

(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
2019年10月3日(03.10.2019)



(10) 国際公開番号

WO 2019/188652 A1

(51) 国際特許分類:

G03F 7/004 (2006.01) **G02B 5/20** (2006.01)
C08F 2/46 (2006.01) **G03F 7/20** (2006.01)

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).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2019/011681

(22) 国際出願日: 2019年3月20日(20.03.2019)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(30) 優先権データ:

特願 2018-058035 2018年3月26日(26.03.2018) JP

(71) 出願人: 富士フイルム株式会社 (**FUJIFILM CORPORATION**) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布2丁目26番30号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 奈良 裕樹 (**NARA Yuki**); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 大河原 昂広 (**OKAWARA Takahiro**); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人特許事務所サイクス (**SIKS & CO.**); 〒1040031 東京都中央区京橋一丁目8番7号 京橋日殖ビル8階 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, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM,

(54) **Title:** PHOTSENSITIVE COMPOSITION

(54) 発明の名称: 感光性組成物

(57) **Abstract:** A photosensitive composition which contains a radically polymerizable compound, a radical photopolymerization initiator, and at least one agent that is selected from among a chain transfer agent and a radical trapping agent.

(57) 要約: ラジカル重合性化合物と、光ラジカル重合開始剤と、連鎖移動剤およびラジカルトラップ剤から選ばれる少なくとも1種と、を含む感光性組成物。

WO 2019/188652 A1

明 細 書

発明の名称：感光性組成物

技術分野

[0001] 本発明は、パルス露光用の感光性組成物に関する。更に詳しくは、固体撮像素子やカラーフィルタなどに用いられるパルス露光用の感光性組成物に関する。

背景技術

[0002] ラジカル重合性化合物と光ラジカル重合開始剤とを含む感光性組成物を用いて、カラーフィルタなどを製造することが行なわれている（特許文献1、2参照）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特表2012-532334号公報
特許文献2：KR101573937B

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 本発明者がラジカル重合性化合物と光ラジカル重合開始剤とを含む感光性組成物について鋭意検討したところ、このような感光性組成物に対してパルス露光することで、硬化性が良好で、マスクの開口形状に沿った良好なパターンを形成し易いことを見出した。また、本発明者らが更に検討を進めたところ、パルス露光の場合、露光量を変化させても得られるパターンの線幅については、マスクの開口サイズよりも太くなったり、細くなったりし難く、マスクの開口形状に沿った良好なパターンを形成し易いことが分かった。このため、マスクの開口サイズを変更することで、所望の線幅のパターンを形成し易い。

[0005] 一方で、マスクの開口サイズは変えずに、組成物の処方調整などにより得られるパターンの線幅をマスクの開口サイズよりも太らせたり細らせたりす

ることも検討されている。

[0006] よって、本発明の目的は、マスクの開口サイズを変更しなくても、得られるパターンの線幅を調整できるパルス露光用の感光性組成物を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者の検討によれば、ラジカル重合性化合物と光ラジカル重合開始剤とを含む感光性組成物において、更に、連鎖移動剤およびラジカルトラップ剤から選ばれる少なくとも1種を含有させることで、マスクの開口サイズを変更しなくても、得られるパターンの線幅を調整できるパルス露光用の感光性組成物とすることができることを見出し、本発明を完成するに至った。よって、本発明は以下を提供する。

<1> ラジカル重合性化合物と、
光ラジカル重合開始剤と、
連鎖移動剤およびラジカルトラップ剤から選ばれる少なくとも1種と、
を含む、パルス露光用の感光性組成物。

<2> さらに色材を含む、<1>に記載の感光性組成物。

<3> 連鎖移動剤が、チオール化合物、チオカルボニルチオ化合物および芳香族 α -メチルアルケニルの二量体から選ばれる少なくとも1種である、<1>または<2>に記載の感光性組成物。

<4> ラジカルトラップ剤が、ヒンダードフェノール化合物、ヒンダードアミン化合物、N-オキシル化合物、ヒドラジル化合物およびフェルダジル化合物から選ばれる少なくとも1種である、<1>または<2>に記載の感光性組成物。

<5> 感光性組成物の全固形分中における連鎖移動剤の含有量が0.01~10質量%である、<1>~<4>のいずれか1つに記載の感光性組成物。

<6> ラジカル重合性化合物の100質量部に対して、連鎖移動剤を0.1~100質量部含む、<1>~<5>のいずれか1つに記載の感光性組

成物。

<7> 光ラジカル重合開始剤の100質量部に対して、連鎖移動剤を0.2~200質量部含む、<1>~<6>のいずれか1つに記載の感光性組成物。

<8> 感光性組成物の全固形分中におけるラジカルトラップ剤の含有量が0.01~10質量%である、<1>~<7>のいずれか1つに記載の感光性組成物。

<9> ラジカル重合性化合物の100質量部に対して、ラジカルトラップ剤を0.1~100質量部含む、<1>~<8>のいずれか1つに記載の感光性組成物。

<10> 光ラジカル重合開始剤の100質量部に対して、ラジカルトラップ剤を0.2~200質量部含む、<1>~<9>のいずれか1つに記載の感光性組成物。

<11> 酸基を有する樹脂を含む、<1>~<10>のいずれか1つに記載の感光性組成物。

<12> 波長300nm以下の光でのパルス露光用の感光性組成物である、<1>~<11>のいずれか1つに記載の感光性組成物。

<13> 最大瞬間照度50000000W/m²以上の条件でのパルス露光用の感光性組成物である、<1>~<12>のいずれか1つに記載の感光性組成物。

<14> 固体撮像素子用の感光性組成物である、<1>~<13>のいずれか1つに記載の感光性組成物。

<15> カラーフィルタ用の感光性組成物である、<1>~<13>のいずれか1つに記載の感光性組成物。

発明の効果

[0008] 本発明によれば、マスクの開口サイズを変更しなくても、得られるパターンの線幅を調整できるパルス露光用の感光性組成物を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0009] 以下において、本発明の内容について詳細に説明する。

本明細書において、「～」とはその前後に記載される数値を下限値および上限値として含む意味で使用される。

本明細書における基（原子団）の表記において、置換および無置換を記していない表記は、置換基を有さない基（原子団）と共に置換基を有する基（原子団）をも包含する。例えば、「アルキル基」とは、置換基を有さないアルキル基（無置換アルキル基）のみならず、置換基を有するアルキル基（置換アルキル基）をも包含する。

本明細書において、「（メタ）アクリレート」は、アクリレートおよびメタクリレートの双方、または、いずれかを表し、「（メタ）アクリル」は、アクリルおよびメタクリルの双方、または、いずれかを表し、「（メタ）アクリロイル」は、アクリロイルおよびメタクリロイルの双方、または、いずれかを表す。

本明細書において、重量平均分子量および数平均分子量は、GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィ）法により測定したポリスチレン換算値である。

本明細書において、赤外線とは、波長700～2500nmの光をいう。

本明細書において、全固形分とは、組成物の全成分から溶剤を除いた成分の総質量をいう。

本明細書において「工程」との語は、独立した工程だけではなく、他の工程と明確に区別できない場合であってもその工程の所期の作用が達成されれば、本用語に含まれる。

[0010] <感光性組成物>

本発明の感光性組成物は、ラジカル重合性化合物と、光ラジカル重合開始剤と、連鎖移動剤およびラジカルトラップ剤から選ばれる少なくとも1種と、を含む、パルス露光用の感光性組成物であることを特徴とする。

[0011] 本発明の感光性組成物はパルス露光用の感光性組成物であり、本発明の感

光性組成物に対してパルス露光することで、露光部において、光ラジカル重合開始剤などの成分からラジカルを瞬間的に大量に発生させることができる。露光部においてラジカルが瞬間的に大量に発生することで、酸素による失活が抑えられるなどの効果により、ラジカル重合性モノマーを効率よく硬化させることができる。このため、本発明の感光性組成物は、硬化性およびパターン形成性に優れている。なお、パルス露光とは、短時間（例えば、ミリ秒レベル以下）のサイクルで光の照射と休止を繰り返して露光する方式の露光方法のことである。そして、本発明の感光性組成物によれば、マスクの開口サイズを変更しなくても、得られるパターンの線幅を調整できる。すなわち、本発明の感光性組成物にラジカルトラップ剤を含有させることにより、得られるパターンの線幅を細らせることができ、ラジカルトラップ剤の配合量を増やすことで、得られるパターンの線幅をより細らせることができる。また、本発明の感光性組成物に連鎖移動剤を含有させることにより、得られるパターンの線幅を太らせることができ、連鎖移動剤の配合量を増やすことにより、得られるパターンの線幅をより太らせることができる。

[0012] なお、ラジカル重合性化合物と光ラジカル重合開始剤とを含む感光性組成物に対してi線などの連続光で露光してパターンを形成する場合においては、光ラジカル重合開始剤の配合量を調整してパターンの線幅を調整することが従来より行われているが、感光性組成物をパルス露光した場合、後述の実施例に示されるように光ラジカル重合開始剤の配合量を減らしたり、増やしたりしても、得られるパターンの線幅についてはほとんど影響がない。しかしながら、連鎖移動剤やラジカルトラップ剤を配合することにより線幅を調整可能となったことは驚くべき効果である。

[0013] 本発明の感光性組成物は、パルス露光用の感光性組成物である、露光に用いられる光は、波長300nmを超える光であってもよく、波長300nm以下の光であってもよいが、優れた硬化性が得られやすい等の理由から波長300nm以下の光であることが好ましく、波長270nm以下の光であることがより好ましく、波長250nm以下の光であることが更に好ましい。

また、前述の光は、波長180nm以上の光であることが好ましい。具体的には、KrF線（波長248nm）、ArF線（波長193nm）などが挙げられ、より優れた硬化性が得られやすい等の理由からKrF線（波長248nm）が好ましい。

[0014] パルス露光の露光条件は次の条件であることが好ましい。パルス幅は、瞬間的にラジカルを大量に発生させやすいという理由から100ナノ秒（ns）以下であることが好ましく、50ナノ秒以下であることがより好ましく、30ナノ秒以下であることが更に好ましい。パルス幅の下限は、特に限定はないが、1フェムト秒（fs）以上とすることができ、10フェムト秒以上とすることもできる。周波数は、硬化性の観点から1kHz以上であることが好ましく、2kHz以上であることがより好ましく、4kHz以上であることが更に好ましい。周波数の上限は、露光熱による基板などの変形を抑制させ易いという理由から50kHz以下であることが好ましく、20kHz以下であることがより好ましく、10kHz以下であることが更に好ましい。最大瞬間照度は、硬化性の観点から50000000W/m²以上であることが好ましく、100000000W/m²以上であることがより好ましく、200000000W/m²以上であることが更に好ましい。また、最大瞬間照度の上限は、高照度不軌抑制の観点から1000000000W/m²以下であることが好ましく、800000000W/m²以下であることがより好ましく、500000000W/m²以下であることが更に好ましい。なお、パルス幅とは、パルス周期における光が照射されている時間の長さのことである。また、周波数とは、1秒あたりのパルス周期の回数のことである。また、最大瞬間照度とは、パルス周期における光が照射されている時間内での平均照度のことである。また、パルス周期とは、パルス露光における光の照射と休止を1サイクルとする周期のことである。

[0015] 本発明の感光性組成物は、カラーフィルタ、遮光膜、赤外線透過フィルタなどの形成用の組成物として好ましく用いられる。カラーフィルタとしては、特定の波長の光を透過させる着色画素を有するフィルタが挙げられ、赤色

画素、青色画素、緑色画素、黄色画素、シアン色画素およびマゼンタ色画素から選ばれる少なくとも1種の着色画素を有するフィルタであることが好ましい。赤外線透過フィルタは、赤外線の少なくとも一部を透過させるフィルタである。赤外線透過フィルタとしては、波長400～640nmの範囲における透過率の最大値が20%以下（好ましくは15%以下、より好ましくは10%以下）であり、波長1100～1300nmの範囲における透過率の最小値が70%以上（好ましくは75%以上、より好ましくは80%以上）である分光特性を満たしているフィルタなどが挙げられる。赤外線透過フィルタは、以下の（1）～（4）のいずれかの分光特性を満たしているフィルタであることが好ましい。

（1）：波長400～640nmの範囲における透過率の最大値が20%以下（好ましくは15%以下、より好ましくは10%以下）であり、波長800～1300nmの範囲における透過率の最小値が70%以上（好ましくは75%以上、より好ましくは80%以上）であるフィルタ。

（2）：波長400～750nmの範囲における透過率の最大値が20%以下（好ましくは15%以下、より好ましくは10%以下）であり、波長900～1300nmの範囲における透過率の最小値が70%以上（好ましくは75%以上、より好ましくは80%以上）であるフィルタ。

（3）：波長400～830nmの範囲における透過率の最大値が20%以下（好ましくは15%以下、より好ましくは10%以下）であり、波長1000～1300nmの範囲における透過率の最小値が70%以上（好ましくは75%以上、より好ましくは80%以上）であるフィルタ。

（4）：波長400～950nmの範囲における透過率の最大値が20%以下（好ましくは15%以下、より好ましくは10%以下）であり、波長1100～1300nmの範囲における透過率の最小値が70%以上（好ましくは75%以上、より好ましくは80%以上）であるフィルタ。

[0016] 本発明の感光性組成物を赤外線透過フィルタ用の組成物として用いる場合、本発明の感光性組成物は、波長400～640nmの範囲における吸光度

の最小値 $A_{\min}$ と、波長 $1100 \sim 1300 \text{ nm}$ の範囲における吸光度の最大値 $B_{\max}$ との比である $A_{\min} / B_{\max}$ が 5 以上である分光特性を満たしていることが好ましい。 $A_{\min} / B_{\max}$ は、7.5 以上であることがより好ましく、15 以上であることが更に好ましく、30 以上であることが特に好ましい。

[0017] ある波長 λ における吸光度 A_{λ} は、以下の式 (1) により定義される。

$$A_{\lambda} = -\log(T_{\lambda} / 100) \quad \dots (1)$$

A_{λ} は、波長 λ における吸光度であり、 T_{λ} は、波長 λ における透過率 (%) である。

本発明において、吸光度の値は、溶液の状態で測定した値であってもよく、感光性組成物を用いて製膜した膜での値であってもよい。膜の状態で吸光度を測定する場合は、ガラス基板上にスピコート等の方法により、乾燥後の膜の厚さが所定の厚さとなるように感光性組成物を塗布し、ホットプレートを用いて 100°C 、120 秒間乾燥して調製した膜を用いて測定することが好ましい。

[0018] 本発明の感光性組成物を赤外線透過フィルタ用の組成物として用いる場合、本発明の感光性組成物は、以下の (11) ~ (14) のいずれかの分光特性を満たしていることがより好ましい。

(11) : 波長 $400 \sim 640 \text{ nm}$ の範囲における吸光度の最小値 $A_{\min 1}$ と、波長 $800 \sim 1300 \text{ nm}$ の範囲における吸光度の最大値 $B_{\max 1}$ との比である $A_{\min 1} / B_{\max 1}$ が 5 以上であり、7.5 以上であることが好ましく、15 以上であることがより好ましく、30 以上であることが更に好ましい。この態様によれば、波長 $400 \sim 640 \text{ nm}$ の範囲の光を遮光して、波長 720 nm 以上の光を透過可能な膜を形成することができる。

(12) : 波長 $400 \sim 750 \text{ nm}$ の範囲における吸光度の最小値 $A_{\min 2}$ と、波長 $900 \sim 1300 \text{ nm}$ の範囲における吸光度の最大値 $B_{\max 2}$ との比である $A_{\min 2} / B_{\max 2}$ が 5 以上であり、7.5 以上である

ことが好ましく、15以上であることがより好ましく、30以上であることが更に好ましい。この態様によれば、波長400～750nmの範囲の光を遮光して、波長850nm以上の光を透過可能な膜を形成することができる。

(13)：波長400～850nmの範囲における吸光度の最小値 A_{min3} と、波長1000～1300nmの範囲における吸光度の最大値 B_{max3} との比である A_{min3}/B_{max3} が5以上であり、7.5以上であることが好ましく、15以上であることがより好ましく、30以上であることが更に好ましい。この態様によれば、波長400～850nmの範囲の光を遮光して、波長940nm以上の光を透過可能な膜を形成することができる。

(14)：波長400～950nmの範囲における吸光度の最小値 A_{min4} と、波長1100～1300nmの範囲における吸光度の最大値 B_{max4} との比である A_{min4}/B_{max4} が5以上であり、7.5以上であることが好ましく、15以上であることがより好ましく、30以上であることが更に好ましい。この態様によれば、波長400～950nmの範囲の光を遮光して、波長1040nm以上の光を透過可能な膜を形成することができる。

[0019] 本発明の感光性組成物は、固体撮像素子用の感光性組成物として好ましく用いることができる。また、本発明の感光性組成物は、カラーフィルタ用の感光性組成物として好ましく用いることができる。具体的には、カラーフィルタの画素形成用の感光性組成物として好ましく用いることができ、固体撮像素子に用いられるカラーフィルタの画素形成用の感光性組成物としてより好ましく用いることができる。

[0020] 以下、本発明の感光性組成物に用いられる各成分について説明する。

[0021] <<ラジカル重合性化合物>>

本発明の感光性組成物はラジカル重合性化合物を含む。ラジカル重合性化合物としては、ビニル基、アリル基、メタリル基、スチレン基、スチリル基

、（メタ）アクリロイル基などエチレン性不飽和結合基を有する化合物が挙げられる。

[0022] ラジカル重合性化合物は、モノマー（以下、ラジカル重合性モノマーともいう）であってもよく、ポリマー（以下、ラジカル重合性ポリマーともいう）であってもよい。ラジカル重合性モノマーの分子量は2000未満であることが好ましく、1500以下であることがより好ましく、1000以下であることが更に好ましい。下限は、100以上が好ましく、150以上が更に好ましい。ラジカル重合性ポリマーの重量平均分子量（Mw）は、2000～2000000であることが好ましい。上限は、1000000以下であることが好ましく、500000以下であることがより好ましい。下限は、3000以上であることが好ましく、5000以上であることがより好ましい。なお、ラジカル重合性ポリマーは後述する樹脂として用いることもできる。

[0023] 本発明において、ラジカル重合性化合物として、ラジカル重合性モノマーとラジカル重合性ポリマーとを併用してもよい。両者を併用することで、塗布性と硬化性とを両立させやすい。両者を併用する場合、ラジカル重合性モノマーの含有量は、ラジカル重合性ポリマーの100質量部に対して10～1000質量部であることが好ましく、20～500質量部であることがより好ましく、50～200質量部であることが更に好ましい。

