイミジル－6－マレイミドヘキサノアート、N－[4－（2－ベンゾイミダゾリル）フェニル]マレイミド、9－マレイミドアクリジン等のN－置換マレイミド類；

2－（メタ）アクリロイルオキシエチルアシッドフォスフェート、上述した水酸基含有（メタ）アクリレートの水酸基に、たとえば5酸化リンやポリリン酸等のリン酸エステル化剤を反応させた化合物等のリン酸エステル基含有（メタ）アクリレート類等が挙げられる。

[0211] アルカリ可溶性バインダ樹脂（B1）を合成する原料は、それぞれ単独ま

たは2種類以上併用できる。

[0212] アルカリ可溶性バインダ樹脂(B1)の含有量は、現像性、基材密着性の観点から、アルカリ可溶性バインダ樹脂(B)100質量部中、5~95質量部以下が好ましく、10~90質量部以下がより好ましい。

[0213] アルカリ可溶性バインダ樹脂(B1)は、単独または2種類以上を併用して使用できる。

[0214] アルカリ可溶性バインダ樹脂(B1)のポリスチレン換算の重量平均分子量は、現像シミ、耐溶剤性、現像速度の観点から5,000以上80,000未満が好ましく、6,000以上17,000未満がさらに好ましい。

[0215] アルカリ可溶性バインダ樹脂(B1)のガラス転移温度(以下、T_gともいう)は、現像シミ、耐溶剤性、現像速度の観点から、-50~150℃が好ましく、-10~150℃がより好ましく、-10~80℃がさらに好ましい。

[0216] ガラス転移温度は、実測によって得られる測定T_gを適用できる。具体的には、測定T_gは、示差走査熱量測定(DSC)によって測定された値を使用できる。

ただし、樹脂の分解等により測定が困難な場合は、下記式で求められる計算T_gを適用する。

$$1/T_g = W_1/T_{g1} + W_2/T_{g2} + \dots + W_n/T_{gn}$$

ここで、計算対象となる樹脂は、W₁~W_nまでのn種の単量体成分が共重合しているとし、W_nはn番目の単量体の重量分率、T_{g_n}はn番目の単量体の単独重合体のガラス転移温度(是絶対温度)である。なお、各単量体の単独重合体(以下、ホモポリマーともいう)のガラス転移温度の値は、Brandrup, J. Immergut, E. H. 編集「Polymer Handbook, Third edition, John Wiley & Sons, 1989」に示された値を使用する。

[0217] アルカリ可溶性バインダ樹脂(B1)は、現像性、基材密着性の観点から、(メタ)アクリロイル基を有することが好ましい。(メタ)アクリロイル

基はエポキシ基含有単量体に由来する構成単位（b 1 - 1）であることが好ましい。エポキシ基含有単量体に由来する構成単位（b 1 - 1）を全構成単位中2～90モル%、芳香族環含有構成単位（b 2）を全構成単位中2～80モル%、脂肪族環含有構成単位（b 3）を全構成単位中2～80モル%を含有することが好ましい。なお、エポキシ基含有単量体に由来する構成単位は、エポキシ基含有単量体中のエポキシ基をカルボキシル基と反応させて得られる構成単位である。

[0218] アルカリ可溶性バインダ樹脂（B 1）の酸価は、現像性の観点から、20～200 mg KOH / g が好ましく、40～150 mg KOH / g がより好ましい。

[0219] （アルカリ可溶性バインダ樹脂（B 2））

本実施形態の感光性組成物は、バインダ樹脂（B）として、本実施形態の効果を損なわない範囲でアルカリ可溶性バインダ樹脂（B 1）以外のアルカリ可溶性バインダ樹脂（B 2）を含有することができる。

[0220] バインダ樹脂（B）の含有量は、感光性組成物の不揮発分100質量部中、1～80質%であると好ましい。

[0221] ブロックイソシアナト基を有する樹脂（X）とブロックイソシアナト基を有しない樹脂（Y）の質量比であるブロックイソシアナト基を有する樹脂（X） / ブロックイソシアナト基を有しない樹脂（Y）は、現像シミの観点から、0.04～0.95が好ましく、0.07～0.90がさらに好ましく、0.12～0.85が特に好ましい。

[0222] バインダ樹脂（B）は、単独で、または2種以上を混合して使用できる。

[0223] [重合性化合物（C）]

本実施形態の感光性組成物は、重合性化合物（C）を含む。重合性化合物（C）は主にパターン形状、低温焼成工程後の耐溶剤性の向上に寄与する。

[0224] 重合性化合物（C）は、重合性不飽和基を有する分子量2,000以下のモノマー、オリゴマーである。なお、分子量は、通常、100以上である。

重合性不飽和基は、例えば、ビニル基、（メタ）アリル基、（メタ）アク

リロイル基、(メタ)アクリロイルオキシ基等が挙げられる。これらの中でも耐薬品性が向上する面で(メタ)アクリロイル基が好ましい。

[0225] 重合性化合物(C)は、重合性不飽和基を2~5個有する重合性化合物が好ましく、重合性不飽和基を2~4個有する化合物がより好ましく、重合性不飽和基を2~3個有する化合物がさらに好ましい。これにより耐薬品性がより向上する。なお、重合性不飽和基を6個以上有する重合性化合物を使用すると180℃以下の加熱後に十分な耐薬品性を得られない場合がある。そのため重合性不飽和基を6個以上含む重合性化合物は本実施形態の効果を損なわない範囲で使用することが好ましい。

また、重合性不飽和基を1個有する重合性化合物は露光工程における光重合反応において、重合性成分の末端に官能基等を導入する目的で使用することができる。酸基又は水酸基、立体障害基を含有する重合性不飽和基を1個有する重合性化合物を適宜使用することで、現像性及び耐薬品性を向上できる。

[0226] 重合性化合物(C)は、例えば、スチレン、酢酸ビニル、(メタ)アクリルアミド、N-ビニルホルムアミド、アクリロニトリル、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、フェノキシジエチレングリコールアクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、エトキシ化-O-フェニルフェノールアクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、トリシクロデカンジメタノールジアクリレート、トリシクロデカニル(メタ)アクリレート、2-フェノキシエチル(メタ)アクリレート、エトキシ化ビスフェノールAジアクリレート、エトキシ化グリセリントリアクリレート、トリス-(2-アクリロキシエチル)イソシアヌレート、1,6-ヘキサンジオールジ(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、グリセリントリ(メタ)アクリレート、ウレタンアクリレート等の各種(メタ)アクリル酸エステル

、トリエチレングリコールジ（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、ジトリメチロールプロパンテトラ（メタ）アクリレート、エチレングリコールジビニルエーテル、ペンタエリスリトールトリビニルエーテル、2-エチルヘキシルビニルエーテル、3-エチル-3-[(ビニロキシ)メチル]オキセタン、等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

なお、原因は不明だが、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパンPO変性トリアクリレート、トリメチロールプロパンEO変性トリアクリレートは耐溶剤性が悪く課題を解決しないため、トリメチロールプロパンに（メタ）アクリレートを導入した重合性化合物、若しくはトリメチロールプロパンに（メタ）アクリレートにアルキレンオキシド基を導入した化合物は重合性化合物（C）として使用しないことが好ましい。

[0227] 重合性化合物（C）の市販品は、東亜合成株式会社製アロニックスM-101A、M-111、M-140、M-208、M-211B、M-215、M-220、M-240、M-408、M-460、M-930、MT-3547、M-5300、日本化薬株式会社製のKAYARAD DPEA-12、新中村化学工業株式会社製のNKエステルA-9300、ABE-300、A-DOG、A-DCP、A-BPE-4、701A、A-GLY-3E、A-HD-N、A-NPG、A-200、APG-200、A-9200YN、AMP-20GY、A-LEN-10、A-SA、大阪有機化学工業株式会社製のビスコート#195、#310HP、#540、#700HV、1,4-BDDA、共栄社化学株式会社製のライトアクリレート1,6-HX-A、1,6-ND-A、MPD-A、NP-A、THF-A、MEDOL-10、丸善石油化学株式会社製のEHVE、EOXTVE、等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0228] （アルカリ可溶性基を有する重合性化合物（C1））

また、重合性化合物（C）は、アルカリ可溶性基を有することが好ましい。アルカリ可溶性基としては、水酸基、フェノール性水酸基、カルボン酸基

、フッ素化アルコール基、スルホン酸基、スルホンアミド基、スルホンイミド基、（アルキルスルホニル）（アルキルカルボニル）メチレン基、（アルキルスルホニル）（アルキルカルボニル）イミド基、ビス（アルキルカルボニル）メチレン基、ビス（アルキルカルボニル）イミド基、ビス（アルキルスルホニル）メチレン基、ビス（アルキルスルホニル）イミド基、トリス（アルキルカルボニル）メチレン基、トリス（アルキルスルホニル）メチレン基、アルキレンオキシド基、リン酸基、ラクトン変性部位、ウレタン結合部位等が挙げられる。これらの中でも水酸基、フェノール性水酸基、カルボン酸基、フッ素化アルコール基（好ましくはヘキサフルオロイソプロピル基）、スルホンイミド基、ビス（アルキルカルボニル）メチレン基、アルキレンオキシド基（例えば、エチレンオキシド鎖やプロピレンオキシド鎖を有する基など）が挙げられる。これらを含むことで現像性、パターン形成性がより向上する。

[0229] また、アルカリ可溶性基は、カルボキシル基、カルボン酸無水基等の酸基が好ましい。重合性化合物（C）が酸基を含む場合、酸価は10～300 mg KOH/g が好ましく、10～200 mg KOH/g がより好ましく、10～120 mg KOH/g がさらに好ましい。酸価がこの範囲にあると、現像残渣が抑制され、パターン形状が向上する。

[0230] （（酸基を有する重合性化合物））

酸基を有する重合性化合物は、例えば、2-（メタ）アクリロイルオキシエチルコハク酸、2-（メタ）アクリロイルオキシエチルフタル酸、2-（メタ）アクリロイルオキシエチルヘキサヒドロフタル酸、2-（メタ）アクリロイルオキシエチル-2-ヒドロキシエチルフタル酸、2-（メタ）アクリロイルオキシエチルアシッドホスフェート、 β -カルボキシエチル（メタ）アクリレート、等が挙げられる。

[0231] 酸基を有する重合性化合物の市販品は、例えば、大阪有機化学工業株式会社製のビスコート#2500P、東亜合成株式会社製アロニックスM-5400、M-5700、M-510、M-520、M-521、共栄社化学株

式会社製のライトアクリレートHOA-MPL (N)、HOA-HH (N)、HOA-MPE (N)、HOMS (N)、P-1A、P-1M、P-2M、等が挙げられる。

[0232] ((水酸基を有する重合性化合物))

水酸基を有する重合性化合物は、例えば、N-ヒドロキシメチル (メタ) アクリルアミド、1, 4-シクロヘキサジメタノールモノアクリレート、ビスフェノールAジグリシジルエーテルジ (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、4-ヒドロキシブチル (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパンジ (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、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カプロラクトン変性ペンタ (メタ) アクリレート、グリセリンジ (メタ) アクリレート、ビス- (2-アクリロキシエチル) イソシアヌレート、2-ヒドロキシ-3-メタクリルプロピルアクリレート、2- (メタ) アクリロイルオキシエチル-2-ヒドロキシプロピルフタレート、2- (メタ) アクリロイルオキシエチル-2-ヒドロキシエチルフタル酸、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、2-ヒドロキシブチルビニルエーテル、ジエチレングリコールモノビニルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテルジ (メタ) アクリレート、1, 6-ヘキサジオールジグリシジルエーテルジ (メタ) アクリレート、等が挙げられる。

[0233] 水酸基を有する重合性化合物の市販品は、例えば、日本化薬株式会社製のKAYARAD R-128H、東亜合成株式会社製のアロニックスMT-3560、M-305、M-306、M-313、M-315、M-400、M-402、M-403、M-404、M-405、M-406、M-450、M-920、M-934、MT-2513、MT-2514、MT-3041、MT-3042、MT-3547、MT-3548MT-3571、MT-3549、M-1100、M-1200、M-5700、M-6100、M-6500、M-7100、M-9050、新中村化学工業株式

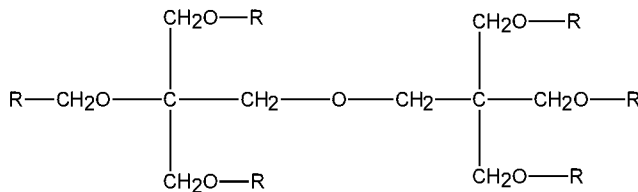
会社製のNKエステルA-9200YN、共栄社化学株式会社製のライトアクリレートHO-MPP(N)、HOA-HH(N)、丸善石油化学株式会社製のHEVE、HBVE、DEGV、等が挙げられる。

[0234] ((ラクトン変性された重合性化合物))

ラクトン変性された重合性化合物は、分子内にラクトンで変性された構造を有する化合物である。ラクトン変性された重合性化合物を使用すると耐熱性が向上する。ラクトン変性された重合性化合物は、トリメチロールエタン、ジトリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ジトリメチロールプロパン、ペンタエチスリトール、トリペンタエリスリトール、グリセリン、ジグリセロール、トリメトロールメラミン等の多価アルコールと、(メタ)アクリル酸およびε-カプロラクトンもしくはその他のラクトン化合物をエステル化することにより得られる。ラクトン変性された重合性化合物は、下記一般式(13)で表される化合物が好ましい。

[0235] [化27]

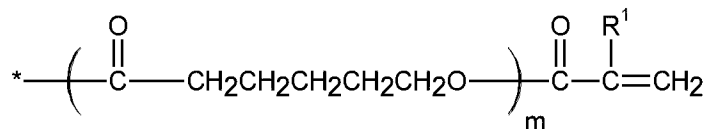
一般式(13)



[0236] 一般式(13)中、6個のRは全て下記一般式(14)で表される基、または6個のRのうち1~5個が下記一般式(14)で表される基であり、残りが下記一般式(15)で表される基である。

[0237] [化28]

一般式(14)

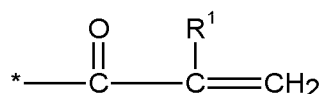


[0238] 一般式(14)中、R¹は水素原子、またはメチル基を表し、mは1、または2の整数であり、*は一般式(13)の酸素原子と結合する結合手である

。

[0239] [化29]

一般式 (15)



[0240] 一般式 (15) 中、R¹は水素原子、またはメチル基を表し、*は一般式 (13) の酸素原子と結合する結合手である。

[0241] ラクトン変性された重合性化合物は、例えば、日本化薬株式会社製の K A Y A R A D D P C A シリーズとして市販されており、D P C A - 2 0 (上記一般式 (13) ~ (15) において、m = 1、一般式 (14) に表される基の数 = 2、R¹が全て水素原子である化合物)、D P C A - 3 0 (上記一般式 (13) ~ (15) において、m = 1、一般式 (14) に表される基の数 = 3、R¹が全て水素原子である化合物)、D P C A - 6 0 (上記一般式 (13) ~ (15) において、m = 1、一般式 (14) に表される基の数 = 6、R¹が全て水素原子である化合物)、D P C A - 1 2 0 (上記一般式 (13) ~ (15) において、m = 2、一般式 (14) に表される基の数 = 6、R¹が全て水素原子である化合物) 等が挙げられる。

[0242] ラクトン変性された重合性化合物は、塗膜耐性の観点から、上記一般式 (13) ~ (15) において、m = 1、一般式 (14) に表される基の数 = 2 ~ 6、R¹が全て水素原子である化合物が好ましく、上記一般式 (13) ~ (15) において、m = 1、一般式 (14) に表される基の数 = 2 又は 3、R¹が全て水素原子である化合物がより好ましい。

[0243] ラクトン変性された重合性化合物の含有量は、耐熱性の観点から、重合性化合物 (C) 100質量部中、5~80質量部が好ましく、10~70質量部がより好ましく、20~60質量部であることがさらに好ましい。

[0244] ラクトン変性された重合性化合物の市販品は、日本化薬株式会社製の K A R A R A D D P C A - 2 0、D P C A - 3 0、D P C A - 6 0、D P C A - 1 2 0、等が挙げられる。

[0245] (ウレタン結合を有する重合性化合物)

本実施形態の感光性組成物は、パターン形成の観点から、重合性化合物 (C) としてウレタン結合を有する重合性化合物を含むことが好ましい。

[0246] ウレタン結合を有する重合性化合物は、例えば、水酸基を有する (メタ) アクリレートに多官能イソシアネートを反応させて得られるウレタン (メタ) アクリレート、又は多価アルコールに多官能イソシアネートを反応させ、さらに水酸基を有する (メタ) アクリレートを反応させて得られるウレタン (メタ) アクリレート等が挙げられる。

[0247] 上記水酸基を有する (メタ) アクリレートは、例えば、2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、4-ヒドロキシブチル (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパンジ (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、ジトリメチロールプロパントリ (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エチレンオキサイド変性ペンタ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールプロピレンオキサイド変性ペンタ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールカプロラクトン変性ペンタ (メタ) アクリレート、グリセロールアクリレートメタクリレート、グリセロールジメタクリレート、2-ヒドロキシ-3-アクリロイルプロピルメタクリレート、エポキシ基含有化合物とカルボキシ (メタ) アクリレートの反応物、水酸基含有ポリオールポリアクリレート等が挙げられる。

[0248] 上記多官能イソシアネートは、例えば、芳香族ジイソシアネートであるトリレンジイソシアネート、ジフェニルメチレンジイソシアネート、キシレンジイソシアネート、脂肪族ジイソシアネートであるトリメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、脂環式ジイソシアネートであるイソホロンジイソシアネート、又はこれらのビュレット体、イソシアネートヌレート体、トリメチロールプロパンアダクト体等が挙げられる。

[0249] ウレタン結合を有する重合性化合物は、現像性の観点から、更に、酸基を

有することも好ましい。酸基は、例えば、スルホン酸基、カルボキシル基、リン酸基等を挙げられる。なかでも、カルボキシル基が好ましい。

[0250] ウレタン結合を有する重合性化合物に酸基を導入する方法は、例えば、まず、上記水酸基を有する（メタ）アクリレートと上記多官能イソシアネートとを反応させる。次いで、生成物にカルボキシル基を有するメルカプト化合物を付加させる方法で合成できる。

[0251] 上記カルボキシル基を有するメルカプト化合物は、例えば、メルカプト酢酸、2-メルカプトプロピオン酸、3-メルカプトプロピオン酸、 α -メルカプト安息香酸、2-メルカプトニコチン酸、メルカプトコハク酸等が挙げられる。

[0252] ウレタン結合を有する重合性化合物の重合性不飽和基数は、パターン形成の観点から、2～10個が好ましく、2～8個がより好ましい。

[0253] ウレタン結合を有する重合性化合物の含有量は、パターン形成の観点から、重合性化合物（C）100質量部中、1～70質量部が好ましく、2～50質量部部がより好ましく、3～40質量部がさらに好ましい。

[0254] ウレタン結合を有する重合性化合物の市販品は、共栄社化学株式会社製のAH-600、AT-600、AH-600、UA-306H、UA-306T、UA-306I、UA-1100H、東亜合成株式会社製のアロニックスM-1100、M-1200、M-1600等が挙げられる。

[0255] アルカリ可溶性基を有する重合性化合物（C1）の含有量は、現像性、パターン形成の観点から、重合性化合物（C）100質量部中、5～95質量部が好ましく、5～90質量部部がより好ましい。

[0256] （アミン構造を有する重合性化合物（C2））

3個以上の（メタ）アクリロイル基及びアミン構造を有する重合性化合物（C2）（以下、単に重合性化合物（C2）ともいう）中のアミン構造は、1級アミン、2級アミン、又は3級アミンを含むところ、3級アミンを含むことが好ましい。なお、重合性化合物（C2）のアミン構造は、カルボニル基が窒素原子と直接結合しているアミド構造、イミド構造及びウレタン構造

は含まない。

- [0257] 重合性化合物 (C 2) の (メタ) アクリロイル基の数は、1 個以上であれば特に制限はないが、パターン形成性の観点から、3 個以上 16 個以下が好ましい。
- [0258] 重合性化合物 (C 2) は、単独または 2 種類以上を併用して使用できる。
- [0259] 重合性化合物 (C 2) の含有量は、パターン形成性、耐溶剤性の観点から、重合性化合物 (C) 100 質量部中、0.5 質量部以上が好ましく、1~80 質量部がより好ましく、2~60 質量部が特に好ましい。
- [0260] 重合性化合物 (C 2) は、例えば、トリス (アクリロイルオキシエチル) アミン、トリス (メタアクリロイルオキシエチル) アミン、トリス (2-ヒドロキシ-3-メタクリロイルオキシプロピル) アミン、(メタ) アクリレート化合物 (X) とアミン化合物 (Y) とのマイケル付加反応生成物等が挙げられる。
- [0261] (メタ) アクリレート化合物 (X) は、例えば、グリセリントリ (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、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、ジトリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ (メタ) アクリレート、ジ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、ジグリセリントリ (メタ) アクリレート、ジグリセリントテトラ (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパンアルキレンオキサイド変性トリ (メタ) アクリレート、ジトリメチロールプロパンアルキレンオキサイド変性トリ及びテトラ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールアルキレンオキサイド変性トリ及びテトラ (メタ) アクリレート、ジグリセリンアルキレンオキサイド変性トリ及びテトラ (メタ) アクリレート、ジペンエリスリトールアルキレンオキサイド変性テトラ、ペンタ及びヘキサ (メタ) アクリレート等が挙げられる。

前記アルキレンオキサイド変性における、アルキレンオキサイド単位は、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド及びブチレンオキサイド等が挙げられる。

また、(メタ)アクリレート化合物(X)としては、酸性基を有する(メタ)アクリレート化合物も挙げられる。

[0262] (メタ)アクリレート化合物(X)は、単独または2種類以上を併用して使用できる。

[0263] アミン化合物(Y)は、例えば、n-プロピルアミン、n-ブチルアミン、n-ヘキシルアミン、ベンジルアミン、アミノカプロン酸、モノエタノールアミン、2-(2-アミノエトキシ)エタノール、o-アミノフェノール、m-アミノフェノール、p-アミノフェノール等の1級アミン；

ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジブチルアミン、シクロヘキシルアミン、モルフォリン、ピペリジン、1-メチルピペラジン、プロリン、N-メリルエタノールアミン、N-アセチルエタノールアミン、ジエタノールアミン、3-アニリンフェノール、4-アニリンフェノール等の2級アミン等が挙げられる。

[0264] アミン化合物(Y)は、単独または2種類以上を併用して使用できる。

[0265] (メタ)アクリレート化合物(X)とアミン化合物(Y)とのマイケル付加反応生成物の製造方法は、特に制限はなく、公知の方法を用いることができる。例えば、国際公開第2006/075754号、特表2008-545859号公報、特開2017-066347号公報等に記載の方法が挙げられる。

[0266] 3個以上の(メタ)アクリロイル基及びアミン構造を有する重合性化合物(B1)は、酸性基又は/及び水酸基を有してもよい。酸性基又は/及び水酸基を導入する方法は、例えば、(メタ)アクリレート化合物(X)又はアミン化合物(Y)に、酸性基又は/及び水酸基を有する化合物を使用する方法、又はマイケル付加反応後に、酸無水物を付加させる方法等が挙げられる。

[0267] 重合性化合物 (C2) の市販品は、東亜合成株式会社製のアロニックス M T-3041、3042、アロンDA、ダイセル・オルネクス社製のEBE CRYL 80、7100、SARTOMER社製のCN371、CN550、CN551等が挙げられる。

[0268] 重合性化合物 (C) は、単独または2種類以上を併用して使用できる。

[0269] 重合性化合物 (C) は、現像性、パターン形成性、及び耐熱性の観点から、ラクトン変性された重合性化合物及びウレタン結合を有する重合性化合物からなる群から選ばれる1種以上を含んでもよい。

[0270] 重合性化合物 (C) の配合量は、色素 (A) 100質量部に対して、5~400質量部が好ましく、光硬化性及び現像性の観点から10~300質量部がより好ましい。

[0271] また、一実施形態において、重合性化合物 (C) の含有量は、感光性組成物の不揮発分100質量部中、15~60質量%であることが好ましい。

[0272] 重合性化合物 (C) とバインダ樹脂 (B) の質量比である重合性化合物 (C) /バインダ樹脂 (B) は0.01以上が好ましく、現像性シミの観点から0.83以上がより好ましい。

[0273] [光重合開始剤 (D)]

本実施形態の感光性組成物は、O-アシルオキシムエステル系光重合開始剤 (D1) を含む。O-アシルオキシムエステル系光重合開始剤 (D1) は、紫外線を吸収することによってオキシムのN-O結合の解裂がおり、イミニルラジカルとアルキロキシラジカルを生成する。これらのラジカルは更に分解することにより活性の高いラジカルを生成するため、少ない露光量でパターンを形成させることができる。

[0274] (O-アシルオキシムエステル系光重合開始剤 (D1))

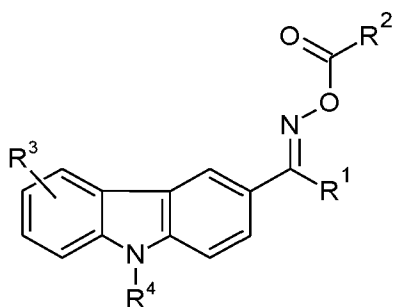
O-アシルオキシムエステル系光重合開始剤 (D1) は、例えば、下記一般式 (1) ~一般式 (7) で示す化合物が挙げられる。

[0275] ((一般式 (1) で表されるオキシム系光重合開始剤 (D1-1)))

[0276]

[化30]

一般式 (1) :



[0277] 一般式 (1) において、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立に水素原子、炭素数 2 ~ 20 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、炭素数 3 ~ 20 の環状のアルキル基、またはフェニル基を示す。 R^3 は、 $-COR^5$ 、水素原子、炭素数 1 ~ 20 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、炭素数 3 ~ 20 の環状のアルキル基、アシル基、ニトロ基、またはスルホ基を示す。 R^5 は、置換基を有するフェニル基、及びチエニル基を示す。 R^4 は水素原子、炭素数 1 ~ 20 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基である。上記 $R^1 \sim R^4$ のアルキル基、環状のアルキル基、アシル基、およびフェニル基は、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 10 のアルコキシル基、およびフェニル基からなる群から選ばれる置換基で置換されていてもよい。なお、 $R^1 \sim R^4$ における置換基の水素原子はさらに他の置換基 R^6 で置換されていてもよい。 R^6 はハロゲン原子、フッ素原子、アルキル基、環状のアルキル基、アシル基、ニトロ基、スルホ基、およびフェニル基を示す。

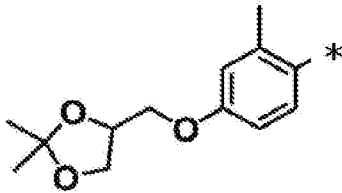
[0278] 上記一般式 (1) 中の、 $R^1 \sim R^4$ で表される炭素数 1 ~ 20 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基は、例えば、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、s-ブチル、t-ブチル、アミル、イソアミル、t-アミル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、イソオクチル、2-エチルヘキシル、t-オクチル、ノニル、イソノニル、デシル、イソデシル、ウンデシル、ドデシル、テトラデシル、ヘキサデシル、オクタデシル、イコシル、シクロペンチル、シクロペンチルメチル、シクロペンチルエチル、シクロヘキシル、シクロヘキシルメチル、シクロヘキシルエチル等が挙げられる。

なお、R¹がメチルの化合物としてOXE-02（エタノン，1-[9-エチル-6-(2-メチルベンゾイル)-9H-カルバゾール3-イル]-，1-(O-アセチルオキシム)）が挙げられるが、被膜の耐光性が悪く課題を解決しないためメチル基を含まない。

[0279] また、上記一般式(1)中の、R⁵で表される置換基を有するフェニル基は、例えば、p-クロロフェニル基、メシチル基、トリル基、キシリル基、化学式(1-A)で表される基等が挙げられる。

[0280] [化31]

化学式(1-A)：



[0281] 上記一般式(1)中の、*は結合手である。

[0282] 上記一般式(1)中の、R¹~R⁴で表される炭素数3~20の環状のアルキル基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、シクロドデシル基等が挙げられる。

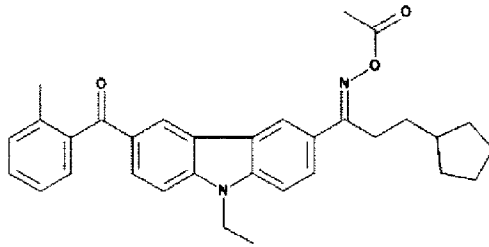
[0283] 一般式(1)で表されるオキシム系光重合開始剤(D1-1)は、例えば、1-[9-エチル-6-ベンゾイル-9H-カルバゾール-3-イル]-オクタン-1-オンオキシム-O-アセテート、1-[9-エチル-6-(2-メチルベンゾイル)-9H-カルバゾール-3-イル]-エタン-1-オンオキシム-O-アセテート、1-[9-エチル-6-(2-メチルベンゾイル)-9H-カルバゾール-3-イル]-エタン-1-オンオキシム-O-ベンゾエート、1-[9-エチル-6-(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-9H-カルバゾール-3-イル]-エタン-1-オンオキシム-O-ベンゾエート、1-[9-n-ブチル-6-(2-エチルベンゾイル)-9H-カルバゾール-3-イル]-エタン-1-オンオキシム-O-ベンゾエート、エタノン，1-[9-エチル-6-(3-

メチルベンゾイル) - 9H-カルバゾール-3-イル] -, 1 - (O-アセチルオキシム)、エタノン, 1 - (9-エチル-6-ベンゾイル-9H-カルバゾール-3-イル) -, 1 - (O-アセチルオキシム)、エタノン, 1 - [9-エチル-6-(2-メチル-4-テトラヒドロフラニルベンゾイル) - 9H-カルバゾール-3-イル] -, 1 - (O-アセチルオキシム)、エタノン, 1 - [9-エチル-6-(2-メチル-4-テトラヒドロピラニルベンゾイル) - 9H-カルバゾール-3-イル] -, 1 - (O-アセチルオキシム)、エタノン, 1 - [9-エチル-6-(2-メチル-5-テトラヒドロフラニルベンゾイル) - 9H-カルバゾール-3-イル] -, 1 - (O-アセチルオキシム)、エタノン, 1 - [9-エチル-6-(2-メチル-5-テトラヒドロピラニルベンゾイル) - 9H-カルバゾール-3-イル] -, 1 - (O-アセチルオキシム)、エタノン, 1 - [9-エチル-6-{2-メチル-4-(2,2-ジメチル-1,3-ジオキサニル)ベンゾイル} - 9H-カルバゾール-3-イル] -, 1 - (O-アセチルオキシム)、エタノン, 1 - [9-エチル-6-(2-メチル-4-テトラヒドロフラニルメトキシベンゾイル) - 9H-カルバゾール-3-イル] -, 1 - (O-アセチルオキシム)、エタノン, 1 - [9-エチル-6-(2-メチル-4-テトラヒドロピラニルメトキシベンゾイル) - 9H-カルバゾール-3-イル] -, 1 - (O-アセチルオキシム)、エタノン, 1 - [9-エチル-6-(2-メチル-5-テトラヒドロフラニルメトキシベンゾイル) - 9H-カルバゾール-3-イル] -, 1 - (O-アセチルオキシム)、エタノン, 1 - [9-エチル-6-(2-メチル-5-テトラヒドロピラニルメトキシベンゾイル) - 9H-カルバゾール-3-イル] -, 1 - (O-アセチルオキシム)、エタノン, 1 - [9-エチル-6-{2-メチル-4-(2,2-ジメチル-1,3-ジオキサニル)メトキシベンゾイル} - 9H-カルバゾール-3-イル] -, 1 - (O-アセチルオキシム) および下記化学式(1-1)~化学式(1-10)で示す化合物が挙げられる。

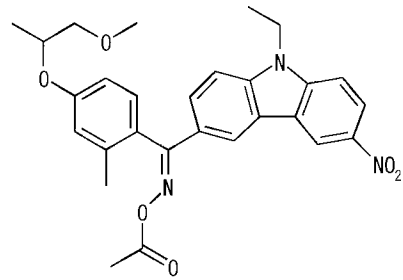
[0284]

[化32]

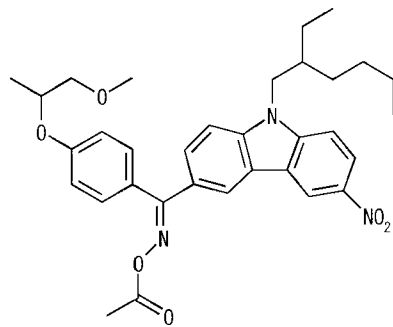
化学式 (1-1)



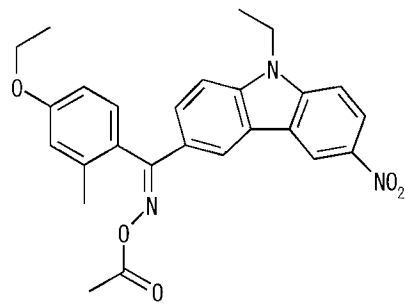
化学式 (1-2)



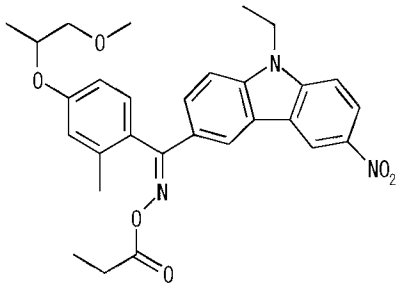
化学式 (1-3)