[0024] （ラジカル重合性モノマー）

ラジカル重合性モノマーとしては、ラジカル重合性基（好ましくはエチレン性不飽和結合基）を2個以上有する化合物（2官能以上の化合物）であることが好ましく、ラジカル重合性基を2～15個有する化合物（2～15官能の化合物）であることがより好ましく、ラジカル重合性基を2～10個有する化合物（2～10官能の化合物）であることが更に好ましく、ラジカル重合性基を2～6個有する化合物（2～6官能の化合物）であることが特に好ましい。具体的には、ラジカル重合性モノマーは、2官能以上の（メタ）アクリレート化合物であることが好ましく、2～15官能の（メタ）アクリ

レート化合物であることがより好ましく、2～10官能の（メタ）アクリレート化合物であることが更に好ましく、2～6官能の（メタ）アクリレート化合物であることが特に好ましい。具体例としては、特開2009-288705号公報の段落番号0095～0108、特開2013-29760号公報の段落番号0227、特開2008-292970号公報の段落番号0254～0257に記載の化合物が挙げられ、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

[0025] ラジカル重合性モノマーのラジカル重合性基価は、 1 mmol/g 以上であることが好ましく、 6 mmol/g 以上であることがより好ましく、 10 mmol/g 以上であることが更に好ましい。上限は 30 mmol/g 以下であることが好ましい。なお、ラジカル重合性モノマーのラジカル重合性基価は、ラジカル重合性モノマーの1分子中に含まれるラジカル重合性基の数を重合性モノマーの分子量で割ることで算出した。また、ラジカル重合性モノマーのエチレン性不飽和結合基価（以下、 $\text{C}=\text{C}$ 価という）は、 1 mmol/g 以上であることが好ましく、 6 mmol/g 以上であることがより好ましく、硬化性の観点から 10 mmol/g 以上であることが更に好ましい。上限は 30 mmol/g 以下であることが好ましい。ラジカル重合性モノマーの $\text{C}=\text{C}$ 価は、ラジカル重合性モノマーの1分子中に含まれるエチレン性不飽和結合基の数をラジカル重合性モノマーの分子量で割ることで算出した。

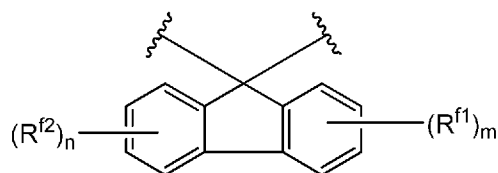
[0026] ラジカル重合性モノマーは、フルオレン骨格を有するラジカル重合性モノマーを用いることも好ましい。フルオレン骨格を有するラジカル重合性モノマーは、パルス露光によって光ラジカル重合開始剤からラジカルが瞬間的に大量に発生しても、同一の分子内でラジカル重合性基同士が反応するなどの自己反応が生じにくいと考えられ、パルス露光によってラジカル重合性モノマーを効率よく硬化させて架橋密度等の高い膜を形成することができる。

[0027] フルオレン骨格を有するラジカル重合性モノマーとしては、式（Fr）で表される部分構造を有する化合物であることが好ましい。また、フルオレン

骨格を有するラジカル重合性モノマーは、エチレン性不飽和結合基を2個以上有する化合物であることが好ましく、エチレン性不飽和結合基を2～15個有する化合物であることがより好ましく、エチレン性不飽和結合基を2～10個有する化合物であることが更に好ましく、エチレン性不飽和結合基を2～6個有する化合物であることが特に好ましい。

[0028] (F r)

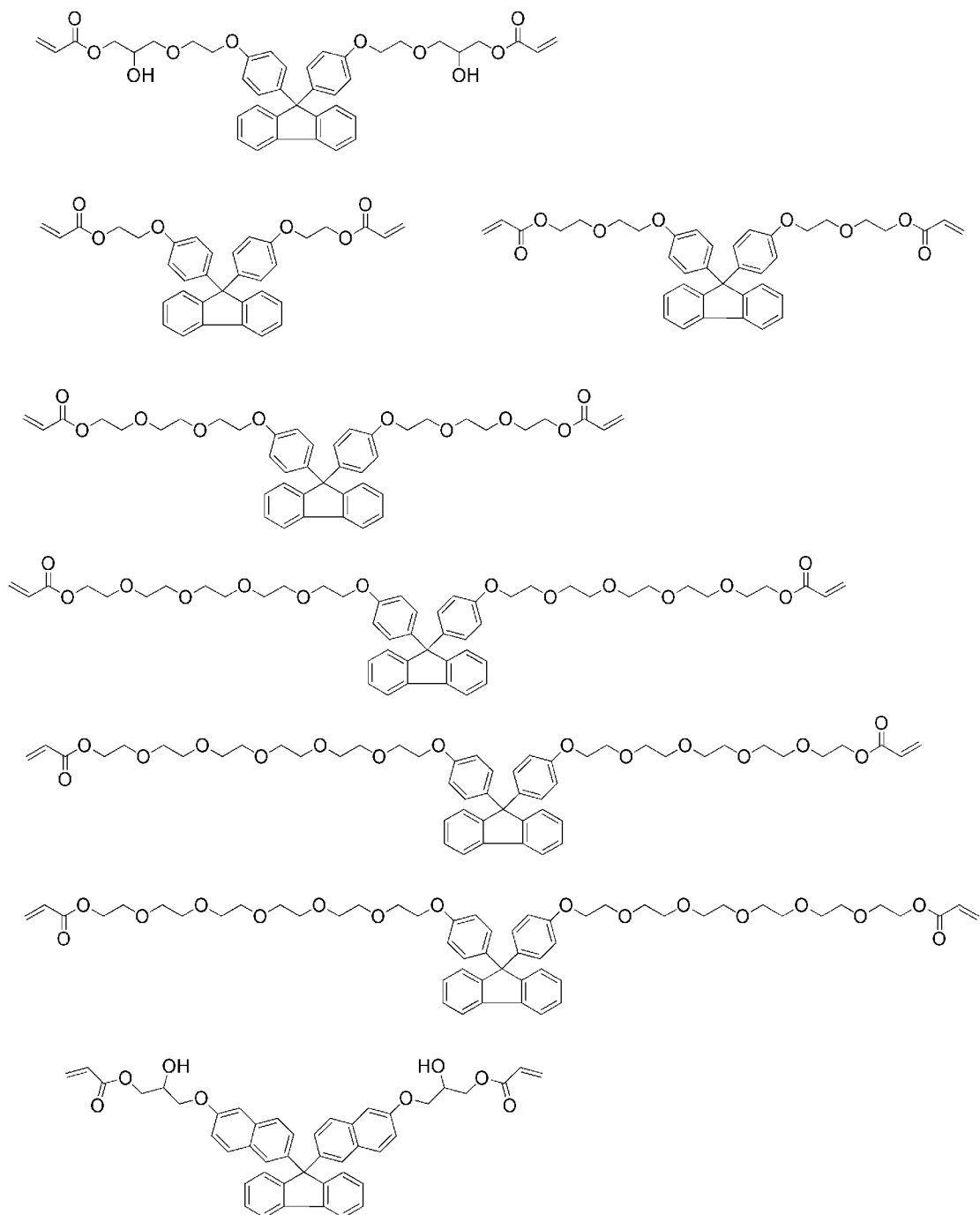
[化1]



[0029] 式中波線は、結合手を表し、 R^{f1} および R^{f2} はそれぞれ独立して置換基を表し、 m および n はそれぞれ独立して0～5の整数を表す。 m が2以上の場合、 m 個の R^{f1} は同一であってもよく、それぞれ異なってもよく、 m 個の R^{f1} のうち2個の R^{f1} 同士が結合して環を形成していてもよい。 n が2以上の場合、 n 個の R^{f2} は同一であってもよく、それぞれ異なってもよく、 n 個の R^{f2} のうち2個の R^{f2} 同士が結合して環を形成していてもよい。 R^{f1} および R^{f2} が表す置換基としては、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アルキル基、アリール基、ヘテロアリール基、 $-OR^{f11}$ 、 $-COR^{f12}$ 、 $-COOR^{f13}$ 、 $-OCOR^{f14}$ 、 $-NR^{f15}R^{f16}$ 、 $-NHCOR^{f17}$ 、 $-CONR^{f18}R^{f19}$ 、 $-NHCONR^{f20}R^{f21}$ 、 $-NHCOOR^{f22}$ 、 $-SR^{f23}$ 、 $-SO_2R^{f24}$ 、 $-SO_2OR^{f25}$ 、 $-NH SO_2R^{f26}$ または $-SO_2NR^{f27}R^{f28}$ が挙げられる。 $R^{f11} \sim R^{f28}$ は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アリール基またはヘテロアリール基を表す。

[0030] フルオレン骨格を有するラジカル重合性モノマーの具体例としては下記構造の化合物が挙げられる。また、フルオレン骨格を有するラジカル重合性モノマーの市販品としては、オグソールEA-0200、EA-0300（大阪ガスケミカル（株）製、フルオレン骨格を有する（メタ）アクリレートモノマー）などが挙げられる。

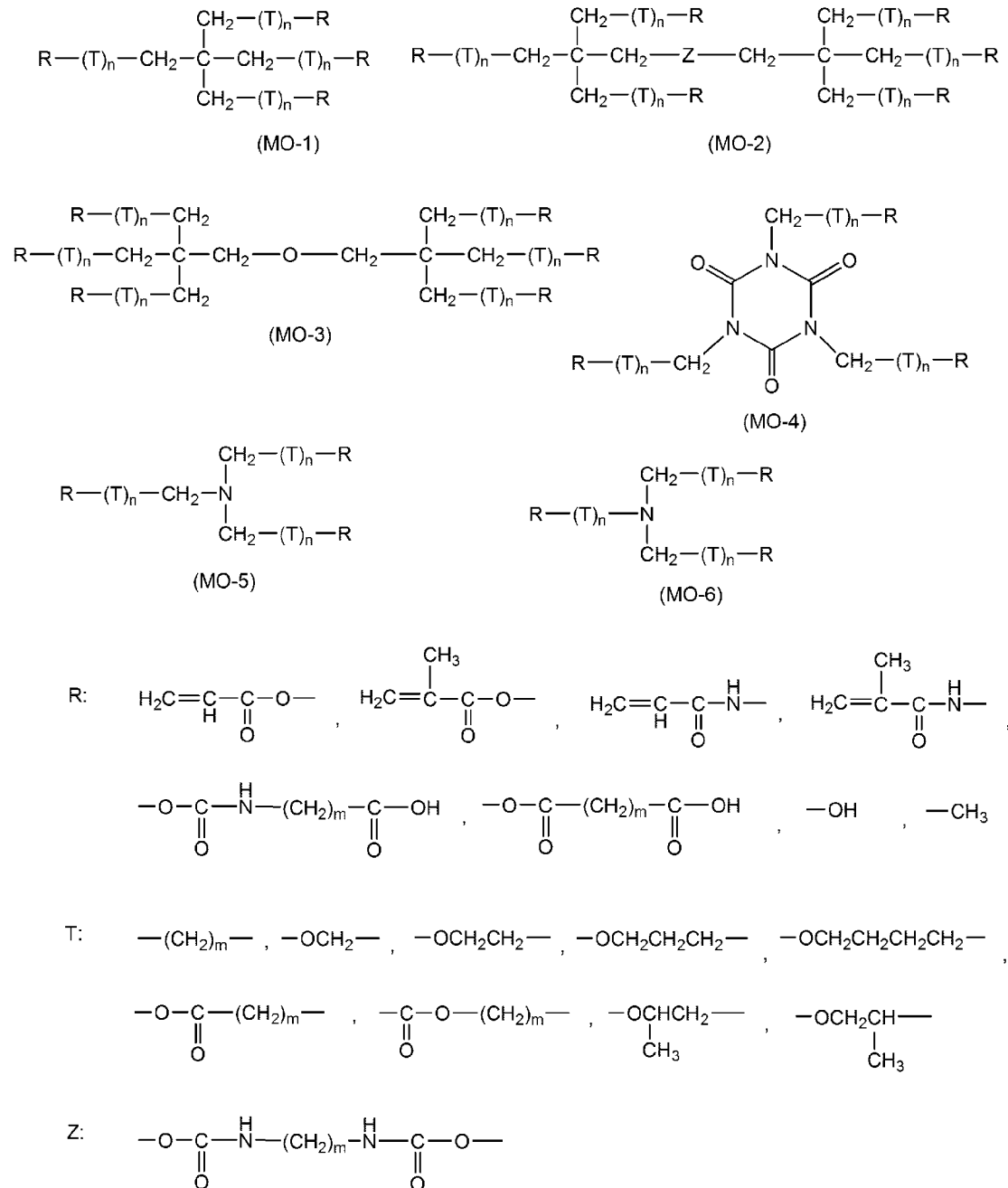
[化2]



[0031] ラジカル重合性モノマーは、下記式 (MO-1) ~ (MO-6) で表される化合物を好ましく用いることもできる。なお、式中、Tがオキシアルキレン基の場合には、炭素原子側の末端がRに結合する。

[0032]

[化3]



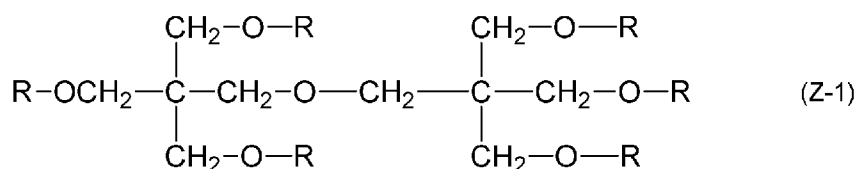
[0033] 上記の式において、 n は0～14であり、 m は1～8である。一分子内に複数存在するR、T、は、各々同一であっても、異なってもよい。

上記式(MO-1)～(MO-6)で表される化合物の各々において、複数のRの内の少なくとも1つは、 $-\text{OC}(=\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $-\text{OC}(=\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 、 $-\text{NHC}(=\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2$ または $-\text{NHC}(=\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ を表す。

上記式 (MO-1) ~ (MO-6) で表される化合物の具体例としては、特開 2007-269779 号公報の段落 0248 ~ 0251 に記載されている化合物が挙げられる。

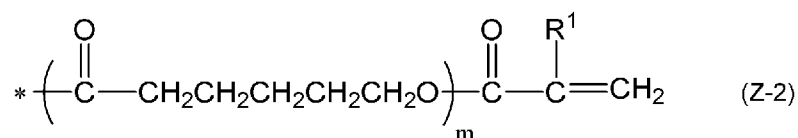
[0034] ラジカル重合性モノマーは、カプロラクトン構造を有する化合物を用いることも好ましい。カプロラクトン構造を有する化合物は、下記式 (Z-1) で表される化合物が好ましい。

[0035] [化4]



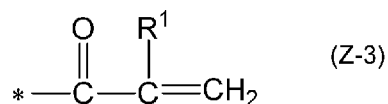
[0036] 式 (Z-1) 中、6 個の R は全てが式 (Z-2) で表される基であるか、又は 6 個の R のうち 1 ~ 5 個が式 (Z-2) で表される基であり、残余が式 (Z-3) で表される基、酸基またはヒドロキシ基である。

[0037] [化5]



式 (Z-2) 中、R¹ は水素原子又はメチル基を示し、m は 1 又は 2 の数を示し、「*」は結合手であることを示す。

[0038] [化6]

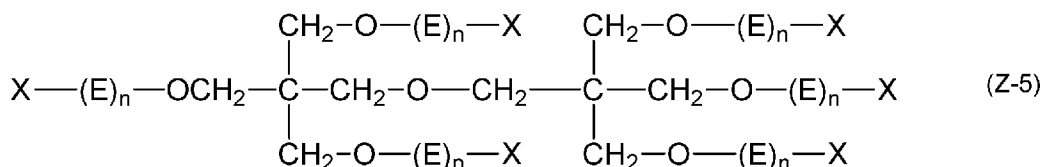
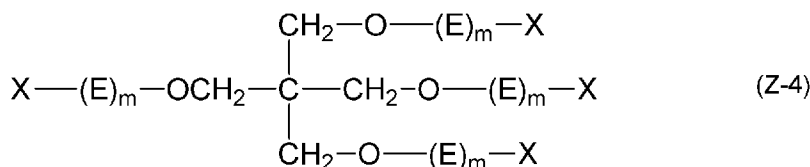


式 (Z-3) 中、R¹ は水素原子又はメチル基を示し、「*」は結合手であることを示す。

[0039] ラジカル重合性モノマーとして、式 (Z-4) 又は (Z-5) で表される化合物を用いることもできる。

[0040]

[化7]



[0041] 式（Z－4）及び（Z－5）中、Eは、各々独立に、－（（CH₂）_yCH₂O）－、又は－（（CH₂）_yCH（CH₃）O）－を表し、yは、各々独立に0～10の整数を表し、Xは、各々独立に、（メタ）アクリロイル基、水素原子、又はカルボキシル基を表す。式（Z－4）中、（メタ）アクリロイル基の合計は3個又は4個であり、mは各々独立に0～10の整数を表し、各mの合計は0～40の整数である。式（Z－5）中、（メタ）アクリロイル基の合計は5個又は6個であり、nは各々独立に0～10の整数を表し、各nの合計は0～60の整数である。

[0042] 式（Z－4）中、mは、0～6の整数が好ましく、0～4の整数がより好ましい。また、各mの合計は、2～40の整数が好ましく、2～16の整数がより好ましく、4～8の整数が特に好ましい。

式（Z－5）中、nは、0～6の整数が好ましく、0～4の整数がより好ましい。また、各nの合計は、3～60の整数が好ましく、3～24の整数がより好ましく、6～12の整数が特に好ましい。

また、式（Z－4）又は式（Z－5）中の－（（CH₂）_yCH₂O）－又は－（（CH₂）_yCH（CH₃）O）－は、酸素原子側の末端がXに結合する形態が好ましい。

[0043] ラジカル重合性モノマーは、特開2017-48367号公報、特許第6057891号公報、特許第6031807号公報に記載されている化合物

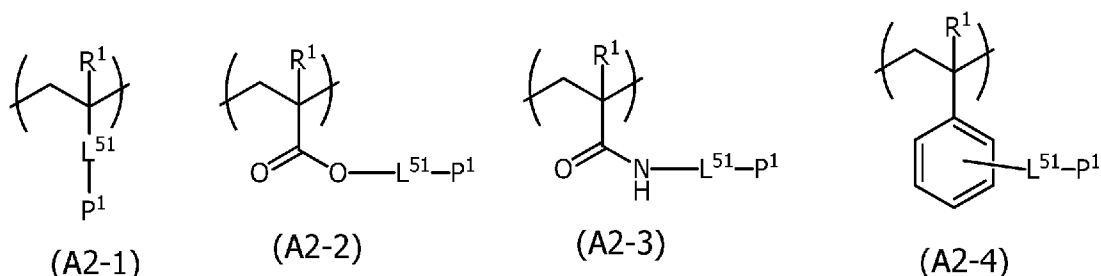
、特開 2017-194662 号公報に記載されている化合物、8UH-1006、8UH-1012（以上、大成ファインケミカル（株）製）、ライトアクリレートPOB-AO（共栄社化学（株）製）などを用いることも好ましい。