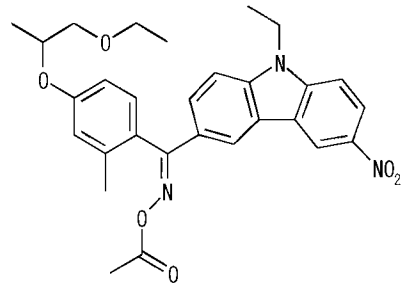
化学式 (1-4)



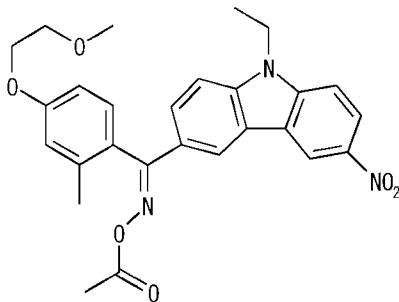
化学式 (1-5)



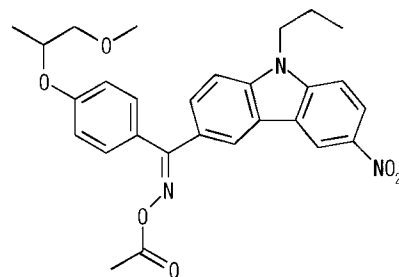
化学式 (1-6)



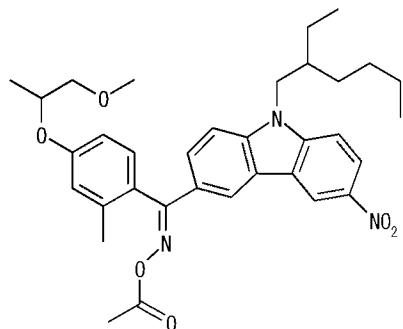
化学式 (1-7)



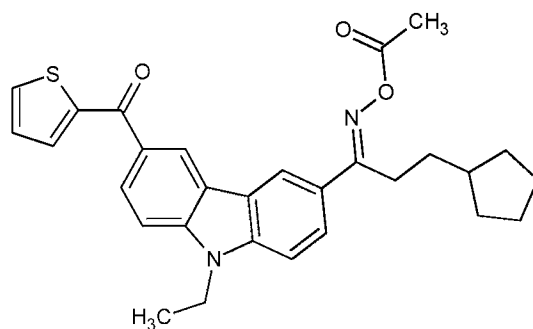
化学式 (1-8)



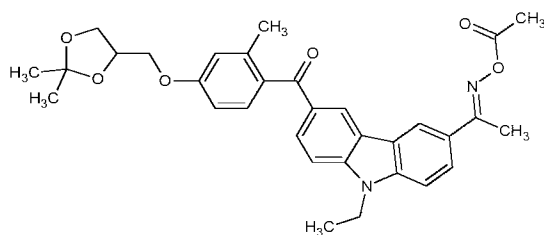
化学式 (1-9)



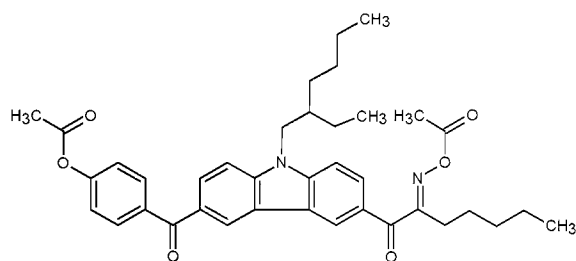
化学式 (1-10)



化学式 (1-11)



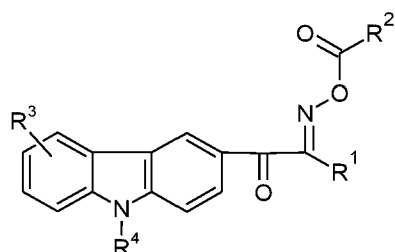
化学式 (1-12)



[0285] ((一般式 (2) で表されるオキシム系光重合開始剤 (D 1-2)))

[0286] [化33]

一般式 (2) :



[0287] 一般式 (2) において、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立に水素原子、炭素数 1 ~ 20 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、炭素数 3 ~ 20 の環状の置換基を有してもよいアルキル基、またはフェニル基を示す。 R^3 は、水素原子、 O -アシルオキシム構造を有する基、炭素数 1 ~ 20 の直鎖状もしくは分岐

状のアルキル基、炭素数3～20の環状のアルキル基、アシル基、ニトロ基、アセトキシ基またはスルホ基を示す。上記 R^1 ～ R^3 のアルキル基、環状のアルキル基、アシル基、およびフェニル基は、ハロゲン原子、炭素数1～10のアルコキシル基、およびフェニル基からなる群から選ばれる置換基で置換されていてもよい。 R^4 は水素原子、炭素数1～20の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、または炭素数6～30のアリール基、炭素数7～30のアリールアルキル基である。 R^4 で表されるアリール基、アリールアルキル基の水素原子は、更に R^{21} 、 $-OR^{21}$ 、 $-COR^{21}$ 、水酸基、ニトロ基、シアノ基、ハロゲン原子、又は $-COOR^{21}$ で置換されていてもよく、 R^{21} は、水素原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～30のアリール基、炭素数7～30のアリールアルキル基を表し、 R^{21} で表されるアルキル基、アリール基、アリールアルキル基の水素原子は、更に水酸基、ニトロ基、シアノ基、ハロゲン原子、水酸基又はカルボキシ基で置換されていてもよい。上記アルキル基、アシル基、およびフェニル基は、ハロゲン原子、炭素数1～10のアルコキシル基、およびフェニル基からなる群から選ばれる置換基で置換されていてもよい。なお、 R^1 ～ R^4 における置換基の水素原子はさらに他の置換基で置換されていてもよい。

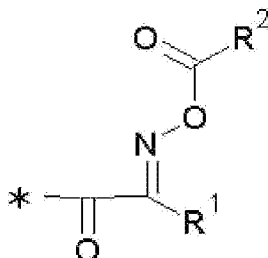
[0288] 上記一般式(2)中の、 R^1 ～ R^4 で表される炭素数1～20の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基は、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、*s*-ブチル、*t*-ブチル、アミル、イソアミル、*t*-アミル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、イソオクチル、2-エチルヘキシル、*t*-オクチル、ノニル、イソノニル、デシル、イソデシル、ウンデシル、ドデシル、テトラデシル、ヘキサデシル、オクタデシル、イコシル、シクロペンチル、シクロペンチルメチル、シクロペンチルエチル、シクロヘキシル、シクロヘキシルメチル、シクロヘキシルエチル等が挙げられる。

[0289] 上記一般式(2)中の、 R^1 ～ R^4 で表される炭素数3～20の環状のアルキル基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、シクロドデシル基等が挙げられる。

[0290] 上記一般式(2)中の、 R^3 で表されるO-アシルオキシム構造を有する基は一般式(2-B)で表されることが好ましい。

[0291] [化34]

一般式(2-B) :



[0292] 上記一般式(2-B)中、*は、結合手である。

[0293] 上記一般式(2)中の、 R^4 、 R^{21} で表される炭素数6~30のアリール基は、例えば、フェニル、トリル、キシリル、エチルフェニル、ナフチル、アンスリル、フェナンスレニル、上記アルキル基で1つ以上置換されたフェニル、ビフェニリル、ナフチル、アンスリル等が挙げられる。

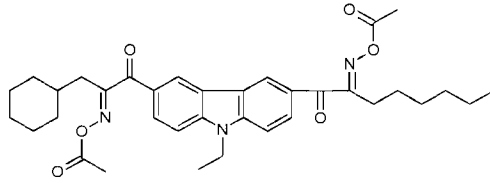
[0294] 上記一般式(2)中の、 R^4 で表される炭素数7~30のアリールアルキル基は、例えば、ベンジル、 α -メチルベンジル、 α 、 α -ジメチルベンジル、フェニルエチル等が挙げられる。

[0295] 一般式(2)で表されるオキシム系光重合開始剤(D1-2)は、例えば、下記化学式(2-1)~化学式(2-6)で示す化合物が挙げられる。

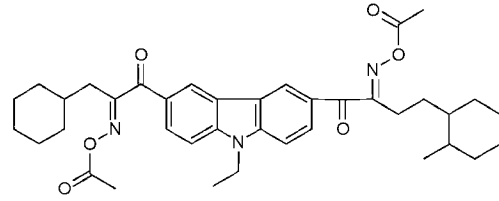
[0296]

[化35]

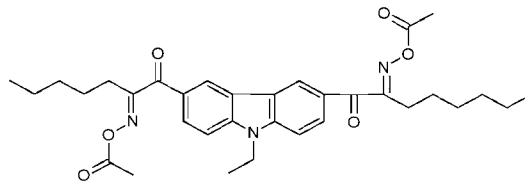
化学式 (2-1)



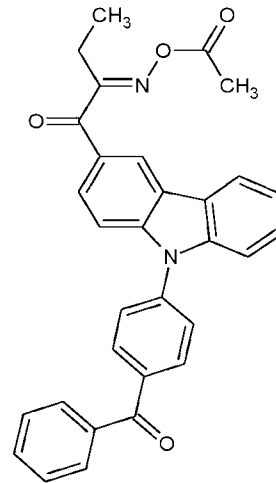
化学式 (2-2)



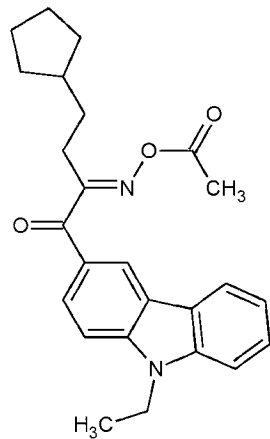
化学式 (2-3)



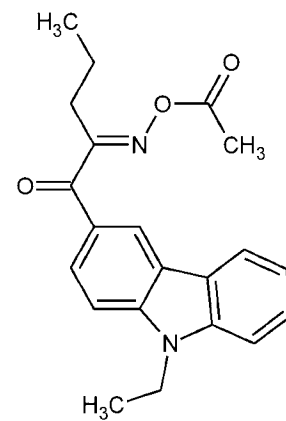
化学式 (2-4)



化学式 (2-5)



化学式 (2-6)

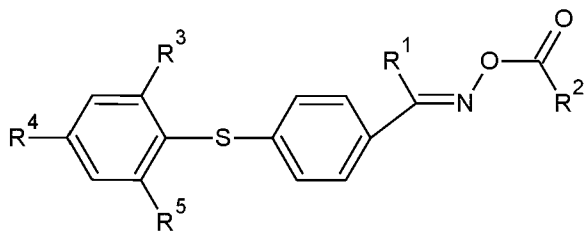


[0297] ((一般式 (3) で表されるオキシム系光重合開始剤 (D 1-3)))

[0298]

[化36]

一般式 (3) :



[0299] 一般式 (3) において、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立に水素原子、炭素数 1 ~ 20 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、炭素数 3 ~ 20 の環状のアルキル基、またはフェニル基を示す。 R^3 、 R^5 は、それぞれ独立に水素原子、炭素数 1 ~ 20 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、炭素数 3 ~ 20 の環状のアルキル基、アシル基、ニトロ基、またはスルホ基を示す。上記 R^1 ~ R^3 のアルキル基、アシル基、およびフェニル基は、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 10 のアルコキシル基、およびフェニル基からなる群から選ばれる置換基で置換されていてもよい。 R^4 は水素原子、炭素数 1 ~ 20 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、炭素数 4 ~ 20 の複素環基、または $-COR^6$ を示す。 R^6 は炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、炭素数 6 ~ 30 のアリール基、炭素数 7 ~ 30 のアリールアルキル基、または炭素数 4 ~ 20 の複素環基を示す。なお、 R^1 ~ R^6 における置換基の水素原子はさらに他の置換基で置換されていてもよい。

[0300] 上記一般式 (3) 中の、 R^1 ~ R^5 で表される炭素数 1 ~ 20 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基は、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、s-ブチル、t-ブチル、アミル、イソアミル、t-アミル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、イソオクチル、2-エチルヘキシル、t-オクチル、ノニル、イソノニル、デシル、イソデシル、ウンデシル、ドデシル、テトラデシル、ヘキサデシル、オクタデシル、イコシル、シクロペンチル、シクロペンチルメチル、シクロペンチルエチル、シクロヘキシル、シクロヘキシルメチル、シクロヘキシルエチル等が挙げられる。

[0301] 上記一般式 (3) 中の、 R^1 ~ R^5 で表される炭素数 3 ~ 20 の環状のアル

キル基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、シクロドテシル基等が挙げられる。

[0302] 上記一般式(3)中の、 R^4 及び R^7 で表される炭素数4~20の複素環基は、例えば、ベンゾフラン、イソベンゾフラン、ピリジル、ピリミジル、フリル、チエニル、テトラヒドロフリル、ジオキサニル、ベンゾオキサゾール-2-イル、テトラヒドロピラニル、ピロリジル、イミダゾリジル、ピラゾリジル、チアゾリジル、イソチアゾリジル、オキサゾリジル、イソオキサゾリジル、ピペリジル、ピペラジル、モルホリニル等の5~7員複素環が挙げられる。

[0303] 上記一般式(3)中の、 R^6 で表される炭素数6~30のアリール基は、例えば、フェニル、トリル、キシリル、エチルフェニル、ナフチル、アンスリル、フェナンスレニル、上記アルキル基で1つ以上置換されたフェニル、ビフェニリル、ナフチル、アンスリル等が挙げられる。

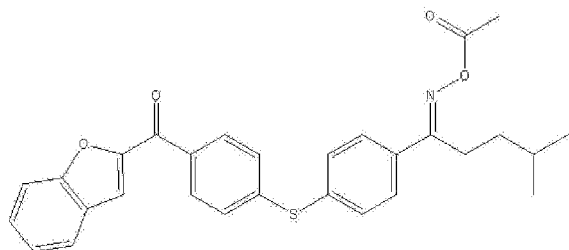
[0304] 上記一般式(3)中の、 R^6 で表される炭素数7~30のアリールアルキル基は、例えば、ベンジル、 α -メチルベンジル、 α 、 α -ジメチルベンジル、フェニルエチル等が挙げられる。

[0305] 一般式(3)で表されるオキシム系光重合開始剤(D1-3)は、例えば下記化学式(3-1)~化学式(3-3)で示す化合物が挙げられる。

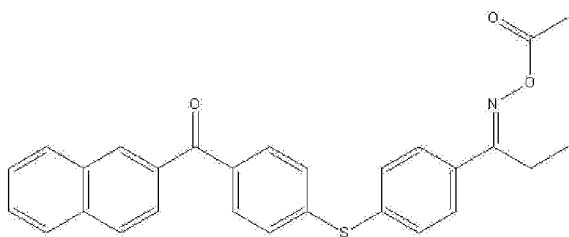
[0306]

[化37]

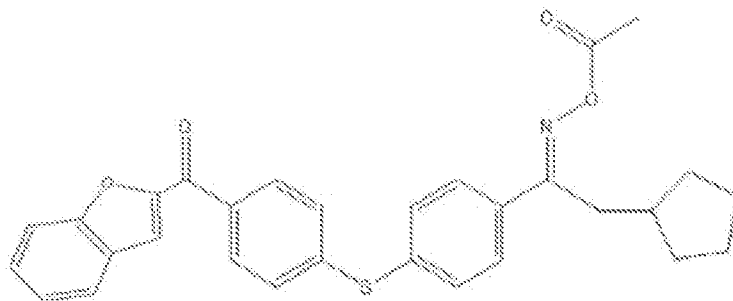
化学式 (3-1)



化学式 (3-2)



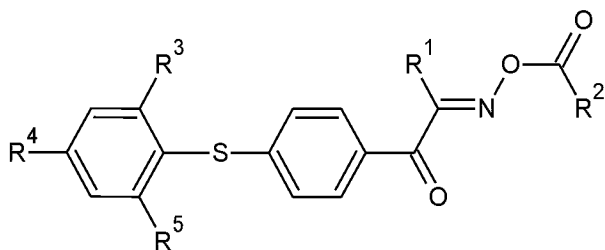
化学式 (3-3)



[0307] ((一般式 (4) で表されるオキシム系光重合開始剤 (D 1-4)))

[0308] [化38]

一般式 (4) :



[0309] 一般式 (4) において、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立に水素原子、炭素数 1 ~ 20 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、炭素数 3 ~ 20 の環状のアルキル基、またはフェニル基を示す。 R^3 、 R^5 は、それぞれ独立に水素原子、

炭素数 1 ~ 20 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、炭素数 3 ~ 20 の環状のアルキル基、アシル基、ニトロ基、またはスルホ基を示す。R⁴ は水素原子又はアルコキシ基であり、当該アルコキシ基は炭素数 1 ~ 20 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、水酸基を含んでいてもよい。上記アルキル基、アシル基、およびフェニル基は、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 10 のアルコキシ基、およびフェニル基からなる群から選ばれる置換基で置換されていてもよい。なお、R¹ ~ R⁵ における置換基の水素原子はさらに他の置換基で置換されていてもよい。

[0310] 上記一般式 (4) 中の、R¹ ~ R⁵ で表される炭素数 1 ~ 20 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基は、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、s-ブチル、t-ブチル、アミル、イソアミル、t-アミル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、イソオクチル、2-エチルヘキシル、t-オクチル、ノニル、イソノニル、デシル、イソデシル、ウンデシル、ドデシル、テトラデシル、ヘキサデシル、オクタデシル、イコシル、シクロペンチル、シクロペンチルメチル、シクロペンチルエチル、シクロヘキシル、シクロヘキシルメチル、シクロヘキシルエチル等が挙げられる。

[0311] 上記一般式 (4) 中の、R¹、R²、R³ 及び R⁵ で表される炭素数 3 ~ 20 の環状のアルキル基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、シクロドデシル基等が挙げられる。

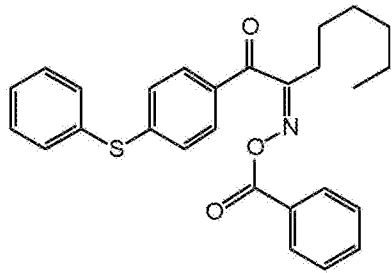
[0312] 一般式 (4) で表されるオキシム系光重合開始剤 (D 1-4) は、例えば、1, 2-ヘプタンジオン、1-〔4-(フェニルチオ)フェニル〕-, 2-(O-ベンゾイルオキシム)、1, 2-オクタンジオン、1-〔4-(フェニルチオ)フェニル〕-, 2-(O-ベンゾイルオキシム)、1, 2-オクタンジオン、1-〔4-(ベンゾイル)フェニル〕-, 2-(O-ベンゾイルオキシム)、エタノン、1-〔4-(フェニルチオ)フェニル〕-オクタン-1-オン-2-オンオキシム-O-アセテート、1-〔4-(2-メチルフェニルチオ)フェニル〕-オクタン-1-オン-2-オンオキシム-O-アセテート、1-〔4-(2, 4, 6-トリメチルフェニルチオ)フェ

ニル] -オクタン-1-オン-2-オンオキシム-O-アセテート、1-[4-(2-エチルフェニルチオ)フェニル]-オクタン-1-オン-2-オンオキシム-O-アセテート、1-[4-(フェニルチオ)フェニル]-オクタン-1-オン-2-オンオキシム-O-ベンゾエート、1-[4-(2-メチルフェニルチオ)フェニル]-オクタン-1-オン-2-オンオキシム-O-ベンゾエート、1-[4-(2,4,6-トリメチルフェニルチオ)フェニル]-オクタン-1-オン-2-オンオキシム-O-ベンゾエート、1-[4-(2-エチルフェニルチオ)フェニル]-オクタン-1-オン-2-オンオキシム-O-ベンゾエートおよび下記化学式(4-1)~化学式(4-6)で示す化合物が挙げられる。

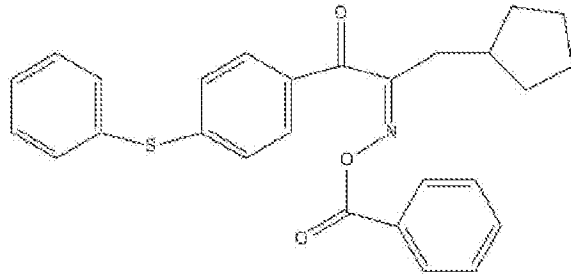
[0313]

[化39]

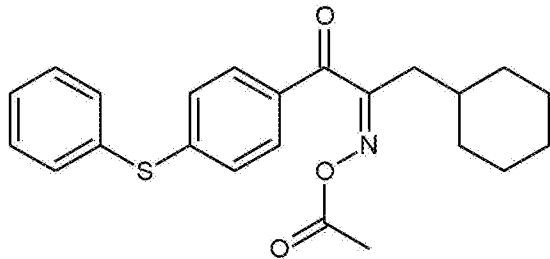
化学式 (4-1) :



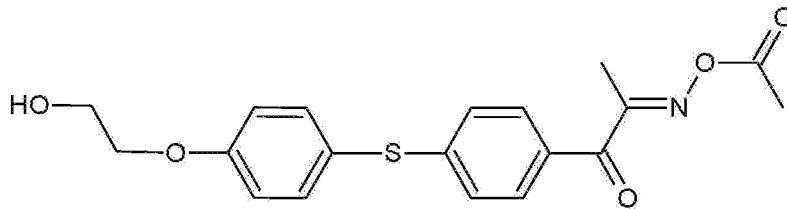
化学式 (4-2) :



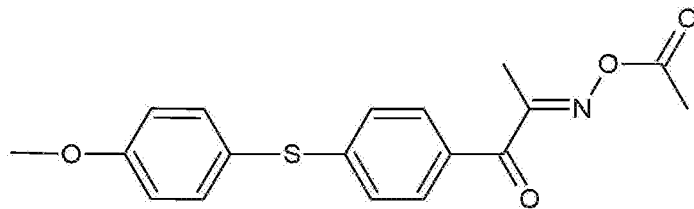
化学式 (4-3) :



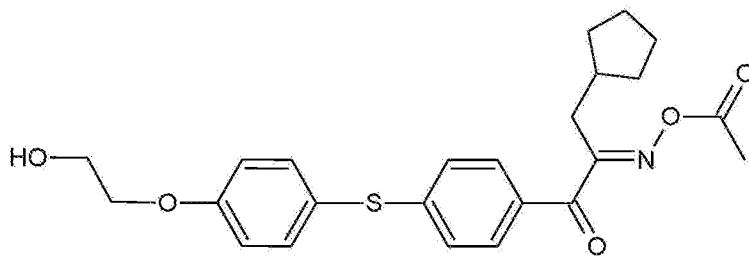
化学式 (4-4) :



化学式 (4-5) :



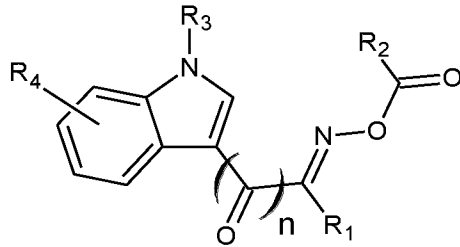
化学式 (4-6) :



[0314] ((一般式 (5) で表されるオキシム系光重合開始剤 (D 1-5)))

[0315] [化40]

一般式 (5)



[0316] 一般式 (5) において、 R_1 及び R_2 は、それぞれ独立に、 R_{11} 又は $-CO$
 R_{11} を表し、

R_{11} は、水素原子、炭素数 1～20 のアルキル基、炭素数 6～30 のアリール基、炭素数 7～30 のアリールアルキル基又は炭素数 2～20 の複素環基を表し、 R_{11} で表されるアルキル基、アリール基、アリールアルキル基又は複素環基のアルキル部分は、分岐側鎖があってもよく、環状アルキルであってもよく、

R_3 は、炭素数 1～20 のアルキル基、炭素数 6～30 のアリール基、炭素数 7～30 のアリールアルキル基又は炭素数 2～20 の複素環基を表し、 R_3 で表されるアルキル基、アリール基、アリールアルキル基又は複素環基のアルキル部分は、分岐側鎖があってもよく、環状アルキルであってもよく、 R_3 で表わされるアリール基、アリールアルキル基又は複素環基の水素原子は、更に R_{21} 、 $-OR_{21}$ 、 $-COR_{21}$ 、 $-SR_{21}$ 、 $-NR_{22}R_{23}$ 、 $-CONR_{22}R_{23}$ 、 $-NR_{22}-OR_{23}$ 、 $-NCOR_{22}-OCOR_{23}$ 、 $-NR_{22}COR_{21}$ 、 $-OCOR_{21}$ 、 $-SCOR_{21}$ 、 $-OCSR_{21}$ 、 $-COSR_{21}$ 、 $-CSOR_{21}$ 、水酸基、ニトロ基、シアノ基、ハロゲン原子、又は $-COOR_{21}$ で置換されていてもよく、

R_{21} 、 R_{22} 及び R_{23} は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数 1～20 のアルキル基、炭素数 6～30 のアリール基、炭素数 7～30 のアリールアルキル基又は炭素数 4～20 の複素環基を表し、 R_{21} 、 R_{22} 及び R_{23} で表されるアルキル基、アリール基、アリールアルキル基又は複素環基の水素原子は、更に水酸基、ニトロ基、シアノ基、ハロゲン原子、水酸基又はカルボキシル

基で置換されていてもよく、 R_{21} 、 R_{22} 及び R_{23} で表されるアルキル基、ア
リール基、アリールアルキル基又は複素環基のアルキレン部分は、 $-O-$ 、
 $-S-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-NR_{24}-$ 、 $-NR_{24}CO-$ 、 $-NR_{24}$
 $COO-$ 、 $-OCONR_{24}-$ 、 $-SCO-$ 、 $-COS-$ 、 $-OCS-$ 又は
 $-CSO-$ を、酸素原子が隣り合わない条件で1~5つ含んでいてもよく、

R_{24} は、水素原子、炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~30のアリ
ール基、炭素数7~30のアリールアルキル基又は炭素数2~20の複素環
基を表し、 R_{24} で表されるアルキル基、アリール基、アリールアルキル基又
は複素環基のアルキル部分は、分岐側鎖があってもよく、環状アルキルであ
ってもよく、

R_4 は、水素原子、水酸基、シアノ基、ニトロ基、又はハロゲン原子を表し、
 n は、0又は1を表す。

[0317] 上記一般式(5)中の、 R_3 、 R_{11} 、 R_{21} 、 R_{22} 、 R_{23} 及び R_{24} で表され
る炭素数1~20のアルキル基は、例えば、メチル、エチル、プロピル、イ
ソプロピル、ブチル、イソブチル、*s*-ブチル、*t*-ブチル、アミル、イソ
アミル、*t*-アミル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、イソオクチル、2-
エチルヘキシル、*t*-オクチル、ノニル、イソノニル、デシル、イソデシル
、ウンデシル、ドデシル、テトラデシル、ヘキサデシル、オクタデシル、イ
コシル、シクロペンチル、シクロペンチルメチル、シクロペンチルエチル、
シクロヘキシル、シクロヘキシルメチル、シクロヘキシルエチル等が挙げら
れる。

[0318] 上記一般式(5)中の、 R_3 、 R_{11} 、 R_{21} 、 R_{22} 、 R_{23} 及び R_{24} で表され
る炭素数6~30のアリール基は、例えば、フェニル、トリル、キシリル、
エチルフェニル、ナフチル、アンズリル、フェナンスレニル、上記アルキル
基で1つ以上置換されたフェニル、ピフェニリル、ナフチル、アンズリル等
が挙げられる。

[0319] 上記一般式(5)中の、 R_3 、 R_{11} 、 R_{21} 、 R_{22} 、 R_{23} 及び R_{24} で表され
る炭素数7~30のアリールアルキル基は、例えば、ベンジル、 α -メチル

ベンジル、 α 、 α -ジメチルベンジル、フェニルエチル等が挙げられる。

[0320] 上記一般式(5)中の、 R_3 、 R_{11} 、 R_{21} 、 R_{22} 、 R_{23} 及び R_{24} で表される炭素数2~20の複素環基は、例えば、ピリジル、ピリミジル、フリル、チエニル、テトラヒドロフリル、ジオキサニル、ベンゾオキサゾール-2-イル、テトラヒドロピラニル、ピロリジル、イミダゾリジル、ピラゾリジル、チアゾリジル、イソチアゾリジル、オキサゾリジル、イソオキサゾリジル、ピペリジル、ピペラジル、モルホリニル等の5~7員複素環が挙げられる。

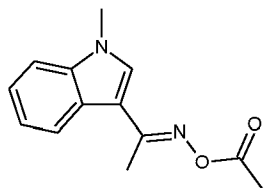
[0321] 一般式(5)で表されるオキシム系光重合開始剤(D1)の製造方法は、特に限定されるものではなく、公知の方法を用いることができる。例えば、国際公開第2015/152153号に記載の方法を用いることができる。

[0322] 一般式(5)で表されるオキシム系光重合開始剤(D1-5)は、例えば、下記化学式(5-1)~化学式(5-3)で示す化合物が挙げられる。

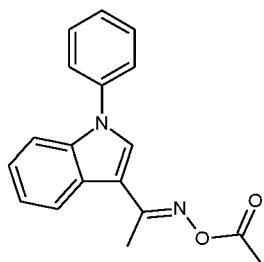
[0323]

[化41]

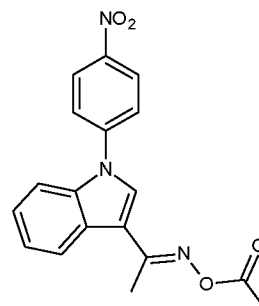
化学式 (5-1)



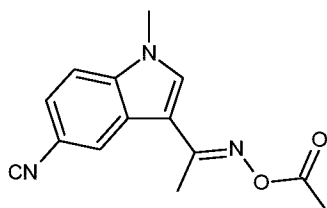
化学式 (5-2)



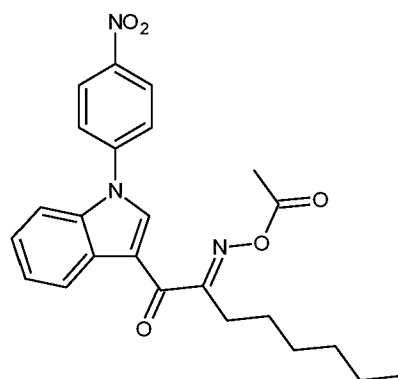
化学式 (5-3)



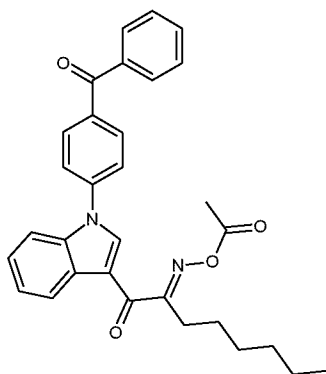
化学式 (5-4)



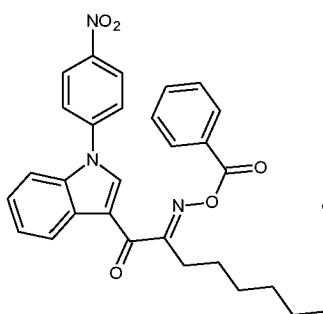
化学式 (5-5)



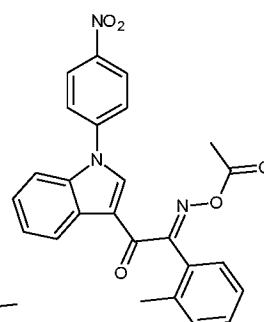
化学式 (5-6)



化学式 (5-7)



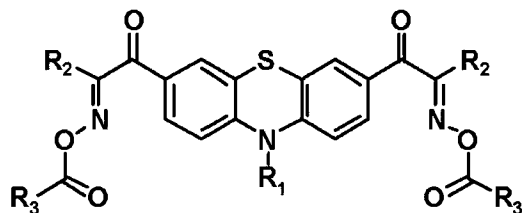
化学式 (5-8)



[0324] (一般式 (6) で表されるオキシム系光重合開始剤 (D 1-6))

[0325] [化42]

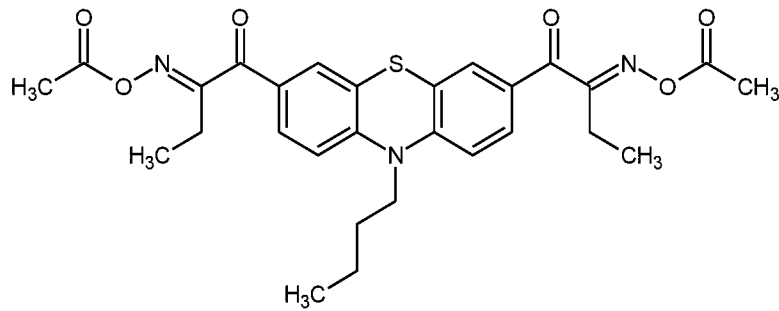
一般式 (6)



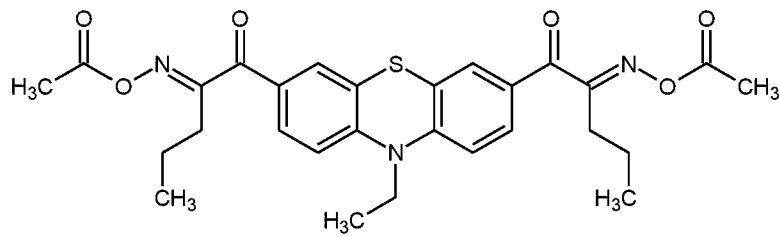
- [0326] 一般式(6)において、 R_1 、 R_2 及び R_3 は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数3～20の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数7～30のアリールアルキル基又は炭素数4～20の複素環基を表す。
- [0327] 一般式(6)で表されるオキシム系光重合開始剤(D1-6)は、下記化学式(6-1)～化学式(6-4)で示す化合物が挙げられる。
- [0328]

[化43]

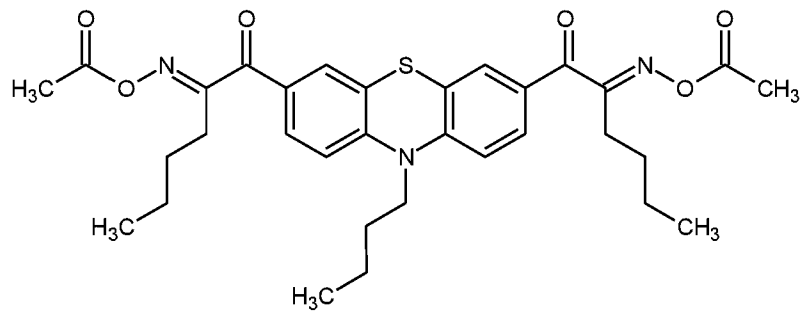
化学式 (6-1)



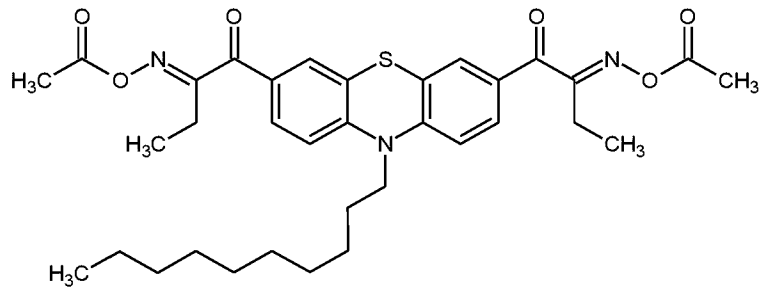
化学式 (6-2)



化学式 (6-3)



化学式 (6-4)

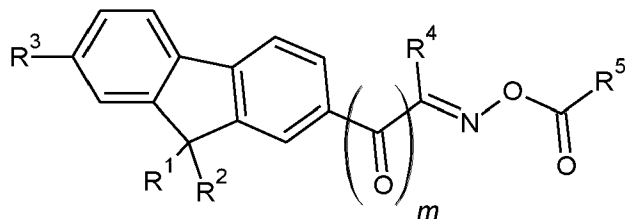


[0329] (一般式 (7) で表されるオキシム系光重合開始剤 (D 1-7))

[0330]

[化44]

一般式 (7)



[0331] 一般式 (7) において、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数 3 ~ 20 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、炭素数 6 ~ 20 のアリール基であり、

R^3 は、水素原子、炭素数 1 ~ 20 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、炭素数 3 ~ 20 の環状のアルキル基、アシル基、ニトロ基、アセトキシ基またはスルホ基を示す。

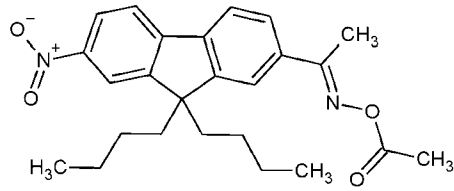
R^4 は、水素原子、炭素数 1 ~ 20 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、炭素数 3 ~ 20 の環状の置換基を有しても良いアルキル基、フェニル基、トリル基、キリシル基を示す。 m は 0 又は 1 である。

[0332] 一般式 (7) で表されるオキシム系光重合開始剤 (D 1 - 7) は、下記化学式 (7 - 1) ~ 化学式 (7 - 7) で示す化合物が挙げられる。

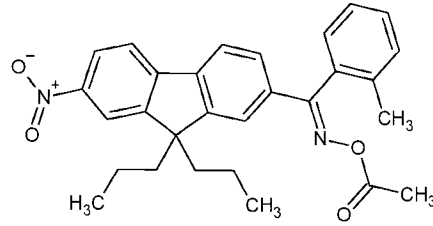
[0333]

[化45]

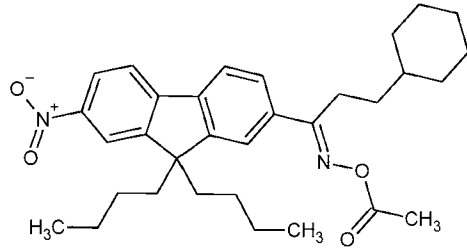
化学式 (7-1)



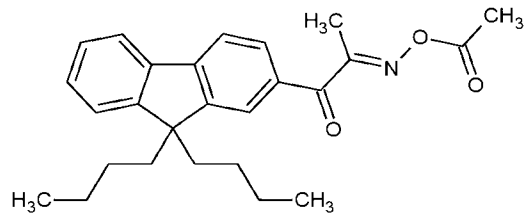
化学式 (7-2)



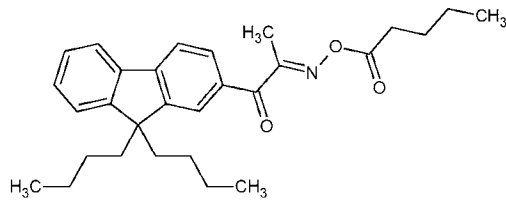
化学式 (7-3)



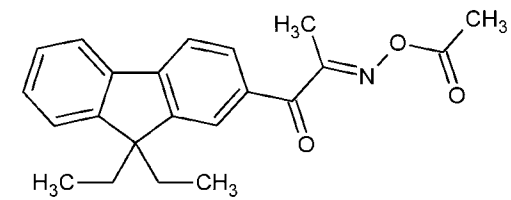
化学式 (7-4)



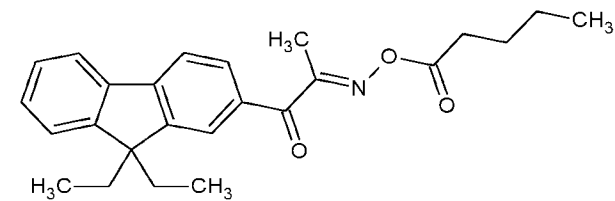
化学式 (7-5)



化学式 (7-6)



化学式 (7-7)



[0334] これらの中でも、1, 2-オクタンジオン、1-[4-(フェニルチオ)フェニル]-, 2-(O-ベンゾイルオキシム)、エタノン、1-[9-エチル-6-(2-メチル-4-テトラヒドロフラニルメトキシベンゾイル)-9H-カルバゾール-3-イル]-, 1-(O-アセチルオキシム)、エタノン、1-[9-エチル-6-{2-メチル-4-(2, 2-ジメチル-1, 3-ジオキサソラニル)メトキシベンゾイル}-9H-カルバゾール-3-イル]-, 1-(O-アセチルオキシム)が好ましい。

[0335] 市販品は、例えば、BASFジャパン株式会社製の1, 2-オクタンジオン、1-[4-(フェニルチオ)フェニル]-, 2-(O-ベンゾイルオキシム)

ム)] (IRGACURE OXE-01)、IRGACURE OXE-03、IRGACURE OXE-04、IRGACURE OXE-05、株式会社ADEKA製のN-1919、NCI-730、NCI-831、NCI-930、常州強力電子新材料社製のTRONLY TR-PBG-304、TRONLY TR-PBG-305、TRONLY TR-PBG-314、TRONLY TR-PBG-3057、TRONLY TR-PBG-309、TRONLY TR-PBG-345、TRONLY TR-PBG-3054、サムヤンコーポレーション社製のSPI-02、SPI-02、SPI-03、SPI-05、SPI-07、ダイトケミックス株式会社製DFI-020等が挙げられる。また、特開2007-210991号公報、特開2009-179619号公報、特開2010-037223号公報、特開2010-215575号公報、特開2011-020998号公報、国際公開第2015/036910号等に記載のオキシム系化合物も挙げられる。

[0336] これらの中でも、パターン形成性、基材密着性の観点から、IRGACURE OXE-05、NCI-730、NCI-930、IRGACURE OXE-04、SPI-05、NCI-831、TRONLY TR-PBG-345、化学式(7-3)が好ましく、SPI-05、NCI-831、TRONLY TR-PBG-345、化学式(7-3)がより好ましい。

[0337] オーアシルオキシムエステル系光重合開始剤(D1)の含有量は、現像シミ、耐薬品、テーパー形成の観点から、光重合開始剤(D)100質量部中、0.4~10質量部が好ましく、0.5~5質量部がより好ましい。

[0338] <その他光重合開始剤>

上記以外のその他光重合開始剤は、例えば、4-フェノキシジクロロアセトフェノン、4-tert-ブチルジクロロアセトフェノン、ジエトキシアセトフェノン、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-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2

ーメチルー1ー[4ー(メチルチオ)フェニル]ー2ーモルフォリノプロパンー1ーオン、2ー(ジメチルアミノ)ー1ー[4ー(4ーモルホリノ)フェニル]ー2ー(フェニルメチル)ー1ーブタノン、又は2ー(ジメチルアミノ)ー2ー[(4ーメチルフェニル)メチル]ー1ー[4ー(4ーモルホリニル)フェニル]ー1ーブタノン等のアセトフェノン系化合物；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、又はベンジルジメチルケタール等のベンゾイン系化合物；ベンゾフェノン、ベンゾイル安息香酸、ベンゾイル安息香酸メチル、4ーフェニルベンゾフェノン、ヒドロキシベンゾフェノン、アクリル化ベンゾフェノン、4ーベンゾイルー4'ーメチルジフェニルサルファイド、又は3, 3', 4, 4'ーテトラ(tーブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン等のベンゾフェノン系化合物；チオキサントン、2ークロルチオキサントン、2ーメチルチオキサントン、イソプロピルチオキサントン、2, 4ージイソプロピルチオキサントン、又は2, 4ージエチルチオキサントン等のチオキサントン系化合物；2, 4, 6ートリクロローsートリアジン、2ーフェニルー4, 6ービス(トリクロロメチル)ーsートリアジン、2ー(pーメトキシフェニル)ー4, 6ービス(トリクロロメチル)ーsートリアジン、2ー(pートリル)ー4, 6ービス(トリクロロメチル)ーsートリアジン、2ーピペロニルー4, 6ービス(トリクロロメチル)ーsートリアジン、2, 4ービス(トリクロロメチル)ー6ースチリルーsートリアジン、2ー(ナフトー1ーイル)ー4, 6ービス(トリクロロメチル)ーsートリアジン、2ー(4ーメトキシナフトー1ーイル)ー4, 6ービス(トリクロロメチル)ーsートリアジン、2, 4ートリクロロメチルー(ピペロニル)ー6ートリアジン、又は2, 4ートリクロロメチルー(4'ーメトキシスチリル)ー6ートリアジン等のトリアジン系化合物；ビス(2, 4, 6ートリメチルベンゾイル)フェニルホスフィンオキサイド、又はジフェニルー2, 4, 6ートリメチルベンゾイルホスフィンオキサイド等のホスフィン系化合物；9, 10ーフェナンスレンキノン、カンファーキノン、エチルアント

ラキノン等のキノン系化合物；ボレート系化合物；カルバゾール系化合物；イミダゾール系化合物；あるいは、チタノセン系化合物等が挙げられる。

[0339] 光重合開始剤（D）は、単独または2種類以上を併用して使用できる。

[0340] 光重合開始剤（D）の含有量は、色素（A）100質量部に対して、現像速度、耐溶剤性、基材密着性、現像シミ、テーパー形状の観点から、0.02～200質量部が好ましく、0.05～100質量部がより好ましい。適量配合すると耐溶剤性、基材密着性及び現像シミがより向上する。

[0341] また、一実施形態において、光重合開始剤（D）の含有量は、感光性組成物の不揮発分100質量部中、0.2～15質量%であることが好ましい。

[0342] [レベリング剤（E）]

本実施形態の感光性組成物は、レベリング剤（E）を含有できる。これにより、塗工時の基板に対する濡れ性、及び乾燥性がより向上する。レベリング剤（E）は、例えば、シリコーン系界面活性剤、フッ素系界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、アニオン性界面活性剤、両性界面活性剤等が挙げられる。また、ブロックイソシアナト基を有する構成単位を有するアルカリ可溶性バインダ樹脂（B b）を含む感光性組成物はブロックイソシアナト基と現像液の親和性が高いためか、現像後の塗膜表面にシミが生じやすい（現像シミ）が生じやすい。しかし、O-アシルオキシムエステル系光重合開始剤（D 1）と上記レベリング剤を併用することで大幅に改善することを見出した。

[0343] （シリコーン系界面活性剤（E 1））

シリコーン系界面活性剤は、例えば、シロキサン結合からなる直鎖状ポリマー、及び側鎖又は末端に有機基を導入した変性シロキサンポリマーが挙げられる。

[0344] 市販品は、例えば、ビックケミー社製のBYK-300, 306, 310, 313, 315N, 320, 322, 323, 330, 331, 333, 342, 345, 346, 347, 348, 349, 370, 377, 378, 3455, UV3510, 3570、東レ・ダウコーニング社製のFZ

−7002, 2110, 2122, 2123, 2191, 5609、信越化学工業株式会社製のX−22−4952、X−22−4272、X−22−6266、KF−351A、KF−354L、KF−355A、KF−945、KF−640、KF−642、KF−643、X−22−4515、KF−6004、KP−341等が挙げられる。

[0345] (フッ素系界面活性剤 (E2))

フッ素系界面活性剤は、例えば、フルオロカーボン鎖を有する界面活性剤又はレベリング剤が挙げられる。

[0346] 市販品は、例えば、AGCセイミケミカル株式会社製のサーフロンS−242, 243, 420, 611, 651, 386、DIC株式会社製のメガファックF−253, 477, 551, 552, 554, 555, 558, 560, 570, 575, 576、R−40−LM、R−41、RS−72−K、DS−21、住友スリーエム株式会社製のFC−4430, 4432、三菱マテリアル電子化成株式会社製のEF−PP31N09、EF−PP33G1、EF−PP32C1、ネオス株式会社製フタージェント601ADH2、602A、株式会社フロロテクノロジー製フロロサーフFS−7024、FS−7025、FS−7026、FS−7027、FS−7031、FS−7032、信越化学工業株式会社製のKY−1203、KY−1207、KY−1211、X−71−1203E等が挙げられる。

[0347] ノニオン性界面活性剤は、例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンミリスチルエーテル、ポリオキシエチレンオクタドデシルエーテル、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル、ポリオキシフェニレンジスチレン化フェニルエーテル、ポリオキシエチレントリベンジルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコール、ポリオキシアルキレンアルケニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸エステル

、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンジステアレート、ソルビタントリステアレート、ソルビタンモノオレート、ソルビタントリオレート、ソルビタンセスキオレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリステアレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレート、ポリオキシエチレンソルビタントリイソステアレート、テトラオレイン酸ポリオキシエチレンソルビット、グリセロールモノステアレート、グリセロールモノオレート、ポリエチレングリコールモノラウレート、ポリエチレングリコールモノステアレート、ポリエチレングリコールジステアレート、ポリエチレングリコールモノオレート、ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油、ポリオキシエチレンアルキルアミン、アルキルアルカノールアミド、アルキルイミダゾリン等が挙げられる。

[0348] 市販品は、例えば、花王株式会社製のエマルゲン103, 104P, 106, 108, 109P, 120, 123P, 130K, 147, 150, 210P, 220, 306P, 320P, 350, 404, 408, 409PV, 420, 430, 705, 707, 709, 1108, 1118S-70, 1135S-70, 1150S-60, 2020G-HA, 2025G, LS-106, LS-110, LS-114, MS-110, A-60, A-90, B-66, PP-290、ラテムルPD-420, PD-430, PD-430S, PD-450、レオドールSP-L10, SP-P10, SP-S10V, SP-S20, SP-S30V, SP-O10V, SP-O30V、スーパーSP-L10, AS-10V, AO-10V, AO-15V, TW-L120, TW-L106, TW-P120, TW-S120V, TW-S320V, TW-O120V, TW-O106V, TW-IS399C、スーパーTW-L120, 430V, 440V, 460V, MS-50, MS-60, MO-60, MS-165V、エマノン1112, 3199V, 3299V, 3299RV, 4110, CH-25, CH-

40, CH-60 (K), アミート102, 105, 105A, 302, 320、アミノンPK-02S、L-02、ホモゲノールL-95、株式会社ADEKA製のアデカプルロニックL-23, 31, 44, 61, 62, 64, 71, 72, 101, 121、TR-701, 702, 704, 913R、共栄社化学株式会社製の(メタ)アクリル酸系(共)重合体ポリフロ-№. 75, №. 90, №. 95等が挙げられる。

[0349] カチオン性界面活性剤は、例えば、アルキルアミン塩、ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド、ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド、セチルトリメチルアンモニウムクロライドなどのアルキル4級アンモニウム塩又はそれらのエチレンオキサイド付加物が挙げられる。

[0350] 市販品は、例えば、花王株式会社製のアセタミン24、コータミン24P、60W、86Pコンク等が挙げられる。

[0351] アニオン性界面活性剤は、例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、スチレン-アクリル酸共重合体のアルカリ塩、アルキルナフタレンスルホン酸ナトリウム、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム、ラウリル硫酸モノエタノールアミン、ラウリル硫酸トリエタノールアミン、ラウリル硫酸アンモニウム、ステアリン酸モノエタノールアミン、ステアリン酸ナトリウム、ラウリル硫酸ナトリウム、スチレン-アクリル酸共重合体のモノエタノールアミン、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸エステル等が挙げられる。

[0352] 市販品は、例えば、ネオス株式会社製のフタージェント100, 150、株式会社ADEKA製のアデカホープYES-25、アデカコールTS-230E, PS-440E, EC-8600等が挙げられる。

[0353] 両性界面活性剤は、例えば、ラウリン酸アミドプロピルベタイン、ラウリルベタイン、ココミドプロピルベタイン、ステアリルベタイン、アルキルジメチルアミノ酢酸ベタイン等のアルキルベタイン、ラウリルジメチルアミノオキサイド等のアルキルアミノオキサイド等が挙げられる。

[0354] 市販品は、花王株式会社製のアンヒトール20AB, 20BS, 24B,

55AB, 86B, 20Y-B, 20N等が挙げられる。

[0355] レベリング剤 (E) は、単独または2種類以上を併用して使用できる。

[0356] レベリング剤 (E) の含有量は、感光性組成物の不揮発分100質量部中、0.001~3.0質量部が好ましく、0.005~1.2質量部がより好ましい。適量含有すると感光性組成物の塗工性と密着性、現像シミ耐性、耐溶剤性のバランスがより向上する。現像シミの観点では、シリコーン系界面活性剤 (E1)、フッ素系界面活性剤 (E2) が特に好ましい。

[0357] これらの中でも、現像シミ、テーパー形状の観点から、ビックケミー社製のBYK-330、BYK-323、348、東レ・ダウコーニング社製のFZ-2122、SH-8400、ネオス株式会社製フタージェント601ADH2、602A、株式会社フロロテクノロジー製フロロサーフFS-7024、FS-7025、FS-7026、FS-7027、FS-7031、FS-7032、信越化学工業株式会社製のKY-1203、KY-1211、DIC株式会社製のメガファックF-554がより好ましい。

[0358] [熱塩基発生剤 (F)]

本実施形態の感光性組成物は、ブロックイソシアナト基を有する構成単位を有するアルカリ可溶性バインダ樹脂 (Bb) と共に熱塩基発生剤を含有していてもよい。ブロックイソシアナト基を有する構成単位を有するアルカリ可溶性バインダ樹脂 (Bb) と共に熱塩基発生剤 (F) を含有することにより、ブロックイソシアナト基のブロック剤の脱離を促進し、硬化速度を促進する効果が得られる。熱塩基発生剤 (F) としては、公知乃至慣用の硬化促進剤を使用することができ、特に限定されないが、例えば、1,8-ジアザビスクロ [5.4.0] ウンデセン-7 (DBU)、及びその塩 (例えば、フェノール塩、オクチル酸塩、p-トルエンスルホン酸塩、ギ酸塩、テトラフェニルボレート塩) ; 1,5-ジアザビスクロ [4.3.0] ノネン-5 (DBN)、及びその塩 (例えば、フェノール塩、オクチル酸塩、p-トルエンスルホン酸塩、ギ酸塩、テトラフェニルボレート塩) ; ベンジルジメチルアミン、2,4,6-トリス (ジメチルアミノメチル) フェノール、N,

N-ジメチルシクロヘキシルアミン等の第3級アミン；2-エチル-4-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-エチル-4-メチルイミダゾール等のイミダゾール類；リン酸エステル、トリフェニルホスフィン（TPP）、およびその塩（例えば、テトラフルオロボレート塩、トリフェニルボラン塩）等のホスフィン類；テトラフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート、テトラフェニルホスホニウムテトラ（p-トリル）ボレート等のホスホニウム化合物；オクチル酸スズ、オクチル酸亜鉛等の有機金属塩；金属キレート等が挙げられる。これらは1種を単独で、又は2種以上を組み合わせで使用することができる。

[0359] 市販品は、例えば、サンアプロ株式会社製U-CAT SA 1、U-CAT SA 506、U-CAT SA 102、U-CAT 5003、U-CAT 1102、U-CAT 18X、U-CAT 12XD、U-CAT 3512T、北興化学工業株式会社製TPP-K、TPP-MK、日本化学工業株式会社製PX-4ET等が挙げられる。

[0360] [増感剤（G）]

本実施形態の感光性組成物は、パターン形成性の観点から、増感剤（G）を含むことが好ましい。

[0361] 増感剤（G）は、例えば、カルコン系化合物、ジベンザルアセトン等に代表される不飽和ケトン類、ベンジル及びカンファーキノン等に代表される1,2-ジケトン系化合物、ベンゾイン系化合物、フルオレン系化合物、ナフトキノン系化合物、アントラキノン系化合物、キサントゲン系化合物、チオキサントゲン系化合物、キサントン系化合物、チオキサントン系化合物、クマリン系化合物、ケトクマリン系化合物、シアニン系化合物、メロシアニン系化合物、オキソノール系化合物等のポリメチン色素、アクリジン系化合物、アジン系化合物、チアジン系化合物、オキサジン系化合物、インドリン系化合物、アズレン系化合物、アズレニウム系化合物、スクアリリウム系化合物、ポルフィリン系化合物、テトラフェニルポルフィリン系化合物、トリアリールメタン系化合物、テトラベンゾポルフィリン系化合物、テトラピラジノポ

ルフィラジン系化合物、フタロシアニン系化合物、テトラアザポルフィラジン系化合物、テトラキノキサリロポルフィラジン系化合物、ナフタロシアニン系化合物、サブフタロシアニン系化合物、ピリリウム系化合物、チオピリリウム系化合物、テトラフィリン系化合物、アヌレン系化合物、スピロピラン系化合物、スピロオキサジン系化合物、チオスピロピラン系化合物、金属アレーン錯体、有機ルテニウム錯体、又はベンゾフェノン系化合物等が挙げられる。これらの中でも、パターン形成の観点から、チオキサントン系化合物、又はベンゾフェノン系化合物が好ましく、チオキサントン系化合物がより好ましい。

[0362] (チオキサントン系化合物 (G1))

チオキサントン系化合物 (G1) は、例えば、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-ジクロロチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、4-イソプロピルチオキサントン、1-クロロ-4-プロポキシチオキサントン等が挙げられる。これらの中でも、2, 4-ジエチルチオキサントンが好ましい。

[0363] 市販品は、IGM RESINS社製のOmni rad DETX、日本化薬株式会社製のKAYACURE DETX-S等が挙げられる。

[0364] (ベンゾフェノン系化合物 (G2))

ベンゾフェノン系化合物 (G2) は、例えば、4, 4'-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、2-アミノベンゾフェノン等が挙げられる。これらの中でも、4, 4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノンが好ましい。

[0365] 市販品は、CHEMARK CHEMICAL社製のCHEMARK DEABP等が挙げられる。

[0366] 増感剤 (G) は、単独または2種類以上を併用して使用できる。

[0367] 増感剤 (G) の含有量は、パターン形成の観点から、光重合開始剤 (D) 100質量部に対して、10~1000質量部が好ましく、20~800質量部がより好ましい。

[0368] [熱硬化性化合物 (H)]

本実施形態の感光性組成物は、熱硬化性化合物 (H) を含有できる。これにより、加熱工程で熱硬化性化合物 (H) が反応し、架橋密度が高まるため耐熱性が向上する。

[0369] 熱硬化性化合物 (H) は、低分子化合物、又は樹脂のような高分子量化合物でもよい。熱硬化性化合物 (H) は、例えば、エポキシ化合物、オキサタン化合物、ベンゾグアナミン化合物、ロジン変性マレイン酸化合物、ロジン変性フマル酸化合物、メラミン化合物、尿素化合物、及びフェノール化合物が挙げられる。これらの中でもエポキシ化合物およびオキサタン化合物が好ましい。

[0370] (エポキシ化合物 (H1))

エポキシ化合物 (H1) は、例えば、ビスフェノール類 (ビスフェノール A、ビスフェノール F、ビスフェノール S、ビフェノール、ビスフェノール AD 等)、フェノール類 (フェノール、アルキル置換フェノール、芳香族置換フェノール、ナフトール、アルキル置換ナフトール、ジヒドロキシベンゼン、アルキル置換ジヒドロキシベンゼン、ジヒドロキシナフタレン等) と各種アルデヒド (ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、アルキルアルデヒド、ベンズアルデヒド、アルキル置換ベンズアルデヒド、ヒドロキシベンズアルデヒド、ナフトアルデヒド、グルタルアルデヒド、フタルアルデヒド、クロトンアルデヒド、シンナムアルデヒド等) との重縮合物、フェノール類と各種ジエン化合物 (ジシクロペンタジエン、テルペン類、ビニルシクロヘキセン、ノールボルナジエン、ビニルノールボルネン、テトラヒドロインデン、ジビニルベンゼン、ジビニルビフェニル、ジイソプロペニルビフェニル、ブタジエン、イソプレン等) との重合物、フェノール類とケトン類 (アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセトフェノン、ベンゾフェノン等) との重縮合物、フェノール類と芳香族ジメタノール類 (ベンゼンジメタノール、 α, α, α' , α' -ベンゼンジメタノール、ビフェニルジメタノール、 α, α, α' , α' -ビフェニルジメタノール等) との重

縮合物、フェノール類と芳香族ジクロロメチル類 (α , α' -ジクロロキシレン、ビスクロロメチルビフェニル等) との重縮合物、ビスフェノール類と各種アルデヒドの重縮合物、アルコール類等をグリシジル化したグリシジルエーテル系エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、複素環式エポキシ樹脂、脂肪族エポキシ樹脂、グリシジルアミン系エポキシ樹脂、グリシジルエステル系エポキシ樹脂等が挙げられる。

[0371] 市販品は、例えば、三菱化学株式会社製のエピコート 807, 815, 825, 827, 828, 190P, 191P、三井化学株式会社製のTECHMORE VG3101L、日本化薬株式会社製のEPPN-201, 501H, 502H、EOCN-102S, 103S, 104S, 1020、三菱化学株式会社製のエピコート1004, 1256、JER1032H60, 157S65, 157S70, 152, 154、ダイセル化学工業株式会社製のセロキサイド2021、EHPE-3150、テトラケム社製のTTA3150、ナガセケムテックス株式会社製のデナコールEX-211, 212, 252, 313, 314, 321, 321L, 411, 421, 512, 521, 611, 612, 614, 614B, 622, 711, 721、日産化学工業株式会社製のTEPIC-L, H, S等が挙げられる。

[0372] エポキシ化合物 (H1) の含有量は、硬化膜の耐熱性の観点から、感光性組成物の不揮発分100質量部に対して、0.5~30質量部が好ましく、1.0~20質量部がより好ましい。

[0373] (オキセタン化合物 (H2))

オキセタン化合物 (H2) は、オキセタン基を有する公知の化合物である。オキセタン化合物は、1官能オキセタン化合物、2官能オキセタン化合物、3官能以上のオキセタン化合物が挙げられる。

[0374] 1官能オキセタン化合物は、例えば、(3-エチルオキセタン-3-イル)メチルアクリレート、(3-エチルオキセタン-3-イル)メチルメタクリレート、3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキセタン、3-エチル-3-(2-エチルヘキシロキシメチル)オキセタン、3-エチル-3-(フェ

ノキシメチル) オキセタン、3-エチル-3-(2-メタクリロキシメチル) オキセタン、3-エチル-3-{ [3-(トリエトキシシリル) プロポキシ] メチル} オキセタン等が挙げられる。

[0375] 市販品は、例えば、大阪有機化学工業株式会社製のOXE-10, 30、東亜合成株式会社製のOXT-101, 212等が挙げられる。

[0376] 2官能オキセタン化合物は、例えば、4, 4'-ビス[(3-エチル-3-オキセタニル) メトキシメチル] ビフェニル)、1, 4-ビス[(3-エチル-3-オキセタニル) メトキシメチル] ベンゼン、1, 4-ビス{ [(3-エチル-3-オキセタニル) メトキシ] メチル} ベンゼン、ジ[1-エチル(3-オキセタニル)] メチルエーテル、ジ[1-エチル(3-オキセタニル)] メチルエーテル3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキセタン、3-エチル-3-(2-エチルヘキシロキシメチル) オキセタン、3-エチル-3-(2-フェノキシメチル) オキセタン、3, 7-ビス(3-オキセタニル)-5-オキサノナン、1, 2-ビス[(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ) メチル] エタン、1, 3-ビス[(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ) メチル] プロパン、エチレングリコースビス(3-エチル-3-オキセタニルメチル) エーテル、ジシクロペンテニルビス(3-エチル-3-オキセタニルメチル) エーテル、トリエチレングリコールビス(3-エチル-3-オキセタニルメチル) エーテル、テトラエチレングリコールビス(3-エチル-3-オキセタニルメチル) エーテル、1, 4-ビス(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ) ブタン、1, 6-ビス(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ) ヘキサン、ポリエチレングリコールビス(3-エチル-3-オキセタニルメチル) エーテル、エチレンオキシド(EO) 変性ビスフェノールAビス(3-エチル-3-オキセタニルメチル) エーテル、プロピレンオキシド(PO) 変性ビスフェノールAビス(3-エチル-3-オキセタニルメチル) エーテル、EO変性水添ビスフェノールAビス(3-エチル-3-オキセタニルメチル) エーテル、PO変性水添ビスフェノールAビス(3-エチル-3-オキセタニルメチル) エーテル、EO変性

ビスフェノールF（3-エチル-3-オキセタニルメチル）エーテル等が挙げられる。

[0377] 市販品は、例えば、UBE株式会社製のOXBP、OXTP、東亜合成株式会社製OXT-121, 221等が挙げられる。

[0378] 3官能以上のオキセタン化合物は、例えば、ペンタエリスリトールトリス（3-エチル-3-オキセタニルメチル）エーテル、ペンタエリスリトールテトラキス（3-エチル-3-オキセタニルメチル）エーテル、ジペンタエリスリトールヘキサ（3-エチル-3-オキセタニルメチル）エーテル、ジペンタエリスリトールペンタキス（3-エチル-3-オキセタニルメチル）エーテル、ジペンタエリスリトールテトラキス（3-エチル-3-オキセタニルメチル）エーテル、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサ（3-エチル-3-オキセタニルメチル）エーテル、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールペンタキス（3-エチル-3-オキセタニルメチル）エーテル、ジトリメチロールプロパンテトラキス（3-エチル-3-オキセタニルメチル）エーテル、オキセタン基を含有する樹脂（例えば、特許第3783462号公報記載のオキセタン変性フェノールノボラック樹脂等）、及び前述のOXE-30のような（メタ）アクリルモノマーをラジカル重合させて得られる重合体が挙げられる。

[0379] オキセタン化合物（H2）の含有量は、感光性組成物の不揮発分100質量部中、0.5～50質量部が好ましく、1～40質量部がより好ましい。

[0380] メラミン化合物は、メラミン環構造を有する化合物である。メラミン化合物は、メチロール型又はエーテル型の化合物が好ましく、メラミン環1個当たりのメチロール基および／またはエーテル基数が平均5.0以上のメラミン化合物がより好ましい。適度にメチロール基又はエーテル基数を有すると過不足ない耐熱性が得やすい。

[0381] 市販品は、例えば、株式会社三和ケミカル製のニカラックMW-30HM, MW-390, MW-100LM, MX-750LM, MW-30M, MW-30, MW-22, MS-21, MS-11, MW-24X, MS-0

01, MX-002, MX-730, MX-750, MX-708, MX-706, MX-042, MX-45, MX-500, MX-520, MX-43, MX-417, MX-410、日本サイテックインダストリーズ株式会社製のサイメル232, 235, 236, 238, 285, 300, 301, 303, 350, 370等が挙げられる。

[0382] これらの中でもメラミン環1個当たりのメチロール基、及び／又は、エーテル基数が平均5.0以上である、株式会社三和ケミカル製のニカラックMW-30HM、MW-390、MW-100LM、MX-750LM、MW-30M、MW-30、MW-22、MS-21、MS-11、MW-24X、MX-45、日本サイテックインダストリーズ株式会社製のサイメル232, 235, 236, 238, 300, 301, 303, 350等は、架橋密度を高められる面で好ましい。