[0044] （ラジカル重合性ポリマー）

ラジカル重合性ポリマーとしては、ラジカル重合性基を有する繰り返し単位を含む樹脂が挙げられる。

[0045] ラジカル重合性基を有する繰り返し単位としては、下記（A2-1）～（A2-4）などが挙げられる。

[化8]

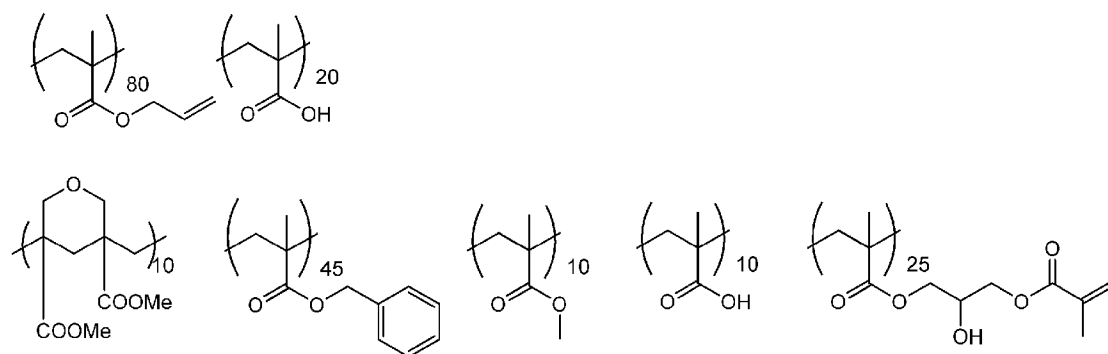


[0046] R^1 は、水素原子またはアルキル基を表す。アルキル基の炭素数は、1～5が好ましく、1～3がさらに好ましく、1が特に好ましい。 R^1 は、水素原子またはメチル基が好ましい。

[0047] L^{51} は、単結合または2価の連結基を表す。2価の連結基としては、アルキレン基、アリーレン基、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NR^{10}-$ （ R^{10} は水素原子あるいはアルキル基を表し、水素原子が好ましい）、または、これらの組み合わせからなる基が挙げられる。アルキレン基の炭素数は、1～30が好ましく、1～15がより好ましく、1～10がさらに好ましい。アルキレン基は、置換基を有していてもよいが、無置換が好ましい。アルキレン基は、直鎖、分岐、環状のいずれであってもよい。また、環状のアルキレン基は、単環、多環のいずれであってもよい。アリーレン基の炭素数は、6～18が好ましく、6～14がより好ましく、6～10がさらに好ましい。

- [0048] P¹は、ラジカル重合性基を表す。ラジカル重合性基としては、ビニル基、アリル基、メタリル基、スチレン基、スチリル基、（メタ）アクリロイル基などエチレン性不飽和結合基が挙げられる。
- [0049] 重合性ポリマーのラジカル重合性基価は、0.5～3 mmol/gであることが好ましい。上限は、2.5 mmol/g以下であることが好ましく、2 mmol/g以下であることがより好ましい。下限は、0.9 mmol/g以上であることが好ましく、1.2 mmol/g以上であることがより好ましい。なお、ラジカル重合性ポリマーのラジカル重合性基価は、ラジカル重合性ポリマーの固形分1 gあたりのラジカル重合性基価のモル量を表した数値である。また、ラジカル重合性ポリマーのC=C価は、0.6～2.8 mmol/gであることが好ましい。上限は、2.3 mmol/g以下であることが好ましく、1.8 mmol/g以下であることがより好ましい。下限は、1.0 mmol/g以上であることが好ましく、1.3 mmol/g以上であることがより好ましい。なお、ラジカル重合性ポリマーのC=C価は、ラジカル重合性ポリマーの固形分1 gあたりのエチレン性不飽和結合基のモル量を表した数値である。
- [0050] ラジカル重合性ポリマーは、酸基を有する繰り返し単位を含むことも好ましい。このようなポリマーは、アルカリ可溶性樹脂として用いることができる。酸基としては、カルボキシル基、リン酸基、スルホ基、フェノール性ヒドロキシ基などが挙げられ、カルボキシル基が好ましい。ラジカル重合性ポリマーが酸基を有する繰り返し単位を含む場合、ラジカル重合性ポリマーの酸価は、30～200 mg KOH/gが好ましい。下限は、50 mg KOH/g以上が好ましく、70 mg KOH/g以上がより好ましく、100 mg KOH/g以上が更に好ましい。上限は、180 mg KOH/g以下が好ましく、150 mg KOH/g以下がより好ましい。
- [0051] ラジカル重合性ポリマーの具体例としては、下記構造の樹脂が挙げられる。以下の構造式中、Meはメチル基を表す。

[化9]



[0052] 感光性組成物の全固形分中におけるラジカル重合性化合物の含有量は、30質量%以下であることが好ましく、20質量%以下であることがより好ましく、15質量%以下であることが更に好ましい。下限は、硬化性の観点から3質量%以上が好ましく、5質量%以上がより好ましく、8質量%以上が更に好ましい。

[0053] 感光性組成物の全固形分中におけるラジカル重合性モノマーの含有量は、パターン太りを抑制し易いという理由から15質量%以下であることが好ましく、10質量%以下であることがより好ましく、5質量%以下であることが更に好ましい。下限は、硬化性の観点から1質量%以上が好ましく、3質量%以上がより好ましく、5質量%以上が更に好ましい。

[0054] <<光ラジカル重合開始剤>>

本発明の感光性組成物は光ラジカル重合開始剤を含む。光ラジカル重合開始剤は、波長300nm以下の光に反応してラジカルを発生する化合物であることが好ましい。

[0055] 光ラジカル重合開始剤は、二光子吸収しやすい化合物であることも好ましい。なお、二光子吸収とは二個の光子を同時に吸収する励起過程のことである。

[0056] 光ラジカル重合開始剤は、アルキルフェノン化合物、アシルホスフィン化合物、ベンゾフェノン化合物、チオキサントン化合物、トリアジン化合物およびオキシム化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物であることが好ましく、オキシム化合物であることがより好ましい。

- [0057] アルキルフェノン化合物としては、ベンジルジメチルケタール化合物、 α -ヒドロキシアルキルフェノン化合物、 α -アミノアルキルフェノン化合物などが挙げられる。
- [0058] ベンジルジメチルケタール化合物としては、2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノンなどが挙げられる。市販品としては、IRGACURE-651 (BASF社製) などが挙げられる。
- [0059] α -ヒドロキシアルキルフェノン化合物としては、1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニル-ケトン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-プロパン-1-オン、1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オン、2-ヒドロキシ-1-{4-[4-(2-ヒドロキシ-2-メチル-プロピオニル)-ベンジル]フェニル}-2-メチル-プロパン-1-オンなどが挙げられる。 α -ヒドロキシアルキルフェノン化合物の市販品としては、IRGACURE-184、DAROCUR-1173、IRGACURE-500、IRGACURE-2959、IRGACURE-127 (以上、BASF社製) などが挙げられる。
- [0060] α -アミノアルキルフェノン化合物としては、2-メチル-1-(4-メチルチオフェニル)-2-モルフォリノプロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-1-ブタノン、2-ジメチルアミノ-2-[(4-メチルフェニル)メチル]-1-[4-(4-モルホリニル)フェニル]-1-ブタノンなどが挙げられる。 α -アミノアルキルフェノン化合物の市販品としては、IRGACURE-907、IRGACURE-369、および、IRGACURE-379 (以上、BASF社製) などが挙げられる。
- [0061] アシルホスフィン化合物としては、2, 4, 6-トリメチルベンゾイル-ジフェニル-ホスフィンオキサイド、ビス(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)-フェニルホスフィンオキサイドなどが挙げられる。アシルホスフィン化合物の市販品としては、IRGACURE-819、IRGACURE

ーTPO（以上、BASF社製）などが挙げられる。

[0062] ベンゾフェノン化合物としては、ベンゾフェノン、*o*-ベンゾイル安息香酸メチル、4-フェニルベンゾフェノン、4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルサルファイド、3, 3', 4, 4'-テトラ（*t*-ブチルパーオキシカルボニル）ベンゾフェノン、2, 4, 6-トリメチルベンゾフェノンなどが挙げられる。

[0063] チオキサントン化合物としては、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、2, 4-ジエチルチオキサントン、2, 4-ジクロロチオキサントン、1-クロロ-4-プロポキシチオキサントンなどが挙げられる。

[0064] トリアジン化合物としては、2, 4-ビス（トリクロロメチル）-6-（4-メトキシフェニル）-1, 3, 5-トリアジン、2, 4-ビス（トリクロロメチル）-6-（4-メトキシナフチル）-1, 3, 5-トリアジン、2, 4-ビス（トリクロロメチル）-6-ピペロニル-1, 3, 5-トリアジン、2, 4-ビス（トリクロロメチル）-6-（4-メトキシスチリル）-1, 3, 5-トリアジン、2, 4-ビス（トリクロロメチル）-6-[2-（5-メチルフラン-2-イル）エテニル]-1, 3, 5-トリアジン、2, 4-ビス（トリクロロメチル）-6-[2-（フラン-2-イル）エテニル]-1, 3, 5-トリアジン、2, 4-ビス（トリクロロメチル）-6-[2-（4-ジエチルアミノ-2-メチルフェニル）エテニル]-1, 3, 5-トリアジン、2, 4-ビス（トリクロロメチル）-6-[2-（3, 4-ジメトキシフェニル）エテニル]-1, 3, 5-トリアジンなどが挙げられる。

[0065] オキシム化合物としては、特開2001-233842号公報に記載の化合物、特開2000-80068号公報に記載の化合物、特開2006-342166号公報に記載の化合物、J. C. S. Perkin II（1979年、pp. 1653-1660）に記載の化合物、J. C. S. Perkin II（1979年、pp. 156-162）に記載の化合物、Jo

urnal of Photopolymer Science and Technology (1995年、pp. 202-232) に記載の化合物、特開2000-66385号公報に記載の化合物、特開2000-80068号公報に記載の化合物、特表2004-534797号公報に記載の化合物、特開2006-342166号公報に記載の化合物、特開2017-19766号公報に記載の化合物、特許第6065596号公報に記載の化合物、国際公開WO2015/152153号公報に記載の化合物、国際公開WO2017/051680号公報に記載の化合物などが挙げられる。

オキシム化合物の具体例としては、例えば、3-ベンゾイルオキシイミノブタン-2-オン、3-アセトキシイミノブタン-2-オン、3-プロピオニルオキシイミノブタン-2-オン、2-アセトキシイミノペンタン-3-オン、2-アセトキシイミノ-1-フェニルプロパン-1-オン、2-ベンゾイルオキシイミノ-1-フェニルプロパン-1-オン、3-(4-トルエンシルホニルオキシ)イミノブタン-2-オン、及び2-エトキシカルボニルオキシイミノ-1-フェニルプロパン-1-オンなどが挙げられる。オキシム化合物の市販品としては、IRGACURE-OXE01、IRGACURE-OXE02、IRGACURE-OXE03、IRGACURE-OXE04 (以上、BASF社製)、TR-PBG-304 (常州強力電子新材料有限公司製)、アデカオプトマーN-1919 ((株) ADEKA製、特開2012-14052号公報に記載の光重合開始剤2) が挙げられる。

また、オキシム化合物は、着色性が無い化合物や、透明性が高く、その他の成分を変色させにくい化合物を用いることも好ましい。市販品としては、アデカアークルズNCI-730、NCI-831、NCI-930 (以上、(株) ADEKA製) などが挙げられる。

[0066] また、オキシム化合物としては、フルオレン環を有するオキシム化合物を用いることもできる。フルオレン環を有するオキシム化合物の具体例としては、特開2014-137466号公報に記載の化合物が挙げられる。この内容は本明細書に組み込まれる。

[0067] また、オキシム化合物としては、フッ素原子を有するオキシム化合物を用いることもできる。フッ素原子を有するオキシム化合物の具体例としては、特開2010-262028号公報に記載の化合物、特表2014-500852号公報に記載の化合物24、36～40、特開2013-164471号公報に記載の化合物（C-3）などが挙げられる。この内容は本明細書に組み込まれる。

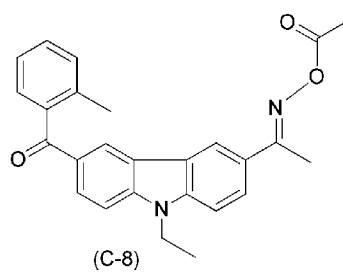
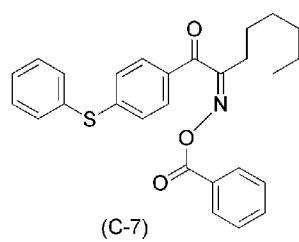
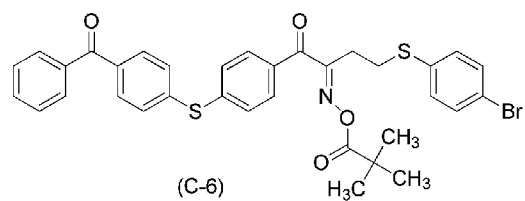
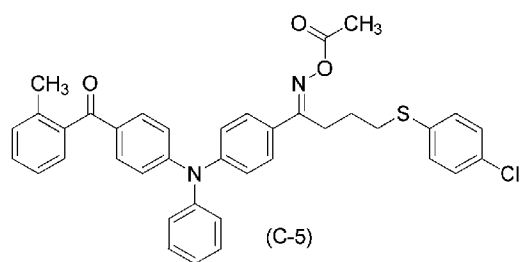
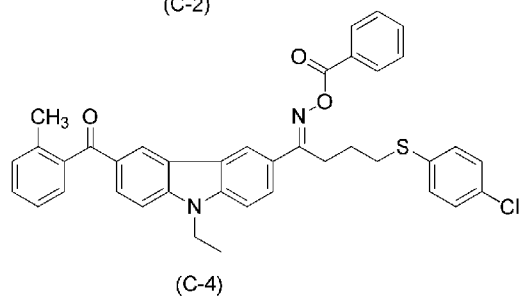
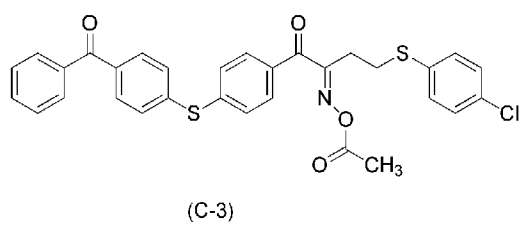
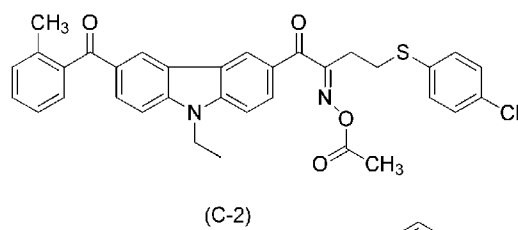
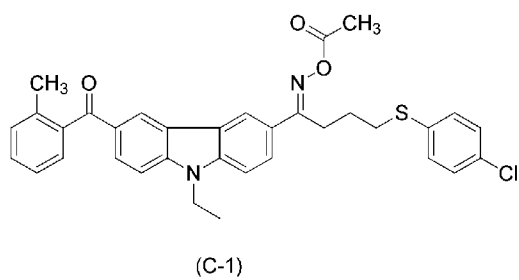
[0068] また、オキシム化合物としては、ニトロ基を有するオキシム化合物を用いることができる。ニトロ基を有するオキシム化合物は、二量体とすることも好ましい。ニトロ基を有するオキシム化合物の具体例としては、特開2013-114249号公報の段落番号0031～0047、特開2014-137466号公報の段落番号0008～0012、0070～0079に記載されている化合物、特許4223071号公報の段落番号0007～0025に記載されている化合物、アデカアークルズNCI-831（（株）ADEKA製）が挙げられる。

[0069] また、オキシム化合物としては、ベンゾフラン骨格を有するオキシム化合物を用いることもできる。具体例としては、国際公開WO2015/036910号公報に記載されるOE-01～OE-75が挙げられる。

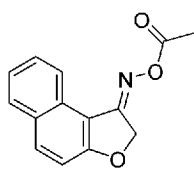
[0070] 本発明において好ましく使用されるオキシム化合物の具体例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0071]

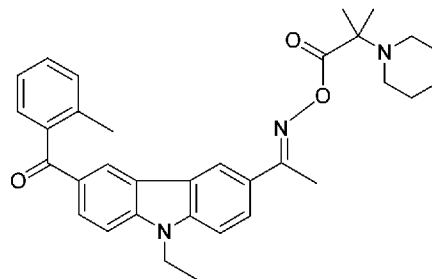
[化10]



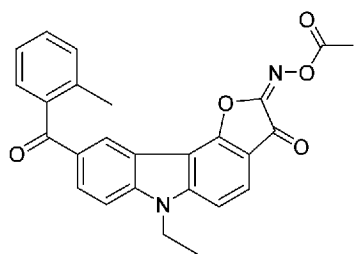
[化11]



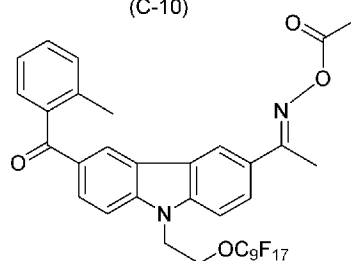
(C-9)



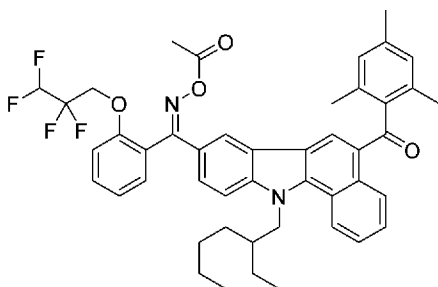
(C-10)



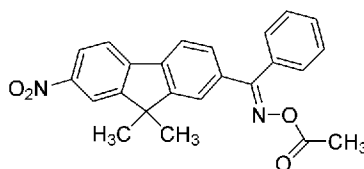
(C-11)



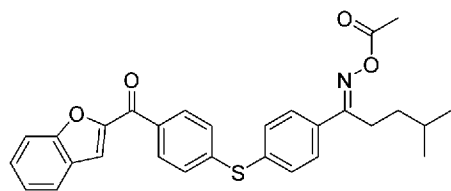
(C-12)



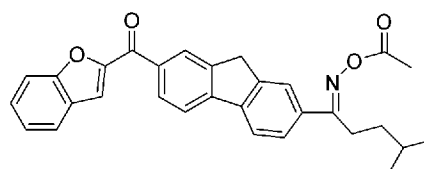
(C-13)



(C-14)