[0383] 熱硬化性化合物(H)は、単独または2種類以上を併用して使用できる。

[0384] [硬化剤(硬化促進剤)]

本実施形態の感光性組成物は、熱硬化性化合物(H)の硬化を補助するため、硬化剤(硬化促進剤)を併用できる。硬化剤は、例えば、アミン系化合物、酸無水物、活性エステル、カルボン酸系化合物、スルホン酸系化合物等が挙げられる。硬化剤は、例えば、アミン化合物(例えば、ジシアンジアミド、ベンジルジメチルアミン、4-(ジメチルアミノ)-N,N-ジメチルベンジルアミン、4-メトキシ-N,N-ジメチルベンジルアミン、4-メチル-N,N-ジメチルベンジルアミン等)、4級アンモニウム塩化合物(例えば、トリエチルベンジルアンモニウムクロリド等)、ブロックイソシアネート化合物(例えば、ジメチルアミン等)、イミダゾール誘導体二環式アミジン化合物及びその塩(例えば、イミダゾール、2-メチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、4-フェニルイミダゾール、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール、1-(2-シアノエチル)-2-エチル-4-メチルイミダゾール等)、リン化合物(例えば、トリフェニルホスフィン等)、

S-トリアジン誘導体（例えば、2, 4-ジアミノ-6-メタクリロイルオキシエチル-S-トリアジン、2-ビニル-2, 4-ジアミノ-S-トリアジン、2-ビニル-4, 6-ジアミノ-S-トリアジン・イソシアヌル酸付加物、2, 4-ジアミノ-6-メタクリロイルオキシエチル-S-トリアジン・イソシアヌル酸付加物等）等が挙げられる。

[0385] 硬化剤は、単独または2種類以上を併用して使用できる。

[0386] 硬化剤の含有量は、熱硬化性化合物（H）100質量部に対して、0.01～15質量部が好ましい。

[0387] [チオール系連鎖移動剤（I）]

本実施形態の感光性組成物は、チオール系連鎖移動剤（I）を含有できる。チオール系連鎖移動剤（I）は、光重合開始剤（D）と併用すると光照射後のラジカル重合の際、酸素による重合阻害を受けにくいチールラジカルが発生し、感光性組成物の光感度が向上する。

[0388] チオール系連鎖移動剤（I）は、チオール基（SH基）を2以上有する多官能チオールが好ましく、4以上有する多官能チオールがより好ましい。官能基数が増えると膜の表面から最深部まで光硬化し易くなる。

[0389] 多官能チオールは、例えば、ヘキサンジチオール、デカンジチオール、1, 4-ブタンジオールビスチオプロピオネート、1, 4-ブタンジオールビスチオグリコレート、エチレングリコールビスチオグリコレート、エチレングリコールビスチオプロピオネート、トリメチロールプロパントリスチオグリコレート、トリメチロールプロパントリスチオプロピオネート、トリメチロールプロパントリス（3-メルカプトブチレート）、ペンタエリスリトールテトラキスチオグリコレート、ペンタエリスリトールテトラキスチオプロピオネート、トリメルカプトプロピオン酸トリス（2-ヒドロキシエチル）イソシアヌレート、1, 4-ジメチルメルカプトベンゼン、2, 4, 6-トリメルカプト-S-トリアジン、2-(N, N-ジブチルアミノ)-4, 6-ジメルカプト-S-トリアジンなどが挙げられ、好ましくは、エチレングリコールビスチオプロピオネート、トリメチロールプロパントリスチオプロ

ピオネート、ペンタエリスリトールテトラキスチオプロピオネート等が挙げられる。

[0390] チオール系連鎖移動剤（I）は、単独または2種類以上を併用して使用できる。

[0391] チオール系連鎖移動剤（I）の含有量は、感光性組成物の不揮発分100質量部、0.1～10質量部が好ましく、1～10質量部がより好ましく、2～8質量部がさらに好ましい。適量含有すると光感度が向上し、硬化膜の表面にシワが発生し難くなる。

[0392] [密着向上剤（J）]

本実施形態の感光性組成物は、密着向上剤（J）を含有できる。これにより、硬化膜と基材の密着性が向上する。また、フォトリソグラフィ法で幅が狭いパターンを形成し易くなる。

[0393] 密着向上剤（J）は、例えば、シランカップリング剤等が挙げられる。シランカップリング剤は、例えば、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン等のビニルシラン類；3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン等の（メタ）アクリルシラン類；2-（3,4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン等のエポキシシラン類；N-2-（アミノエチル）-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-2-（アミノエチル）-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-トリエトキシシリル-N-（1,3-ジメチルブチリデン）プロピルアミン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-（ビニルベンジル）-2-アミノエチル-3-アミノ

プロピルトリメトキシシランの塩酸塩等のアミノシラン類；3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン等のメルカプト類；p-スチリルトリメトキシシラン等のスチリル類；3-ウレイドプロピルトリエトキシシラン等のウレイド類；ビス（トリエトキシシリルプロピル）テトラスルフィド等のスルフィド類；3-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン等のイソシアネート類などのシランカップリング剤が挙げられる。これらの中でも、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン等のエポキシシラン類、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン等のメルカプト類が好ましい。

[0394] 市販品は、例えば、信越化学工業株式会社製のKBM-1003、KBE-1003、KBM-403、KBE-403、KBM-503、KBM-5103、KBM-603、KBM-573、KBM-903、KBM-803、KBM-9659、X-12-1048、X-12-1150、X-12-1154、X-12-1156、X-12-981S、X-12-984S、等が挙げられる。

[0395] これらの中でも、パターン形成性、基材密着性、耐薬品性の観点から、KBM-403、KBM-803、X-12-1154、X-12-1156、X-12-1048、X-12-1150より好ましい。

[0396] 密着向上剤（J）は、単独または2種類以上を併用して使用できる。

[0397] 密着向上剤（J）の含有量は、感光性組成物の不揮発分100質量部中、0.01～30質量部が好ましく、0.1～20質量部がより好ましい。

[0398] [重合禁止剤（K）]

本実施形態の感光性組成物は、重合禁止剤（K）を含有できる。

重合禁止剤（K）は、例えば、カテコール、レゾールシノール、1,4-ヒドロキノン、2-メチルカテコール、3-メチルカテコール、4-メチルカテコール、2-エチルカテコール、3-エチルカテコール、4-エチルカテコール、2-プロピルカテコール、3-プロピルカテコール、4-プロピルカテコール、2-n-ブチルカテコール、3-n-ブチルカテコール、4-

—n—ブチルカテコール、2—t—ブチルカテコール、3—t—ブチルカテコール、4—t—ブチルカテコール、3,5—ジ—t—ブチルカテコール等のアルキルカテコール系化合物；2—メチルレゾールシノール、4—メチルレゾールシノール、2—エチルレゾールシノール、4—エチルレゾールシノール、2—プロピルレゾールシノール、4—プロピルレゾールシノール、2—n—ブチルレゾールシノール、4—n—ブチルレゾールシノール、2—t—ブチルレゾールシノール、4—t—ブチルレゾールシノール等のアルキルレゾールシノール系化合物；メチルヒドロキノン、エチルヒドロキノン、プロピルヒドロキノン、t—ブチルヒドロキノン、2,5—ジ—t—ブチルヒドロキノン等のアルキルヒドロキノン系化合物；トリブチルホスフィン、トリオクチルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン、トリフェニルホスフィン、トリベンジルホスフィン等のホスフィン化合物；トリオクチルホスフィンオキサイド、トリフェニルホスフィンオキサイドなどのホスフィンオキサイド化合物；トリフェニルホスファイト、トリスノニルフェニルホスファイト等のホスファイト化合物；ピロガロール、フロログルシン等が挙げられる。

[0399] 重合禁止剤（K）の含有量は、感光性組成物の不揮発分100質量部中、0.01～0.4質量が好ましい。

[0400] [紫外線吸収剤（L）]

本実施形態の感光性組成物は、紫外線吸収剤（L）を含有できる。

紫外線吸収剤（L）は、紫外線吸収機能を有する有機化合物であり、ベンゾトリアゾール系有機化合物、トリアジン系有機化合物、ベンゾフェノン系有機化合物、サリチル酸エステル系有機化合物、シアノアクリレート系有機化合物、及びサリシレート系有機化合物等が挙げられる。

[0401] ベンゾトリアゾール系化合物は、例えば、2—（5メチル—2—ヒドロキシフェニル）ベンゾトリアゾール、2—（2—ヒドロキシ—5—t—ブチルフェニル）—2H—ベンゾトリアゾール、2—〔2—ヒドロキシ—3,5—ビス（ α , α -ジメチルベンジル）フェニル〕—2H—ベンゾトリアゾール

、 2 - (3 - t ブチル - 5 - メチル - 2 - ヒドロキシフェニル) - 5 - クロロベンゾトリアゾール、 2 - (2' - ヒドロキシ - 5' - t - オクチルフェニル) ベンゾトリアゾール、 5 % の 2 - メトキシ - 1 - メチルエチルアセテートと 95 % のベンゼンプロパン酸、 3 - (2 H - ベンゾトリアゾール 2 - イル) - (1, 1 - ジメチルエチル) - 4 - ヒドロキシ、 C 7 - 9 側鎖及び直鎖アルキルエステルの混合物、 2 - (2 H - ベンゾトリアゾール 2 - イル) - 4, 6 - ビス (1 - メチル - 1 - フェニルエチル) フェノール、 2 - (2 H - ベンゾトリアゾール 2 - イル) - 6 - (1 - メチル - 1 - フェニルエチル) - 4 - (1, 1, 3, 3 - テトラメチルブチル) フェノール、 メチル 3 - (3 - (2 H - ベンゾトリアゾール 2 - イル) - 5 - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオネート / ポリエチレングリコール 300 の反応生成物、 2 - (2 H - ベンゾトリアゾール 2 - イル) - 4 - (1, 1, 3, 3 - テトラメチルブチル) フェノール、 2, 2' - メチレンビス [6 - (2 H - ベンゾトリアゾール 2 - イル) - 4 - (1, 1, 3, 3 - テトラメチルブチル) フェノール] 、 2 - (2 H - ベンゾトリアゾール 2 - イル) - p - クレゾール、 2 - (5 - クロロ - 2 H - ベンゾトリアゾール 2 - イル) - 6 - t - ブチル - 4 - メチルフェノール、 2 - (3, 5 - ジ - t - アミル - 2 - ヒドロキシフェニル) ベンゾトリアゾール、 2 - [2 - ヒドロキシ - 5 - [2 - (メタクリロイルオキシ) エチル] フェニル] - 2 H - ベンゾトリアゾール、 オクチル - 3 - [3 - t e r t - ブチル - 4 - ヒドロキシ - 5 - (5 - クロロ - 2 H - ベンゾトリアゾール 2 - イル) フェニル] プロピオネート、 2 - エチルヘキシル - 3 - [3 - t e r t - ブチル - 4 - ヒドロキシ - 5 - (5 - クロロ - 2 H - ベンゾトリアゾール 2 - イル) フェニル] プロピオネートが挙げられる。

[0402] 市販品は、例えば、BASF ジャパン株式会社製の TINUVIN P, PS, 234, 326, 329, 384-2, 900, 928, 99-2, 1130、株式会社 ADEKA 製の アデカスタブ LA-29, LA-31RG, LA-32, LA-36、ケミプロ化成株式会社製の KEMISORB

71, 73, 74, 79, 279、大塚化学株式会社製のR U V A - 93等が挙げられる。

[0403] トリアジン系化合物は、例えば、2, 4-ビス(2, 4-ジメチルフェニル)-6-(2-ヒドロキシ-4-n-オクチルオキシフェニル)-1, 3, 5-トリアジン、2-[4, 6-ビス(2, 4-ジメチルフェニル)-1, 3, 5-トリアジン-2-イル]-5-[3-(ドデシルオキシ)-2-ヒドロキシプロポキシ]フェノール、2-(2, 4-ジヒドロキシフェニル)-4, 6-ビス(2, 4-ジメチルフェニル)-1, 3, 5-トリアジンと(2-エチルヘキシル)-グリシド酸エステルとの反応生成物、2, 4-ビス「2-ヒドロキシ-4-ブトキシフェニル」-6-(2, 4-ジブトキシフェニル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(4, 6-ジフェニル-1, 3, 5-トリアジン-2-イル)-5-(ヘキシルオキシ)フェノール、2-(4, 6-ジフェニル-1, 3, 5-トリアジン-2-イル)-5-[2-(2-エチルヘキサノイルオキシ)エトキシ]フェノール、2, 4, 6-トリリス(2-ヒドロキシ-4-ヘキシルオキシ-3-メチルフェニル)-1, 3, 5-トリアジン等が挙げられる。

[0404] 市販品は、例えば、ケミプロ化成株式会社製のKEMISORB 102、BASFジャパン株式会社製のTINUVIN 400, 405, 460, 477, 479, 1577ED、株式会社ADEKA製のアダカスタブLA-46, LA-F70、サンケミカル株式会社製のCYASORB UV-1164等が挙げられる。

[0405] ベンゾフェノン系化合物は、例えば、2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン5-スルホン酸-3水塩、2-ヒドロキシ-4-n-オクトキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジメトキシベンゾフェノン、4-ドデシルオキシ-2-ヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オクタデシルオキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4

, 4'-ジメトキシベンゾフェノン、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-2'-カルボキシベンゾフェノン等が挙げられる。

[0406] 市販品は、例えば、ケミプロ化成株式会社製のKEMISORB 10, 11, 11S, 12, 111、シプロ化成株式会社製のSEESORB 101, 107、株式会社ADEKA製のアデカスタブ1413、サンケミカル株式会社製のUV-12等が挙げられる。

[0407] サリチル酸エステル系化合物は、例えば、サリチル酸フェニル、サリチル酸p-オクチルフェニル、サリチル酸p-tertブチルフェニル等が挙げられる。

[0408] 紫外線吸収剤(L)の含有量は、光重合開始剤(D)と紫外線吸収剤(L)との合計100質量部中、5~90質量部が好ましい。

[0409] [酸化防止剤(M)]

本実施形態の感光性組成物は、酸化防止剤(M)を含有できる。酸化防止剤(M)は、光重合開始剤(D)又は熱硬化性化合物(I)が、熱硬化又はITOアニール時の熱工程によって酸化する黄変を防ぐ。特に、感光性着色色素(A)濃度が高い場合、相対的に重合性化合物(C)の含有量が減少するため、光重合開始剤(D)の増量、又は熱硬化性化合物の配合で対応すると硬化膜が黄変し易い。そのため、酸化防止剤を含むことで、加熱工程時の酸化による硬化膜の黄変を防止する。酸化防止剤(M)は、ハロゲン原子を含有しない化合物が好ましい。

[0410] 酸化防止剤(M)は、例えば、ヒンダードフェノール系、ヒンダードアミン系、リン系、硫黄系、およびヒドロキシルアミン系の化合物等が挙げられる。これらの中でも、ヒンダードフェノール系酸化防止剤、ヒンダードアミン系酸化防止剤、リン系酸化防止剤、硫黄系酸化防止剤が好ましい。

[0411] ヒンダードフェノール系酸化防止剤は、例えば、1, 3, 5-トリス(3, 5-ジ-tertブチル-4-ヒドロキシベンジル)-1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6(1H, 3H, 5H)-トリオン、1, 1, 3-トリス- (

2'-メチル-4'-ヒドロキシ-5'-t-ブチルフェニル) -ブタン、
4, 4'-ブチリデン-ビス-(2-t-ブチル-5-メチルフェノール)
、3-(3, 5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオン酸
ステアリル、ペンタエリスリトールテトラキス [3-(3, 5-ジ-t-ブ
チル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート、3, 9-ビス [2-[3
-(3-t-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル) プロピオニル
オキシ] -1, 1-ジメチルエチル] -2, 4, 8, 10-テトラオキサス
ピロ [5. 5] ウンデカン、1, 3, 5-トリス (3, 5-ジ-t-ブチル
-4-ヒドロキシフェニルメチル) -2, 4, 6-トリメチルベンゼン、1
、3, 5-トリス (3-ヒドロキシ-4-t-ブチル-2, 6-ジメチルベン
ゼン) -1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6 (1H, 3H, 5H) -トリ
オン、2, 2'-メチレンビス (6-t-ブチル-4-エチルフェノール
)、2, 2'-チオジエチルビス-(3, 5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロ
キシフェニル) -プロピオネート、N, N-ヘキサメチレンビス (3, 5-
ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロシナムアミド)、i-オクチル
-3-(3, 5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネー
ト、4, 6-ビス (ドデシルチオメチル) -o-クレゾール、3, 5-ジ-
t-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸モノエチルエステルのカル
シウム塩、4, 6-ビス (オクチルチオメチル) -o-クレゾール、ビス [3
-(3-メチル-4-ヒドロキシ-5-t-ブチルフェニル) プロピオン
酸] エチレンビスオキシビスエチレン、1, 6-ヘキサジオールビス [3
-(3, 5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート、
2, 4-ビス-(n-オクチルチオ) -6-(4-ヒドロキシ-3, 5-ジ-
t-ブチルアニリノ) -1, 3, 5-トリアジン、2, 2'-チオ-ビス
-(6-t-ブチル-4-メチルフェノール)、2, 5-ジ-t-アミルー
ヒドロキノン、2, 6-ジ-t-ブチル-4-ノニルフェノール、2, 2'
-イソブチリデン-ビス-(4, 6-ジメチルフェノール)、2, 2'-
メチレン-ビス-(6-(1-メチルシクロヘキシル) -p-クレゾール

）、2，4-ジメチル-6-（1-メチル-シクロヘキシル）-フェノール等が挙げられる。

[0412] 市販品は、例えば、株式会社ADEKA製のアデカスタブAO-20，AO-30，AO-40，AO-50，AO-60，AO-80，AO-330、ケミプロ化成株式会社製のKEMINOX101，179，76，9425、BASFジャパン株式会社製のIRGANOX1010，1035，1076，1098，1135，1330，1726，1425WL，1520L，245，259，3114，5057，565、サンケミカル株式会社製のサイアノックスCY-1790，CY-2777等が挙げられる。

[0413] ヒンダードアミン系酸化防止剤は、例えば、テトラキス（1，2，2，6，6-ペンタメチル-4-ピペリジル）-1，2，3，4-ブタンテトラカルボキシレート、テトラキス（2，2，6，6-テトラメチル-4-ピペリジル）1，2，3，4-ブタンテトラカルボキシレート、ビス（1，2，2，6，6-ペンタメチル-4-ピペリジル）セバケート、ビス（2，2，6，6-テトラメチル-4-ピペリジル）セバケート、ビス（1-ウンデカノキシ-2，2，6，6-テトラメチルピペリジン-4-イル）カルボネート、1，2，2，6，6-ペンタメチル-4-ピペリジルメタクリレート、2，2，6，6-テトラメチル-4-ピペリジルメタクリレート、コハク酸ジメチルと1-（2-ヒドロキシエチル）-4-ヒドロキシ-2，2，6，6-テトラメチルピペリジンとの重縮合物、ポリ[[6-[(1，1，3，3-テトラメチルブチル)アミノ]-s-トリアジン-2，4-ジイル]-[(2，2，6，6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ]-ヘキサメチレン-[(2，2，6，6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ]]、4-ヒドロキシ-2，2，6，6-テトラメチル-1-ピペリジンエタノールと3，5，5-トリメチルヘキササン酸のエステル、N，N'-4，7-テトラキス[4，6-ビス{N-ブチル-N-(1，2，2，6，6-ペンタメチル-4-ピペリジル)アミノ}-1，3，5-トリアジン-2-イル]-4，7-ジアザデカン-1，10-ジアミン、デカン二酸ビス（2，2，

6, 6-テトラメチル-1-(オクチルオキシ)-4-ピペリジニル) エステル, 1, 1-ジメチルエチルヒドロペルオキシドとオクタンの反応生成物、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピリペリジル) [[3, 5-ビス(1, 1ジメチルエチル)-4-ヒドロキシフェニル]メチル]ブチルマロネートメチル1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピリペリジルセバケート、ポリ[[6-モルホリノ-s-トリアジン-2, 4-ジイル]-[(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ]-ヘキサメチレン-[(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ]]、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル-C12-21およびC18不飽和脂肪酸エステル、N, N'-ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)-1, 6-ヘキサメチレンジアミン、2-メチル-2-(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)アミノ-N-(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)プロピオンアミド等が挙げられる。

[0414] 市販品は、例えば、株式会社ADEKA製のアデカスタブLA-52, LA-57, LA-63P, LA-68, LA-72, LA-77Y, LA-77G, LA-81, LA-82, LA-87, LA-402F, LA-502XP、ケミプロ化成株式会社製のKAMISTAB29, 62, 77, 94、BASFジャパン株式会社製のTinuvin111FDL, 123, 144, 249, 292, 5100、サンケミカル株式会社製のサイアソープUV-3346, UV-3529, UV-3853等が挙げられる。

[0415] リン系酸化防止剤は、例えば、ジ(2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ジステアリルペンタエリスリトールジホスファイト、2, 2'-メチレンビス(4, 6-ジ-tert-ブチルフェニル)2-エチルヘキシルホスファイト、トリス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト、トリス(ノニルフェニル)ホスファイト、テトラ(C12~C15アルキル)-4, 4'-イソプロピリデンジフェニルジホスファイト、ジフェニルモノ(2-エチルヘキシル)ホスファイト

、ジフェニルイソデシルホスファイト、トリス（イソデシル）ホスファイト、トリフェニルホスファイト、テトラキス（2，4-ジ-*t*-ブチルフェニル）-4，4-ビフェニルジフォスホニト、トリス（トリデシル）ホスファイト、フェニルイソオクチルホスファイト、フェニルイソデシルホスファイト、フェニルジ（トリデシル）ホスファイト、ジフェニルイソオクチルホスファイト、ジフェニルトリデシルホスファイト、4，4'-イソプロピリデンジフェノールアルキルホスファイト、トリスノニルフェニルホスファイト、トリスジノニルフェニルホスファイト、トリス（ビフェニル）ホスファイト、ジ（2，4-ジ-*t*-ブチルフェニル）ペンタエリスリトールジホスファイト、ジ（ノニルフェニル）ペンタエリスリトールジホスファイト、フェニルビスフェノールAペンタエリスリトールジホスファイト、テトラトリデシル4，4'-ブチリデンビス（3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール）ジホスファイト、ヘキサトリデシル1，1，3-トリス（2-メチル-4-ヒドロキシ-5-*t*-ブチルフェニル）ブタントリホスファイト、3，5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスファイトジエチルエステル、ソジウムビス（4-*t*-ブチルフェニル）ホスファイト、ソジウム-2，2-メチレン-ビス（4，6-ジ-*t*-ブチルフェニル）-ホスファイト、1，3-ビス（ジフェノキシフォスフォニロキシ）-ベンゼン、亜リン酸エチルビス（2，4-ジ-*t*-ブチル-6-メチルフェニル）等が挙げられる。

[0416] 市販品は、例えば、株式会社A D E K A製のアデカスタブP E P-36，P E P-8，H P-10，2112，1178，1500，C，135A，3010，T P P、B A S Fジャパン株式会社製のI R G A F O S 168、クラリアントケミカルズ株式会社製のH o s t a n o x P-E P Q等が挙げられる。

[0417] 硫黄系酸化防止剤は、例えば、2，2-ビス{〔3-（ドデシルチオ）-1-オキソプロポキシ〕メチル}プロパン-1，3-ジイルビス〔3-（ドデシルチオ）プロピオネート〕、3，3'-チオビスプロピオン酸ジトリデシル、2，2-チオ-ジエチレンビス〔3-（3，5-ジ-*t*-ブチル-4

ーヒドロキシフェニル) プロピオネート]、2, 4-ビス [(オクチルチオ) メチル] -o-クレゾール、2, 4-ビス [(ラウリルチオ) メチル] -o-クレゾール等が挙げられる。

[0418] 市販品は、例えば、株式会社 ADEKA 製のアデカスタブ AO-412S, AO-503、ケミプロ化成株式会社製の KEMINOXPLS 等が挙げられる。

[0419] 酸化防止剤 (M) は、単独または 2 種類以上を併用して使用できる。

[0420] 酸化防止剤 (M) の含有量は、感光性組成物の不揮発分 100 質量部中、0.5~5.0 質量部が好ましい。適量含有すると透過率、分光特性、及び感度が向上する。

[0421] [貯蔵安定剤 (N)]

本実施形態の感光性組成物は、貯蔵安定剤 (N) を含有できる。これにより、感光性組成物の経時粘度が安定化する。貯蔵安定剤 (N) は、例えば、ベンジルトリメチルクロライド、ジエチルヒドロキシアミンなどの 4 級アンモニウムクロライド、乳酸、シュウ酸などの有機酸およびそのメチルエーテル、t-ブチルピロカテコール、テトラエチルホスフィン、テトラフェニルなどの有機ホスフィン、亜リン酸塩等が挙げられる。

[0422] 貯蔵安定剤 (N) の含有量は、感光性組成物の不揮発分 100 質量部中、0.01~5 質量部が好ましい。

[0423] [有機溶剤 (Q)]

本実施形態の感光性組成物は、有機溶剤 (Q) を含有できる。

有機溶剤 (Q) は、例えば、1, 2, 3-トリクロロプロパン、アリルアルコール、1-メトキシ-2-プロパノール、乳酸エチル、酢酸エチル、2-ブタノール、1, 3-ブタンジオール、1, 3-ブチレングリコール、1, 3-ブチレングリコールジアセテート、1, 4-ジオキサン、2-ヘプタノン、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、3, 5, 5-トリメチル-2-シクロヘキセン-1-オン、3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサノン、3-エトキシプロピオン酸エチル、3-メチル-1, 3-ブタンジオール

、 3-メトキシ-3-メチル-1-ブタノール、 3-メトキシ-3-メチル
ブチルアセテート、 3-メトキシブタノール、 3-メトキシブチルアセテ
ート、 4-ヘプタノン、 m-キシレン、 m-ジエチルベンゼン、 m-ジクロ
ベンゼン、 N, N-ジメチルアセトアミド、 N, N-ジメチルホルムアミド
、 n-ブチルアルコール、 n-ブチルベンゼン、 n-プロピルアセテート、
N-メチルピロリドン、 o-キシレン、 o-クロロトルエン、 o-ジエチル
ベンゼン、 o-ジクロロベンゼン、 p-クロロトルエン、 p-ジエチルベン
ゼン、 sec-ブチルベンゼン、 tert-ブチルベンゼン、 γ -ブチロラ
クトン、 イソブチルアルコール、 イソホロン、 エチレングリコールジエチル
エーテル、 エチレングリコールジブチルエーテル、 エチレングリコールモノ
イソプロピルエーテル、 エチレングリコールモノエチルエーテル、 エチレン
グリコールモノエチルエーテルアセテート、 エチレングリコールモノターシ
ャリーブチルエーテル、 エチレングリコールモノブチルエーテル、 エチレン
グリコールモノブチルエーテルアセテート、 エチレングリコールモノプロピ
ルエーテル、 エチレングリコールモノヘキシルエーテル、 エチレングリコー
ルモノメチルエーテル、 エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート
、 ジイソブチルケトン、 ジエチレングリコールジエチルエーテル、 ジエチレ
ングリコールジメチルエーテル、 ジエチレングリコールモノイソプロピルエ
ーテル、 ジ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
グリコールモノブチルエーテル、 ジエチレングリコールモノブチルエーテル
アセテート、 ジエチレングリコールモノメチルエーテル、 シクロヘキサノー
ル、 シクロヘキサノールアセテート、 シクロヘキサノン、 ジプロピレングリ
コールジメチルエーテル、 ジプロピレングリコールメチルエーテルアセテ
ート、 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
ルモノブチルエーテル、 ジプロピレングリコールモノプロピルエーテル、 ジプ
ロピレングリコールモノメチルエーテル、 ダイアセトンアルコール、 トリア
セチン、 トリプロピレングリコールモノブチルエーテル、 トリプロピレング
リコールモノメチルエーテル、 プロピレングリコールジアセテート、 プロピ

レングリコールフェニルエーテル、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エチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルプロピオネート、ベンジルアルコール、メチルイソブチルケトン、メチルシクロヘキサノール、酢酸n-アミル、酢酸n-ブチル、酢酸イソアミル、酢酸イソブチル、酢酸プロピル、二塩基酸エステル等が挙げられる。

[0424] これらの中でも、顔料の分散性、アルカリ可溶樹脂の溶解性の観点から、乳酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、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等のグリコールアセテート類；ベンジルアルコール、ダイアセトンアルコール、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等のアルコール類；シクロヘキサノン等のケトン類が好ましい。

[0425] フォトリソグラフィ法によるパターン形成後に180℃以下の加熱工程で形成した硬化膜を得る目的では、より乾燥性の高い溶剤を用いる。加熱工程の条件により適宜選択して用いる。

[0426] より乾燥性の高い溶剤は、例えば、酢酸エチル（沸点77℃）、2-プロパノール（沸点83℃）、イソブチルアルコール（沸点108℃）、酢酸プロピル（沸点102℃）、プロピレングリコールモノメチルエーテル（沸点121℃）、酢酸n-ブチル（沸点126℃）、酢酸イソブチル（沸点118℃）、アリルアルコール（沸点97℃）、2-ブタノール（沸点100℃）等が挙げられる。これらの溶剤を使用することにより、低温加熱時の熱エネルギーを効率的に硬化膜の形成に充てることができ、耐溶剤性が向上する。

[0427] 有機溶剤（Q）は、単独または2種類以上を併用して使用できる。

[0428] [感光性組成物の製造方法]

本実施形態の感光性組成物は、例えば、色素（A）、樹脂型分散剤（Z）、及び有機溶剤（Q）等を加えて分散処理を行うことで、分散体を製造する。その後、前記分散体に、バインダ樹脂（B）、重合性化合物（C）、及び光重合開始剤（D）等を配合し混合することで製造できる。なお、各材料を配合するタイミングは、任意である。また、分散工程を複数回行うこともできる。

[0429] 分散処理を行う分散機は、例えば、2本ロールミル、3本ロールミル、ボールミル、横型サンドミル、縦型サンドミル、アニュラー型ビーズミル、又はアトライター等が挙げられる。

[0430] 分散体中の近赤外線吸収色素の平均分散粒子径（二次粒子径）は、30～200nmが好ましく、40～200nmがより好ましい。適度な粒子径を有すると分散安定性が高い感光性組成物が得やすい。

[0431] 平均分散粒子径（二次粒子径）の測定方法は、例えば、動的光散乱法（FFTPワースペクトル法）を採用した日機装株式会社のマイクロトラックUPA-EX150を用い、粒子透過性を吸収モード、粒子形状を非球形とし、D50粒子径を平均径とする。測定用の希釈溶剤は分散に使用した有機溶剤をそれぞれ用い、超音波で処理したサンプルについてサンプル調整直後に測定するとバラツキが少ない結果が得られやすく好ましい。

[0432] 感光性組成物は、遠心分離、焼結フィルタやメンブレンフィルタによる濾過等の手段にて、5 μ m以上の粗大粒子、好ましくは1 μ m以上の粗大粒子、さらに好ましくは0.5 μ m以上の粗大粒子、および混入した塵の除去を行うことが好ましい。本実施形態の感光性組成物は、実質的に0.5 μ m以上の粒子を含まないことが好ましく、0.3 μ m以下の粒子を含まないことがより好ましい。

[0433] 本実施形態の感光性組成物は、低温焼成であっても、硬化膜を形成することができる。

一実施形態において、感光性組成物は、100 $^{\circ}$ Cという低温焼成であっても

良好な硬化膜を形成することができ、例えば、感光性組成物を塗工し、90℃で1分間乾燥して厚さ3μmの被膜を形成し、超高圧水銀ランプにて照度500mW/cm²、照射量200mJ/cm²で紫外線露光した後、90℃で30分間加熱して形成した硬化膜の残膜率は、75%以上であることが好ましい。

[0434] <<硬化膜>>

本実施形態の硬化膜は、本実施形態の感光性組成物を用いて形成された膜を露光などの処理で硬化して得られる。

[0435] [硬化膜の製造方法]

硬化膜の製造方法は、特に限定されず、例えば、基板上に感光性組成物を塗布する被膜形成工程（1）、前記被膜に、マスクを介してパターン状に露光する工程（2）、未露光部分をアルカリ現像しパターン状の硬化膜を形成する工程（3）、前記パターンを加熱処理（ポストベーク）する工程（4）を行い作製できる。

[0436] 以下、硬化膜の製造方法を詳細に説明する。

[0437] (工程（1）)

被膜形成工程（1）は、感光性組成物を基板上に、例えば、回転塗布、ロール塗布、スリット塗布、流延塗布、またはインクジェット塗布等の方法で塗布し、必要に応じてオープン、ホットプレート等を用いて、50～120℃の温度で10～120秒乾燥（プリベーク）する。

前記基板は、例えば、ガラス基板、シリコン基板等が挙げられる。シリコン基板は、例えば、表面にCCD、CMOS等の撮像素子が形成されていてもよい。また、基板には、必要に応じて、上部との層との密着改良、物質の拡散防止、基板表面の平坦化のために下塗り層を設けてもよい。層の膜厚は、乾燥後0.05～10.0μmとなるように塗布することが好ましく、0.3～5μmとなるように塗布することがより好ましい。

[0438] (工程（2）)