(C-15)



(C-16)

[0072] 本発明は、光ラジカル重合開始剤として、2官能あるいは3官能以上の光ラジカル重合開始剤を用いてもよい。そのような光ラジカル重合開始剤を用いることにより、光ラジカル重合開始剤の1分子から2つ以上のラジカルが発生するため、良好な感度を得られる。また、非対称構造の化合物を用いた場合においては、結晶性が低下して溶剤などへの溶解性が向上して、経時で析出しにくくなり、感光性組成物の経時安定性を向上させることができる。

2官能あるいは3官能以上の光ラジカル重合開始剤の具体例としては、特表2010-527339号公報、特表2011-524436号公報、国際公開WO2015/004565号公報、特表2016-532675号公報の段落番号0407~0412、国際公開WO2017/033680号公報の段落番号0039~0055に記載されているオキシム化合物の2量体、特表2013-522445号公報に記載されている化合物(E)および化合物(G)、国際公開WO2016/034963号公報に記載されているCmpd1~7、特表2017-523465号公報の段落番号0007に記載されているオキシムエステル類光開始剤、特開2017-167399号公報の段落番号0020~0033に記載されている光ラジカル重合開始剤、特開2017-151342号公報の段落番号0017~0026に記載されている光重合開始剤(A)などが挙げられる。

[0073] 本発明は、光ラジカル重合開始剤として、ピナコール化合物を用いることもできる。ピナコール化合物としては、ベンゾピナコール、1,2-ジメトキシ-1,1,2,2-テトラフェニルエタン、1,2-ジエトキシ-1,1,2,2-テトラフェニルエタン、1,2-ジフェノキシ-1,1,2,2-テトラフェニルエタン、1,2-ジメトキシ-1,1,2,2-テトラ(4-メチルフェニル)エタン、1,2-ジフェノキシ-1,1,2,2-テトラ(4-メトキシフェニル)エタン、1,2-ビス(トリメチルシロキシ)-1,1,2,2-テトラフェニルエタン、1,2-ビス(トリエチルシロキシ)-1,1,2,2-テトラフェニルエタン、1,2-ビス(tert-ブチルジメチルシロキシ)-1,1,2,2-テトラフェニルエタン、1-ヒドロキシ-2-トリメチルシロキシ-1,1,2,2-テトラフェニルエタン、1-ヒドロキシ-2-トリエチルシロキシ-1,1,2,2-テトラフェニルエタン、1-ヒドロキシ-2-tert-ブチルジメチルシロキシ-1,1,2,2-テトラフェニルエタンなどが挙げられる。また、ピナコール化合物については、特表2014-521772号公報、特表2014-523939号公報、および、特表2014-521772号公報の記載を参酌

でき、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

[0074] 本発明では、光ラジカル重合開始剤として、下記の条件 1 を満たす光ラジカル重合開始剤 b 1 を含むものを用いることが好ましい。

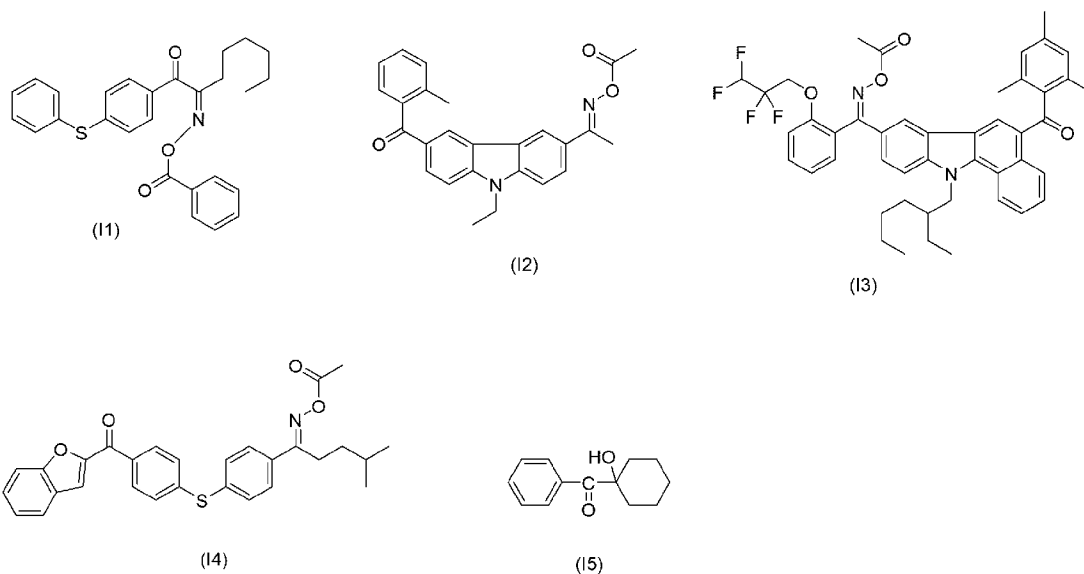
条件 1 : 光ラジカル重合開始剤 b 1 を 0.035 mmol/L 含むプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液に対し、波長 355 nm の光を、最大瞬間照度 37500000 W/m^2 、パルス幅 8 ナノ秒 、周波数 10 Hz の条件でパルス露光した後の量子収率 q_{355} が 0.05 以上である。

[0075] 光ラジカル重合開始剤 b 1 の量子収率 q_{355} は、 0.10 以上であることが好ましく、 0.15 以上であることがより好ましく、 0.25 以上であることが更に好ましく、 0.35 以上であることがより一層好ましく、 0.45 以上であることが特に好ましい。

[0076] 本明細書において、光ラジカル重合開始剤 b 1 の量子収率 q_{355} は、上記条件 1 の条件でのパルス露光後の光ラジカル重合開始剤 b 1 の分解分子数を、光ラジカル重合開始剤 b 1 の吸収フォトン数で割ることで求めた値である。吸収フォトン数については、上記条件 1 の条件でのパルス露光での露光時間から照射フォトン数を求め、露光前後での 355 nm の吸光度の平均を透過率に換算し、照射フォトン数に $(1 - \text{透過率})$ をかけることで吸収フォトン数を求めた。分解分子数については、露光後の光ラジカル重合開始剤 b 1 の吸光度から光ラジカル重合開始剤 b 1 の分解率を求め、分解率に光ラジカル重合開始剤 b 1 の存在分子数をかけることで分解分子数を求めた。また、光ラジカル重合開始剤 b 1 の吸光度については、光ラジカル重合開始剤 b 1 を 0.035 mmol/L 含むプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液を $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm} \times 4 \text{ cm}$ の光学セルに入れ、分光光度計を用いて測定することができる。分光光度計としては、例えば、Agilent 社製の HP8453 を用いることができる。上記の条件 1 を満たす光ラジカル重合開始剤 b 1 としては、IRGACURE-OXE01、OXE02、OXE03（以上、BASF 製）などが挙げられる。また、下記構造の化合物

も上記の条件 1 を満たす光ラジカル重合開始剤 b 1 として好ましく用いることができる。なかでも、密着性の観点から I R G A C U R E - O X E 0 1、O X E 0 2 が好ましく用いられる。また、硬化性の観点から下記式 (1 3) で表される化合物が好ましく用いられる。

[化12]



[0077] また、光ラジカル重合開始剤 b 1 は、更に、下記の条件 2 を満たすものであることが好ましい。

条件 2：光ラジカル重合開始剤 b 1 を 5 質量%、樹脂を 9 5 質量%含む厚さ $1.0 \mu\text{m}$ の膜に対し、波長 265 nm の光を、最大瞬間照度 375000000 W/m^2 、パルス幅 8 ナノ秒、周波数 10 Hz の条件でパルス露光した後の量子収率 q_{265} が 0.05 以上である。

[0078] 光ラジカル重合開始剤 b 1 の量子収率 q_{265} は、 0.10 以上であることが好ましく、 0.15 以上であることがより好ましく、 0.20 以上であることが更に好ましい。

[0079] 本明細書において、光ラジカル重合開始剤 b 1 の量子収率 q_{265} は、上記条件 2 の条件でのパルス露光後の膜の 1 cm^2 あたりの光ラジカル重合開始剤 b 1 の分解分子数を、光ラジカル重合開始剤 b 1 の吸収フォトン数で割ること

ス露光での露光時間から照射光子数を求め、膜 1 cm^2 あたりの照射光子数に $(1 - \text{透過率})$ をかけることで吸収光子数を求めた。露光後の膜の 1 cm^2 あたりの光ラジカル重合開始剤 b 1 の分解分子数については、露光前後の膜の吸光度変化から光ラジカル重合開始剤 b 1 の分解率を求め、光ラジカル重合開始剤 b 1 の分解率に 1 cm^2 あたりの膜中の光ラジカル重合開始剤 b 1 の存在分子数をかけることで求めた。 1 cm^2 あたりの膜中の光ラジカル重合開始剤 b 1 の存在分子数は、膜密度を 1.2 g/cm^3 として膜面積 1 cm^2 あたりの膜重量を求め、「 $(1 \text{ cm}^2$ あたりの膜重量 $\times 5 \text{ 質量\%}$ (光ラジカル重合開始剤 b 1 の含有率) $\div$ 光ラジカル重合開始剤 b 1 の分子量) $\times 6.02 \times 10^{23}$ 個 (アボガドロ数)」として求めた。

[0080] また、本発明で用いられる光ラジカル重合開始剤 b 1 は、下記の条件 3 を満たすものが好ましい。

条件 3：光ラジカル重合開始剤 b 1 を 5 質量%と樹脂とを含む膜に対して波長 $248 \sim 365 \text{ nm}$ の範囲のいずれかの波長の光を最大瞬間照度 625000000 W/m^2 、パルス幅 8 ナノ秒、周波数 10 Hz の条件で 1 パルスを露光した後に、膜中のラジカル濃度が膜 1 cm^2 あたり 0.000000001 mmol 以上に達する。

[0081] 上記条件 3 における上記膜中のラジカル濃度は、膜 1 cm^2 あたり 0.000000005 mmol 以上に達することが好ましく、 0.000000001 mmol 以上に達することがより好ましく、 0.000000003 mmol 以上に達することが更に好ましく、 0.00000001 mmol 以上に達することが特に好ましい。

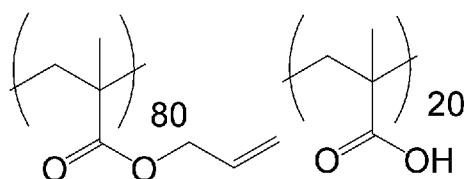
[0082] なお、本明細書において、上述した膜中のラジカル濃度は、測定した波長の光における開始剤 b 1 の量子収率に、 $(1 - \text{膜の透過率})$ を乗じて、入射光子数あたりの分解率を算出し、「1 パルスあたりの光子の mol 数」 $\times$ 「入射光子数あたりの開始剤 b 1 の分解率」から、膜 1 cm^2 あたりで分解する光ラジカル重合開始剤 b 1 の濃度を算出して求めた。なお、ラジカル濃度の算出にあたり、光照射によって分解した光ラジカル重合開始剤 b 1

は全てラジカルとなる（途中で反応して消失しない）と仮定して算出した値である。

[0083] 上記条件 2、3 における測定で用いられる樹脂としては、光ラジカル重合開始剤 b 1 と相溶するものであれば特に限定はない。例えば下記構造の樹脂（A）が好ましく用いられる。繰り返し単位に付記した数値はモル比であり、重量平均分子量は 40000 であり、分散度（ M_n/M_w ）は 5.0 である。

樹脂（A）

[化13]



[0084] 光ラジカル重合開始剤 b 1 は、パルス露光によってラジカルを瞬間的に大量に発生させ易いという理由からアルキルフェノン化合物およびオキシム化合物が好ましく、オキシム化合物がより好ましい。また、光ラジカル重合開始剤 b 1 は、二光子吸収しやすい化合物が好ましい。なお、二光子吸収とは二個の光子を同時に吸収する励起過程のことである。

[0085] 本発明で用いられる光ラジカル重合開始剤は、1 種のみであってもよく、2 種以上の光ラジカル重合開始剤を含むものであってもよい。光ラジカル重合開始剤が 2 種以上の光ラジカル重合開始剤を含む場合は、それぞれの光ラジカル重合開始剤が上述した条件 1 を満たす光ラジカル重合開始剤 b 1 であってもよい。また、上述した条件 1 を満たす光ラジカル重合開始剤 b 1 と、上述した条件 1 を満たさない光ラジカル重合開始剤 b 2 とをそれぞれ 1 種以上含んでもよい。光ラジカル重合開始剤に含まれる 2 種以上の光ラジカル重合開始剤が、上述した条件 1 を満たす光ラジカル重合開始剤 b 1 のみである場合は、パルス露光によって、ラジカル重合性化合物の硬化に必要な量のラジカルを瞬間的に発生させ易い。光ラジカル重合開始剤に含まれる 2 種

以上の光ラジカル重合開始剤が、上述した条件 1 を満たす光ラジカル重合開始剤 b 1 と、上述した条件 1 を満たさない光ラジカル重合開始剤 b 2 とをそれぞれ 1 種以上含む場合は、パルス露光による経時減感を抑制させやすい。

[0086] 本発明で用いられる光ラジカル重合開始剤は、感度調整し易いという理由から 2 種以上の光ラジカル重合開始剤を含むものであることが好ましい。また、本発明で用いられる光ラジカル重合開始剤が 2 種以上の光ラジカル重合開始剤を含む場合、硬化性の観点から光ラジカル重合開始剤は下記の条件 1 a を満たすことが好ましい。

条件 1 a : 2 種以上の光ラジカル重合開始剤を感光性組成物に含まれる比率で混合した混合物を 0.035 mmol/L 含むプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液に対し、波長 355 nm の光を、最大瞬間照度 375000000 W/m^2 、パルス幅 8 ナノ秒、周波数 10 Hz の条件でパルス露光した後の量子収率 q_{355} が 0.05 以上であることが好ましく、 0.10 以上であることがより好ましく、 0.15 以上であることが更に好ましく、 0.25 以上であることがより一層好ましく、 0.35 以上であることがより更に一層好ましく、 0.45 以上であることが特に好ましい。

[0087] また、本発明で用いられる光ラジカル重合開始剤が 2 種以上の光ラジカル重合開始剤を含む場合、硬化性の観点から光ラジカル重合開始剤は下記の条件 2 a を満たすことが好ましい。

条件 2 a : 2 種以上の光ラジカル開始剤を感光性組成物に含まれる比率で混合した混合物を 5 質量%、樹脂を 95 質量%含む厚さ $1.0 \mu\text{m}$ の膜に対し、波長 265 nm の光を、最大瞬間照度 375000000 W/m^2 、パルス幅 8 ナノ秒、周波数 10 Hz の条件でパルス露光した後の量子収率 q_{265} が 0.05 以上であることが好ましく、 0.10 以上であることがより好ましく、 0.15 以上であることが更に好ましく、 0.20 以上であることが特に好ましい。

[0088] また、本発明で用いられる光ラジカル重合開始剤が 2 種以上の光ラジカル重合開始剤を含む場合、硬化性の観点から光ラジカル重合開始剤は下記の条

件 3 a を満たすことが好ましい。

条件 3 a : 2 種以上の光ラジカル開始剤を感光性組成物に含まれる比率で混合した混合物を 5 質量%と樹脂とを含む膜に対して波長 248 ~ 365 nm の範囲のいずれかの波長の光を最大瞬間照度 625000000 W/m²、パルス幅 8 ナノ秒、周波数 10 Hz の条件で 0.1 秒間パルス露光した後に、膜中のラジカル濃度が膜 1 cm²あたり 0.000000001 mmol 以上に達することが好ましく、0.000000005 mmol 以上に達することがより好ましく、0.00000001 mmol 以上に達することが更に好ましく、0.00000003 mmol 以上に達することが特に好ましく、0.0000001 mmol 以上に達することが最も好ましい。

[0089] 感光性組成物の全固形分中における光ラジカル重合開始剤の含有量は、15 質量%以下が好ましく、10 質量%以下がより好ましく、7 質量%以下が更に好ましい。下限は、1 質量%以上が好ましく、2 質量%以上がより好ましく、3 質量%以上が更に好ましい。また、光ラジカル重合開始剤の含有量は、硬化性の観点からラジカル重合性化合物の 100 質量部に対して 10 ~ 200 質量部であることが好ましい。上限は、100 質量部以下であることが好ましく、50 質量部以下であることがより好ましい。下限は、20 質量部以上であることが好ましく、30 質量部以上であることがより好ましい。本発明の感光性組成物が光ラジカル重合開始剤を 2 種以上含む場合は、それらの合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0090] また、感光性組成物の全固形分中における上述した光ラジカル重合開始剤 b 1 の含有量は、15 質量%以下が好ましく、10 質量%以下がより好ましく、7 質量%以下が更に好ましい。下限は、1 質量%以上が好ましく、2 質量%以上がより好ましく、3 質量%以上が更に好ましい。また、上述した光ラジカル重合開始剤 b 1 の含有量は、硬化性の観点からラジカル重合性化合物の 100 質量部に対して 10 ~ 200 質量部であることが好ましい。上限は、100 質量部以下であることが好ましく、50 質量部以下であることがより好ましい。下限は、20 質量部以上であることが好ましく、30 質量部

以上であることがより好ましい。本発明の感光性組成物が光ラジカル重合開始剤 b 1 を 2 種以上含む場合は、それらの合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0091] <<連鎖移動剤、ラジカルトラップ剤>>

本発明の感光性組成物は、連鎖移動剤およびラジカルトラップ剤から選ばれる少なくとも 1 種を含む。

[0092] 上述したように、本発明の感光性組成物にラジカルトラップ剤を含有させることにより、得られるパターンの線幅を細らせることができる。そして、ラジカルトラップ剤の配合量を増やすことで、得られるパターンの線幅をより細らせることができる。また、本発明の感光性組成物に連鎖移動剤を含有させることにより、得られるパターンの線幅を太らせることができ、連鎖移動剤の配合量を増やすことにより、得られるパターンの線幅をより太らせることができる。

[0093] (連鎖移動剤)

まず、本発明の感光性組成物に用いられる連鎖移動剤について説明する。連鎖移動剤としては、チオール化合物、チオカルボニルチオ化合物、芳香族 α -メチルアルケニルの 2 量体などが挙げられ、少量の配合量であってもパターンの線幅を調整し易いという理由からチオール化合物が好ましい。また、連鎖移動剤は、着色が少ない化合物であることが好ましい。

[0094] [チオール化合物]

チオール化合物は、チオール基を 1 個以上有する化合物であり、チオール基を 2 個以上有する化合物であることが好ましい。チオール化合物に含まれるチオール基の数の上限は、20 以下が好ましく、15 以下がより好ましく、10 以下が更に好ましく、8 以下がより一層好ましく、6 以下が特に好ましい。チオール化合物に含まれるチオール基の数の下限は、3 以上が好ましい。本発明の効果がより顕著に得られやすいという理由から、チオール化合物はチオール基を 4 個有する化合物であることが特に好ましい。

[0095] また、チオール化合物は多官能アルコールから誘導される化合物であるこ

とも好ましい。

[0096] チオール化合物は、下記式（SH-1）で表される化合物であることが好ましい。



（式中、SHはチオール基を表し、 L^1 は、 n 価の基を表し、 n は1以上の整数を表す。）

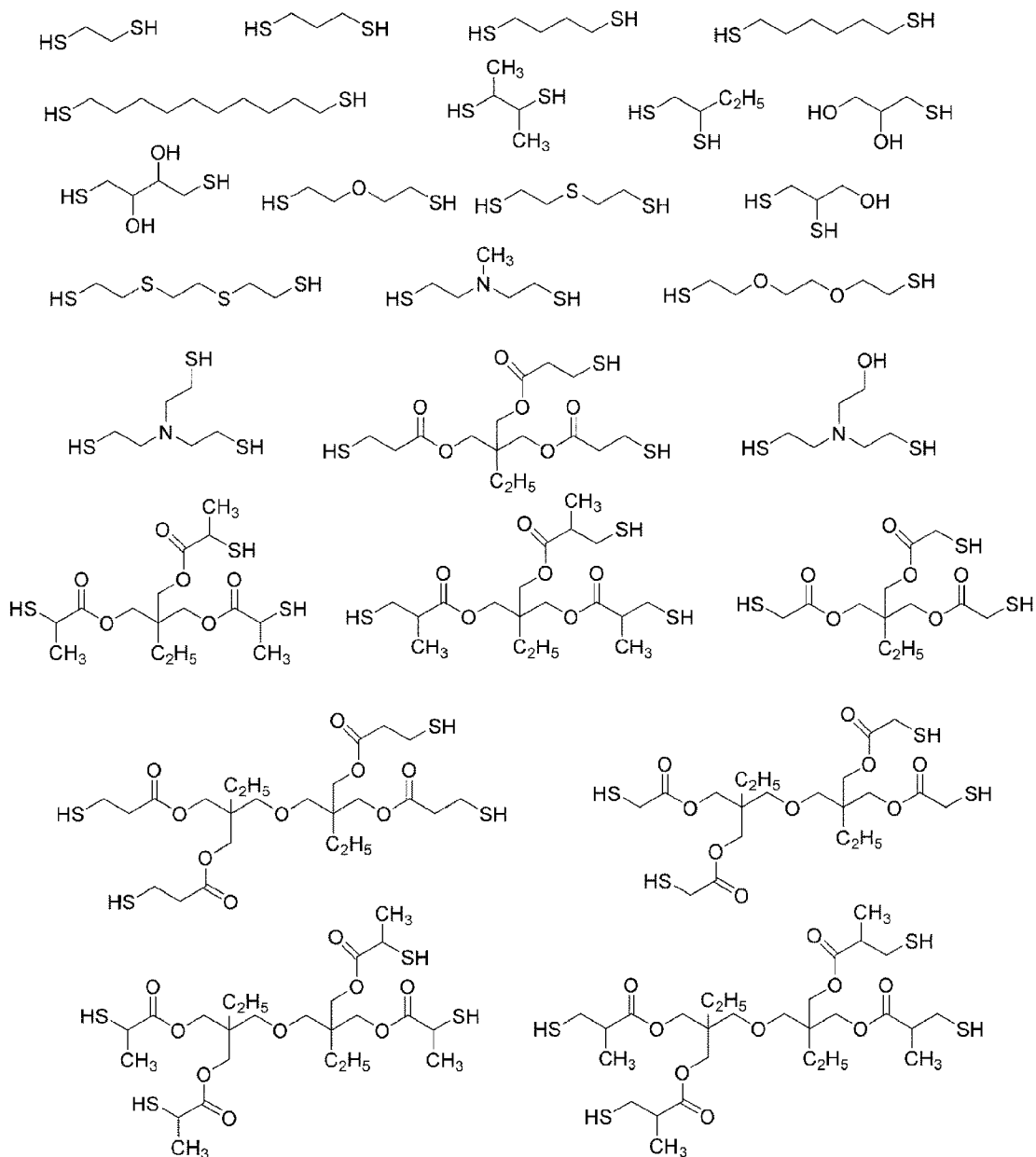
[0097] 式（SH-1）において、 L^1 が表す n 価の基としては、炭化水素基、複素環基、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-SO_2-$ もしくはこれらの組み合わせからなる基が挙げられる。Rは、水素原子、アルキル基またはアリール基を表し、水素原子が好ましい。炭化水素基は、脂肪族炭化水素基であってもよく、芳香族炭化水素基であってもよい。また、脂肪族炭化水素基は、環状であってもよく、非環状であってもよい。また、脂肪族炭化水素基は、飽和脂肪族炭化水素基であってもよく、不飽和脂肪族炭化水素基であってもよい。炭化水素基は、置換基を有していてもよく、置換基を有していなくてもよい。また、環状の脂肪族炭化水素基、および、芳香族炭化水素基は、単環であってもよく、縮合環であってもよい。複素環基は、単環であってもよく、縮合環であってもよい。複素環基としては、5員環または6員環が好ましい。複素環基は、脂肪族複素環基であっても、芳香族複素環基であってもよい。また、複素環基を構成するヘテロ原子としては、窒素原子、酸素原子、硫黄原子などが挙げられる。 L^1 を構成する炭素原子の数は、3～100であることが好ましく、6～50であることがより好ましい。

[0098] 式（SH-1）において、 n は1以上の整数を表す。 n の上限は、20以下が好ましく、15以下がより好ましく、10以下が更に好ましく、8以下がより一層好ましく、6以下が特に好ましい。 n の下限は、2以上が好ましく、3以上がより好ましい。 n は4であることが特に好ましい。

[0099] チオール化合物の具体例としては、下記構造の化合物が挙げられる。また、チオール化合物の市販品としては、PEMP（SC有機化学株式会社製、

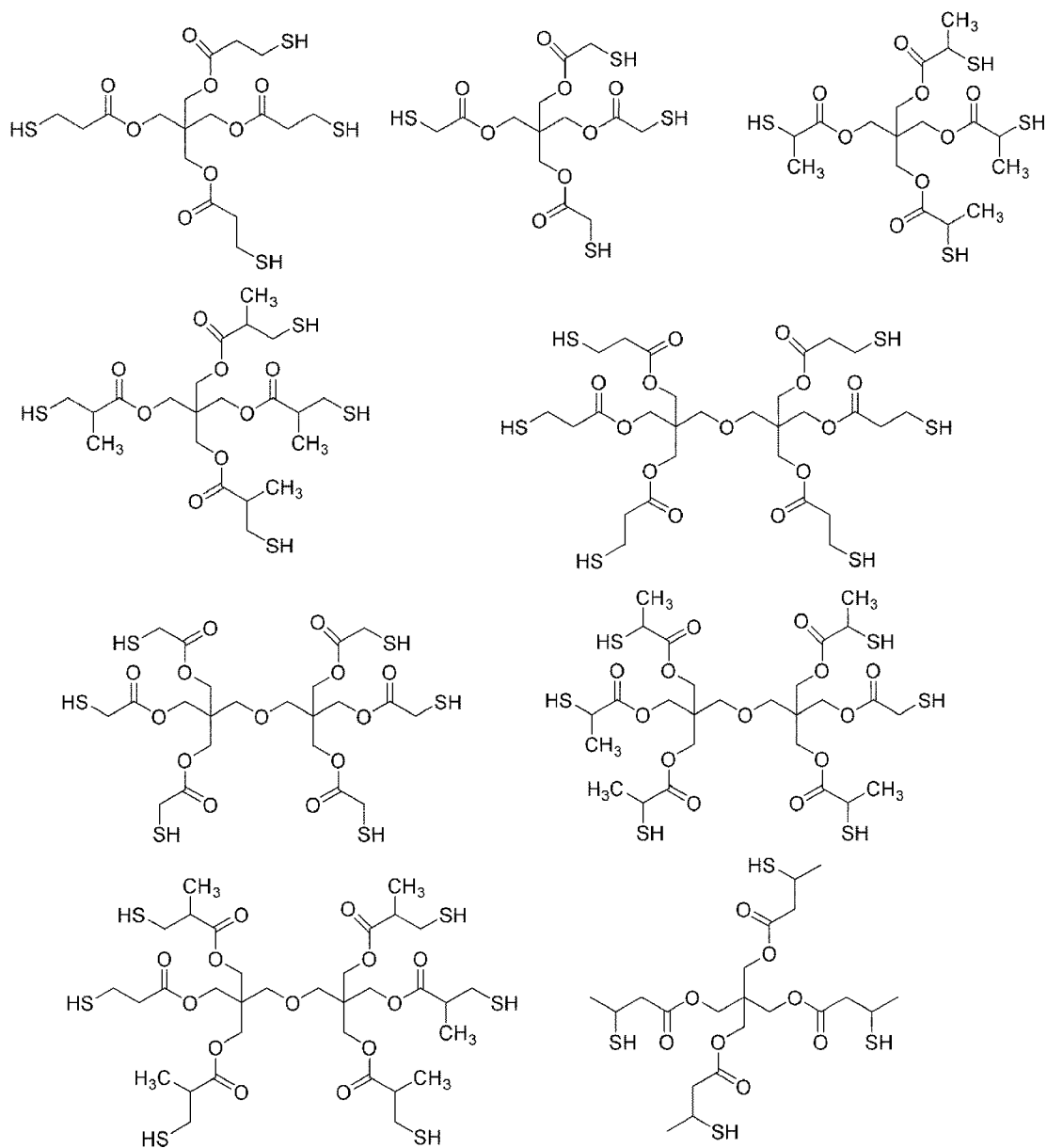
チオール化合物)、サンセラー M (三新化学工業 (株) 製、チオール化合物)、カレンズMT BD 1 (昭和電工 (株) 製、チオール化合物) なども挙げられる。

[0100] [化14]



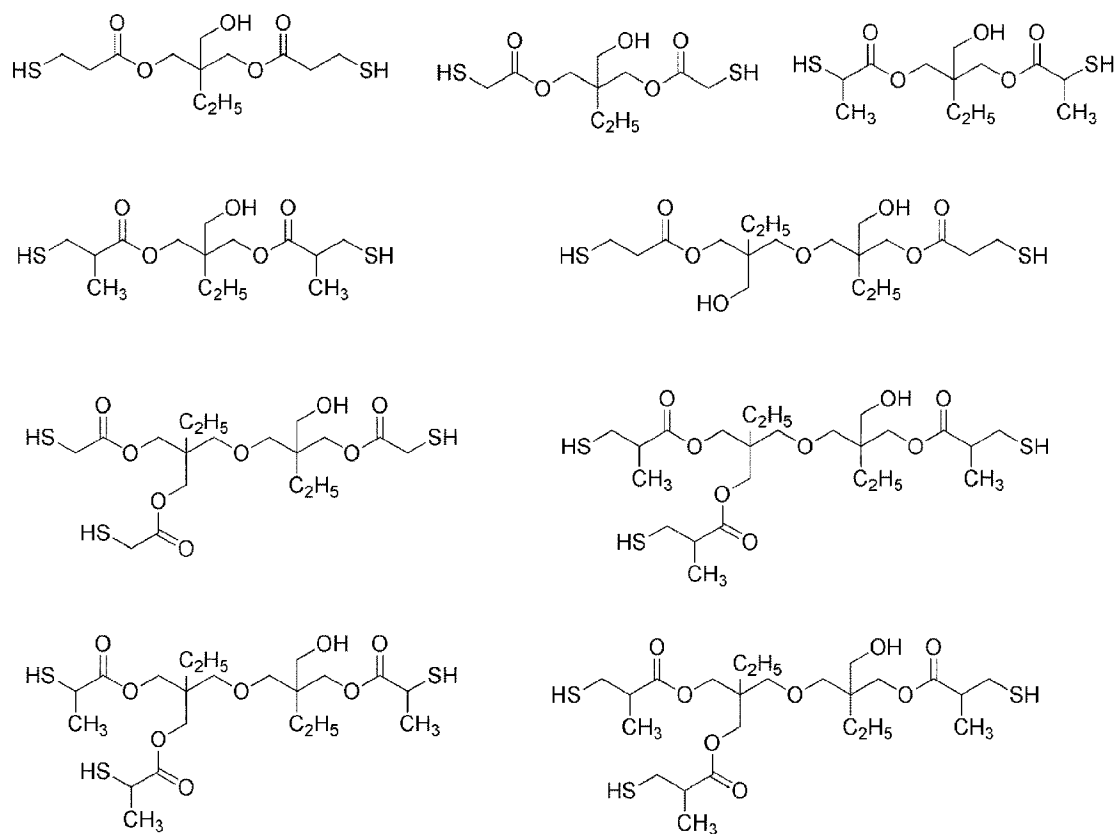
[0101]

[化15]



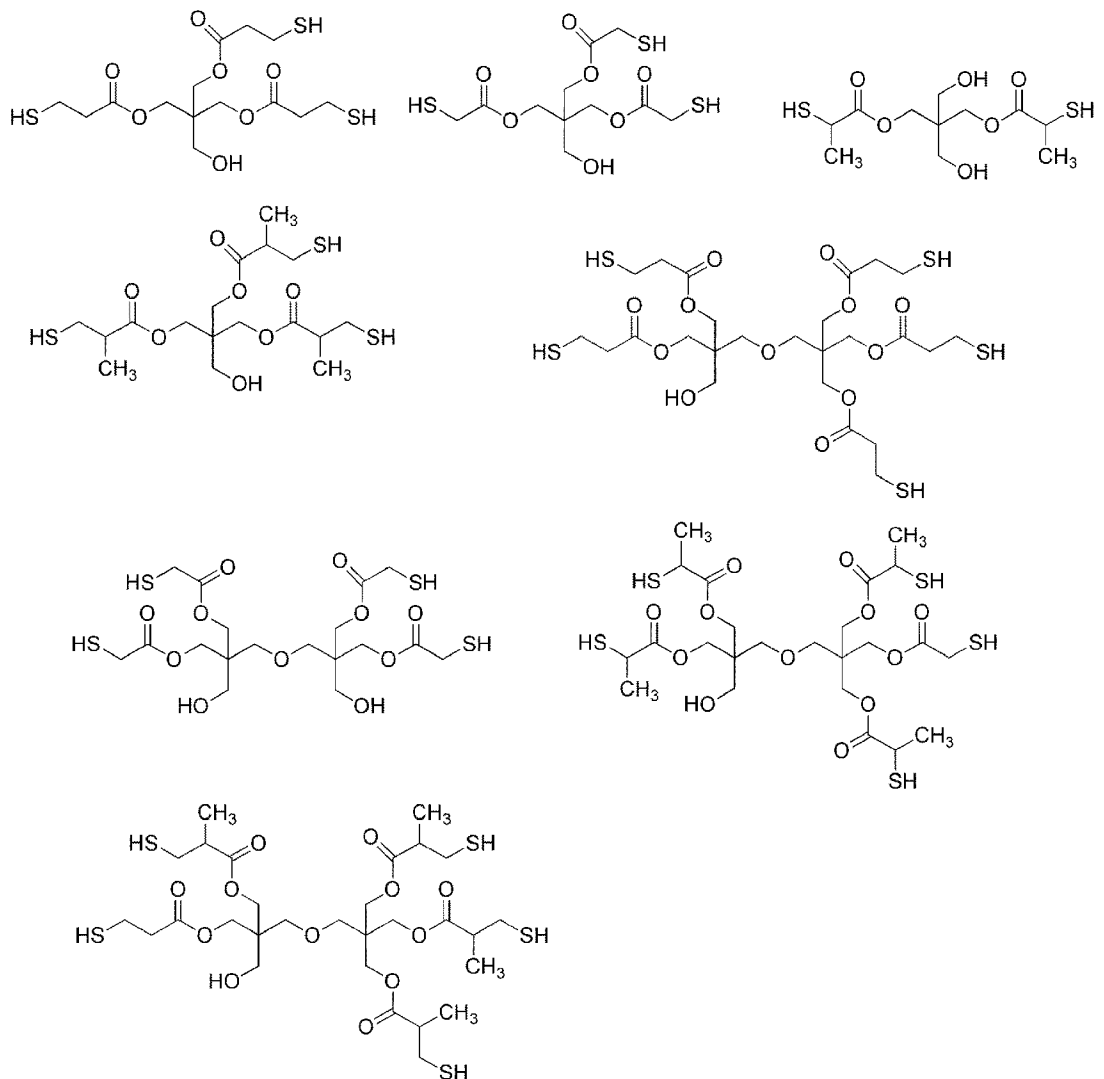
[0102]

[化16]



[0103]

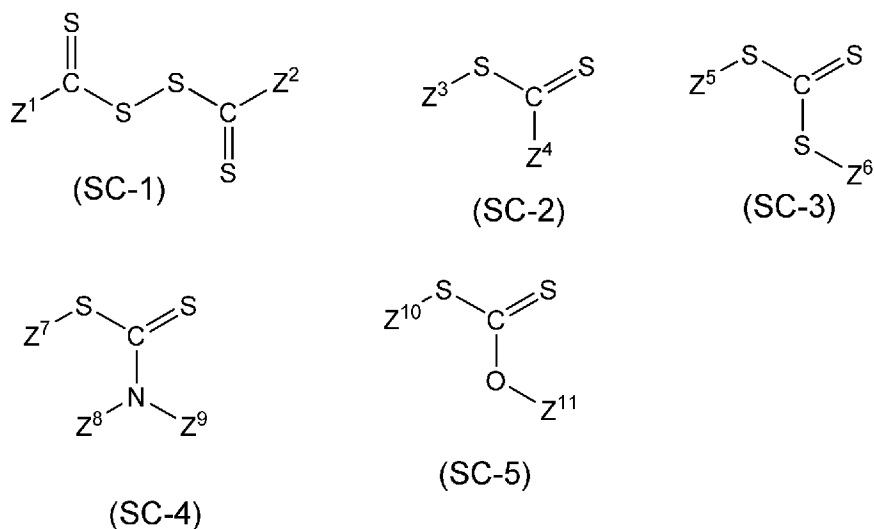
[化17]



[0104] [チオカルボニルチオ化合物]

チオカルボニルチオ化合物としては、分子内にチオカルボニルチオ基（ $-S-C(=S)-$ ）を有する化合物であって、ビス（チオカルボニル）ジスルフィド化合物（下記式（SC-1）で表される化合物）、ジチオエステル化合物（下記式（SC-2）で表される化合物）、トリチオカルボナート化合物（下記式（SC-3）で表される化合物）、ジチオカルバマート化合物（下記式（SC-4）で表される化合物）、キサントート化合物（下記式（SC-5）で表される化合物）等が挙げられる。

[化18]