露光工程は、工程（1）で得られた被膜に、マスクを介して特定のパター

ンを露光する。露光は、例えば、ステッパー等の露光装置を用いる。露光に用いる放射線は、例えば、g線、h線、i線等の紫外線が挙げられる。

[0439] (工程(3))

工程(2)を経た被膜は、アルカリ現像処理を行うことで、未露光部分の被膜がアルカリ水溶液に溶出し、硬化部分のみが残りパターン状の被膜が得られる。

現像液は、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、珪酸ナトリウム、メタ珪酸ナトリウム、アンモニア水、エチルアミン、ジエチルアミン、ジメチルエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、コリン、ピロール、ペリジン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン等のアルカリ性化合物が挙げられる。

現像液の濃度は、0.001~10質量%が好ましく、0.01~1質量%がより好ましい。

アルカリ現像液のpHは、11~13が好ましく、11.5~12.5がより好ましい。適度なpHで使用するとパターンの荒れ及び剥離を抑制し、現像後の残膜率が向上する。

[0440] 現像方法は、例えば、ディップ法、スプレー法、パドル法等が挙げられる。現像温度は15~40℃が好ましい。なお、アルカリ現像後は、純水で洗浄することが好ましい。

[0441] (工程(4))

加熱処理(ポストバーク)は、工程(3)で得られたパターン状の被膜を加熱により十分に硬化させる。ポストバーク温度は、180℃以下であり、160℃以下が好ましく、140℃以下がより好ましく、120℃以下がさらに好ましい。ポストバーク温度の下限は、被膜が硬化できればよく特に限定しないところ、現在の技術水準から強いてあげれば80℃が好ましい。また、ポストバーク時間は、2分間~1時間程度が好ましく、5分間~1時間程度がより好ましい。

[0442] [カラーフィルタ、光学フィルタ]

本実施形態の硬化膜は、カラーフィルタ及び光学フィルタに使用できる。光学フィルタの中でも赤外線カットフィルタ、赤外線透過フィルタが好ましい。本明細書におけるカラーフィルタ及び光学フィルタの製造は、上述の硬化膜と同様の方法で製造できる。

[0443] [画像表示装置]

本実施形態の硬化膜は、画像表示装置に使用できる。画像表示装置に用いる形態は、特に制限されないが、近赤外線カットフィルタ、近赤外線パスマトリックフィルタ、カラーフィルタ、ブラックマトリックスとして使用できる。

ブラックマトリックスは、固体撮像素子、液晶表示装置等の画像表示装置の周縁部に設けられた黒色の縁；赤、青、緑の画素間の格子状、及び／又はストライプ状の黒色部分；TFT遮光のためのドット状、及び／又は線状の黒色のパターン等が挙げられる。

[0444] 本実施形態の画像表示装置の例について説明する。

画像表示装置は、本実施形態の硬化膜と、光源とを具備する。光源としては、冷陰極管（CCFL）、白色LED、有機EL素子が挙げられる。図1は、硬化膜を備えた画像表示装置の構成例を示す概略断面図である。図1に示す画像表示装置10は、離間対向して配置された一对の透明基板11および21を備え、それらの間には、液晶LCが封入されている。

[0445] 第1の透明基板11の内面には、TFT（薄膜トランジスタ）アレイ12が形成されており、その上には例えばITOからなる透明電極層13が形成されている。透明電極層13の上には、配向層14が設けられている。また、透明基板11の外面には、偏光板15が形成されている。

[0446] 他方、第2の透明基板21の内面には、カラーフィルタ22が形成されている。カラーフィルタ22を構成する赤色、緑色および青色のフィルタセグメントは、ブラックマトリックス（図示せず）により分離されている。

[0447] カラーフィルタ22を覆って、必要に応じて透明保護膜（図示せず）が形成され、さらにその上に、例えばITOからなる透明電極層23が形成され

、透明電極層 23 を覆って配向層 24 が設けられている。

[0448] また、透明基板 21 の外面には、偏光板 25 が形成されている。なお、偏光板 15 の下方には、バックライトユニット 30 が設けられている。

[0449] 液晶 LC は、TN (Twisted Nematic)、STN (Super Twisted Nematic)、IPS (In-Plane スイッチング)、VA (Vertical Alignment)、OCB (Optically Compensated Birefringence) 等の駆動モードに応じて配向される。第 1 の透明基板 11 の内面には、TFT (薄膜トランジスタ) アレイ 12 が形成されており、その上には例えば ITO からなる透明電極層 13 が形成されている。透明電極層 13 の上には、配向層 14 が設けられている。また、透明基板 11 の外面には、偏光板 15 が形成されている。

[0450] 他方、第 2 の透明基板 21 の内面には、カラーフィルタ 22 が形成されている。カラーフィルタ 22 を構成する赤色、緑色および青色のフィルタセグメントは、ブラックマトリックス (図示せず) により分離されている。

[0451] カラーフィルタ 22 を覆って、必要に応じて透明保護膜 (図示せず) が形成され、さらにその上に、例えば ITO からなる透明電極層 23 が形成され、透明電極層 23 を覆って配向層 24 が設けられている。

[0452] また、透明基板 21 の外面には、偏光板 25 が形成されている。なお、偏光板 15 の下方には、バックライトユニット 30 が設けられている。

[0453] 白色 LED 光源 31 としては、青色 LED の表面に蛍光フィルタを形成したもの、又は青色 LED の樹脂パッケージに蛍光体を含有させたものがあり、 $430\text{nm} \sim 485\text{nm}$ の範囲内で発光強度が極大となる波長 (λ_3) を有し、 $530\text{nm} \sim 580\text{nm}$ の範囲内で発光強度が極大となる波長 (λ_4) を有し、 $600\text{nm} \sim 650\text{nm}$ の範囲内で発光強度が極大となる波長 (λ_5) を有し、かつ波長 λ_3 における発光強度 I_3 と波長 λ_4 における発光強度 I_4 の比 (I_4 / I_3) が 0.2 以上 0.4 以下であり、波長 λ_3 における発光強度 I_3 と波長 λ_5 における発光強度 I_5 の比 (I_5 / I_3) が 0

、1以上1.3以下である分光特性をもつ白色LED光源(LED1)、及び430nm～485nmの範囲内に発光強度が最大となる波長(λ_1)を有し、530nm～580nmの範囲内に第2の発光強度のピーク波長(λ_2)を有し、波長 λ_1 における発光強度 I_1 と波長 λ_2 における発光強度 I_2 の比(I_2/I_1)が0.2以上0.7以下である分光特性をもつ白色LED光源(LED2)が好ましい。

[0454] LED1としては、具体的には、日亜化学工業株式会社製のNSSW306D-HG-V1、NSSW304D-HG-V1等が挙げられる。

[0455] LED2としては、具体的には、日亜化学工業株式会社製のNSSW440、NSSW304D等が挙げられる。

[0456] [固体撮像素子]

本実施形態の固体撮像素子は、硬化膜を有する。固体撮像素子の構成は、特に限定されず固体撮像素子として機能すればよい。

固体撮像素子は、例えば、基板上に、固体撮像素子(CCD(電荷結合素子)イメージセンサ、CMOS(相補型金属酸化膜半導体)イメージセンサ等)の受光エリアを構成する複数のフォトダイオードおよびポリシリコン等からなる転送電極を有し、フォトダイオードおよび転送電極上にフォトダイオードの受光部のみ開口した遮光膜を有し、遮光膜上に遮光膜全面およびフォトダイオード受光部を覆うように形成された窒化シリコン等からなるデバイス保護膜を有し、デバイス保護膜上に、カラーフィルタを有する構成が好ましい。さらにデバイス保護膜上であってカラーフィルタの下(基板に近い側)に集光手段(例えば、マイクロレンズ等。以下同じ)を有する構成、またはカラーフィルタ上に集光手段を有する構成等も挙げられる。また、カラーフィルタは、隔壁により例えば格子状に仕切られた空間に、各着色画素が埋め込まれた構造も好ましい。この場合の隔壁は各着色画素に対して低屈折率であることが好ましい。固体撮像素子を備える撮像装置は、例えば、特開2012-227478号公報、特開2014-179577号公報、国際公開第2018/043654号に記載の装置が挙げられる。前記撮像装置

の用途は、デジタルカメラ、及び撮像機能を有する電子機器（携帯電話等）の他、車載カメラ及び監視カメラ用等が挙げられる。

[0457] 〔赤外線センサ〕

本実施形態の赤外線センサは、硬化膜を有する。図2は、赤外線センサの構成例を示す概略断面図である。図2に示す赤外線センサ300は、固体撮像素子310を備える。

[0458] 固体撮像素子310上に設けられている撮像領域は、赤外線カットフィルタ311とカラーフィルタ312とを組み合わせ構成されている。

赤外線吸収フィルタ311は、可視光領域の光（例えば、波長400～700nmの光）を透過し、赤外領域の光（例えば、波長800～1300nmの光）を遮蔽する。

カラーフィルタ312は、可視光領域における特定波長の光を透過及び吸収する画素が形成されたカラーフィルタであって、例えば、赤色（R）、緑色（G）、青色（B）の画素が形成されたカラーフィルタ等が用いられる。

[0459] 赤外線透過フィルタ313と固体撮像素子310との間には、赤外線透過フィルタ313を透過した波長の光を透過可能な樹脂膜314が配置されている。

赤外線透過フィルタ313は、可視光遮蔽性を有し、かつ、特定波長の赤外線を透過させるフィルタであって、上述した近赤外線吸収色素を含有した本実施形態の硬化膜が使用できる。赤外線透過フィルタ313は、例えば、波長400～830nmの光を遮光し、波長900～1300nmの光を透過させることが好ましい。

[0460] カラーフィルタ312、及び赤外線透過フィルタ313の入射光側には、マイクロレンズ315が配置されている。マイクロレンズ315を覆うように平坦化膜316が形成されている。

[0461] 図2に示す形態では、樹脂膜314が配置されているが、樹脂膜314に代えて赤外線透過フィルタ313を形成してもよい。

[0462] 本実施形態の硬化膜は、赤外線カットフィルタ311の表面の端部及び／

又は側面等の遮光膜として使用できるほか、赤外線センサの装置内壁に用いられれば、内部反射及び／又は受光部への意味しない光の入射を防ぎ、感度を向上させられる。

[0463] この赤外線センサによれば、画像情報を同時に取り込めるため、動きを検知する対象を認識したモーションセンシング等が可能である。また、この赤外線センサによれば、距離情報を取得できるため、3D情報を含んだ画像の撮影等も可能である。更に、この赤外線センサは、生体認証センサとしても使用できる。

[0464] また、本実施形態の硬化膜は、着色スペーサーにも使用できる。例えば、スペーサーをTFT型LCDに使用する場合、TFTに入射する光によりスイッチング素子としてTFTが誤作動を起こすことがあり、着色スペーサーはこれを防止するために用いられる。着色スペーサーは、着色スペーサー用のマスクを用いる以外は上述のブラックマトリクスと同様の方法で形成することができる。

[0465] また、本実施形態の硬化膜は、マイクロLED (Light Emitting Diode) 及びマイクロOLED (Organic Light Emitting Diode) などの用途にも使用できる。特に限定されないが、マイクロLEDおよびマイクロOLEDに使用される光学フィルタおよび光学フィルムのほか、遮光性および反射防止性を付与する部材に対して好適に用いられる。

マイクロLEDおよびマイクロOLEDの例としては、特表2015-500562号公報、および特表2014-533890号公報に記載のものが挙げられる。

[0466] また、本実施形態の硬化膜は、量子ドットディスプレイなどの用途にも使用できる。特に限定されないが、量子ドットディスプレイに使用される光学フィルタおよび光学フィルムのほか、遮光性および反射防止性を付与する部材に対して好適に用いられる。

[0467] また、本発明の実施形態はここでは記載していない様々な実施形態などを

含む。例えば、以下に関する構成を含む。

[0468] 本発明の一構成は、色素（A）、バインダ樹脂（B）、重合性化合物（C）、光重合開始剤（D）、およびレベリング剤（E）を含む感光性着色組成物であって、

バインダ樹脂（B）が、ブロックイソシアナト基を有する構成単位を有するアルカリ可溶性バインダ樹脂（B b）を含み、

光重合開始剤（D）が、上述の一般式（1）、一般式（2）、一般式（3）、一般式（4）または一般式（5）で表されるO-アシルオキシムエステル系光重合開始剤（D 1）である感光性着色組成物である。

[0469] 本発明の他の一構成は、レベリング剤（E）が、シリコーン系界面活性剤、フッ素系界面活性剤のいずれか1種を含む、前記の感光性着色組成物である。

[0470] 本発明の他の一構成は、バインダ樹脂（B）が、さらにポリスチレン換算の重量平均分子量が5,000以上50,000未満のアルカリ可溶性バインダ樹脂（B 1）（ただし、アルカリ可溶性バインダ樹脂（B b）である場合を除く）を含む、前記の感光性着色組成物である。

[0471] 本発明の他の一構成は、アルカリ可溶性バインダ樹脂（B 1）が、脂肪族環基を有する構成単位（b 3）を含む、前記の感光性着色組成物である。

[0472] 本発明の他の一構成は、アルカリ可溶性バインダ樹脂（B 1）が有する脂肪族環基を有する構成単位（b 3）が、上述の式（b 3 1）または式（b 3 2）に示す環を有する、前記の感光性着色組成物である。

[0473] 本発明の他の一構成は、アルカリ可溶性バインダ樹脂（B 1）が、さらに多塩基酸無水物に由来する構造（b 1-2）を含む、前記の感光性着色組成物である。

[0474] 本発明の他の一構成は、さらに樹脂型分散剤（Z）を含む、前記の感光性着色組成物である。

[0475] 本発明の他の一構成は、樹脂型分散剤（Z）が、酸性樹脂型分散剤（Z A）を含む、前記の感光性着色組成物である。

- [0476] 本発明の他の一構成は、酸性樹脂型分散剤（Z A）が、光架橋性酸性樹脂型分散剤（Z A U V - 1）を含む、前記の感光性着色組成物である。
- [0477] 本発明の他の一構成は、前記の感光性着色組成物の硬化物である、硬化膜である。
- [0478] 本発明の他の一構成は、前記の硬化膜を有する、カラーフィルタである。
- [0479] 本発明の他の一構成は、前記の硬化膜を有する、光学フィルタである。
- [0480] 本発明の他の一構成は、前記の硬化膜を有する、画像表示装置である。
- [0481] 本発明の他の一構成は、前記の硬化膜を有する、固体撮像素子である。
- [0482] 本発明の他の一構成は、前記の硬化膜を有する、赤外線センサである。
- [0483] 本明細書において、「～」を用いて示された数値範囲は、「～」の前後に記載される数値をそれぞれ最小値および最大値として含む範囲を示す。本明細書に段階的に記載されている数値範囲において、ある段階の数値範囲の上限値または下限値は、他の段階の数値範囲の上限値または下限値と任意に組み合わせることができる。
- [0484] 本発明は2021年9月13日出願の日本特許出願番号2021-148439の主題に関連し、その全開示内容を参照により本明細書に取り込む。

実施例

- [0485] 以下、実施例で本発明をより具体的に説明する。ただし、本発明はこれらに限定されない。なお、「部」は「質量部」、「%」は「質量%」である。また、本発明において、不揮発分もしくは不揮発分濃度は、280℃で30分間オープン静置後の、質量残分をいう。
- [0486] 実施例に先立ち、各測定方法について説明する。
- 樹脂の重量平均分子量（Mw）、数平均分子量（Mn）、酸価（mg KOH/g）、アミン価（mg KOH/g）、及びガラス転移温度（Tg）の測定は、以下の通りである。
- [0487] （バインダ樹脂、及び分散樹脂の平均分子量）
- バインダ樹脂、及び分散樹脂の数平均分子量（Mn）、重量平均分子量（Mw）は、RI検出器を装備したゲルパーミエーションクロマトグラフィー

(GPC)で測定した。装置としてHLC-8220GPC(東ソー株式会社製)を用い、分離カラムを2本直列に繋ぎ、両方の充填剤には「TSK-GEL SUPER HZM-N」を2連でつなげて使用し、オーブン温度40℃、溶離液としてテトラヒドロフラン(THF)溶液を用い、流速0.35ml/minで測定した。サンプルは1wt%の上記溶離液からなる溶剤に溶解し、20マイクロリットル注入した。分子量は、ポリスチレン換算値である。

[0488] (バインダ樹脂、及び分散樹脂の酸価)

バインダ樹脂、及び分散樹脂溶液0.5~1gに、アセトン80ml及び水10mlを加えて攪拌して均一に溶解させ、0.1mol/LのKOH水溶液を滴定液として、自動滴定装置(「COM-555」株式会社HIRANUMA製)を用いて滴定し、JIS K 0070の方法に準拠し、酸価(mg KOH/g)を測定した。そして、樹脂溶液の酸価と樹脂溶液の不揮発分濃度から、樹脂の不揮発分あたりの酸価を算出した。

[0489] (分散樹脂のアミン価)

分散樹脂のアミン価は、ASTM D 2074の方法に準拠し、測定した全アミン価(mg KOH/g)を不揮発分換算した値である。

[0490] (ガラス転移温度)

バインダ樹脂(B)のガラス転移温度は、示差走査熱測定装置を用いて、サンプルパンにサンプルを5mg秤量し、窒素気流下で-20~200℃まで昇温速度10℃/分で測定した。

[0491] <色素(A)の製造>

<微細化顔料の製造>

(微細化顔料A-R177の製造)

アントラキノン系赤色顔料C.1.ピグメントレッド177(シニック社製「シニレックスレッドSR3C」):500部、塩化ナトリウム:500部、およびジエチレングリコール:250部をステンレス製1ガロンニーダー(株式会社井上製作所製)に仕込み、120℃で8時間混練した。次に

、この混練物を5リットルの温水に投入し、70℃に加熱しながら1時間攪拌してスラリー状とし、濾過、水洗を繰り返して塩化ナトリウム及びジエチレングリコールを除いた後、80℃で一昼夜乾燥し、微細化有機顔料（A-R177）を得た。

[0492]（微細化顔料A-R254の製造）

ジケトピロロピロール系赤色顔料C. I. ピグメントレッド254（BAS Fジャパン株式会社製「Irgajin Red L 3630」）：500部、塩化ナトリウム：500部、およびジエチレングリコール：250部をステンレス製1ガロンニーダー（株式会社井上製作所製）に仕込み、120℃で8時間混練した。次に、この混練物を5リットルの温水に投入し、70℃に加熱しながら1時間攪拌してスラリー状とし、濾過、水洗を繰り返して塩化ナトリウム及びジエチレングリコールを除いた後、80℃で一昼夜乾燥し、微細化有機顔料（A-R254）を得た。

[0493]（微細化顔料A-R291の製造）

ジケトピロロピロール系赤色顔料C. I. ピグメントレッド291：500部、塩化ナトリウム：500部、およびジエチレングリコール：250部をステンレス製1ガロンニーダー（株式会社井上製作所製）に仕込み、120℃で8時間混練した。次に、この混練物を5リットルの温水に投入し、70℃に加熱しながら1時間攪拌してスラリー状とし、濾過、水洗を繰り返して塩化ナトリウム及びジエチレングリコールを除いた後、80℃で一昼夜乾燥し、微細化有機顔料（A-R291）を得た。

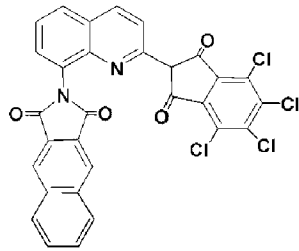
[0494] <微細化顔料（A-Y1）～（A-Y3）の製造>

特開2012-226110号公報の実施例に準じて下記キノフタロン化合物（a）～（c）を作製した。

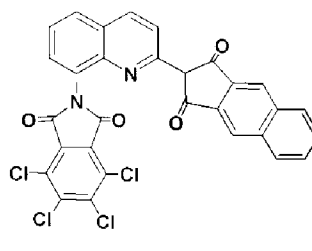
[0495]

[化46]

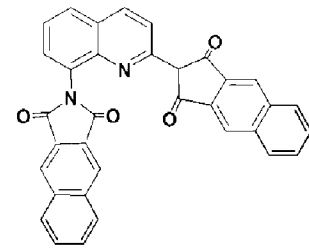
キノフタロン 化合物 (a)



キノフタロン 化合物 (b)



キノフタロン 化合物 (c)



[0496] (微細化顔料 (A-Y1) の製造)

キノフタロン化合物 (a) : 34部、キノフタロン化合物 (b) : 33部、キノフタロン化合物 (c) : 33部、塩化ナトリウム : 1200部、およびジエチレングリコール : 120部をステンレス製1ガロンニーダー (株式会社井上製作所製) に仕込み、60℃で6時間混練し、ソルトミリング処理した。得られた混練物を3リットルの温水に投入し、70℃に加熱しながら1時間攪拌してスラリー状とし、濾過、水洗を繰り返して塩化ナトリウムおよびジエチレングリコールを除いた後、80℃で一昼夜乾燥し、98部の微細化顔料 (A-Y1) を得た。

[0497] (微細化顔料A-Y138の製造)

キノフタロン系黄色顔料C. I. ピグメントイエロー138 (BASFジャパン株式会社製「パリオトルイエローK0960-HD」) : 100部、塩化ナトリウム : 700部、およびジエチレングリコール : 180部をステンレス製1ガロンニーダー (株式会社井上製作所製) に仕込み、80℃で6時間混練した。この混合物を温水2000部に投入し、80℃に加熱しながら1時間攪拌してスラリー状とし、濾過、水洗をくりかえして食塩および溶剤を除いた後、80℃で一昼夜乾燥し、微細化黄色顔料 (A-Y138) を得た。

[0498] (微細化顔料A-Y139の製造)

イソインドリン系黄色顔料C. I. ピグメントイエロー139 (BASFジャパン株式会社製「Paliotol Yellow D1819」) :

100部、塩化ナトリウム：1600部、及びジエチレングリコール：190部をステンレス製1ガロンニーダー（株式会社井上製作所製）に仕込み、60℃で10時間混練した。つぎにこの混合物を3リットルの温水に投入し、約80℃に加熱しながらハイスピードミキサーで約1時間攪拌してスラリー状とし、濾過、水洗をくりかえして塩化ナトリウム及び溶剤を除いた後、80℃で1昼夜乾燥し、微細化有機顔料（A-Y139）を得た。

[0499]（微細化顔料（A-Y150））

金属錯体系黄色顔料（C. I. ピグメントイエロー 150（ランクセス社製「Yellow Pigment E4GN」））：100部、塩化ナトリウム：1600部、及びジエチレングリコール：190部をステンレス製1ガロンニーダー（株式会社井上製作所製）に仕込み、60℃で10時間混練した。つぎにこの混合物を3リットルの温水に投入し、約80℃に加熱しながらハイスピードミキサーで約1時間攪拌してスラリー状とし、濾過、水洗をくりかえして塩化ナトリウム及び溶剤を除いた後、80℃で1昼夜乾燥し、微細化有機顔料（A-Y150）を得た。

[0500]（黄色顔料（A-Y4）の製造）

（アゾバルビツール酸前駆体）

特開2017-171915号公報に記載の合成方法に従い、アゾバルビツール酸前駆体を調製した。（インストラクション1）

85℃で1100gの蒸留水の中に、46.2gのジアゾバルビツール酸及び38.4gのバルビツール酸を導入した。次いで、水酸化カリウム水溶液を用いてそのpHを約pH5に調節し、90分間攪拌を続けた。

[0501]（黄色顔料（Y4-1））

インストラクション1において調製したアゾバルビツール酸前駆体（0.3モル）を、82℃で、1500部の蒸留水と混合した。次いで、10部の30%強度の塩酸を滴下により添加して、pHを2～2.5に調節した。その後で、79.4部のメラミン（0.63モル）を導入した。次いで、0.3モルの約25%強度の塩化ニッケル溶液を滴下により添加した。82℃で

3時間経過してから、KOHを用いて、pHを約5.5に調節した。これに続けて、90℃で約100部の蒸留水を用いて希釈した。次いで、21部の30%強度の塩酸を滴下により添加し、12時間、90℃の温度を保った。その後で、水酸化カリウム水溶液を用いて、pHを約5に調節した。次いで、サクシオンフィルター上で顔料を単離し、洗浄し、真空乾燥キャビネット内で、80℃で乾燥させ、かつ標準的な実験室用ミルの中で2分間かけて磨砕した（黄色顔料（Y4-1）＝ニッケルアゾバルビツール酸とメラミンとのアダクト）。

[0502]（黄色顔料（Y4-2））

黄色顔料（Y4-1）の製造例の「0.3モルの約25%強度の塩化ニッケル溶液」を、「0.225モルの25%強度の塩化ニッケル+0.075モルの25%強度の塩化銅（II）の混合溶液」に置き換えた以外は、黄色顔料（Y4-1）と同様にして、黄色顔料（Y4-2）を得た（黄色顔料（Y4-2）＝銅／ニッケルアゾバルビツール酸のメラミンアダクト、25モル%銅及び75モル%ニッケルの成分を有するハイブリッド化合物）。

[0503]（黄色顔料（Y4-3））

黄色顔料（Y4-1）の製造例の「0.3モルの約25%強度の塩化ニッケル溶液」を、「0.150モルの25%強度の塩化ニッケル+0.150モルの25%強度の塩化亜鉛の混合溶液」に置き換えた以外は、黄色顔料（Y4-1）と同様にして、黄色顔料（Y4-3）を得た（黄色顔料（Y4-3）＝亜鉛／ニッケルアゾバルビツール酸のメラミンアダクト、25モル%Zn及び75モル%ニッケルの成分を有するハイブリッド化合物）。

[0504]（黄色顔料（Y4-4））

黄色顔料（Y4-1）の製造例の「0.3モルの約25%強度の塩化ニッケル溶液」を、「0.075モルの25%強度の塩化ニッケル+0.225モルの25%強度の塩化亜鉛の混合溶液」に置き換える以外は、黄色顔料（Y4-1）と同様にして、黄色顔料（Y4-4）を得た（黄色顔料（Y4-4）＝亜鉛／ニッケルアゾバルビツール酸のメラミンアダクト、50モル%

Zn及び50モル%ニッケルの成分を有するハイブリッド化合物)。

[0505] (黄色微細化処理顔料 (A-Y4))

黄色顔料 (Y4-1) 25部、黄色顔料 (Y4-2) 25部、黄色顔料 (Y4-3) 25部、黄色顔料 (Y4-4) 25部、塩化ナトリウム1000部、及びジエチレングリコール120部をステンレス製1ガロンニーダー (株式会社井上製作所製) に仕込み、70℃で8時間混練した。この混合物を温水2000部に投入し、約80℃に加熱しながらハイスピードミキサーで約1時間攪拌してスラリー状とし、濾過、水洗をくりかえして食塩及び溶剤を除いた後、80℃で24時間乾燥し、黄色微細化処理顔料 (A-Y4) を得た。

[0506] (微細化した緑色顔料 (A-G58))

C. 1. ピグメントグリーン58 (DIC株式会社製「FASTOGEN Green A110」) : 100部、塩化ナトリウム: 1, 200部、及びジエチレングリコール: 120部をステンレス製1ガロンニーダー (株式会社井上製作所製) に仕込み、70℃で6時間混練した。この混練物を3000部の温水に投入し、70℃に加熱しながらハイスピードミキサーで1時間攪拌してスラリー状とし、濾過、水洗を繰り返して塩化ナトリウム及びジエチレングリコールを除いた後、80℃で一昼夜乾燥し、粉砕することにより微細化した緑色顔料 (A-G58) を得た。

[0507] (微細化した緑色顔料 (A-G59))

C. 1. ピグメントグリーン59: 100部、塩化ナトリウム: 1, 200部、及びジエチレングリコール: 120部をステンレス製1ガロンニーダー (株式会社井上製作所製) に仕込み、70℃で6時間混練した。この混練物を3000部の温水に投入し、70℃に加熱しながらハイスピードミキサーで1時間攪拌してスラリー状とし、濾過、水洗を繰り返して塩化ナトリウム及びジエチレングリコールを除いた後、80℃で一昼夜乾燥し、粉砕することにより微細化した緑色顔料 (A-G59) を得た。

[0508] (微細化した緑色顔料 (A-G62))

C. 1. ピグメントグリーン62 : 100部、塩化ナトリウム : 1, 200部、及びジエチレングリコール : 120部をステンレス製1ガロンニーダー（株式会社井上製作所製）中に仕込み、60℃で6時間混練した。次に、混練した混合物を温水に投入し、約80℃に加熱しながらハイスピードミキサーで1時間攪拌してスラリー状として、濾過・水洗をして塩化ナトリウム及びジエチレングリコールを除いた後、80℃で一昼夜乾燥させ、粉碎することにより微細化した緑色顔料（A-G62）を得た。

[0509]（微細化した緑色顔料（A-G63））

C. 1. ピグメントグリーン63 : 100部、塩化ナトリウム : 1, 200部、及びジエチレングリコール : 120部をステンレス製1ガロンニーダー（株式会社井上製作所製）中に仕込み、60℃で6時間混練した。次に、混練した混合物を温水に投入し、約80℃に加熱しながらハイスピードミキサーで1時間攪拌してスラリー状として、濾過・水洗をして塩化ナトリウム及びジエチレングリコールを除いた後、80℃で一昼夜乾燥させ、粉碎することにより微細化した緑色顔料（A-G63）を得た。

[0510]（微細化した緑色顔料（A-G7））

C. 1. ピグメントグリーン7（トーヨーカラー株式会社製「リオノールグリーン8390」） : 100部、塩化ナトリウム : 1, 200部、及びジエチレングリコール : 120部をステンレス製1ガロンニーダー（株式会社井上製作所製）中に仕込み、60℃で6時間混練した。次に、混練した混合物を温水に投入し、約80℃に加熱しながらハイスピードミキサーで1時間攪拌してスラリー状として、濾過・水洗をして塩化ナトリウム及びジエチレングリコールを除いた後、80℃で一昼夜乾燥させ、粉碎することにより微細化した緑色顔料（A-G7）を得た。

[0511]（微細化した緑色顔料（A-G36））

C. 1. ピグメントグリーン36（トーヨーカラー株式会社製「リオノールグリーン6YK」） : 100部、塩化ナトリウム : 1, 200部、及びジエチレングリコール : 120部をステンレス製1ガロンニーダー（株式会社

井上製作所製)中に仕込み、60℃で6時間混練した。次に、混練した混合物を温水に投入し、約80℃に加熱しながらハイスピードミキサーで1時間攪拌してスラリー状として、濾過・水洗をして塩化ナトリウム及びジエチレングリコールを除いた後、80℃で一昼夜乾燥させ、粉砕することにより微細化した緑色顔料(A-G36)を得た。

[0512] (微細化した青色顔料(A-B156))

C. 1. ピグメントブルー15:6(トーヨーカラー株式会社製「リオールブルーES」):100部、塩化ナトリウム:1,000部、およびジエチレングリコール:100部をステンレス製1ガロンニーダー(株式会社井上製作所製)に仕込み、50℃で12時間混練した。この混合物を温水3,000部に投入し、約70℃に加熱しながらハイスピードミキサーで約1時間攪拌してスラリー状とし、濾過、水洗をくりかえして食塩および溶剤を除いた後、80℃で24時間乾燥し、粉砕することにより微細化した青色顔料(A-B156)を得た。

[0513] (微細化した青色顔料(A-B153))

C. 1. ピグメントブルー15:3(トーヨーカラー株式会社製「リオールブルーFG7351」):100部、塩化ナトリウム:1,000部、およびジエチレングリコール:100部をステンレス製1ガロンニーダー(株式会社井上製作所製)に仕込み、50℃で12時間混練した。この混合物を温水3,000部に投入し、約70℃に加熱しながらハイスピードミキサーで約1時間攪拌してスラリー状とし、濾過、水洗をくりかえして食塩および溶剤を除いた後、80℃で24時間乾燥し、粉砕することにより微細化した青色顔料(A-B153)を得た。

[0514] (微細化した紫色顔料(A-V23))

C. 1. ピグメントバイオレット23(トーヨーカラー株式会社製「リオンゲンバイオレットFG6140」):100部、塩化ナトリウム:1,000部、およびジエチレングリコール:100部をステンレス製1ガロンニーダー(株式会社井上製作所製)に仕込み、50℃で12時間混練した。こ

の混合物を温水3,000部に投入し、約70℃に加熱しながらハイスピードミキサーで約1時間攪拌してスラリー状とし、濾過、水洗をくりかえして食塩および溶剤を除いた後、80℃で24時間乾燥し、粉碎することにより微細化した紫色顔料(A-V23)を得た。

[0515] <側鎖にカチオン性基を有する樹脂1の製造>

(側鎖にカチオン性基を有する樹脂1溶液)

ガス導入管、コンデンサー、攪拌翼、及び温度計を備え付けた反応装置に、メチルメタクリレート33.2部、*n*-ブチルメタクリレート27.3部、2-エチルヘキシルメタクリレート27.3部、を仕込み、窒素を流しながら50℃で1時間攪拌し、系内を窒素置換した。次に、ブロモイソ酪酸エチル2.1部、塩化第一銅1.9部、プロピレングリコールモノメチルエーテル62.3部を仕込み、窒素気流下で、100℃まで昇温して第一ブロックの重合を開始した。4時間重合後、重合溶液をサンプリングして固形分測定を行い、不揮発分から換算して重合転化率が98%以上であることを確認した。次に、この反応装置に、プロピレングリコールモノメチルエーテル8.1部、第二ブロックモノマーとしてメタクリル酸ジメチルアミノエチルメチルクロライド塩12.2部を投入し、100℃・窒素雰囲気下を保持したまま攪拌し、反応を継続した。メタクリル酸ジメチルアミノエチルメチルクロライド塩投入から2時間後、重合溶液をサンプリングして固形分測定を行い、不揮発分から換算して第二ブロックの重合転化率が98%以上であることを確認し50℃へ冷却した。その後、メタノールを加え、樹脂成分が40質量%の側鎖にカチオン性基を有する樹脂(E-1)を得た。樹脂(E-1)の重量平均分子量(M_w)は、7,300であった。

[0516] (染料溶液A-D1~D3の製造)

(染料1)

水2000部に不揮発分換算で側鎖にカチオン性基を有する樹脂1溶液を30部添加し、十分に攪拌混合を行った後、60℃に加熱した。一方、90部の水に10部のC.1.アシッドレッド52を溶解させた水溶液を調製し

、先ほどの樹脂溶液に少しずつ滴下した。滴下後、60℃で120分間攪拌し、十分に反応を行った。反応の終点確認としては濾紙に反応液を滴下して、にじみがなくなったところを終点として、造塩化合物が得られたものと判断した。攪拌しながら室温まで放冷した後、吸引濾過を行い、水洗後、濾紙上に残った造塩化合物を乾燥機にて水分を除去して乾燥し、C. I. アシッドレッド52と側鎖にカチオン性基を有する樹脂1との造塩化合物である着色剤（染料1）を得た。このとき着色剤（染料1）中のC. I. アシッドレッド52に由来する有効色素成分の含有量は25質量%であった。

[0517] （染料2）

C. I. アシッドレッド52をC. I. アシッドレッド289に変更した以外は着色剤（染料1）の製造と同様に行い、C. I. アシッドレッド289と側鎖にカチオン性基を有する樹脂1との造塩化合物である着色剤（染料2）を得た。このとき着色剤（染料2）中のC. I. アシッドレッド289に由来する有効色素成分の含有量は27質量%であった。

[0518] （染料3）

環流管を付けた1Lのステンレス製反応容器に、窒素雰囲気下、C. I. ベーシックバイオレット10（BV10：田岡化学工業株式会社製：Rodamine B）を5.0部、ヒドロキシエチルメタクリレート（HEMA）1.6部をジクロロメタン40mlに溶解させ、1-（3-ジメチルアミノプロピル）-3-エチルカルボジイミド塩酸塩2.2部、ジメチルアミノピリジン0.25部を添加して室温で24時間攪拌を行った。得られたジクロロメタン溶液を、水で洗浄し、減圧乾燥させた後、シリカゲルカラムにて精製を行い、着色剤（染料3）を得た。

[0519] <染料溶液A-D1の製造>

下記の混合物を均一になるように攪拌混合した後、孔径5.0μmのフィルタで濾過し着色組成物（染料溶液A-D1）を作製した。

着色剤（染料1） 20.0部

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（以下、PGMAc

という) 50.0部

溶剤(Q) 30.0部

なお、溶剤(Q)は、下記(Q-1)～(Q-4)をそれぞれの質量部で配合した混合溶剤(Q)である。

(Q-1) PGMAc 33部

(Q-2) 3-メトキシブタノール 20部

(Q-3) 3-エトキシプロピオン酸エチル 20部

(Q-4) n-酢酸ブチル 20部

[0520] (染料溶液A-D2, A-D3の製造)

染料溶液A-D1と同様にして、着色剤(染料2、染料3)を用いてそれぞれ染料溶液A-D2, A-D3を調製した。

[0521] <近赤外線吸収色素の製造>

(近赤外線吸収色素(A-NIR1))

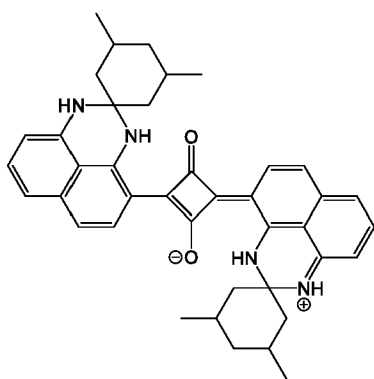
トルエン400部に、1,8-ジアミノナフタレン40.0部、3,5-ジメチルシクロヘキサノン32.2部、p-トルエンスルホン酸一水和物0.087部を混合し、窒素ガスの雰囲気中で加熱攪拌し、3時間還流させた。反応中に生成した水は共沸蒸留により反応系中から除去した。反応終了後、トルエンを蒸留して得られた暗茶色固体をアセトンで抽出し、アセトンとエタノールの混合溶媒から再結晶することにより精製した。得られた茶色固体を、トルエン240部とn-ブタノール160部の混合溶媒に溶解させ、3,4-ジヒドロキシー-3-シクロブテン-1,2-ジオン13.8部を加えて、窒素ガスの雰囲気中で加熱攪拌し、8時間還流反応させた。反応中に生成した水は共沸蒸留により反応系中から除去した。

反応終了後、溶媒を蒸留し、得られた反応混合物を攪拌しながら、ヘキサン200部を加えた。得られた黒茶色沈殿物を濾別した後、順次ヘキサン、エタノールおよびアセトンで洗浄を行い、減圧下で乾燥させ、下記化学式(17)で表される近赤外線吸収色素(A-NIR1)を得た。得られた近赤外線吸収色素(A-NIR1)50部、塩化ナトリウム500部、ジエチレ

ングリコール60部をステンレス製ガロンニーダー（株式会社井上製作所製）中に仕込み、60℃で12時間混練した。次に、混練した混合物を温水に投入し、約80℃に加熱しながら1時間攪拌してスラリー状として、濾過および水洗をして塩化ナトリウムおよびジエチレングリコールを除いた後、80℃で一昼夜乾燥させ粉碎することにより、微細化した近赤外線吸収色素（A-NIR1）を得た。

[0522] [化47]

化学式（17）



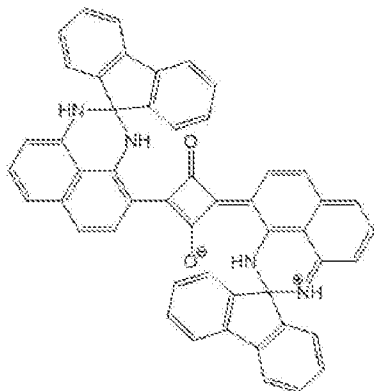
[0523]（近赤外線吸収色素（A-NIR2））

トルエン400部に、1,8-ジアミノナフタレン40.0部、2-ヒドロキシ-9-フルオレノン50.1部、p-トルエンスルホン酸一水和物0.087部を混合し、窒素ガスの雰囲気中で加熱攪拌し、3時間還流させた。反応中に生成した水は共沸蒸留により系中から除去した。反応終了後、トルエンを蒸留して得られた暗茶色固体をアセトンで抽出し、アセトンとエタノールの混合溶媒から再結晶することにより精製した。得られた茶色固体を、トルエン240部とn-ブタノール160部の混合溶媒に溶解させ、3,4-ジヒドロキシ-3-シクロブテン-1,2-ジオン13.8部を加えて、窒素ガスの雰囲気中で加熱攪拌し、8時間還流反応させた。反応中に生成した水は共沸蒸留により系中から除去した。反応終了後、溶媒を蒸留し、得られた反応混合物を攪拌しながら、ヘキサン200部を加えた。得られた黒茶色沈殿物を濾別した後、順次ヘキサン、エタノールおよびアセトンで洗浄を行い、減圧下で乾燥させ、下記化学式（18）で表される近赤外線吸収色

素 (A-NIR2) を得た。近赤外線吸収色素 (A-NIR2) を A-NIR1 と同様の方法で微細化した近赤外線吸収色素 (A-NIR2) を得た。

[0524] [化48]

化学式 (18)



[0525] (近赤外線吸収色素 (A-NIR31))

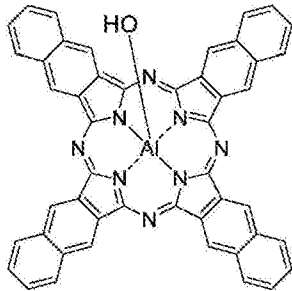
反応容器中で、*n*-アミルアルコール890部、DBU (1, 8-Diazabicyclo [5. 4. 0] undec-7-ene) 137部、2, 3-ジシアノナフタレン178部と塩化アルミニウム無水物40部を混合攪拌し、昇温後136℃で5時間還流した。攪拌したまま30℃まで冷却した反応溶液を、メタノール5000部、水10000部からなる混合溶媒中へ攪拌しながら注入し、青色のスラリーを得た。このスラリーを濾過し、メタノール2000部、水4000部からなる混合溶媒で洗浄、乾燥し、下記化学式 (19) の化合物を得た。

N-メチルピロリドン200部に5部のジフェニルリン酸を添加し、十分に攪拌混合を行った後、50℃に加熱した。この溶液に、10部の下記化学式 (19) の化合物を少しずつ添加した後、90℃で120分攪拌した。その後、この反応溶液を水2000部に注入し、生成した析出物をろ過、水洗の順で処理を行い、乾燥して、下記化学式 (20) で表される近赤外線吸収色素 (A-NIR3) を得た。近赤外線吸収色素 (A-NIR3) を A-NIR1 と同様の方法で微細化した近赤外線吸収色素 (A-NIR3) を得た。

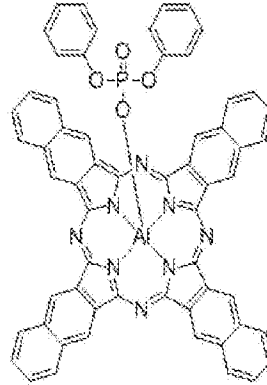
[0526]

[化49]

化学式 (19)



化学式 (20)

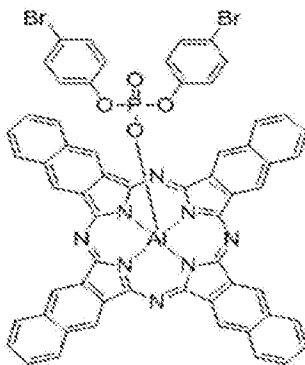


[0527] (近赤外線吸収色素 (A-NIR32))

N-メチルピロリドン200部に6部のビス(4-ブロモフェニル)リン酸を添加し、十分に攪拌混合を行った後、50℃に加熱した。この溶液に、10部の化学式(19)の化合物を少しずつ添加した後、90℃で120分攪拌した。その後、この反応溶液を水2000部に注入し、生成した析出物をろ過、水洗の順で処理を行い、乾燥して、下記化学式(201)で表される近赤外線吸収色素(A-NIR32)を得た。近赤外線吸収色素(A-NIR32)をA-NIR1と同様の方法で微細化した近赤外線吸収色素(A-NIR32)を得た。

[0528] [化50]

化学式 (201)



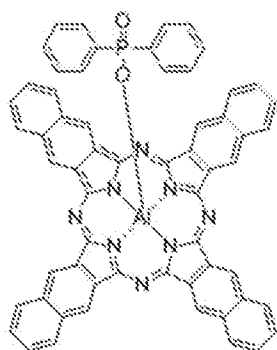
[0529] (近赤外線吸収色素 (A-NIR33))

N-メチルピロリドン200部に4部のジフェニルホスフィン酸を添加し

、十分に攪拌混合を行った後、50℃に加熱した。この溶液に、10部の化学式(19)の化合物を少しずつ添加した後、90℃で120分攪拌した。その後、この反応溶液を水2000部に注入し、生成した析出物をろ過、水洗の順で処理を行い、乾燥して、下記化学式(202)で表される近赤外線吸収色素(A-NIR33)を得た。近赤外線吸収色素(A-NIR33)をA-NIR1と同様の方法で微細化した近赤外線吸収色素(A-NIR32)を得た。

[0530] [化51]

化学式(202)



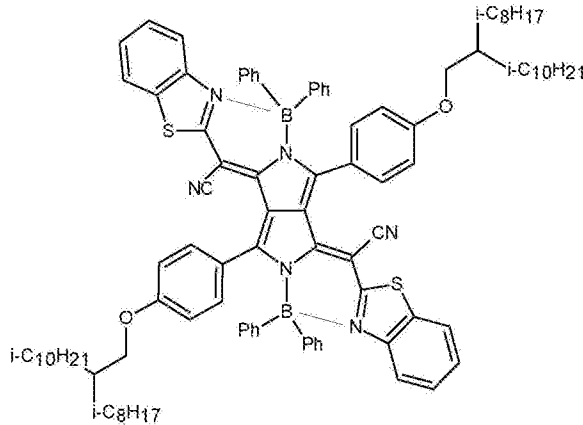
[0531] (近赤外線吸収色素(A-NIR4))

国際公開第2019/058882号の記載に従い、化学式(21)で表される近赤外線吸収色素(A-NIR4)を得た。近赤外線吸収色素(A-NIR4)をA-NIR1と同様の方法で、微細化した近赤外線吸収色素(A-NIR4)を得た。

[0532]

[化52]

化学式 (21)



[0533] <バインダ樹脂 (B) の製造>

(アルカリ可溶性バインダ樹脂 (B 1 - 1) 溶液)

セパラブル4口フラスコに温度計、冷却管、窒素ガス導入管、攪拌装置を取り付けた反応容器にプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (以下、PGMAc) 100部を入れ、容器に窒素ガスを注入しながら120°Cに加熱して、同温度で滴下管よりスチレン (以下、St) 10.4部、グリシジルメタクリレート (以下、GMA) 85.3部、ジシクロペンタニルメタクリレート (以下、DCPMA) 67.2部、アゾビスイソブチロニトリル (以下、AIBN) 1.0部の混合物を2.5時間かけて滴下し重合反応を行った。

次にフラスコ内を空気置換し、アクリル酸 (以下、AA) 43.2部にトリスジメチルアミノメチルフェノール0.3部、及びヒドロキノン0.3部を投入し、120°Cで5時間反応させた。これにより、GMAのエポキシ基とAAのカルボキシル基を反応させ、エポキシ基含有単量体に由来する構成単位 (b 1 - 1) (以下、GMA + AAと表す) を導入した。

さらにテトラヒドロ無水フタル酸 (以下、THPA) 60.8部、トリエチルアミン0.5部を加え120°Cで4時間反応させた。これにより、GMA-AAの水酸基とTHPAをエステル化反応させ、脂肪酸無水物変性した多塩基酸無水物に由来する構造 (b 1 - 2) (以下、GMA + AA + THPA

Aと表す)を導入した。その後、不揮発分が20%になるようにPGMAcを添加して、ランダム重合体のアルカリ可溶性バインダ樹脂(B1-1)溶液を調製した。

[0534] (アルカリ可溶性バインダ樹脂(B1-2)~(B1-11)、

表1-1、表1-2に記載の原料、構成比率になるように配合種、及び量を変え、アルカリ可溶性バインダ樹脂(B1-2)~(B1-11)を合成し、PGMAcを添加し不揮発分を20%とした。なお、表中の数値はモル%である。

[0535] [表1-1]

表1-1		(B1-1)	(B1-2)	(B1-3)	(B1-4)	(B1-5)	(B1-6)
エポキシ基含有単量体由来する構成単位(b1-1)	GMA+AA	20.0%	20.0%	20.0%	20.0%	20.0%	20.0%
	GMA+AA+THPA	40.0%	40.0%	40.0%	40.0%	40.0%	40.0%
芳香族環基を有する構成単位(b2)	スチレン	10.0%	10.0%	10.0%	10.0%	10.0%	10.0%
脂肪族環基を有する構成単位(b3)	ジシクロペンタニルメタクリレート	30.0%	30.0%	30.0%	30.0%	30.0%	30.0%
重量平均分子量(Mw)		8000	4000	5000	18000	50000	80000
酸価(mgKOH/g)		72	72	72	72	72	72
ガラス転移温度(°C)		B	B	B	B	B	B
二重結合当量		493	493	493	493	493	493

[0536] [表1-2]

表1-2		(B1-7)	(B1-8)	(B1-9)	(B1-10)	(B1-11)
エポキシ基含有単量体由来する構成単位(b1-1)	GMA+AA	20.0%	20.0%	20.0%	20.0%	20.0%
	GMA+AA+THPA	40.0%	40.0%	40.0%	40.0%	40.0%
芳香族環基を有する構成単位(b2)	スチレン	10.0%	40.0%	10.0%	10.0%	10.0%
脂肪族環基を有する構成単位(b3)	ジシクロペンタニルメタクリレート	30.0%				
その他構成単位(b5)	2-エチルヘキシルメタクリレート			30.0%		
	2-メタクリロイルオキシ-2-メチルアダマンタン				30.0%	
	イソデシルメタクリレート					30.0%
重量平均分子量(Mw)		8000	8000	80000	80000	80000
酸価(mgKOH/g)		72	72	72	72	72
ガラス転移温度(°C)		B	B	A	C	D
二重結合当量		493	493	493	493	493

[0537] 表1-1、表1-2に記載のバインダ樹脂のガラス転移温度(Tg)の範囲は、以下の通りである。

- A : -50°C以上-10°C以下
- B : -10°Cを超え80°C以下
- C : 80°Cを超え150°C未満
- D : -50°C未満、又は150°C以上

[0538] (ブロックイソシアナト基を有する構成単位を有するアルカリ可溶性バインダ樹脂溶液 (B b-1))

攪拌装置、滴下ロート、コンデンサー、温度計及びガス導入管を備えたフラスコに、149.3gのプロピレングリコールモノメチルエーテルを入れた後、窒素置換しながら攪拌し、78℃に昇温した。次に、16.1gのメタクリル酸2-(3,5-ジメチルピラゾール-1-イル)カルボニルアミノエチル(カレンズMOI-BP、昭和電工株式会社製)、6.7gのスチレン、28.2gのジシクロペンタニルメタクリレート、11.0gのメタクリル酸、25.3gの2-エチルヘキシルメタクリレート、12.8gのメタクリル酸メチルからなる単量体混合物と、11.2gの2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)(重合開始剤)を62.8gのプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートに添加し溶解させたものをそれぞれ滴下ロートからフラスコ中に滴下した。滴下終了後、78℃で3時間攪拌して共重合反応を行い、ランダム共重合体を生成させた。その後、不揮発分が20%になるようにプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを添加して、ブロックイソシアナト基を有する構成単位を有するアルカリ可溶性バインダ樹脂溶液(B b-1)を得た。得られた重合体組成物中の共重合体の重量平均分子量は8,000であり、酸価は75KOHmg/gであった。

[0539] (ブロックイソシアナト基を有する構成単位を有するアルカリ可溶性バインダ樹脂溶液 (B b-2) ~ (B b-4))

表1-3に記載の原料を用いる以外はブロックイソシアナト基を有する構成単位を有するアルカリ可溶性バインダ樹脂溶液(B b-1)と同様の条件でランダム共重合反応を行い、ブロックイソシアナト基を有する構成単位を有するアルカリ可溶性バインダ樹脂溶液(B b-2~4)を得た。得られた重合体組成物中のランダム共重合体の重量平均分子量及び酸価を表1-3に示す。なお、表1-3における、カレンズMOI-BMは、メタクリル酸2-[O-(1'-メチルプロプリデンアミノ)カルボキシアミノ]エチル(

昭和電工株式会社製)、カレンズMOI-DEMは、マロン酸-2-[[[2-メチル-1-オキソ-2-プロペニル]オキシ]エチル]アミノ]カルボニル]-1,3ジエチルエステル(昭和電工株式会社製)である。

[0540] [表1-3]

表1-3		(Bb-1)	(Bb-2)	(Bb-3)	(Bb-4)
ブロックイソシアナト基を有する構成単位(Bb-1)	MOI-BP	10.0%			
	MOI-BM		10.0%		
	MOI-DEM			10.0%	20.0%
芳香族環基を有する構成単位(b2)	スチレン	10.0%	10.0%	10.0%	
脂肪族環基を有する構成単位(b3)	ジシクロペンタニルメタクリレート	20.0%	20.0%	20.0%	10.0%
カルボキシル基含有構成単位(b4)	メタクリル酸	20.0%	20.0%	20.0%	20.0%
その他構成単位(b5)	2-エチルヘキシルメタクリレート	20.0%	20.0%	20.0%	
	メタクリル酸メチル	20.0%	20.0%	20.0%	50.0%
重量平均分子量(Mw)		8000	8000	8000	7900
酸価(mgKOH/g)		75	75	75	111.9

[0541] <樹脂型分散剤(Z)の製造>

(塩基性樹脂型分散剤(ZB-1)溶液)

ガス導入管、コンデンサー、攪拌翼、及び温度計を備え付けた反応装置に、メチルメタクリレート30部、n-ブチルメタクリレート30部、ヒドロキシエチルメタクリレート20部、テトラメチルエチレンジアミン13.2部を仕込み、窒素を流しながら50℃で1時間攪拌し、系内を窒素置換した。次に、プロモイソ酪酸エチル9.3部、塩化第一銅5.6部、PGMAc133部を仕込み、窒素気流下で、110℃まで昇温して第一ブロック(Bブロック)の重合を開始した。4時間重合後、重合溶液をサンプリングして不揮発分測定を行い、不揮発分から換算して重合転化率が98%以上であることを確認した。

次に、この反応装置に、PGMAc61部、第二ブロック(Aブロック)モノマーとして1,2,2,6,6-ペンタメチルピペリジルメタクリレート20部(昭和電工マテリアルズ株式会社製、ファンクリルFA-711M)を投入し、110℃・窒素雰囲気下を保持したまま攪拌し、反応を継続した。1,2,2,6,6-ペンタメチルピペリジルメタクリレート投入から2時間後、重合溶液をサンプリングして不揮発分測定を行い、不揮発分か

ら換算して第二ブロック（Aブロック）の重合転化率が98%以上であることを確認し、反応溶液を室温まで冷却して重合を停止した。不揮発分測定で不揮発分30%となるようPGMAcを加えて希釈し、不揮発分当たりのアミン価が57mgKOH/g、重量平均分子量6,500、重量平均数平均分子量4,500の櫛型の樹脂型分散剤（ZB-1）の溶液を得た。

[0542]（塩基性樹脂型分散剤（ZB-2）溶液）

ガス導入管、コンデンサー、攪拌翼、及び温度計を備え付けた反応装置に、メチルメタクリレート30部、*n*-ブチルメタクリレート30部、ヒドロキシエチルメタクリレート20部、テトラメチルエチレンジアミン13.2部を仕込み、窒素を流しながら50℃で1時間攪拌し、系内を窒素置換した。次に、ブロモイソ酪酸エチル9.3部、塩化第一銅0.6部、PGMAc133部を仕込み、窒素気流下で、110℃まで昇温して第一ブロック（Bブロック）の重合を開始した。4時間重合後、重合溶液をサンプリングして不揮発分測定を行い、不揮発分から換算して重合転化率が98%以上であることを確認した。

次に、この反応装置に、PGMAc61部、第二ブロック（Aブロック）モノマーとして1,2,2,6,6-ペンタメチルピペリジルメタクリレート20部（昭和電工マテリアルズ株式会社製、ファンクリルFA-711M）を投入し、110℃・窒素雰囲気下を保持したまま攪拌し、反応を継続した。1,2,2,6,6-ペンタメチルピペリジルメタクリレート投入から2時間後、重合溶液をサンプリングして不揮発分測定を行い、不揮発分から換算して第二ブロック（Aブロック）の重合転化率が98%以上であることを確認し、反応溶液を室温まで冷却して重合を停止した。不揮発分測定で不揮発分30%となるようPGMAcを加えて希釈し、不揮発分当たりのアミン価が58mgKOH/g、重量平均分子量90,000、重量平均数平均分子量69,500（*M_n*）の櫛型の樹脂型分散剤（ZB-2）の溶液を得た。

[0543]（酸性樹脂型分散剤（ZA-1）溶液）

ガス導入管、温度、コンデンサー、攪拌機を備えた反応容器に、メタクリル酸10部、メチルメタクリレート100部、*i*-ブチルメタクリレート70部、ベンジルメタクリレート20部、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート50部を仕込み、窒素ガスで置換した。

反応容器内を50℃に加熱攪拌し、3-メルカプト-1, 2-プロパンジオール12部を添加した。90℃に昇温し、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル0.1部をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート90部に加えた溶液を添加しながら7時間反応した。不揮発分測定により95%が反応したことを確認した。

ピロメリット酸無水物19部、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート50部、シクロヘキサノン50部、触媒として1, 8-ジアザビシクロ-[5. 4. 0]-7-ウンデセン0.4部を追加し、100℃で7時間反応させた。酸価の測定で98%以上の酸無水物がハーフエステル化していることを確認し反応を終了し、不揮発分測定で不揮発分30%となるようプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを加えて希釈し、酸価70mg KOH/g、重量平均分子量8, 500の楕型構造の樹脂型分散剤(ZA-1)の溶液を得た。

[0544] (酸性樹脂型分散剤(ZA-2)溶液)

ガス導入管、温度計、コンデンサー、攪拌機を備えた反応容器に、*n*-ブチルアクリレート80部、メチルメタクリレート60部、メタクリル酸20部、カレンズMOI-BM(昭和電工株式会社製)20部、ETERNACOLL OXMA(UBE株式会社製)20部、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート100部を仕込み、窒素ガスで置換した。反応容器内を80℃に加熱して、2-メルカプト-2-メチル-1, 3-プロパンジオール14部に、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル0.1部を溶解した溶液を添加して、10時間反応した。不揮発分測定により95%が反応したことを確認した。次に、BPAF:9, 9-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)フルオレン二酸無水物(JFEケミカル株式会社製)39部、

C-1015N（2官能ポリカーボネートポリオール、商品名クラレポリオールC-1015N（水酸基価112mg KOH/g、株式会社クラレ製））106部、トリメリット酸無水物33部、シクロヘキサノン392部、触媒として1,8-ジアザビシクロ-[5.4.0]-7-ウンデセン0.40部を追加し、100℃で7時間反応させた。酸価の測定で98%以上の酸無水物がハーフエステル化していることを確認し反応を終了した。プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートで不揮発分30%に調整し、酸価94mg KOH/g、重量平均分子量25,000の末端に芳香族カルボン酸部位を有するブロック型の樹脂型分散剤（ZA-2）の溶液を得た。

[0545]（酸性樹脂型分散剤（ZA-3）溶液）

ガス導入管、温度計、コンデンサー、攪拌機を備えた反応容器に、3-メルカプト-1,2-プロパンジオールを6部、ピロメリット酸二無水物を9.7部、シクロヘキサノンを23.5部、モノ-n-ブチル錫（IV）オキシドを0.01部、それぞれ仕込み、窒素ガスで置換した。反応容器内を100℃に加熱して、7時間反応させた。酸価の測定で97%以上の酸無水物がハーフエステル化していることを確認した後、系内の温度を70℃に冷却し、メチルメタクリレート80部、ヒドロキシエチルメタクリレート20部を仕込み、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル0.1部をシクロヘキサノン26.2部に溶解した溶液を添加して、10時間反応した。固形分測定により重合が95%進行したことを確認し反応を終了した。反応終了後、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートにて不揮発分を30%に調整し、重量平均分子量9,500の櫛型の樹脂型分散剤（ZA-3）の溶液を得た。

[0546]（光架橋性酸性樹脂型分散剤（ZAUV-1）溶液）

ガス導入管、温度計、コンデンサー、攪拌機を備えた反応容器に、1-チオグリセロール108部、ピロメリット酸無水物174部、PGMAc（メトキシプロピルアセテート）650部、触媒としてモノブチルスズオキシド0.2部を仕込み、窒素ガスで置換した後、120℃で5時間反応させた（

第一工程)。酸価の測定で95%以上の酸無水物がハーフエステル化していることを確認した。次に、第一工程で得られた化合物を不揮発分換算で160部、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート200部、エチルアクリレート200部、t-ブチルアクリレート150部、2-メトキシエチルアクリレート200部、メチルアクリレート200部、メタクリル酸50部、PGMAc663部を仕込み、反応容器内を80℃に加熱して、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)1.2部を添加し、12時間反応した(第二工程)。不揮発分測定により95%が反応したことを確認した。最後に、第二工程で得られた化合物の50%PGMAc溶液を500部、2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネート27.0部、ヒドロキノン0.1部を仕込み、IRにてイソシアネート基に基づく2270cm⁻¹のピークの消失を確認するまで反応を行った(第三工程)。ピーク消失の確認後、反応溶液を冷却して、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートで不揮発分調整することにより不揮発分30%の楕型の樹脂型分散剤(ZAUV-1)の溶液を得た。得られた樹脂型分散剤の酸価は68、不飽和二重結合当量は1,593、重量平均分子量は13,000であった。

[0547] <分散体の製造>

(分散体1)

下記の原料を均一になるように攪拌混合した後、直径0.5mmのジルコニアビーズを用いて、アイガーミル(アイガージャパン株式会社製「ミニモデルM-250 MK11」)で3時間分散した後、孔径1.0μmのフィルタで濾過し、分散体1を製造した。

微細化顔料(A-R177)	: 11.0部
樹脂型分散剤(ZAUV-1)	: 30.0部
有機溶剤(PGMAc)	: 59.0部

[0548] (分散体2~36)

表2-1~表2-5に記載した原料、量を変えた以外は、分散体1と同様にして分散体2~36を製造した。

[0549] [表2-1]

表2-1		分散体1	分散体2	分散体3	分散体4	分散体5	分散体6	分散体7	分散体8	分散体9	分散体10
赤色顔料	(A-R177)	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0					
	(A-R254)						11.0				
	(A-R291)							11.0			
黄色顔料	(A-Y1)								11.0		
	(A-Y2)									11.0	
	(A-Y3)										11.0
樹脂型分散剤(Z)	(ZAUV-1)	30.0					30.0	30.0	30.0	30.0	30.0
	(ZB-1)		30.0								
	(ZA-1)			30.0							
	(ZA-2)				30.0						
	(ZA-3)					30.0					
有機溶剤(Q)	PGMAc	59.0	59.0	59.0	59.0	59.0	59.0	59.0	59.0	59.0	59.0

[0550] [表2-2]

表2-2		分散体11	分散体12	分散体13	分散体14	分散体15	分散体16	分散体17	分散体18	分散体19	分散体20
黄色顔料	(A-Y138)	11.0									
	(A-Y139)		11.0								
	(A-Y150)			11.0							
緑色顔料	(A-Y4)				11.0						
	(A-Y185)					11.0					
	(A-G58)						11.0				
	(A-G59)							11.0			
	(A-G63)								11.0		
	(A-G7)									11.0	
青色顔料	(A-G36)										11.0
樹脂型分散剤(Z)	(ZAUV-1)	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0
有機溶剤(Q)	PGMAc	59.0	59.0	59.0	59.0	59.0	59.0	59.0	59.0	59.0	59.0

[0551] [表2-3]

表2-3		分散体21	分散体22	分散体23	分散体24	分散体25	分散体26	分散体27	分散体28	分散体29	分散体30
緑色顔料	(A-B156)	11.0									
青色顔料	(A-B153)		11.0								
紫色顔料	(A-V23)			11.0							
染料溶液	(A-D1)				20.0						
	(A-D2)					20.0					
	(A-D3)						20.0				
近赤外線吸収色素	(A-NIR1)							11.0			
	(A-NIR2)								11.0		
	(A-NIR3)									11.0	
	(A-NIR4)										11.0
樹脂型分散剤(Z)	(ZAUV-1)	30.0	30.0				30.0	30.0	30.0	30.0	30.0
有機溶剤(Q)	PGMAc	59.0	59.0	50.0	50.0	50.0	59.0	59.0	59.0	59.0	59.0
	(Q-1)			30.0	30.0	30.0					

[0552] [表2-4]

表2-4		分散体31
緑色顔料	(A-G36)	11.0
樹脂型分散剤(Z)	BYK-161	30.0
有機溶剤(Q)	PGMAc	59.0

[0553] [表2-5]

表2-5		分散体32	分散体33	分散体34	分散体35	分散体36
緑色顔料	(A-G36)		11.0	11.0	9.0	13.6
緑色顔料	(A-G62)	11.0				
樹脂型分散剤(Z)	BYK-161	30.0				
	(ZB-1)		30.0			
	(ZB-2)			30.0		
	(ZAUV-1)				45.0	11.4
有機溶剤(Q)	PGMAc	59.0	59.0	59.0	46.0	75.0

[0554] 表2-1～表2-5に記載したそれぞれの原料については、以下の通りである。

[0555] [有機溶剤 (Q)]

P G M A c : プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

Q-1 : プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート60部、2-ブタノール10部、酢酸n-ブチル10部、プロピレングリコールモノメチルエーテル10部、イソブチルアルコール10部の混合物

[樹脂型分散剤 (Z)]

(ZB-3) : Disperbyk 161 ; 重量平均分子量100,000の塩基性分散剤 ; ビックケミー社製

[0556] <感光性組成物の製造>

[比較例1]

(感光性組成物1)

以下の原料を混合、攪拌し、孔径1.0 μ mのフィルタで濾過して感光性組成物1を製造した。

分散体31 : 40.91部

バインダ樹脂溶液 (Bb-4) : 10.09部

重合性化合物 (C-1) : 4.50部

光重合開始剤 (D2) : 0.30部

有機溶剤 (P G M A c) : 44.20部

[0557] [比較例2]

(感光性組成物2)