[0105] 式 (SC-1) ~ 式 (SC-5) 中、 $Z^1 \sim Z^{11}$ はそれぞれ独立に置換基を表す。

[0106] $Z^1 \sim Z^{11}$ が表す置換基としては、アルキル基、アリール基、ヘテロアリール基、 $-\text{SR}^{Z1}$ 、 $-\text{NR}^{Z1}\text{R}^{Z2}$ 、 $-\text{NR}^{Z1}-\text{NR}^{Z2}\text{R}^{Z3}$ 、 $-\text{COOR}^{Z1}$ 、 $-\text{OCOR}^{Z1}$ 、 $-\text{CONR}^{Z1}\text{R}^{Z2}$ 、 $-\text{P}(=\text{O})(\text{OR}^{Z1})_2$ 又は $-\text{O}-\text{P}(=\text{O})\text{R}^{Z1}\text{R}^{Z2}$ (ただし、 R^{Z1} 、 R^{Z2} 及び R^{Z3} 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である。) 等が挙げられる。また、上記の基のうち、炭素原子に結合する水素原子の 1 個以上がシアノ基、カルボキシル基等で置換されていてもよい。

アルキル基の炭素数は、1 ~ 30 が好ましく、1 ~ 15 がより好ましく、1 ~ 8 が更に好ましい。アルキル基は、直鎖、分岐、環状のいずれでもよく、直鎖または分岐が好ましい。

アリール基の炭素数は、6 ~ 30 が好ましく、6 ~ 20 がより好ましく、6 ~ 12 が更に好ましい。

ヘテロアリール基は、単環のヘテロアリール基または縮合数が 2 ~ 8 の縮合環のヘテロアリール基が好ましく、単環のヘテロアリール基または縮合数が 2 ~ 4 の縮合環のヘテロアリール基がより好ましい。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。ヘテロアリアル基は、5員環または6員環が好ましい。ヘテロアリア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がより好ましく、3～12がより好ましい。

[0107] ビス(チオカルボニル)ジスルフィド化合物の具体例としては、テトラエチルチウラムジスルフィド、テトラメチルチウラムジスルフィド、ビス(n-オクチルメルカプト-チオカルボニル)ジスルフィド、ビス(n-ドデシルメルカプト-チオカルボニル)ジスルフィド、ビス(ベンジルメルカプト-チオカルボニル)ジスルフィド、ビス(n-ブチルメルカプト-チオカルボニル)ジスルフィド、ビス(t-ブチルメルカプト-チオカルボニル)ジスルフィド、ビス(n-ヘプチルメルカプト-チオカルボニル)ジスルフィド、ビス(n-ヘキシルメルカプト-チオカルボニル)ジスルフィド、ビス(n-ペンチルメルカプト-チオカルボニル)ジスルフィド、ビス(n-ノニルメルカプト-チオカルボニル)ジスルフィド、ビス(n-デシルメルカプト-チオカルボニル)ジスルフィド、ビス(t-ドデシルメルカプト-チオカルボニル)ジスルフィド、ビス(n-テトラデシルメルカプト-チオカルボニル)ジスルフィド、ビス(n-ヘキサデシルメルカプト-チオカルボニル)ジスルフィド、ビス(n-オクタデシルメルカプト-チオカルボニル)ジスルフィド等が挙げられる。

[0108] ジチオエステル化合物の具体例としては、2-フェニル-2-プロピルベンゾジチオエート、4-シアノ-4-(フェニルチオカルボニルチオ)ペンタン酸、2-シアノ-2-プロピルベンゾジチオエート等が挙げられる。

[0109] トリチオカルボナート化合物の具体例としては、S-(2-シアノ-2-プロピル)-S-ドデシルトリチオカーボネート、4-シアノ-4-[(ドデシルスルファニル-チオカルボニル)スルファニル]ペンタン酸、シアノメチルドデシルトリチオカルボナート、2-(ドデシルチオカルボノチオールチオ)-2-メチルプロピオン酸等が挙げられる。

[0110] ジチオカルバマート化合物の具体例として、シアノメチルメチル(フェニ

ル) カルバモジチオエート、シアノメチルジフェニルカルバモジチオエート等が挙げられる。

[0111] キサントート化合物の具体例として、キサントゲン酸エステル等が挙げられる。

[0112] [芳香族 α -メチルアルケニルの2量体]

芳香族 α -メチルアルケニルの2量体としては、2, 4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテンなどが挙げられる。

[0113] 連鎖移動剤の分子量は、昇華による装置汚染を抑制できる等の理由から、200以上であることが好ましい。上限は、重量あたりのSH価数を高めることができるという理由から1000以下が好ましく、800以下がより好ましく、600以下が更に好ましい。

[0114] (ラジカルトラップ剤)

次に、本発明の感光性組成物に用いられるラジカルトラップ剤について説明する。ラジカルトラップ剤としては、ナフタレン誘導体、チオエーテル化合物、ヒンダードフェノール化合物、ヒンダードアミン化合物、N-オキシル化合物、ヒドラジル化合物およびフェルダジル化合物が挙げられ、ヒンダードフェノール化合物、ヒンダードアミン化合物、N-オキシル化合物、ヒドラジル化合物およびフェルダジル化合物が好ましい。また、ラジカルトラップ剤については、露光時に感光性組成物に含まれる光ラジカル重合開始剤などから発生するラジカルの量を制御して感光性組成物の感度を調整する目的上、ラジカルと定量的に反応する化合物であることが好ましい。その観点からは、ラジカルトラップ剤は、N-オキシル化合物およびヒドラジル化合物であることが好ましい。また、ラジカルトラップ能の観点からは、N-オキシル化合物が好ましく用いられる。また、感度調整の制御のし易さの観点からは、ヒドラジル化合物が好ましく用いられる。また、ラジカルトラップ剤は、着色が少ない化合物であることが好ましい。

[0115] [ナフタレン誘導体]

ナフタレン誘導体としては、ナフトヒドロキノンスルホナートオニウム塩

等のナフトヒドロキノン化合物などが挙げられる。その具体例としては、1, 4-ジヒドロキシナフタレン、6-アミノ-2, 3-ジヒドロ-5, 8-ジヒドロキシナフタレン-1, 4-ジオン、6-メチルアミノ-2, 3-ジヒドロ-5, 8-ジヒドロキシナフタレン-1, 4-ジオン、6-エチルアミノ-2, 3-ジヒドロ-5, 8-ジヒドロキシナフタレン-1, 4-ジオン、6-プロピルアミノ-2, 3-ジヒドロ-5, 8-ジヒドロキシナフタレン-1, 4-ジオン、6-ブチルアミノ-2, 3-ジヒドロ-5, 8-ジヒドロキシナフタレン-1, 4-ジオン、2-(α , α -ジメチル)ナフタレン、2-(α , α -ジメチルベンジル)ナフタレン、2-t-アミルナフタレン、2-トリメチルシリル-1, 4, 5, 8, -ジメチル-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン等が挙げられる。これらの中でも、1, 4-ジヒドロキシナフタレンが特に好ましい。

[0116] [チオエーテル化合物]

チオエーテル化合物としては、分子内に少なくとも一個のチオエーテル基を有する化合物であれば特に限定されない。例えば、3, 3'-チオジプロピオン酸ジメチル、ジヘキシルチオジプロピオネート、ジノニルチオジプロピオネート、ジデシルチオジプロピオネート、ジウンデシルチオジプロピオネート、ジドデシルチオジプロピオネート、ジトリデシルチオジプロピオネート、ジテトラデシルチオジプロピオネート、ジペンタデシルチオジプロピオネート、ヘキサデシルチオジプロピオネート、ジヘプタデシルチオジプロピオネート、ジオクタデシルチオジプロピオネート、ジヘキシルチオジブチレート、ジノニルチオジブチレート、ジデシルチオジブチレート、ジウンデシルチオジブチレート、ジドデシルチオジブチレート、ジトリデシルチオジブチレート、ジテトラデシルチオジブチレート、ジペンタデシルチオジブチレート、ヘキサデシルチオジブチレート、3-メトキシ-2-[2-[シクロプロピル(3-フルオロフェニルイミノ)メチルチオメチル]フェニル]アクリル酸メチルエステル、ジヘプタデシルチオジブチレート等が挙げられる。これらの中でも、3, 3'-チオジプロピオン酸ジメチルが特に好まし

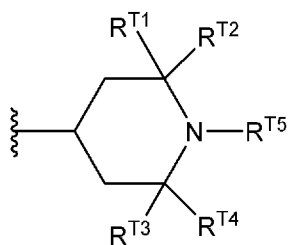
い。

[0117] [ヒンダードアミン化合物]

ヒンダードアミン化合物としては、例えば、下記式（HA1）で表される部分構造を有する化合物が挙げられる。

式（HA1）

[化19]



式中、波線は結合手を表し、 $R^{T1} \sim R^{T4}$ はそれぞれ独立して水素原子またはアルキル基を表し、 R^{T5} はアルキル基、アルコキシ基、アリアルオキシ基または酸素ラジカルを表す。

アルキル基としては、直鎖状の炭素数1～3のアルキル基が好ましく、メチル基がより好ましい。アルコキシ基は、直鎖状の炭素数1～4のアルコキシ基が好ましい。

ヒンダードアミン化合物の分子量は、2000以下が好ましく、1000以下がより好ましい。ヒンダードアミン化合物の市販品としては、アデカスタブLA-52、LA-57、LA-72、LA-77Y、LA-77G、LA-81、LA-82、LA-87、LA-402AF、LA-502XP（（株）ADEKA製）、TINUVIN765、TINUVIN770DF、TINUVIN XT 55 FB、TINUVIN111 FDL、TINUVIN783 FDL、TINUVIN791 FB、TINUVIN123、TINUVIN144、TINUVIN152（BASF製）などが挙げられる。

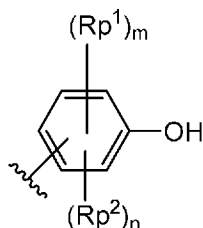
[0118] [ヒンダードフェノール化合物]

ヒンダードフェノール化合物としては、下記式（HP1）で表される構造

を含む化合物が挙げられる。

式 (H P 1)

[化20]



式中、波線は結合手を表し、R p 1 は炭素数 3 以上のアルキル基を表し、R p 2 は置換基を表し、m は 1 以上の整数を表し、n は 0 以上の整数を表し、m + n は 4 以下である。

[0119] ヒンダードフェノール化合物の具体例としては、4-tert-ブチルカテコール、4, 4'-チオビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、ペンタエリトリールテトラキス[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオナート]等が挙げられる。ヒンダードフェノール化合物の市販品としては、アデカスタブ AO-20、アデカスタブ AO-30、アデカスタブ AO-40、アデカスタブ AO-50、アデカスタブ AO-50F、アデカスタブ AO-60、アデカスタブ AO-60G、アデカスタブ AO-80、アデカスタブ AO-330 (以上、(株)ADEKA)などが挙げられる。

[0120] [N-オキシル化合物]

N-オキシル化合物としては、N-オキシル基を有する化合物であれば特に制限はなく、公知の化合物を用いることができる。例えば、ピペリジン1-オキシル化合物類、ピロリジン1-オキシル化合物類などが挙げられる。ピペリジン1-オキシル化合物類としては、例えばピペリジン1-オキシル、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン1-オキシル、4-オキソ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン1-オキシル、4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン1-オキシル、4-アセトアミド-

2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン1-オキシル、4-マレイミド-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン1-オキシル、及び4-ホスホノオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン1-オキシルなどが挙げられる。ピロリジン1-オキシル化合物類としては、例えば3-カルボキシプロキシル、3-カルボキシ-2, 2, 5, 5-テトラメチルピロリジン1-オキシルなどが挙げられる。

[0121] [ヒドラジル化合物]

ヒドラジル化合物としては、ヒドラジル基を有する化合物であれば特に制限はなく、公知の化合物を用いることができる。例えば、2, 2-ジフェニル-1-ピクリルヒドラジル、2, 2-ジ(4-tert-オクチルフェニル)-1-ピクリルヒドラジルなどが挙げられる。

[0122] [フェルダジル化合物]

フェルダジル化合物としては、フェルダジル基を有する化合物であれば特に制限はなく、公知の化合物を用いることができる。例えば、トリフェニルフェルダジルなどが挙げられる。

[0123] 本発明の感光性組成物が連鎖移動剤を含有する場合、感光性組成物の全固形分中における連鎖移動剤の含有量は0.01～10質量%であることが好ましい。上限は、9質量%以下が好ましく、8質量%以下がより好ましく、7質量%以下が更に好ましい。下限は0.02質量%以上が好ましく、0.05質量%以上がより好ましく、0.1質量%以上が更に好ましい。

また、ラジカル重合性化合物の100質量部に対して、連鎖移動剤を0.1～100質量部含むことが好ましい。上限は、20質量部以下が好ましく、10質量部以下がより好ましい。下限は0.5質量部以上が好ましく、1質量部以上がより好ましい。

また、光ラジカル重合開始剤の100質量部に対して、連鎖移動剤を0.2～200質量部含むことが好ましい。上限は、100質量部以下が好ましく、50質量部以下がより好ましく、20質量部以下が更に好ましい。下限は1質量部以上が好ましく、1.5質量部以上がより好ましく、2質量部以

上が更に好ましい。

[0124] 本発明の感光性組成物がラジカルトラップ剤を含有する場合、感光性組成物の全固形分中におけるラジカルトラップ剤の含有量は0.01～10.0質量%であることが好ましい。上限は、9質量%以下が好ましく、8質量%以下がより好ましく、7質量%以下が更に好ましい。下限は0.02質量%以上が好ましく、0.05質量%以上がより好ましく、0.1質量%以上が更に好ましい。

また、ラジカル重合性化合物の100質量部に対して、ラジカルトラップ剤を0.1～100質量部含むことが好ましい。上限は、20質量部以下が好ましく、10質量部以下がより好ましい。下限は0.5質量部以上が好ましく、1質量部以上がより好ましい。

また、光ラジカル重合開始剤の100質量部に対して、ラジカルトラップ剤を0.2～200質量部含むことが好ましい。上限は、100質量部以下が好ましく、50質量部以下がより好ましく、20質量部以下が更に好ましい。下限は1質量部以上が好ましく、1.5質量部以上がより好ましく、2質量部以上が更に好ましい。

[0125] 本発明の感光性組成物が連鎖移動剤とラジカルトラップ剤とを含有する場合、連鎖移動剤の100質量部に対してラジカルトラップ剤を300～10質量部含むことが好ましい。上限は、250質量部以下が好ましく、200質量部以下がより好ましい。下限は20質量部以上が好ましく、30質量部以上がより好ましい。

また、感光性組成物の全固形分中における連鎖移動剤とラジカルトラップ剤との合計の含有量は0.01～10.0質量%であることが好ましい。上限は、9質量%以下が好ましく、8質量%以下がより好ましく、7質量%以下が更に好ましい。下限は0.02質量%以上が好ましく、0.05質量%以上がより好ましく、0.1質量%以上が更に好ましい。

また、ラジカル重合性化合物の100質量部に対して、連鎖移動剤とラジカルトラップ剤を合計で0.1～100質量部含むことが好ましい。上限は

、20質量部以下が好ましく、10質量部以下がより好ましい。下限は0.5質量部以上が好ましく、1質量部以上がより好ましい。

また、光ラジカル重合開始剤の100質量部に対して、連鎖移動剤とラジカルトラップ剤を合計で0.2～200質量部含むことが好ましい。上限は、100質量部以下が好ましく、50質量部以下がより好ましく、20質量部以下が更に好ましい。下限は1質量部以上が好ましく、1.5質量部以上がより好ましく、2質量部以上が更に好ましい。

[0126] <<色材>>

本発明の感光性組成物は、色材を含むことが好ましい。色材としては、有彩色着色剤、黒色着色剤、赤外線吸収色素などが挙げられる。本発明の感光性組成物に用いられる色材は、有彩色着色剤を少なくとも含むことが好ましい。

[0127] (有彩色着色剤)

有彩色着色剤としては、赤色着色剤、緑色着色剤、青色着色剤、黄色着色剤、紫色着色剤、オレンジ色着色剤などが挙げられる。有彩色着色剤は、顔料であってもよく、染料であってもよい。好ましくは顔料である。顔料の平均粒径(r)は、 $20\text{ nm} \leq r \leq 300\text{ nm}$ であることが好ましく、 $25\text{ nm} \leq r \leq 250\text{ nm}$ であることがより好ましく、 $30\text{ nm} \leq r \leq 200\text{ nm}$ であることが更に好ましい。ここでいう「平均粒径」とは、顔料の一次粒子が集合した二次粒子についての平均粒径を意味する。また、使用しうる顔料の二次粒子の粒径分布（以下、単に「粒径分布」ともいう。）は、平均粒径 $\pm 100\text{ nm}$ の範囲に含まれる二次粒子が全体の70質量%以上であることが好ましく、80質量%以上であることがより好ましい。

[0128] 顔料は、有機顔料であることが好ましい。有機顔料としては以下のものが挙げられる。

カラーインデックス (C. I.) Pigment Yellow 1, 2, 3, 4, 5, 6, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 20, 24, 31, 32, 34, 35, 35:1, 36, 36:1, 3

7, 37 : 1, 40, 42, 43, 53, 55, 60, 61, 62, 63, 65, 73, 74, 77, 81, 83, 86, 93, 94, 95, 97, 98, 100, 101, 104, 106, 108, 109, 110, 113, 114, 115, 116, 117, 118, 119, 120, 123, 125, 126, 127, 128, 129, 137, 138, 139, 147, 148, 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, 193, 194, 199, 213, 214等（以上、黄色顔料）、

C. I. Pigment Orange 2, 5, 13, 16, 17 : 1, 31, 34, 36, 38, 43, 46, 48, 49, 51, 52, 55, 59, 60, 61, 62, 64, 71, 73等（以上、オレンジ色顔料）、

C. I. Pigment Red 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 9, 10, 14, 17, 22, 23, 31, 38, 41, 48 : 1, 48 : 2, 48 : 3, 48 : 4, 49, 49 : 1, 49 : 2, 52 : 1, 52 : 2, 53 : 1, 57 : 1, 60 : 1, 63 : 1, 66, 67, 81 : 1, 81 : 2, 81 : 3, 83, 88, 90, 105, 112, 119, 122, 123, 144, 146, 149, 150, 155, 166, 168, 169, 170, 171, 172, 175, 176, 177, 178, 179, 184, 185, 187, 188, 190, 200, 202, 206, 207, 208, 209, 210, 216, 220, 224, 226, 242, 246, 254, 255, 264, 270, 272, 279等（以上、赤色顔料）、