比較例1の感光性組成物1を、表3-1に記載した原料、量に変えた以外は、実施例1と同様にして感光性組成物2を製造した。

[0558] [実施例1]

(感光性組成物3)

以下の原料を混合、攪拌し、孔径1.0 μ mのフィルタで濾過して感光性組成物3を製造した。

- 分散体 3 1 : 40.91部
- バイнда樹脂溶液 (B b-4) : 10.04部
- 重合性化合物 (C-1) : 4.50部
- 光重合開始剤 (D 1-4-1) : 0.30部
- レベリング剤 (E-1) : 1.00部
- 有機溶剤 (PGMAc) : 43.25部

[0559] [実施例 2~94]

(感光性組成物 4~96)

実施例 1 の感光性組成物 3 を、表 3-1~表 3-11 に記載した原料、量に変えた以外は、実施例 1 と同様にして感光性組成物 4~98 を製造した。表中、ブロックイソシアナト基を有する構成単位を有するアルカリ可溶性バイнда樹脂溶液 (B b) をバイнда樹脂溶液 (B b)、アルカリ可溶性バイнда樹脂 (B 1) をバイнда樹脂 (B 1) と記す。

[0560] [表3-1]

表3-1	分散体	感光性組成物1	感光性組成物2	感光性組成物3	感光性組成物4	感光性組成物5	感光性組成物6	感光性組成物7	感光性組成物8
		31	32	33	34	35	36	37	38
バイнда樹脂溶液 (B b)	(Bb-4)	10.04	10.04	10.04	10.04				
	(Bb-1)				10.04				
	(Bb-2)					10.04			
	(Bb-3)						10.04		
バイнда樹脂 (B 1)	(B1-1)						5.02	5.02	5.02
重合性化合物 (C)	(C-1)	4.50	4.50	4.50	4.50	4.50	4.50	4.50	4.50
	(C2)	0.02	0.30						
光重合開始剤 (D)	(D1-8-1)			0.30	0.30	0.30	0.30		
	(D1-1-1)							0.30	
	(D1-1-2)								0.30
	(D1-1-3)								0.30
レベリング剤 (E)	(E-1)	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
有機溶剤 (G)	PGMAc	43.25	43.25	43.25	43.25	43.25	43.25	43.25	43.25
感光性組成物 (G) / バイнда樹脂溶液 (B)	X	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2
	Y	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1
	X/Y	0.95	0.95	0.95	0.95	0.95	0.95	0.95	0.95

[0561]

[表3-2]

表3-2		実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20
		成分A	成分B	成分C	成分D	成分E	成分F	成分G	成分H	成分I	成分J	成分K	成分L
分散体	20	40.01	40.01	40.01	40.01	40.01	40.01	40.01	40.01	40.01	40.01	40.01	40.01
バインダ樹脂(B)	(B0-3)	5.02	5.02	5.02	5.02	5.02	5.02	5.02	5.02	5.02	5.02	5.02	5.02
バインダ樹脂(B1)	(B1-1)	5.02	5.02	5.02	5.02	5.02	5.02	5.02	5.02	5.02	5.02	5.02	5.02
芳香族化合物(C)	(C1-1)	4.80	4.80	4.80	4.80	4.80	4.80	4.80	4.80	4.80	4.80	4.80	4.80
	(C1-1-1)	0.30											
	(C1-2-1)		0.30										
	(C1-2-2)			0.30									
	(C1-2-3)				0.30								
	(C1-3-1)					0.30							
	(C1-3-2)						0.30						
	(C1-4-1)							0.30					
レバリング剤(E)	(E-1)	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	
有機溶剤(G)	PCMAc	43.25	43.25	43.25	43.25	43.25	43.25	43.25	43.25	43.25	43.25	43.25	
芳香族化合物(C)/バインダ樹脂(B)		2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	
X		1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	
Y		4.7	4.7	4.7	4.7	4.7	4.7	4.7	4.7	4.7	4.7	4.7	
X,Y		0.21	0.21	0.21	0.21	0.21	0.21	0.21	0.21	0.21	0.21	0.21	

[0562] [表3-3]

表3-3		実施例19	実施例20	実施例21	実施例22	実施例23	実施例24	実施例25	実施例26	実施例27	実施例28	実施例29	実施例30
		成分A	成分B	成分C	成分D	成分E	成分F	成分G	成分H	成分I	成分J	成分K	成分L
分散体	20	40.01	40.01	40.01	40.01	40.01	40.01	40.01	40.01	40.01	40.01	40.01	40.01
バインダ樹脂(B)	(B0-3)	5.02	5.02	5.02	5.02	5.02	5.02	5.02	5.02	5.02	5.02	5.02	5.02
バインダ樹脂(B1)	(B1-1)	5.02	5.02	5.02	5.02	5.02							
	(B1-2)						5.02						
	(B1-3)							5.02					
	(B1-4)								5.02				
芳香族化合物(C)	(C1-1)	4.80	4.80	4.80	4.80	4.80	4.80	4.80	4.80	4.80	4.80	4.80	
芳香族化合物(C)	(C1-1-2)						0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	
	(C1-1-3)	0.30											
	(C1-4-4)		0.30										
	(C1-5-5)			0.30									
	(C1-6-6)				0.30								
	(C1-7-7)					0.30							
レバリング剤(E)	(E-1)	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	
有機溶剤(G)	PCMAc	43.25	43.25	43.25	43.25	43.25	43.25	43.25	43.25	43.25	43.25	43.25	
芳香族化合物(C)/バインダ樹脂(B)		2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	
X		1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	
Y		4.7	4.7	4.7	4.7	4.7	4.7	4.7	4.7	4.7	4.7	4.7	
X,Y		0.21	0.21	0.21	0.21	0.21	0.21	0.21	0.21	0.21	0.21	0.21	

[0563] [表3-4]

表3-4		実施例31	実施例32	実施例33	実施例34	実施例35	実施例36	実施例37	実施例38	実施例39	実施例40
		成分A	成分B	成分C	成分D	成分E	成分F	成分G	成分H	成分I	成分J
分散体	20	40.01	40.01	40.01	40.01	40.01	40.01	40.01	40.01	40.01	40.01
	1										40.01
	2										40.01
バインダ樹脂(B)	(B0-3)	5.02	5.02	5.02	5.02	5.02	5.02	5.02	5.02	5.02	5.02
バインダ樹脂(B1)	(B1-1)						5.02	5.02	5.02	5.02	5.02
	(B1-7)	5.02									
	(B1-8)		5.02								
	(B1-9)			5.02							
芳香族化合物(C)	(C1-1)	4.80	4.80	4.80	4.80	4.80	4.80	4.80	4.80	4.80	4.80
芳香族化合物(C)	(C1-1-2)	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
レバリング剤(E)	(E-1)	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
有機溶剤(G)	PCMAc	43.25	43.25	43.25	43.25	43.25	43.25	43.25	43.25	43.25	43.25
芳香族化合物(C)/バインダ樹脂(B)		2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2
X		1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
Y		4.7	4.7	4.7	4.7	4.7	4.7	4.7	4.7	4.7	4.7
X,Y		0.21	0.21	0.21	0.21	0.21	0.21	0.21	0.21	0.21	0.21

[0564]

[表3-5]

表3-5		実施例39 感光性 組成物41	実施例40 感光性 組成物42	実施例41 感光性 組成物43	実施例42 感光性 組成物44	実施例43 感光性 組成物45	実施例44 感光性 組成物46	実施例45 感光性 組成物47	実施例46 感光性 組成物48	実施例47 感光性 組成物49
分散体	1		20.45	10.23	20.05	16.36				
	2									
	3									
	4									
	5	40.91								
	6		20.45	20.45	20.05	16.36				
	7			10.23						
	21				0.82					
	12					8.18				
	16						16.36			
	17						16.36			
	18							20.45		
	19								12.27	12.27
	20								12.27	12.27
	22								4.09	
8										
9										
10										
12						8.18	20.45	4.09	8.18	
13								4.09		
14								4.09		
15									8.18	
バインダ樹脂溶液 (B b)	(Bb-3)	5.02	5.02	5.02	5.02	5.02	5.02	5.02	5.02	5.02
バインダ樹脂(B1)	(B1-1)	5.02	5.02	5.02	5.02	5.02	5.02	5.02	5.02	5.02
重合性化合物(C)	(C-1)	4.50	4.50	4.50	4.50	4.50	4.50	4.50	4.50	4.50
光重合開始剤(D)	(D1-1-2)	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
レベリング剤(E)	(E-1)	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
有機溶剤(Q)	PGMAc	43.25	43.25	43.25	43.25	43.25	43.25	43.25	43.25	43.25
重合性化合物(C)/バインダ樹脂(B)		2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2
X		1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
Y		4.7	4.7	4.7	4.7	4.7	4.7	4.7	4.7	4.7
X/Y		0.21	0.21	0.21	0.21	0.21	0.21	0.21	0.21	0.21

[0565] [表3-6]

表3-6		実施例48 感光性 組成物50	実施例49 感光性 組成物51	実施例50 感光性 組成物52	実施例51 感光性 組成物53	実施例52 感光性 組成物54	実施例53 感光性 組成物55
分散体	1				2.05		
	8	4.09					
	9	4.09					
	10	4.09					
	20	28.64					8.18
	21		28.64	16.36	24.55	34.77	16.36
	22		12.27	16.36	8.18		
	23			8.18	6.14		16.36
	24					1.13	
	25					1.13	
	26					1.13	
	27						
	28						
29							
30							
バインダ樹脂溶液 (B b)	(Bb-3)	5.02	5.02	5.02	5.02	6.40	5.02
バインダ樹脂(B1)	(B1-1)	5.02	5.02	5.02	5.02	6.40	5.02
重合性化合物(C)	(C-1)	4.50	4.50	4.50	4.50	4.50	4.50
光重合開始剤(D)	(D1-1-2)	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
レベリング剤(E)	(E-1)	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
有機溶剤(Q)	PGMAc	43.25	43.25	43.25	43.25	43.25	43.25
重合性化合物(C)/バインダ樹脂(B)		2.2	2.2	2.2	2.2	1.8	2.2
X		1.00	1.00	1.00	1.00	1.28	1.00
Y		4.7	4.7	4.7	4.7	4.4	4.7
X/Y		0.21	0.21	0.21	0.21	0.29	0.21

[0566]

[表3-7]

表3-7		実施例54	実施例55	実施例56	実施例57
		感光性 組成物56	感光性 組成物57	感光性 組成物58	感光性 組成物59
分散体	20	40.91	40.91	40.91	40.91
バインダ樹脂溶液 (B b)	(Bb-3)	1.00	2.51	7.53	9.04
バインダ樹脂(B1)	(B1-1)	9.04	7.53	2.51	1.00
重合性化合物(C)	(C-1)	4.50	4.50	4.50	4.50
光重合開始剤(D)	(D1-1-2)	0.30	0.30	0.30	0.30
レベリング剤(E)	(E-1)	1.00	1.00	1.00	1.00
有機溶剤(Q)	PGMAc	43.25	43.25	43.25	43.25
重合性化合物(C)/バインダ樹脂(B)		2.2	2.2	2.2	2.2
X		0.20	0.50	1.51	1.81
Y		5.5	5.2	4.2	3.9
X/Y		0.04	0.10	0.36	0.47

[0567] [表3-8]

表3-8		実施例58	実施例59	実施例60	実施例61	実施例62	実施例63	実施例64	実施例65	実施例66	実施例67
		感光性 組成物60	感光性 組成物61	感光性 組成物62	感光性 組成物63	感光性 組成物64	感光性 組成物65	感光性 組成物66	感光性 組成物67	感光性 組成物68	感光性 組成物69
分散体	20	40.91	40.91	40.91	40.91				16.30	40.91	40.91
	26					3.00					
	27						51.80				
	28							16.30			
	29							16.30			
	30							2.58			
	31							2.58			
	32							2.58			
	33								19.38		
	34								0.10		
バインダ樹脂溶液(Bb)	(Bb-3)	7.53	7.53	7.53	7.53	17.17	13.04	9.04	9.04	7.53	7.53
バインダ樹脂(B1)	(B1-1)	2.51	2.51	2.51	2.51	25.80	3.97	1.50	1.50	2.51	2.51
	(B1-1-1)	4.99				15.60	5.99	3.96	3.96	7.50	9.99
	(B1-1-2)		4.50								
重合性化合物(C)	(C-1)			4.50							
	(C-1-3)				4.50						
	(C-1-3)					4.50					
光重合開始剤(D)	(D1-1-2)	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	1.00	1.00		
	(D1-1-M)							0.10	0.10	0.30	
	(D1-2-M)							0.10	0.10		0.30
	(D1-3-M)							0.10	0.10		0.30
レベリング剤(E)	(E-1)	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
密着向上剤(J)	(J-1)	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
熱硬化性化合物(H)	(H-1)	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
有機溶剤(Q)	PGMAc	43.25	43.25	43.25	43.25	43.25	20.46	43.25	43.25	43.25	43.25
重合性化合物(C)/バインダ樹脂(B)		1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.2	1.6	1.6	1.8	1.8
X		1.51	1.51	1.51	1.51	3.87	3.87	1.81	1.81	1.51	1.51
Y		4.2	4.2	4.2	4.2	4.5	3.4	3.5	3.4	4.2	4.2
X/Y		0.36	0.36	0.36	0.36	0.77	0.78	0.47	0.47	0.36	0.36

[0568] [表3-9]

表3-9		実施例68	実施例69	実施例70	実施例71	実施例72	実施例73	実施例74	実施例75	実施例76	実施例77
		感光性 組成物70	感光性 組成物71	感光性 組成物72	感光性 組成物73	感光性 組成物74	感光性 組成物75	感光性 組成物76	感光性 組成物77	感光性 組成物78	感光性 組成物79
分散体	20	40.91	40.91	40.91	40.91	40.91	40.91		20.45		
	27									20.45	
	28										20.45
	29										
	30										
バインダ樹脂溶液(Bb)	(Bb-3)	7.53	7.53	7.53	7.53	7.53	16.00	13.37	13.37	13.37	13.37
バインダ樹脂(B1)	(B1-1)	2.51	2.51	2.51	2.51	2.51	1.80	13.37	13.37	13.37	13.37
重合性化合物(C)	(C-1)							5.25	5.25	5.25	5.25
	(C1-1)	3.90	3.90	3.90	3.90	3.90	2.95				
光重合開始剤(D)	(D1-1-2)						0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
	(D1-3-M)	0.30									
	(D1-4-M)		0.30								
	(D1-5-M)			0.30							
	(D1-6-M)				0.30						
レベリング剤(E)	(E-1)	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
密着向上剤(J)	(J-1)	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
熱硬化性化合物(H)	(H-1)	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
有機溶剤(Q)	(Q-1)	43.25	43.25	43.25	43.25	43.25	37.04	46.25	46.25	46.25	46.25
重合性化合物(C)/バインダ樹脂(B)		1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	0.83	0.88	0.88	0.88	0.88
X		1.51	1.51	1.51	1.51	1.51	3.20	2.67	2.67	2.67	2.67
Y		4.2	4.2	4.2	4.2	4.2	4.0	4.5	4.5	4.5	4.5
X/Y		0.36	0.36	0.36	0.36	0.36	0.79	0.59	0.59	0.59	0.59

[0569] [表3-10]

表3-10		実施例78 感光性 組成物80	実施例79 感光性 組成物81	実施例80 感光性 組成物82	実施例81 感光性 組成物83	実施例82 感光性 組成物84	実施例83 感光性 組成物85	実施例84 感光性 組成物86	実施例85 感光性 組成物87	実施例86 感光性 組成物88	実施例87 感光性 組成物89
分散体	20	40.91	40.91	40.91	40.91	40.91	40.91	40.91	40.91	40.91	40.91
バインダ樹脂溶液 (Bb)	(Bb-3)	5.02	5.02	5.02	5.02	5.02	5.02	5.02	5.02	5.02	5.02
バインダ樹脂(B1)	(B1-1)	5.02	5.02	5.02	5.02	5.02	5.02	5.02	5.02	5.02	5.02
重合性化合物(C)	(C-1)	4.50	4.50	4.50	4.50	4.50	4.50	4.50	4.50	4.50	4.50
光重合開始剤(D)	(D1-1-2)										
	(D1-1-10)	0.30									
	(D1-1-11)		0.30								
	(D1-1-12)			0.30							
	(D1-4-5)				0.30						
	(D1-4-6)					0.30					
	(D1-6-1)						0.30				
	(D1-6-2)							0.30			
(D1-6-3)								0.30			
(D1-6-4)									0.30		
(D1-7-1)										0.30	
レベリング剤(E)	(E-1)	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
有機溶剤(Q)	PGMAc	43.25	43.25	43.25	43.25	43.25	43.25	43.25	43.25	43.25	43.25
重合性化合物(C)/バインダ樹脂(B)		2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2
X		1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
Y		4.7	4.7	4.7	4.7	4.7	4.7	4.7	4.7	4.7	4.7
X/Y		0.21	0.21	0.21	0.21	0.21	0.21	0.21	0.21	0.21	0.21

[0570] [表3-11]

表3-11		実施例88 感光性 組成物90	実施例89 感光性 組成物91	実施例90 感光性 組成物92	実施例91 感光性 組成物93	実施例92 感光性 組成物94	実施例93 感光性 組成物95	実施例94 感光性 組成物96
分散体	20	40.91	40.91	40.91	40.91	40.91	40.91	
	32							20.45
	12							20.45
バインダ樹脂溶液 (Bb)	(Bb-3)	5.02	5.02	5.02	5.02	5.02	5.02	5.02
バインダ樹脂(B1)	(B1-1)	5.02	5.02	5.02	5.02	5.02	5.02	5.02
重合性化合物(C)	(C-1)	4.50	4.50	4.50	4.50	4.50	4.50	4.50
光重合開始剤(D)	(D1-7-2)	0.30						
	(D1-7-3)		0.30					
	(D1-7-4)			0.30				
	(D1-7-5)				0.30			
	(D1-7-6)					0.30		
	(D1-7-7)						0.30	0.30
レベリング剤(E)	(E-1)	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
有機溶剤(Q)	PGMAc	43.25	43.25	43.25	43.25	43.25	43.25	43.25
重合性化合物(C)/バインダ樹脂(B)		2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2
X		1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
Y		4.7	4.7	4.7	4.7	4.7	4.7	4.7
X/Y		0.21	0.21	0.21	0.21	0.21	0.21	1.00

[0571] 表3-1~表3-11に記載したそれぞれの原料については、以下の通りである。

[0572] [重合性化合物 (C)]

C-1 : KAYARAD DPHA (日本化薬株式会社製 ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、およびジペンタエリスリトールテトラアクリレートの混合物)

[アルカリ可溶性基含有重合性化合物 (C1)]

(水酸基含有重合性化合物 (C1-1)) : ジペンタエリスリトールペンタアクリレート34部、ペンタエリスリトールトリアクリレート33部、「G201-P」(2-ヒドロキシ-3-メタクリルプロピルアクリレート ; 共栄社化学株式会社製) 33部の混合物

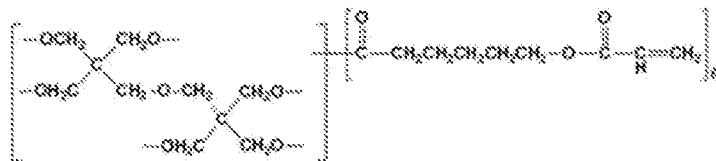
(酸基含有重合性化合物 (C 1-2)) : 「アロニックス T O-756」
 (コハク酸変性ペンタエリスリトールトリアクリレート ; 東亜合成株式会社
 製) 34部、「アロニックス M-520」(コハク酸変性ジペンタエリスリ
 トールペンタアクリレート ; 東亜合成株式会社製) 33部、「H O A-M P
 L (N)」(2-アクリロイルオキシエチルフタル酸 ; 共栄社化学株式会社
 製) 33部の混合物

(ウレタン結合を有する重合性化合物 (C 1-3)) : 「U A-306H
 」(6官能ウレタンアクリレート ; 共栄社化学株式会社製) 20部、「U A
 -306T」(6官能ウレタンアクリレート ; 共栄社化学株式会社製) 20
 部、「U A-306I」(6官能ウレタンアクリレート ; 共栄社化学株式会
 社製) 20部、「アロニックス M-1200」(2官能ウレタンアクリレー
 ト ; 東亜合成株式会社製) 20部、「アロニックス M-1600」(2官能
 ウレタンアクリレート ; 東亜合成株式会社製) 20部の混合物

(カプロラクトン変性された重合性化合物 (C 1-4)) : 「K A Y A R
 A D D P C A 60」(下記化学式 (30) ; 日本化薬株式会社製)

[0573] [化53]

化学式 (30)



[0574] [アミン構造を有する重合性化合物 (C 2)]

C 2-1 : 「アロニックス M T-3041」(アミン構造を有する多官能
 モノマー ; 東亜合成株式会社製) 25部、「E B E C R Y L 80」(アミ
 ン変性ポリエーテルアクリレート ; ダイセル・オルネクス株式会社製) 25
 部、「E B E C R Y L 7100」(アミノアクリレート ; ; ダイセル・オ
 ルネクス株式会社製) 25部、「C N 371」(アミン変性アクリレート
 ; S A R T O M E R 社製) 25部の混合物。

[0575] [光重合開始剤 (D)]

(一般式 (1) で表されるオキシム系光重合化合物 (D 1-1))

D 1-1-1 : 上述の化学式 (1-1) の化合物

D 1-1-2 : 上述の化学式 (1-2) の化合物

D 1-1-3 : 上述の化学式 (1-3) の化合物

D 1-1-4 : 上述の化学式 (1-4) の化合物

D 1-1-10 : 上述の化学式 (1-10) の化合物

D 1-1-11 : 上述の化学式 (1-11) の化合物

D 1-1-12 : 上述の化学式 (1-12) の化合物

D 1-1-M : 上述の化学式 (1-1) ~ (1-12) の 8. 3部ずつの混合物

(一般式 (2) で表されるオキシム系光重合化合物 (D 1-2))

D 1-2-1 : 上述の化学式 (2-1) の化合物

D 1-2-2 : 上述の化学式 (2-2) の化合物

D 1-2-3 : 上述の化学式 (2-3) の化合物

D 1-2-4 : 上述の化学式 (2-4) の化合物

D 1-2-M : 上述の化学式 (2-1) ~ (2-4) の 2.5部ずつの混合物

(一般式 (3) で表されるオキシム系光重合化合物 (D 1-3))

D 1-3-1 : 上述の化学式 (3-1) の化合物

D 1-3-2 : 上述の化学式 (3-2) の化合物

D 1-3-3 : 上述の化学式 (3-3) の化合物

D 1-3-M : 上述の化学式 (3-1) ~ (3-3) の 3.3部ずつの混合物

(一般式 (4) で表されるオキシム系光重合化合物 (D 1-4))

D 1-4-1 : 上述の化学式 (4-1) の化合物

D 1-4-2 : 上述の化学式 (4-2) の化合物

D 1-4-3 : 上述の化学式 (4-3) の化合物

D 1-4-4 : 上述の化学式 (4-4) の化合物

D 1 - 4 - M : 上述の化学式 (4 - 1) ~ (4 - 3) の 2 5 部ずつの混合物

(一般式 (5) で表されるオキシム系光重合化合物 (D 1 - 5))

D 1 - 5 - 5 : 上述の化学式 (5 - 5) の化合物

D 1 - 5 - 6 : 上述の化学式 (5 - 6) の化合物

D 1 - 5 - 7 : 上述の化学式 (5 - 7) の化合物

D 1 - 5 - M : 上述の化学式 (5 - 1) ~ (5 - 3) の 3 3 . 3 部ずつの混合物

(一般式 (6) で表されるオキシム系光重合化合物 (D 1 - 6))

D 1 - 6 - 1 : 上述の化学式 (6 - 1) の化合物

D 1 - 6 - 2 : 上述の化学式 (6 - 2) の化合物

D 1 - 6 - 3 : 上述の化学式 (6 - 3) の化合物

D 1 - 6 - 4 : 上述の化学式 (6 - 4) の化合物

D 1 - 6 - M : 上述の化学式 (6 - 1) ~ (6 - 4) の 2 5 部ずつの混合物

(一般式 (7) で表されるオキシム系光重合化合物 (D 1 - 7))

D 1 - 7 - 1 : 上述の化学式 (7 - 1) の化合物

D 1 - 7 - 2 : 上述の化学式 (7 - 2) の化合物

D 1 - 7 - 3 : 上述の化学式 (7 - 3) の化合物

D 1 - 7 - 4 : 上述の化学式 (7 - 4) の化合物

D 1 - 7 - 5 : 上述の化学式 (7 - 5) の化合物

D 1 - 7 - 6 : 上述の化学式 (7 - 6) の化合物

D 1 - 7 - 7 : 上述の化学式 (7 - 7) の化合物

D 1 - 7 - M : 上述の化学式 (7 - 1) ~ (7 - 7) の 1 4 . 2 部ずつの混合物

D 2 : I R G A C U R E O X E - 0 2 (B A S F ジャパン株式会社製、エタノール、1 - [9 - エチル - 6 - (2 - メチルベンゾイル) - 9 H - カルバゾール 3 - イル] - , 1 - (O - アセチルオキシム))

[0576] [レベリング剤 (E)]

E-1: 「BYK-330」 (ポリエーテル修飾されたポリジメチルシロキサン、シリコン系レベリング剤; ビックケミー社製)

E-2: 「メガファックF-554」 (ポリイソブチレングリコールモノアクリレート及び2-(パーフルオロヘキシル)エチルアクリレートの共重合体、フッ素系レベリング剤; DIC株式会社製)

[0577] [有機溶剤 (Q)]

PGMAc: プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

Q-1: プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート60部、2-ブタノール10部、酢酸n-ブチル10部、プロピレングリコールモノメチルエーテル10部、イソブチルアルコール10部の混合物

[密着向上剤 (J)]

密着向上剤 (J-1: 信越化学工業株式会社製下記の16.67部ずつの混合物)

「KBM-403」 (3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン)

「KBM-803」 (3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン)

「X-12-1154」 (メルカプト基を有する樹脂型シランカップリング剤)

「X-12-1156」 (メルカプト基を有する樹脂型シランカップリング剤)

「X-12-1048」 (アクリル基を有する樹脂型シランカップリング剤)

「X-12-1150」 (アクリル基を有する樹脂型シランカップリング剤)

[熱硬化性化合物 (H)]

H-1: 「EHPE-3150」 (2,2-ビス(ヒドロキシメチル)-1-ブタノールの1,2-エポキシ-4-(2-オキシラニル)シクロヘキサン付加物; ダイセル化学工業株式会社製) 25部、「セロキサイド202

1」(3', 4'-エポキシシクロヘキシルメチル3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート; ダイセル化学工業株式会社製) 25部、「デナコールEX-622」(ソルビトールポリグリシジルエーテル: ナガセケムテックス株式会社製) 25部、「デナコールEX-321L」(ソルビトールポリグリシジルエーテル: ナガセケムテックス株式会社製) 25部の混合物。

[0578] <感光性組成物の評価>

得られた感光性組成物1~96(実施例1~94、比較例1~2)について、テーパー形状、耐溶剤性、現像シミ、基材密着性、現像速度の評価を下記の方法で行った。評価結果を表4-1~表4-3に示す。

[0579] [テーパー形状評価]

得られた感光性組成物を、スピンコート法により縦100mm×横100mm、0.7mm厚のガラス基板(コーニング社製イーグル2000)に、乾燥後の膜厚が2.5 μ mとなるように塗工し、70 $^{\circ}$ C1分間ホットプレートで乾燥した。次いで、この基板を室温に冷却後、超高圧水銀ランプを用い、100 μ m幅ストライプパターンのフォトマスクを介して照度30mW/cm²、照射量100mJ/cm²で露光した。その後、この基板を23 $^{\circ}$ Cの水酸化カリウム溶液(濃度: 0.04質量%)を用いて現像時間3水準(30秒、60秒、90秒)でスプレー現像した後、イオン交換水で洗浄、風乾し、クリーンオープン中90 $^{\circ}$ Cで30分間加熱し密着性評価用基板を得た。電子顕微鏡を用いて観察して評価を行った。評価基準は以下の通りであり、2以上が実用可能である。

[評価基準]

- 3: 現像時間30秒、60秒において断面がなだらかな順テーパー形状
- 2: 現像時間30秒、60秒のいずれか1水準が逆テーパー形状
- 1: 現像時間30秒、60秒のいずれも逆テーパー形状

[0580] [耐溶剤性評価]

得られた感光性組成物を、縦100mm×横100mm、0.7mm厚の

ガラス基板（コーニング社製イーグル2000）に、スピコートを用いて乾燥膜厚が $2.5\ \mu\text{m}$ となるように塗工し、 70°C 1分間ホットプレートで乾燥した。次いで、超高圧水銀ランプを用い、照度 $30\ \text{mW}/\text{cm}^2$ 、照射量 $100\ \text{mJ}/\text{cm}^2$ で、 $100\ \mu\text{m}$ 四方の正方形パターンのフォトマスクを介して紫外線を露光した。さらに、この基板を室温に冷却後、 23°C の水酸化カリウム溶液（濃度： 0.04 質量%）を用いて、現像時間40秒でスプレー現像した後、イオン交換水で洗浄、クリーンエアで風乾し、クリーンオーブン中 90°C で30分間加熱し耐溶剤性評価用の基板を得た。上記基板の正方形パターン部をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートに浸漬し、外観観察を行い評価した。なお、評価基準は以下の通りであり、3以上が実用可能である。

[評価基準]

- 5：浸漬時間30分において外観変化なし
- 4：浸漬時間20分において外観変化なし
- 3：浸漬時間10分において外観変化なし
- 2：浸漬時間5分において外観変化なし
- 1：浸漬時間3分において外観変化なし

[0581] [現像シミ評価]

得られた感光性組成物を、縦 $100\ \text{mm}$ ×横 $100\ \text{mm}$ 、 $0.7\ \text{mm}$ 厚のガラス基板（コーニング社製イーグル2000）に、スピコートを用いて乾燥膜厚が $2.5\ \mu\text{m}$ となるように塗工し、 70°C 1分間ホットプレートで乾燥した。次いで、超高圧水銀ランプを用い、照度 $30\ \text{mW}/\text{cm}^2$ 、照射量 $100\ \text{mJ}/\text{cm}^2$ で、 $100\ \mu\text{m}$ 幅ストライプパターンのフォトマスクを介して紫外線を露光した。さらに、この基板を室温に冷却後、 23°C の水酸化カリウム溶液（濃度： 0.04 質量%）を用いて、現像時間40秒でスプレー現像し、イオン交換水で洗浄してクリーンエアで風乾し評価用基板を得た。現像後残った光硬化部分上において、光学顕微鏡の50倍の倍率にて基板の中心 $5\times 5\ \text{cm}$ の範囲内を観察し局部的に色が変わった部分を現像シミと

して観測した。評価基準は、以下の通りであり、3以上が実用可能である。

[評価基準]

5：光硬化部全体に現像シミが観測されない。

4：光硬化部全体の面積を100%とし、10%未満が現像シミとして観測された。

3：光硬化部全体の面積を100%とし、10%以上20%未満が現像シミとして観測された。

2：光硬化部全体の面積を100%とし、20%以上50%未満が現像シミとして観測された。

1：光硬化部全体の面積を100%とし、50%以上が現像シミとして観測された。

[0582] [現像シミ評価2]

得られた感光性組成物を、縦100mm×横100mm、0.7mm厚のガラス基板（コーニング社製イーグル2000）に、スピコートを用いて乾燥膜厚が2.5 μ mとなるように塗工し、70℃1分間ホットプレートで乾燥した。次いで、超高圧水銀ランプを用い、照度30mW/cm²、照射量50mJ/cm²で、100 μ m幅ストライプパターンのフォトマスクを介して紫外線を露光した。さらに、この基板を室温に冷却後、23℃の水酸化カリウム溶液（濃度：0.04質量%）を用いて、現像時間40秒でスプレー現像し、イオン交換水で洗浄してクリーンエアで風乾し評価用基板を得た。現像後残った光硬化部分上において、光学顕微鏡の50倍の倍率にて基板の中心5×5cmの範囲内を観察し局部的に色が変わった部分を現像シミとして観測した。評価基準は、以下の通りであり、3以上が実用可能である。

[評価基準]

5：光硬化部全体に現像シミが観測されない。

4：光硬化部全体の面積を100%とし、10%未満が現像シミとして観測された。

3：光硬化部全体の面積を100%とし、10%以上20%未満が現像シ

ミとして観測された。

2：光硬化部全体の面積を100%とし、20%以上50%未満が現像シミとして観測された。

1：光硬化部全体の面積を100%とし、50%以上が現像シミとして観測された。

[0583] [基材密着性評価]

得られた感光性組成物を、スピコート法により縦100mm×横100mm、0.7mm厚のガラス基板（コーニング社製イーグル2000）に、乾燥後の膜厚が2.5 μ mとなるように塗工し、70 $^{\circ}$ C1分間ホットプレートで乾燥した。次いで、この基板を室温に冷却後、超高圧水銀ランプを用い、幅5～25 μ mまで5 μ m幅刻みのストライプパターンのフォトマスクを介して照度30mW/cm²、照射量100mJ/cm²で露光した。その後、この基板を23 $^{\circ}$ Cの水酸化カリウム溶液（濃度：0.04質量%）を用いてスプレー現像した後、イオン交換水で洗浄、クリーンエアで風乾し、クリーンオープン中90 $^{\circ}$ Cで30分間加熱し密着性評価用基板を得た。スプレー現像は、それぞれの感光性組成物での被膜について、現像残りなくパターン形成可能な最短時間で行い、これを適正現像時間とした。

密着性評価用基板のパターンのうち幅5～25 μ mの細線パターンについて、光学顕微鏡で観察し、残存した細線パターンの最小線幅を確認した。評価基準は、以下の通りであり、3以上が実用可能である。

[評価基準]

4：15 μ m以下の細線が残存している。

3：15 μ mを超え20 μ m以下の細線が残存している。

2：20 μ mを超え25 μ m以下の細線が残存している。

1：細線が残存していない。

[0584] [現像速度評価]

感光性組成物を、ガラス基板上に、スピコータを用いて乾燥膜厚が2.5 μ mとなるように回転塗工し、70 $^{\circ}$ Cで1分乾燥した。上記塗膜に、23

℃の水酸化カリウム水溶液（濃度：0.04質量%）を2ml滴下して、塗膜が溶解してなくなるまでの時間を測定し、感光性組成物の現像速度を評価した。評価基準は以下の通りであり、3以上が実用可能である。

[評価基準]

- 4：35秒未満
- 3：35秒以上、45秒未満
- 2：45秒以上、55秒未満
- 1：55秒以上

[0585] [耐溶剤性評価2]

得られた感光性組成物33を、縦100mm×横100mm、0.7mm厚のガラス基板（コーニング社製イーグル2000）に、スピコートを用いて乾燥膜厚が2.5μmとなるように塗工し、70℃1分間ホットプレートで乾燥した。次いで、超高圧水銀ランプを用い、照度30mW/cm²、照射量100mJ/cm²で、100μm四方の正方形パターンのフォトマスクを介して紫外線を露光した。さらに、この基板を室温に冷却後、23℃の水酸化カリウム溶液（濃度：0.04質量%）を用いて、現像時間40秒でスプレー現像した後、イオン交換水で洗浄、クリーンエアで風乾し、クリーンオープン中、表5に示す7つの条件で加熱し耐溶剤性評価2用の基板を得た。上記基板の正方形パターン部をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートに10分間浸漬し、浸漬前後の膜厚を触針式膜厚計で測定し、下記計算式1により膜厚変化率を算出した。評価基準は以下の通りであり、膜厚変化率が5%未満であれば実用可能である。評価結果を表5に示す。

計算式1：

$$\text{膜厚変化率} = \left| \frac{\text{浸漬後膜厚} - \text{浸漬前膜厚}}{\text{浸漬前膜厚}} \right|$$

[評価基準]

- 5：膜厚変化率が1%以下
- 4：膜厚変化率が1%以上2%未満
- 3：膜厚変化率が2%以上3%未満

2 : 膜厚変化率が3%以上4%未満

1 : 膜厚変化率が4%以上5%未満

[0586] [表4-1]

表4-1	比較例1	比較例2	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8
	感光性 組成物1	感光性 組成物2	感光性 組成物3	感光性 組成物3	感光性 組成物4	感光性 組成物5	感光性 組成物6	感光性 組成物7	感光性 組成物8	感光性 組成物9
テーパー形状	1	2	2	2	2	2	3	3	3	3
耐溶剤性	2	2	4	4	4	4	5	5	5	5
顕像シミ	2	3	4	4	4	4	4	4	5	4
顕像シミ2	2	3	4	4	4	4	4	4	5	4
基材密着性	2	2	3	3	3	3	3	3	4	3
顕像速度	3	3	3	3	4	4	4	4	4	4

	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18
	感光性 組成物10	感光性 組成物11	感光性 組成物12	感光性 組成物14	感光性 組成物15	感光性 組成物15	感光性 組成物17	感光性 組成物15	感光性 組成物16	感光性 組成物20
テーパー形状	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
耐溶剤性	5	5	5	4	5	5	4	4	4	4
顕像シミ	4	4	4	4	5	5	4	4	4	4
顕像シミ2	4	4	4	4	5	5	4	4	4	4
基材密着性	3	3	3	3	4	4	3	3	3	3
顕像速度	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4

	実施例19	実施例20	実施例21	実施例22	実施例23	実施例24	実施例25	実施例26	実施例27	実施例28
	感光性 組成物21	感光性 組成物22	感光性 組成物20	感光性 組成物24	感光性 組成物25	感光性 組成物26	感光性 組成物27	感光性 組成物28	感光性 組成物23	感光性 組成物20
テーパー形状	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
耐溶剤性	4	4	4	4	4	4	4	4	4	5
顕像シミ	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
顕像シミ2	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
基材密着性	3	3	3	3	3	4	4	4	4	4
顕像速度	4	4	4	4	4	4	4	4	4	3

	実施例29	実施例30	実施例31	実施例32	実施例33	実施例34	実施例35	実施例36	実施例37	実施例38
	感光性 組成物31	感光性 組成物32	感光性 組成物33	感光性 組成物34	感光性 組成物35	感光性 組成物36	感光性 組成物37	感光性 組成物38	感光性 組成物39	感光性 組成物40
テーパー形状	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
耐溶剤性	4	3	3	4	4	4	4	4	3	3
顕像シミ	4	4	3	4	4	4	5	4	4	4
顕像シミ2	4	4	3	4	4	4	5	4	4	4
基材密着性	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
顕像速度	4	4	4	3	3	4	4	4	4	4

[0587]

[表4-2]

表4-2	実施例39	実施例40	実施例41	実施例42	実施例43	実施例44	実施例45	実施例46	実施例47
	感光性 組成物41	感光性 組成物42	感光性 組成物43	感光性 組成物44	感光性 組成物45	感光性 組成物46	感光性 組成物47	感光性 組成物48	感光性 組成物49
テーパー形状	3	3	3	3	3	3	3	3	3
耐溶剤性	3	4	4	4	4	4	4	4	4
現像シミ	4	4	4	4	4	4	4	4	4
現像シミ2	4	4	4	4	4	4	4	4	4
基材密着性	4	4	4	4	4	4	4	4	4
現像速度	4	4	4	4	4	4	4	4	4

	実施例48	実施例49	実施例50	実施例51	実施例52	実施例53
	感光性 組成物50	感光性 組成物51	感光性 組成物52	感光性 組成物53	感光性 組成物54	感光性 組成物55
テーパー形状	3	3	3	3	3	3
耐溶剤性	4	4	4	4	4	4
現像シミ	4	4	4	4	4	4
現像シミ2	4	4	4	4	4	4
基材密着性	4	3	3	3	3	3
現像速度	4	4	4	4	4	4

	実施例54	実施例55	実施例56	実施例57
	感光性 組成物56	感光性 組成物57	感光性 組成物58	感光性 組成物59
テーパー形状	3	3	3	3
耐溶剤性	4	5	5	5
現像シミ	5	5	5	4
現像シミ2	5	3	5	4
基材密着性	4	4	4	4
現像速度	4	4	4	4

	実施例58	実施例59	実施例60	実施例61	実施例62	実施例63	実施例64	実施例65	実施例66	実施例67
	感光性 組成物60	感光性 組成物61	感光性 組成物62	感光性 組成物63	感光性 組成物64	感光性 組成物65	感光性 組成物66	感光性 組成物67	感光性 組成物68	感光性 組成物69
テーパー形状	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
耐溶剤性	5	5	4	4	5	5	5	5	5	5
現像シミ	5	5	5	5	4	4	5	5	5	5
現像シミ2	5	5	5	5	4	4	5	5	5	5
基材密着性	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
現像速度	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4

[0588] [表4-3]

表4-3	実施例68	実施例69	実施例70	実施例71	実施例72	実施例73	実施例74	実施例75	実施例76	実施例77
	感光性 組成物70	感光性 組成物71	感光性 組成物72	感光性 組成物73	感光性 組成物74	感光性 組成物75	感光性 組成物76	感光性 組成物77	感光性 組成物78	感光性 組成物79
テーパー形状	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
耐溶剤性	5	5	5	5	5	5	4	4	4	4
現像シミ	5	5	5	5	5	5	4	4	4	4
現像シミ2	5	5	5	5	5	3	4	4	4	4
基材密着性	4	4	4	4	4	4	3	3	3	3
現像速度	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4

	実施例78	実施例79	実施例80	実施例81	実施例82	実施例83	実施例84	実施例85	実施例86	実施例87
	感光性 組成物80	感光性 組成物81	感光性 組成物82	感光性 組成物83	感光性 組成物84	感光性 組成物85	感光性 組成物86	感光性 組成物87	感光性 組成物88	感光性 組成物89
テーパー形状	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
耐溶剤性	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
現像シミ	4	4	4	4	4	4	4	5	5	5
現像シミ2	4	4	4	4	4	4	4	5	5	5
基材密着性	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
現像速度	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4

	実施例88	実施例89	実施例90	実施例91	実施例92	実施例93	実施例94
	感光性 組成物90	感光性 組成物91	感光性 組成物92	感光性 組成物93	感光性 組成物94	感光性 組成物95	感光性 組成物96
テーパー形状	3	3	3	3	3	3	3
耐溶剤性	4	4	4	4	4	4	4
現像シミ	5	5	5	4	4	4	4
現像シミ2	5	5	5	4	4	4	4
基材密着性	3	3	3	3	3	3	4
現像速度	4	4	4	4	4	4	4

[0589]

[表5]

表5	加熱条件	実施例33
耐溶剤性2	60°C30分	1
	70°C30分	2
	80°C30分	2
	90°C30分	3
	100°C30分	4
	120°C30分	5
	180°C30分	5

[0590] また、感光性組成物3～96を塗工し、90°Cで1分間乾燥し厚さ3 μ mの被膜を形成し、超高圧水銀ランプを用い、照度500mW/cm²、照射量200mJ/cm²で紫外線露光した後、90°Cで30分間加熱して形成した硬化膜の残膜率は、85～100%の範囲であって良好であった。

符号の説明

- [0591] 10 画像表示装置
- 11 透明基板
- 12 TFTアレイ
- 13 透明電極層
- 14 配向層
- 15 偏光板
- 21 透明基板
- 22 カラーフィルタ
- 23 透明電極層
- 24 配向層
- 25 偏光板
- 30 バックライトユニット
- 31 白色LED光源
- LC 液晶
- 300 赤外線センサ
- 310 固体撮像素子

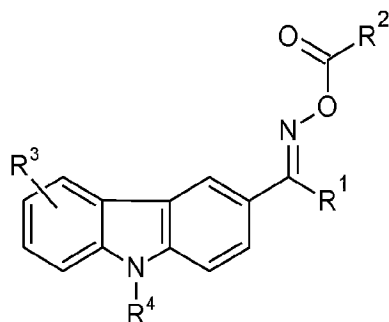
- 3 1 1 赤外線カットフィルタ
- 3 1 2 カラーフィルタ
- 3 1 3 赤外線吸収透過フィルタ
- 3 1 4 樹脂膜
- 3 1 5 マイクロレンズ
- 3 1 6 平坦膜

請求の範囲

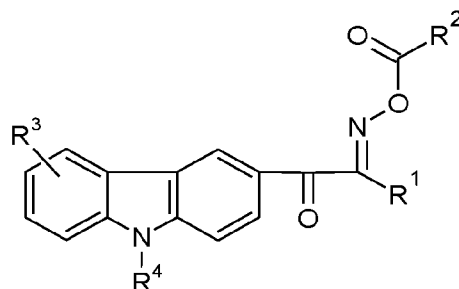
- [請求項1] 色素、バイнда樹脂、重合性化合物、光重合開始剤、樹脂型分散剤、およびレベリング剤を含み、
前記バイнда樹脂は、ブロックイソシアナト基を有する構成単位を有するアルカリ可溶性バイнда樹脂を含み、
前記光重合開始剤は、O-アシルオキシムエステル系光重合開始剤を含む、感光性組成物。
- [請求項2] 前記感光性組成物を塗工し、90℃で1分間乾燥し厚さ3μmの被膜を形成し、照度500mW/cm²、照射量200mJ/cm²で紫外線露光した後、90℃で30分間加熱して形成した硬化膜の残膜率は、75%以上である、請求項1に記載の感光性組成物。
残膜率 = (90℃で30分間加熱して形成した硬化膜の厚さ) ÷ (90℃で30分間加熱する前の紫外線露光した硬化膜の厚さ) × 100
- [請求項3] 前記重合性化合物は、アルカリ可溶性基含有重合性化合物を含む、請求項1又は2に記載の感光性組成物。
- [請求項4] 前記樹脂型分散剤は、酸性樹脂型分散剤を含む、請求項1～3のいずれか1項に記載の感光性組成物。
- [請求項5] 前記酸性樹脂型分散剤が、光架橋性酸性樹脂型分散剤を含む、請求項4に記載の感光性組成物。
- [請求項6] 前記O-アシルオキシムエステル系光重合開始剤は、下記一般式(1)、一般式(2)、一般式(3)、一般式(4)、一般式(5)、一般式(6)、および一般式(7)からなる群から選択される少なくとも1種の構造の化合物を含む、請求項1～5のいずれか1項に記載の感光性組成物。

[化1]

一般式 (1)



一般式 (2)



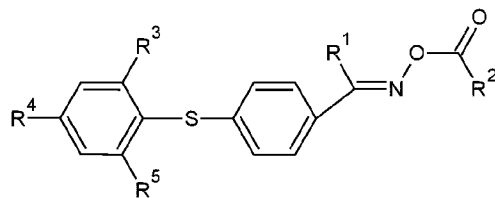
[一般式 (1) において、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立に水素原子、炭素数 2 ~ 20 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、炭素数 3 ~ 20 の環状のアルキル基、またはフェニル基を示す。 R^3 は、 $-CO R^5$ 、水素原子、炭素数 1 ~ 20 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、炭素数 3 ~ 20 の環状のアルキル基、アシル基、ニトロ基、またはスルホ基を示す。 R^5 は、置換基を有するフェニル基、及びチエニル基を示す。 R^4 は水素原子、炭素数 1 ~ 20 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基である。上記 $R^1 \sim R^4$ のアルキル基、環状のアルキル基、アシル基、およびフェニル基は、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 10 のアルコキシ基、およびフェニル基からなる群から選ばれる置換基で置換されていてもよい。なお、 $R^1 \sim R^4$ における置換基の水素原子はさらに他の置換基 R^6 で置換されていてもよい。 R^6 はハロゲン原子、フッ素原子、アルキル基、環状のアルキル基、アシル基、ニトロ基、スルホ基、およびフェニル基を示す。

一般式 (2) において、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立に水素原子、炭素数 1 ~ 20 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、炭素数 3 ~ 20 の環状の置換基を有してもよいアルキル基、またはフェニル基を示す。 R^3 は、水素原子、 O -アシルオキシム構造を有する基、炭素数 1 ~ 20 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、炭素数 3 ~ 20 の環状のアルキル基、アシル基、ニトロ基、アセトキシ基またはスルホ基を示す。上記 $R^1 \sim R^3$ のアルキル基、環状のアルキル基、アシル基

、およびフェニル基は、ハロゲン原子、炭素数1～10のアルコキシル基、およびフェニル基からなる群から選ばれる置換基で置換されていてもよい。R⁴は水素原子、炭素数1～20の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、または炭素数6～30のアリール基、炭素数7～30のアリールアルキル基である。R⁴で表されるアリール基、アリールアルキル基の水素原子は、更にR²¹、-OR²¹、-COR²¹、水酸基、ニトロ基、シアノ基、ハロゲン原子、又は-COOR₂₁で置換されていてもよく、R²¹は、水素原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～30のアリール基、炭素数7～30のアリールアルキル基を表し、R²¹で表されるアルキル基、アリール基、アリールアルキル基の水素原子は、更に水酸基、ニトロ基、シアノ基、ハロゲン原子、水酸基又はカルボキシル基で置換されていてもよい。上記アルキル基、アシル基、およびフェニル基は、ハロゲン原子、炭素数1～10のアルコキシル基、およびフェニル基からなる群から選ばれる置換基で置換されていてもよい。なお、R¹～R⁴における置換基の水素原子はさらに他の置換基で置換されていてもよい。]

[化2]

一般式 (3)

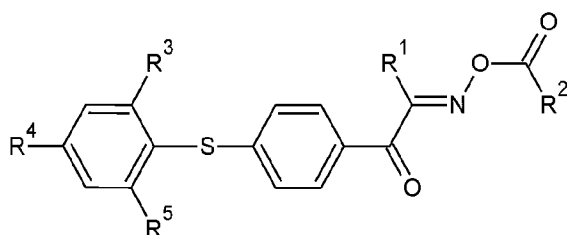


[一般式 (3) において、R¹及びR²はそれぞれ独立に水素原子、炭素数1～20の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、炭素数3～20の環状のアルキル基、またはフェニル基を示す。R³、R⁵は、それぞれ独立に水素原子、炭素数1～20の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、炭素数3～20の環状のアルキル基、アシル基、ニトロ基、またはスルホ基を示す。上記R¹～R³のアルキル基、アシル基、およびフェニル基は、ハロゲン原子、炭素数1～10のアルコキシ

ル基、およびフェニル基からなる群から選ばれる置換基で置換されていてもよい。R⁴は水素原子、炭素数1～20の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、炭素数4～20の複素環基、または-COR⁶を示す。R⁶は炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～30のアリール基、炭素数7～30のアリールアルキル基、または炭素数4～20の複素環基を示す。なお、R¹～R⁶における置換基の水素原子はさらに他の置換基で置換されていてもよい。]

[化3]

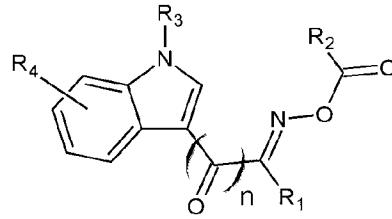
一般式(4)



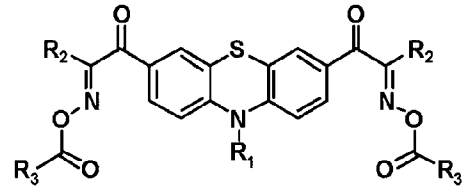
[一般式(4)において、R¹及びR²はそれぞれ独立に水素原子、炭素数1～20の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、炭素数3～20の環状のアルキル基、またはフェニル基を示す。R³、R⁵は、それぞれ独立に水素原子、炭素数1～12の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、炭素数3～20の環状のアルキル基、アシル基、ニトロ基、またはスルホ基を示す。R⁴は水素原子又はアルコキシ基であり、当該アルコキシ基は、炭素数1～20の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、水酸基を含んでいてもよい。上記アルキル基、アシル基、およびフェニル基は、ハロゲン原子、炭素数1～10のアルコキシル基、およびフェニル基からなる群から選ばれる置換基で置換されていてもよい。なお、R¹～R⁵における置換基の水素原子はさらに他の置換基で置換されていてもよい。]

[化4]

一般式 (5)



一般式 (6)



[一般式 (5) において、 R_1 及び R_2 は、それぞれ独立に、 R_{11} 又は $-\text{COR}_{11}$ を表し、

R_{11} は、水素原子、炭素数 1～20 のアルキル基、炭素数 6～30 のアリール基、炭素数 7～30 のアリールアルキル基又は炭素数 4～20 の複素環基を表し、 R_{11} で表されるアルキル基、アリール基、アリールアルキル基又は複素環基のアルキル部分は、分岐側鎖があってもよく、環状アルキルであってもよく、

R_3 は、炭素数 1～20 のアルキル基、炭素数 6～30 のアリール基、炭素数 7～30 のアリールアルキル基又は炭素数 4～20 の複素環基を表し、 R_3 で表されるアルキル基、アリール基、アリールアルキル基又は複素環基のアルキル部分は、分岐側鎖があってもよく、環状アルキルであってもよく、 R_3 で表されるアリール基、アリールアルキル基又は複素環基の水素原子は、更に R_{21} 、 $-\text{OR}_{21}$ 、 $-\text{COR}_{21}$ 、 $-\text{SR}_{21}$ 、 $-\text{NR}_{22}\text{R}_{23}$ 、 $-\text{CONR}_{22}\text{R}_{23}$ 、 $-\text{NR}_{22}-\text{OR}_{23}$ 、 $-\text{NCOR}_{22}-\text{OCOR}_{23}$ 、 $-\text{NR}_{22}\text{COR}_{21}$ 、 $-\text{OCOR}_{21}$ 、 $-\text{SCOR}_{21}$ 、 $-\text{OCSR}_{21}$ 、 $-\text{COSR}_{21}$ 、 $-\text{CSOR}_{21}$ 、水酸基、ニトロ基、シアノ基、ハロゲン原子、又は $-\text{COOR}_{21}$ で置換されていてもよく、

R_{21} 、 R_{22} 及び R_{23} は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数 1～20 のアルキル基、炭素数 6～30 のアリール基、炭素数 7～30 のアリールアルキル基又は炭素数 4～20 の複素環基を表し、 R_{21} 、 R_{22} 及び R_{23} で表されるアルキル基、アリール基、アリールアルキ

ル基又は複素環基の水素原子は、更に水酸基、ニトロ基、シアノ基、ハロゲン原子、水酸基又はカルボキシル基で置換されていてもよく、 R_{21} 、 R_{22} 及び R_{23} で表されるアルキル基、アリール基、アリールアルキル基又は複素環基のアルキレン部分は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-NR_{24}-$ 、 $-NR_{24}CO-$ 、 $-NR_{24}COO-$ 、 $-OCONR_{24}-$ 、 $-SCO-$ 、 $-COS-$ 、 $-OCS-$ 又は $-CSO-$ を、酸素原子が隣り合わない条件で1～5つ含んでいてもよく、

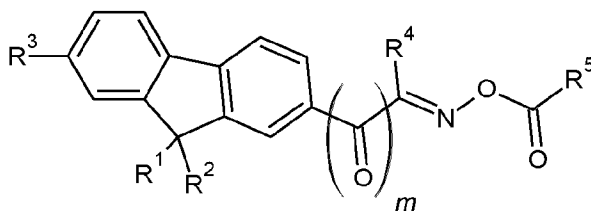
R_{24} は、水素原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～30のアリール基、炭素数7～30のアリールアルキル基又は炭素数4～20の複素環基を表し、 R_{24} で表されるアルキル基、アリール基、アリールアルキル基又は複素環基のアルキル部分は、分岐側鎖があってもよく、環状アルキルであってもよく、

R_4 は、水素原子、水酸基、シアノ基、ニトロ基、又はハロゲン原子を表し、 n は、0又は1を表す。

[一般式(6)において、 R_1 、 R_2 及び R_3 は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数3～20の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数7～30のアリールアルキル基又は炭素数4～20の複素環基を表す。]

[化5]

一般式(7)



[一般式(7)において、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数3～20の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、炭素数

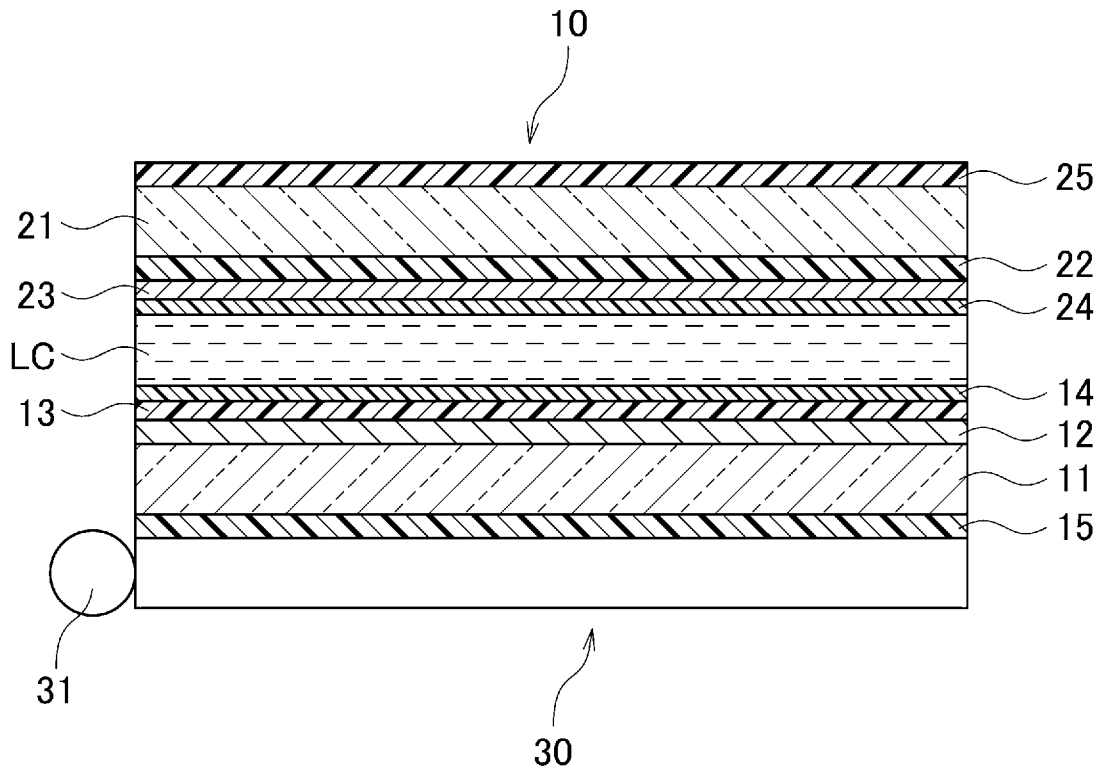
6～20のアリール基であり、

R³は、水素原子、炭素数1～20の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、炭素数3～20の環状のアルキル基、アシル基、ニトロ基、アセトキシ基またはスルホ基を示す。

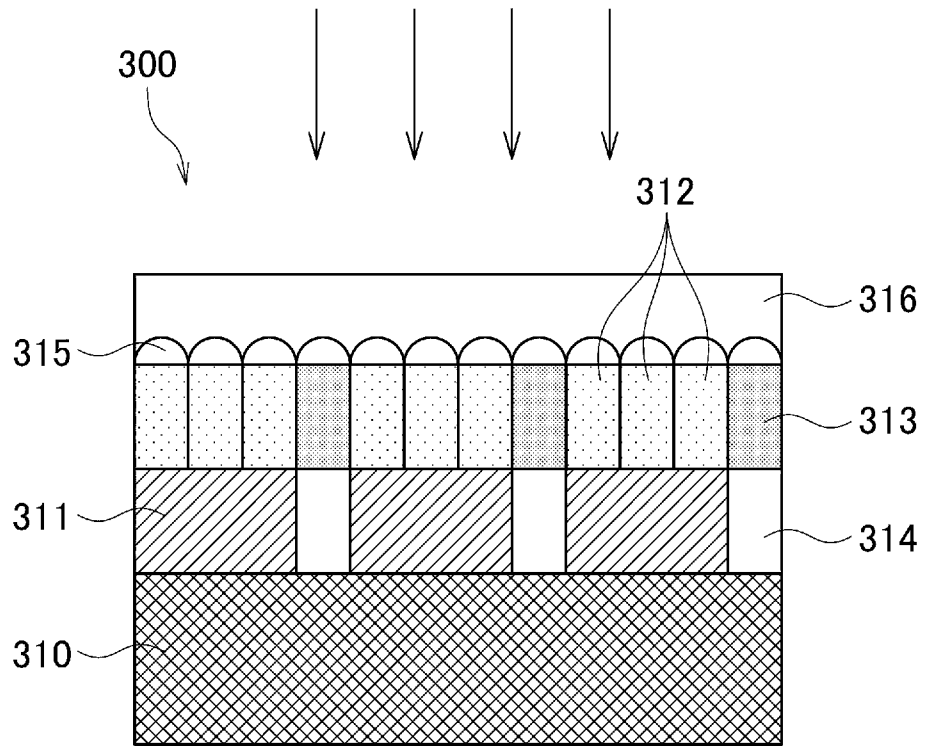
R⁴は、水素原子、炭素数1～20の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、炭素数3～20の環状の置換基を有してもよいアルキル基、フェニル基、トリル基、キリシル基を示す。mは0又は1である。]

- [請求項7] 請求項1～6のいずれか1項に記載の感光性組成物の硬化物である、硬化膜。
- [請求項8] 請求項7に記載の硬化膜を有する、カラーフィルタ。
- [請求項9] 請求項7に記載の硬化膜を有する、光学フィルタ。
- [請求項10] 請求項7に記載の硬化膜を有する、画像表示装置。
- [請求項11] 請求項7に記載の硬化膜を有する、固体撮像素子。
- [請求項12] 請求項7に記載の硬化膜を有する、赤外線センサ。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/033780

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>G03F 7/038</i> (2006.01)i; <i>C08K 5/33</i> (2006.01)i; <i>C08L 101/02</i> (2006.01)i; <i>C09B 67/20</i> (2006.01)i; <i>G02B 5/20</i> (2006.01)i; <i>G03F 7/004</i> (2006.01)i; <i>G03F 7/031</i> (2006.01)i FI: G03F7/038 501; G02B5/20 101; G03F7/004 505; G03F7/031; G03F7/004 504; C09B67/20 F; C08L101/02; C08K5/33		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) G03F7/038; C08K5/33; C08L101/02; C09B67/20; G02B5/20; G03F7/004; G03F7/031		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2020-052071 A (TOYO INK SC HOLDINGS CO LTD) 02 April 2020 (2020-04-02) claims, examples, paragraphs [0210]-[0223], [0385], [0388]	1-12
Y		4-5
X	WO 2019/026547 A1 (SHOWA DENKO K.K.) 07 February 2019 (2019-02-07) claims, examples, paragraphs [0057], [0078]	1-3, 6-12
Y		4-5
A	JP 2012-118279 A (JSR CORP) 21 June 2012 (2012-06-21) claims, examples	1-12
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 02 November 2022		Date of mailing of the international search report 15 November 2022
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No. PCT/JP2022/033780

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2020-052071	A	02 April 2020	(Family: none)	
WO	2019/026547	A1	07 February 2019	KR 10-2020-0022474	A
				CN 110998443	A
				TW 201910365	A
JP	2012-118279	A	21 June 2012	CN 102540720	A

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>G03F 7/038(2006.01)i; C08K 5/33(2006.01)i; C08L 101/02(2006.01)i; C09B 67/20(2006.01)i; G02B 5/20(2006.01)i; G03F 7/004(2006.01)i; G03F 7/031(2006.01)i</p> <p>FI: G03F7/038 501; G02B5/20 101; G03F7/004 505; G03F7/031; G03F7/004 504; C09B67/20 F; C08L101/02; C08K5/33</p>																				
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））</p> <p>G03F7/038; C08K5/33; C08L101/02; C09B67/20; G02B5/20; G03F7/004; G03F7/031</p> <p>最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2022年</td> </tr> </table> <p>国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）</p>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2022年	日本国実用新案登録公報	1996-2022年	日本国登録実用新案公報	1994-2022年										
日本国実用新案公報	1922-1996年																			
日本国公開実用新案公報	1971-2022年																			
日本国実用新案登録公報	1996-2022年																			
日本国登録実用新案公報	1994-2022年																			
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>JP 2020-052071 A（東洋インキSCホールディングス株式会社）02.04.2020（2020-04-02） 特許請求の範囲，実施例，[0210]-[0223]，[0385]，[0388]</td> <td>1-12</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td></td> <td>4-5</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>WO 2019/026547 A1（昭和電工株式会社）07.02.2019（2019-02-07） 請求の範囲，実施例，[0057]，[0078]</td> <td>1-3，6-12</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td></td> <td>4-5</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2012-118279 A（JSR株式会社）21.06.2012（2012-06-21） 特許請求の範囲，実施例</td> <td>1-12</td> </tr> </tbody> </table>			引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	X	JP 2020-052071 A（東洋インキSCホールディングス株式会社）02.04.2020（2020-04-02） 特許請求の範囲，実施例，[0210]-[0223]，[0385]，[0388]	1-12	Y		4-5	X	WO 2019/026547 A1（昭和電工株式会社）07.02.2019（2019-02-07） 請求の範囲，実施例，[0057]，[0078]	1-3，6-12	Y		4-5	A	JP 2012-118279 A（JSR株式会社）21.06.2012（2012-06-21） 特許請求の範囲，実施例	1-12
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号																		
X	JP 2020-052071 A（東洋インキSCホールディングス株式会社）02.04.2020（2020-04-02） 特許請求の範囲，実施例，[0210]-[0223]，[0385]，[0388]	1-12																		
Y		4-5																		
X	WO 2019/026547 A1（昭和電工株式会社）07.02.2019（2019-02-07） 請求の範囲，実施例，[0057]，[0078]	1-3，6-12																		
Y		4-5																		
A	JP 2012-118279 A（JSR株式会社）21.06.2012（2012-06-21） 特許請求の範囲，実施例	1-12																		
<p><input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>																				
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの</p> <p>“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの</p> <p>“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）</p> <p>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献</p> <p>“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</p> <p>“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの</p> <p>“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの</p> <p>“&” 同一パテントファミリー文献</p>																				
<p>国際調査を完了した日</p> <p>02.11.2022</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>15.11.2022</p>																			
<p>名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁(ISA/JP)</p> <p>〒100-8915</p> <p>日本国</p> <p>東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>	<p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>高橋 純平 2C 5706</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3221</p>																			

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
 PCT/JP2022/033780

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2020-052071 A	02.04.2020	(ファミリーなし)	
WO 2019/026547 A1	07.02.2019	KR 10-2020-0022474 A CN 110998443 A TW 201910365 A	
JP 2012-118279 A	21.06.2012	CN 102540720 A	