C. I. Pigment Green 7, 10, 36, 37, 58, 59, 62, 63等（以上、緑色顔料）、

C. I. Pigment Violet 1, 19, 23, 27, 32, 37, 42等（以上、紫色顔料）、

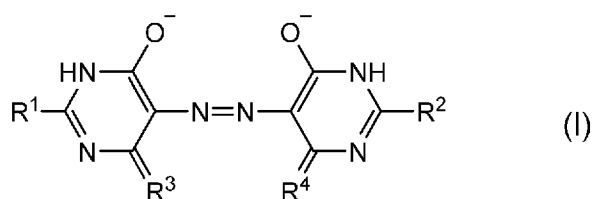
C. I. Pigment Blue 1, 2, 15, 15 : 1, 15 : 2

, 15 : 3, 15 : 4, 15 : 6, 16, 22, 60, 64, 66, 79, 80等(以上、青色顔料)。

これら有機顔料は、単独で若しくは種々組合せて用いることができる。

[0129] また、黄色顔料として、下記式(I)で表されるアゾ化合物およびその互変異性構造のアゾ化合物から選ばれる少なくとも1種のアニオンと、2種以上の金属イオンと、メラミン化合物とを含む金属アゾ顔料を用いることもできる。

[化21]

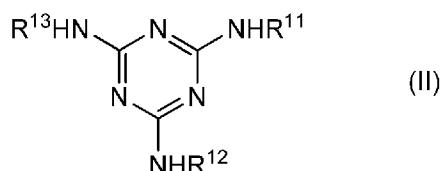


式中、 R^1 および R^2 はそれぞれ独立して、 $-OH$ または $-NR^5R^6$ であり、 R^3 および R^4 はそれぞれ独立して、 $=O$ または $=NR^7$ であり、 $R^5 \sim R^7$ はそれぞれ独立して、水素原子またはアルキル基である。 $R^5 \sim R^7$ が表すアルキル基の炭素数は1～10が好ましく、1～6がより好ましく、1～4が更に好ましい。アルキル基は、直鎖、分岐および環状のいずれであってもよく、直鎖または分岐が好ましく、直鎖がより好ましい。アルキル基は置換基を有していてもよい。置換基は、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、アルコキシ基、シアノ基およびアミノ基が好ましい。

[0130] 式(I)において、 R^1 および R^2 は $-OH$ であることが好ましい。また、 R^3 および R^4 は $=O$ であることが好ましい。

[0131] 金属アゾ顔料におけるメラミン化合物は、下記式(II)で表される化合物であることが好ましい。

[化22]



式中 $R^{11} \sim R^{13}$ は、それぞれ独立して水素原子またはアルキル基である。アルキル基の炭素数は1～10が好ましく、1～6がより好ましく、1～4が更に好ましい。アルキル基は、直鎖、分岐および環状のいずれであってもよく、直鎖または分岐が好ましく、直鎖がより好ましい。アルキル基は置換基を有していてもよい。置換基はヒドロキシ基が好ましい。 $R^{11} \sim R^{13}$ の少なくとも一つは水素原子であることが好ましく、 $R^{11} \sim R^{13}$ の全てが水素原子であることがより好ましい。

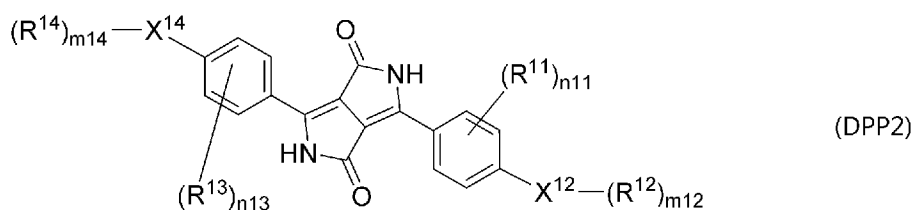
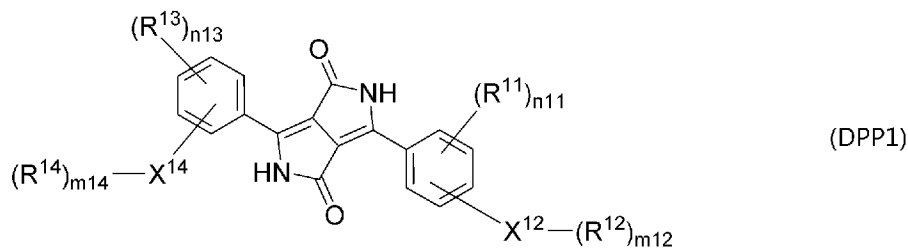
[0132] 上記の金属アゾ顔料は、上述した式(1)で表されるアゾ化合物およびその互変異性構造のアゾ化合物から選ばれる少なくとも1種のアニオンと、 Zn^{2+} および Cu^{2+} を少なくとも含む金属イオンと、メラミン化合物とを含む態様の金属アゾ顔料であることが好ましい。この態様においては、金属アゾ顔料の全金属イオンの1モルを基準として、 Zn^{2+} および Cu^{2+} を合計で95～100モル%含有することが好ましく、98～100モル%含有することがより好ましく、99.9～100モル%含有することが更に好ましく、100モル%であることが特に好ましい。また、金属アゾ顔料中の Zn^{2+} と Cu^{2+} とのモル比は、 $Zn^{2+} : Cu^{2+} = 199 : 1 \sim 1 : 15$ であることが好ましく、 $19 : 1 \sim 1 : 1$ であることがより好ましく、 $9 : 1 \sim 2 : 1$ であることが更に好ましい。また、この態様において、金属アゾ顔料は、更に Zn^{2+} および Cu^{2+} 以外の二価もしくは三価の金属イオン（以下、金属イオンMe1ともいう）を含んでいてもよい。金属イオンMe1としては、 Ni^{2+} 、 Al^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Co^{2+} 、 Co^{3+} 、 La^{3+} 、 Ce^{3+} 、 Pr^{3+} 、 Nd^{2+} 、 Nd^{3+} 、 Sm^{2+} 、 Sm^{3+} 、 Eu^{2+} 、 Eu^{3+} 、 Gd^{3+} 、 Tb^{3+} 、 Dy^{3+} 、 Ho^{3+} 、 Yb^{2+} 、 Yb^{3+} 、 Er^{3+} 、 Tm^{3+} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Y^{3+} 、 Sc^{3+} 、 Ti^{2+} 、 Ti^{3+} 、 Nb^{3+} 、 Mo^{2+} 、 Mo^{3+} 、 V^{2+} 、 V^{3+} 、 Zr^{2+} 、 Zr^{3+} 、 Cd^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Pb^{2+} 、 Ba^{2+} が挙げられ、 Al^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Co^{2+} 、 Co^{3+} 、 La^{3+} 、 Ce^{3+} 、 Pr^{3+} 、 Nd^{3+} 、 Sm^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Gd^{3+} 、 Tb^{3+} 、 Dy^{3+} 、 Ho^{3+} 、 Yb^{3+} 、 Er^{3+} 、 Tm^{3+} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Mn^{2+} および Y^{3+} から選ばれる

少なくとも1種であることが好ましく、 Al^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Co^{2+} 、 Co^{3+} 、 La^{3+} 、 Ce^{3+} 、 Pr^{3+} 、 Nd^{3+} 、 Sm^{3+} 、 Tb^{3+} 、 Ho^{3+} および Sr^{2+} から選ばれる少なくとも1種であることが更に好ましく、 Al^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Co^{2+} および Co^{3+} から選ばれる少なくとも1種であることが特に好ましい。金属イオン Me_1 の含有量は、金属アゾ顔料の全金属イオンの1モルを基準として、5モル%以下であることが好ましく、2モル%以下であることがより好ましく、0.1モル%以下であることが更に好ましい。

[0133] 上記の金属アゾ顔料については、特開2017-171912号公報の段落番号0011~0062、0137~0276、特開2017-171913号公報の段落番号0010~0062、0138~0295、特開2017-171914号公報の段落番号0011~0062、0139~0190、特開2017-171915号公報の段落番号0010~0065、0142~0222の記載を参酌でき、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

[0134] また、赤色顔料として、芳香族環に酸素原子、硫黄原子または窒素原子が結合した基が導入された芳香族環基がジケトピロロピロール骨格に結合した構造を有する化合物を用いることもできる。このような化合物としては、式(DPP1)で表される化合物であることが好ましく、式(DPP2)で表される化合物であることがより好ましい。

[化23]



[0135] 上記式中、 R^{11} および R^{13} はそれぞれ独立して置換基を表し、 R^{12} および R^{14} はそれぞれ独立して水素原子、アルキル基、アリール基またはヘテロアリール基を表し、 n_{11} および n_{13} はそれぞれ独立して0～4の整数を表し、 X^{12} および X^{14} はそれぞれ独立して酸素原子、硫黄原子または窒素原子を表し、 X^{12} が酸素原子または硫黄原子の場合は、 m_{12} は1を表し、 X^{12} が窒素原子の場合は、 m_{12} は2を表し、 X^{14} が酸素原子または硫黄原子の場合は、 m_{14} は1を表し、 X^{14} が窒素原子の場合は、 m_{14} は2を表す。 R^{11} および R^{13} が表す置換基としては、アルキル基、アリール基、ハロゲン原子、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、ヘテロアリールオキシカルボニル基、アミド基、シアノ基、ニトロ基、トリフルオロメチル基、スルホキシド基、スルホ基などが好ましい具体例として挙げられる。

[0136] また、緑色顔料として、1分子中のハロゲン原子数が平均10～14個であり、臭素原子が平均8～12個であり、塩素原子が平均2～5個であるハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料を用いることもできる。具体例としては、国際公開WO2015/118720号公報に記載の化合物が挙げられる。

[0137] また、青色顔料として、リン原子を有するアルミニウムフタロシアニン化

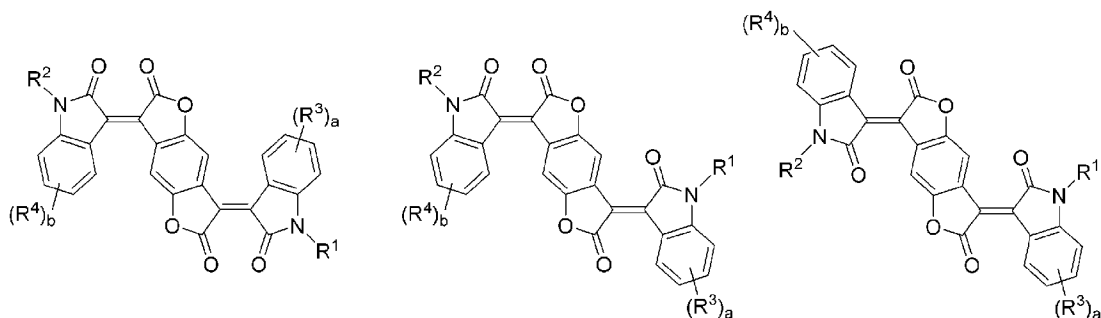
合物を用いることもできる。具体例としては、特開 2012-247591 号公報の段落 0022~0030、特開 2011-157478 号公報の段落 0047 に記載の化合物などが挙げられる。

[0138] 染料としては特に制限はなく、公知の染料が使用できる。例えば、ピラゾールアゾ系、アニリノアゾ系、トリアリールメタン系、アントラキノ系、アントラピリドン系、ベンジリデン系、オキソノール系、ピラゾロトリアゾールアゾ系、ピリドンアゾ系、シアニン系、フェノチアジン系、ピロロピラゾールアゾメチン系、キサンテン系、フタロシアニン系、ベンゾピラン系、インジゴ系、ピロメテン系等の染料が挙げられる。また、これらの染料の多量体を用いてもよい。また、特開 2015-028144 号公報、特開 2015-34966 号公報に記載の染料を用いることもできる。

[0139] (黒色着色剤)

黒色着色剤としては、カーボンブラック、金属酸窒化物（チタンブラック等）、金属窒化物（チタンナイトライド等）などの無機黒色着色剤や、ビスベンゾフラノン化合物、アゾメチン化合物、ペリレン化合物、アゾ化合物などの有機黒色着色剤が挙げられる。有機黒色着色剤は、ビスベンゾフラノン化合物、ペリレン化合物が好ましい。ビスベンゾフラノン化合物としては、特表 2010-534726 号公報、特表 2012-515233 号公報、特表 2012-515234 号公報などに記載の化合物が挙げられ、例えば、BASF 社製の「Irgaphor Black」として入手可能である。ペリレン化合物としては、C. I. Pigment Black 31、32 などが挙げられる。アゾメチン化合物としては、特開平 1-170601 号公報、特開平 2-34664 号公報などに記載のものが挙げられ、例えば、大日精化社製の「クロモファインブラック A1103」として入手できる。ビスベンゾフラノン化合物は、下記式のいずれかで表される化合物またはこれらの混合物であることが好ましい。

[化24]



[0140] 式中、 R^1 および R^2 はそれぞれ独立して水素原子又は置換基を表し、 R^3 および R^4 はそれぞれ独立して置換基を表し、 a および b はそれぞれ独立して0～4の整数を表し、 a が2以上の場合、複数の R^3 は、同一であってもよく、異なってもよく、複数の R^3 は結合して環を形成していてもよく、 b が2以上の場合、複数の R^4 は、同一であってもよく、異なってもよく、複数の R^4 は結合して環を形成していてもよい。

[0141] $R^1 \sim R^4$ が表す置換基は、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、アラルキル基、アリール基、ヘテロアリール基、 $-OR^{301}$ 、 $-COR^{302}$ 、 $-COOR^{303}$ 、 $-OCOR^{304}$ 、 $-NR^{305}$ 、 $-NR^{306}$ 、 $-NHCOR^{307}$ 、 $-CONR^{308}$ 、 $-NHCONR^{310}$ 、 $-NHCOOR^{312}$ 、 $-SR^{313}$ 、 $-SO_2R^{314}$ 、 $-SO_2OR^{315}$ 、 $-NH-SO_2R^{316}$ または $-SO_2NR^{317}$ 、 $-SO_2NR^{318}$ を表し、 $R^{301} \sim R^{318}$ 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、アリール基またはヘテロアリール基を表す。

[0142] ビスベンゾフラノン化合物の詳細については、特表2010-534726号公報の段落番号0014～0037の記載を参酌でき、この内容は本明細書に組み込まれる。

[0143] (赤外線吸収色素)

赤外線吸収色素としては、波長700～1300nmの範囲、より好ましくは波長700～1000nmの範囲に極大吸収波長を有する化合物が好ましい。赤外線吸収色素は、顔料であってもよく、染料であってもよい。

[0144] 本発明において、赤外線吸収色素としては、単環または縮合環の芳香族環を含む π 共役平面を有する化合物を好ましく用いることができる。赤外線吸収色素が有する π 共役平面を構成する水素以外の原子数は、14個以上であることが好ましく、20個以上であることがより好ましく、25個以上であることが更に好ましく、30個以上であることが特に好ましい。上限は、例えば、80個以下であることが好ましく、50個以下であることがより好ましい。赤外線吸収色素が有する π 共役平面は、単環または縮合環の芳香族環を2個以上含むことが好ましく、前述の芳香族環を3個以上含むことがより好ましく、前述の芳香族環を4個以上含むことが更に好ましく、前述の芳香族環を5個以上含むことが特に好ましい。上限は、100個以下が好ましく、50個以下がより好ましく、30個以下が更に好ましい。前述の芳香族環としては、ベンゼン環、ナフタレン環、ペンタレン環、インデン環、アズレン環、ヘプタレン環、インダセン環、ペリレン環、ペンタセン環、クアテリレン環、アセナフテン環、フェナントレン環、アントラセン環、ナфтаセン環、クリセン環、トリフェニレン環、フルオレン環、ピリジン環、キノリン環、イソキノリン環、イミダゾール環、ベンゾイミダゾール環、ピラゾール環、チアゾール環、ベンゾチアゾール環、トリアゾール環、ベンゾトリアゾール環、オキサゾール環、ベンゾオキサゾール環、イミダゾリン環、ピラジン環、キノキサリン環、ピリミジン環、キナゾリン環、ピリダジン環、トリアジン環、ピロール環、インドール環、イソインドール環、カルバゾール環、および、これらの環を有する縮合環が挙げられる。

[0145] 赤外線吸収色素は、ピロロピロール化合物、シアニン化合物、スクアリリウム化合物、フタロシアニン化合物、ナフタロシアニン化合物、クアテリレン化合物、メロシアニン化合物、クロコニウム化合物、オキソノール化合物、ジイモニウム化合物、ジチオール化合物、トリアリールメタン化合物、ピロメテン化合物、アゾメチン化合物、アントラキノン化合物及びジベンゾフラノン化合物から選ばれる少なくとも1種が好ましく、ピロロピロール化合物、シアニン化合物、スクアリリウム化合物、フタロシアニン化合物、ナフ

タロシアニン化合物およびジイモニウム化合物から選ばれる少なくとも１種がより好ましく、ピロロピロール化合物、シアニン化合物およびスクアリリウム化合物から選ばれる少なくとも１種が更に好ましく、ピロロピロール化合物が特に好ましい。

[0146] ピロロピロール化合物としては、特開２００９－２６３６１４号公報の段落番号００１６～００５８に記載の化合物、特開２０１１－６８７３１号公報の段落番号００３７～００５２に記載の化合物、国際公開ＷＯ２０１５／１６６８７３号公報の段落番号００１０～００３３に記載の化合物などが挙げられ、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

[0147] スクアリリウム化合物としては、特開２０１１－２０８１０１号公報の段落番号００４４～００４９に記載の化合物、特許第６０６５１６９号公報の段落番号００６０～００６１に記載の化合物、国際公開ＷＯ２０１６／１８１９８７号公報の段落番号００４０に記載の化合物、国際公開ＷＯ２０１３／１３３０９９号公報に記載の化合物、国際公開ＷＯ２０１４／０８８０６３号公報に記載の化合物、特開２０１４－１２６６４２号公報に記載の化合物、特開２０１６－１４６６１９号公報に記載の化合物、特開２０１５－１７６０４６号公報に記載の化合物、特開２０１７－２５３１１号公報に記載の化合物、国際公開ＷＯ２０１６／１５４７８２号公報に記載の化合物、特許５８８４９５３号公報に記載の化合物、特許６０３６６８９号公報に記載の化合物、特許５８１０６０４号公報に記載の化合物、特開２０１７－０６８１２０号公報に記載の化合物などが挙げられ、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

[0148] シアニン化合物としては、特開２００９－１０８２６７号公報の段落番号００４４～００４５に記載の化合物、特開２００２－１９４０４０号公報の段落番号００２６～００３０に記載の化合物、特開２０１５－１７２００４号公報に記載の化合物、特開２０１５－１７２１０２号公報に記載の化合物、特開２００８－８８４２６号公報に記載の化合物、特開２０１７－０３１３９４号公報に記載の化合物などが挙げられ、これらの内容は本明細書に組

み込まれる。

[0149] ジイモニウム化合物としては、例えば、特表2008-528706号公報に記載の化合物が挙げられ、この内容は本明細書に組み込まれる。フタロシアニン化合物としては、例えば、特開2012-77153号公報の段落番号0093に記載の化合物、特開2006-343631号公報に記載のオキシチタニウムフタロシアニン、特開2013-195480号公報の段落番号0013～0029に記載の化合物が挙げられ、これらの内容は本明細書に組み込まれる。ナフタロシアニン化合物としては、例えば、特開2012-77153号公報の段落番号0093に記載の化合物が挙げられ、この内容は本明細書に組み込まれる。

[0150] 本発明において、赤外線吸収色素は市販品を用いることもできる。例えば、SDO-C33（有本化学工業（株）製）、イーエクスカラーIR-14、イーエクスカラーIR-10A、イーエクスカラーTX-EX-801B、イーエクスカラーTX-EX-805K（（株）日本触媒製）、ShigenoxNIA-8041、ShigenoxNIA-8042、ShigenoxNIA-814、ShigenoxNIA-820、ShigenoxNIA-839（ハッコーケミカル社製）、EpoliteV-63、Epolight3801、Epolight3036（EPOLIN社製）、PRO-JET825LDI（富士フイルム（株）製）、NK-3027、NK-5060（（株）林原製）、YKR-3070（三井化学（株）製）などが挙げられる。

[0151] 感光性組成物の全固形分中における色材の含有量は、得られる膜の薄膜化の観点から40質量%以上であることが好ましく、50質量%以上であることがより好ましく、55質量%以上であることが更に好ましく、60質量%以上であることが特に好ましい。色材の含有量が40質量%以上であれば、薄膜で分光特性の良い膜を形成し易い。上限は、製膜性の観点から80質量%以下が好ましく、75質量%以下がより好ましく、70質量%以下が更に好ましい。

[0152] 本発明の感光性組成物に用いられる色材は、有彩色着色剤および黒色着色剤から選ばれる少なくとも１種を含むことが好ましい。また、色材の全質量中における有彩色着色剤および黒色着色剤の含有量は、３０質量％以上であることが好ましく、５０質量％以上であることがより好ましく、７０質量％以上であることが更に好ましい。上限は、１００質量％とすることができ、９０質量％以下とすることもできる。

また、本発明の感光性組成物に用いられる色材は、緑色着色剤を少なくとも含むことが好ましい。また、色材の全質量中における緑色着色剤の含有量は、３０質量％以上であることが好ましく、４０質量％以上であることがより好ましく、５０質量％以上であることが更に好ましい。上限は、１００質量％とすることができ、７５質量％以下とすることもできる。

[0153] 本発明の感光性組成物に用いられる色材は、色材の全質量中における顔料の含有量が５０質量％以上であることが好ましく、７０質量％以上であることがより好ましく、９０質量％以上であることが更に好ましい。色材の全質量中における顔料の含有量が上記範囲であれば、熱による分光変動が抑制された膜が得られやすい。

[0154] 本発明の感光性組成物をカラーフィルタ用の組成物（より具体的にはカラーフィルタの着色画素形成用の組成物）として用いる場合においては、感光性組成物の全固形分中における有彩色着色剤の含有量は４０質量％以上であることが好ましく、５０質量％以上であることがより好ましく、５５質量％以上であることが更に好ましく、６０質量％以上であることが特に好ましい。また、色材の全質量中における有彩色着色剤の含有量は、２５質量％以上であることが好ましく、４５質量％以上であることがより好ましく、６５質量％以上であることが更に好ましい。上限は、１００質量％とすることができ、７５質量％以下とすることもできる。また、上記色材は、緑色着色剤を少なくとも含むことが好ましい。また、上記色材の全質量中における緑色着色剤の含有量は、３５質量％以上であることが好ましく、４５質量％以上であることがより好ましく、５５質量％以上であることが更に好ましい。上限

は、100質量%とすることができ、80質量%以下とすることもできる。

[0155] 本発明の感光性組成物を遮光膜形成用の組成物として用いる場合においては、感光性組成物の全固形分中における黒色着色剤（好ましくは無機黒色着色剤）の含有量は40質量%以上であることが好ましく、50質量%以上であることがより好ましく、55質量%以上であることが更に好ましく、60質量%以上であることが特に好ましい。また、色材の全質量中における黒色着色剤の含有量は、30質量%以上であることが好ましく、50質量%以上であることがより好ましく、70質量%以上であることが更に好ましい。上限は、100質量%とすることができ、90質量%以下とすることもできる。

[0156] 本発明の感光性組成物を赤外線透過フィルタ用の組成物として用いる場合、本発明で用いられる色材は、以下の（1）～（3）の少なくとも一つの要件を満たすことが好ましい。

[0157] （1）：2種類以上の有彩色着色剤を含み、2種類以上の有彩色着色剤の組み合わせで黒色を形成している。赤色着色剤、青色着色剤、黄色着色剤、紫色着色剤および緑色着色剤から選ばれる2種類以上の着色剤の組み合わせで黒色を形成していることが好ましい。

（2）：有機黒色着色剤を含む。

（3）：上記（1）または（2）において、更に赤外線吸収色素を含む。

[0158] 上記（1）の態様の好ましい組み合わせとしては、例えば以下が挙げられる。

（1－1）赤色着色剤と青色着色剤とを含有する態様。

（1－2）赤色着色剤と青色着色剤と黄色着色剤とを含有する態様。

（1－3）赤色着色剤と青色着色剤と黄色着色剤と紫色着色剤とを含有する態様。

（1－4）赤色着色剤と青色着色剤と黄色着色剤と紫色着色剤と緑色着色剤とを含有する態様。

（1－5）赤色着色剤と青色着色剤と黄色着色剤と緑色着色剤とを含有する

態様。

(1-6) 赤色着色剤と青色着色剤と緑色着色剤とを含有する態様。

(1-7) 黄色着色剤と紫色着色剤とを含有する態様。

[0159] 上記の(2)の態様においては、更に有彩色着色剤を含有することも好ましい。有機黒色着色剤と有彩色着色剤とを併用することで、優れた分光特性が得られ易い。有機黒色着色剤と組み合わせて用いる有彩色着色剤としては、例えば、赤色着色剤、青色着色剤、紫色着色剤などが挙げられ、赤色着色剤および青色着色剤が好ましい。これらは単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。また、有彩色着色剤と有機黒色着色剤との混合割合は、有機黒色着色剤100質量部に対して、有彩色着色剤が10～200質量部が好ましく、15～150質量部がより好ましい。

[0160] 上記の(3)の態様においては、色材の全質量中における赤外線吸収色素の含有量は、5～40質量%であることが好ましい。上限は、30質量%以下が好ましく、25質量%以下がより好ましい。下限は、10質量%以上が好ましく、15質量%以上がより好ましい。

[0161] <<樹脂>>

本発明の感光性組成物は、樹脂を含有することができる。なお、本発明において樹脂とは、色材以外の有機化合物であって、分子量が2000以上の有機化合物のことを言う。樹脂は、例えば、顔料などの粒子を組成物中で分散させる用途やバインダーの用途で配合される。なお、主に顔料などの粒子を分散させるために用いられる樹脂を分散剤ともいう。ただし、樹脂のこのような用途は一例であって、このような用途以外の目的で使用することもできる。なお、ラジカル重合性基を有する樹脂は、上述したラジカル重合性化合物にも該当する成分である。

[0162] 樹脂の重量平均分子量(M_w)は、2000～2000000が好ましい。上限は、1000000以下が好ましく、500000以下がより好ましい。下限は、3000以上が好ましく、5000以上がより好ましい。

[0163] 樹脂としては、(メタ)アクリル樹脂、エン・チオール樹脂、ポリカーボ

ネート樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリフェニレン樹脂、ポリアリーレンエーテルホスフィンオキシド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリオレフィン樹脂、環状オレフィン樹脂、ポリエステル樹脂、スチレン樹脂などが挙げられる。これらの樹脂から1種を単独で使用してもよく、2種以上を混合して使用してもよい。環状オレフィン樹脂としては、耐熱性向上の観点からノルボルネン樹脂が好ましく用いることができる。ノルボルネン樹脂の市販品としては、例えば、JSR（株）製のARTONシリーズ（例えば、ARTON F4520）などが挙げられる。また、樹脂は、国際公開WO 2016/088645号公報の実施例に記載された樹脂、特開2017-57265号公報に記載された樹脂、特開2017-32685号公報に記載された樹脂、特開2017-075248号公報に記載された樹脂、特開2017-066240号公報に記載された樹脂を用いることもでき、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

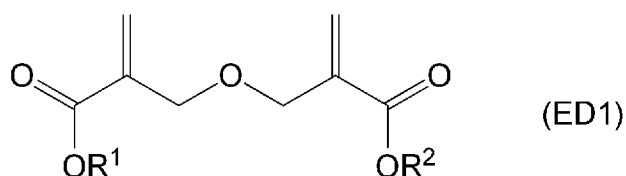
[0164] 本発明において、樹脂として酸基を有する樹脂を用いることが好ましい。この態様によれば、感光性組成物の現像性を向上させることができ、矩形性に優れた画素を形成しやすい。酸基としては、カルボキシル基、リン酸基、スルホ基、フェノール性ヒドロキシ基などが挙げられ、カルボキシル基が好ましい。酸基を有する樹脂は、例えば、アルカリ可溶性樹脂として用いることができる。

[0165] 酸基を有する樹脂は、側鎖に酸基を有する繰り返し単位を含むことが好ましく、酸基を側鎖に有する繰り返し単位を樹脂の全繰り返し単位中5～70モル%含むことがより好ましい。酸基を側鎖に有する繰り返し単位の含有量の上限は、50モル%以下であることが好ましく、30モル%以下であることがより好ましい。酸基を側鎖に有する繰り返し単位の含有量の下限は、10モル%以上であることが好ましく、20モル%以上であることがより好ましい。

[0166] 酸基を有する樹脂は、下記式（ED1）で示される化合物および／または

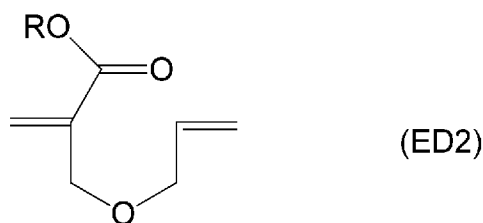
下記式（ED2）で表される化合物（以下、これらの化合物を「エーテルダイマー」と称することもある。）を含むモノマー成分に由来する繰り返し単位を含むことも好ましい。

[0167] [化25]



[0168] 式（ED1）中、R¹およびR²は、それぞれ独立して、水素原子または置換基を有していてもよい炭素数1～25の炭化水素基を表す。

[化26]

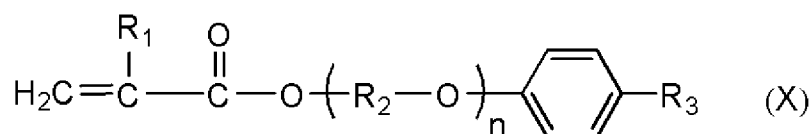


式（ED2）中、Rは、水素原子または炭素数1～30の有機基を表す。
式（ED2）の詳細については、特開2010-168539号公報の記載を参酌でき、この内容は本明細書に組み込まれる。

[0169] エーテルダイマーの具体例としては、例えば、特開2013-29760号公報の段落番号0317を参酌することができ、この内容は本明細書に組み込まれる。

[0170] 本発明で用いられる樹脂は、下記式（X）で示される化合物に由来する繰り返し単位を含むことも好ましい。

[化27]

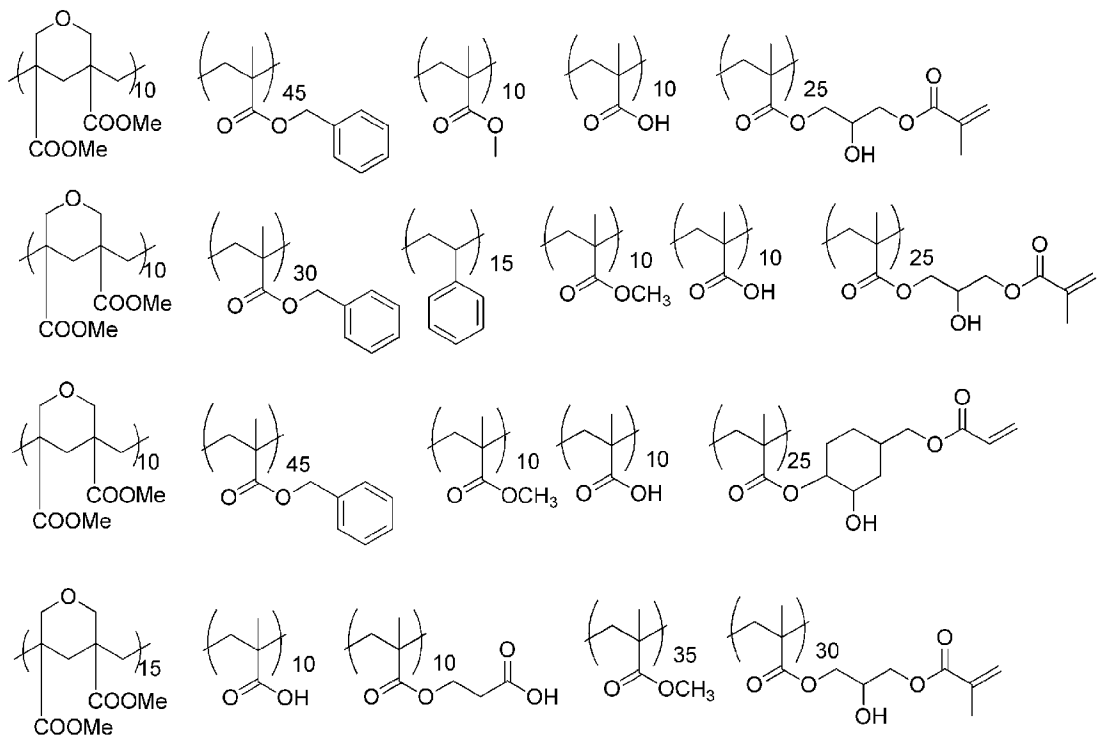


式（X）中、R₁は、水素原子またはメチル基を表し、R₂は炭素数2～1

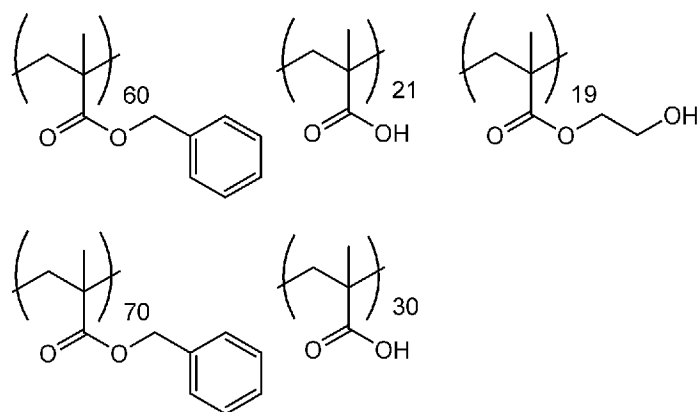
Oのアルキレン基を表し、 R_3 は、水素原子またはベンゼン環を含んでもよい炭素数1～20のアルキル基を表す。 n は1～15の整数を表す。

[0171] 酸基を有する樹脂としては、例えば下記構造の樹脂などが挙げられる。なお、以下の具体例に挙げた樹脂のうち、ラジカル重合性基を有する樹脂は上述したラジカル重合性化合物にも該当する。

[化28]



[化29]



[0172] 酸基を有する樹脂については、特開2012-208494号公報の段落

番号0558～0571（対応する米国特許出願公開第2012/0235099号明細書の段落番号0685～0700）の記載を参酌でき、この内容は本明細書に組み込まれる。また、特開2012-32767号公報の段落番号0029～0063に記載の共重合体（B）および実施例で用いられているアルカリ可溶性樹脂、特開2012-208474号公報の段落番号0088～0098に記載のバインダー樹脂および実施例で用いられているバインダー樹脂、特開2012-137531号公報の段落番号0022～0032に記載のバインダー樹脂および実施例で用いられているバインダー樹脂、特開2013-024934号公報の段落番号0132～0143に記載のバインダー樹脂および実施例で用いられているバインダー樹脂、特開2011-242752号公報の段落番号0092～0098および実施例で用いられているバインダー樹脂、特開2012-032770号公報の段落番号0030～0072に記載のバインダー樹脂を用いることもできる。これらの内容は本明細書に組み込まれる。

[0173] 酸基を有する樹脂の酸価は、30～500mg KOH/gが好ましい。下限は、50mg KOH/g以上がより好ましく、70mg KOH/g以上が更に好ましく、80mg KOH/g以上が特に好ましい。上限は、400mg KOH/g以下がより好ましく、250mg KOH/g以下が更に好ましい。

[0174] 酸基を有する樹脂の重量平均分子量（Mw）は、5000～100000が好ましい。また、酸基を有する樹脂の数平均分子量（Mn）は、1000～20000が好ましい。

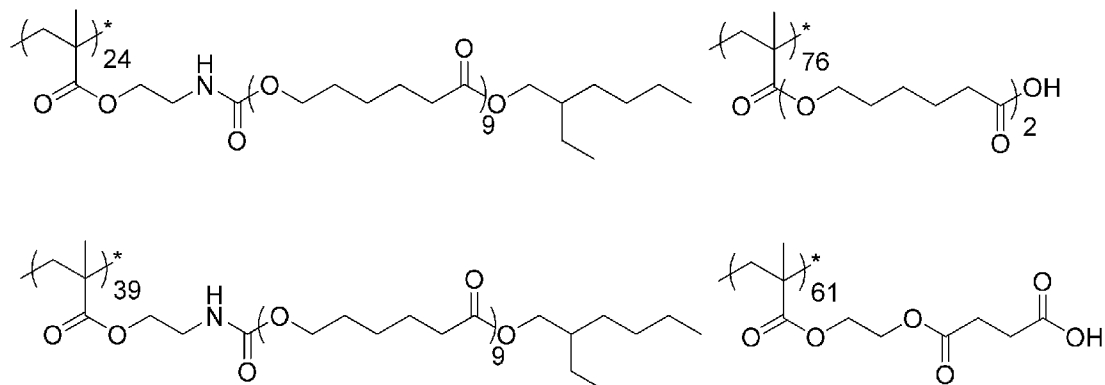
[0175] 本発明の感光性組成物は、分散剤としての樹脂を含むこともできる。分散剤は、酸性分散剤（酸性樹脂）、塩基性分散剤（塩基性樹脂）が挙げられる。ここで、酸性分散剤（酸性樹脂）とは、酸基の量が塩基性基の量よりも多い樹脂を表す。酸性分散剤（酸性樹脂）は、酸基の量と塩基性基の量の合計量を100モル%としたときに、酸基の量が70モル%以上を占める樹脂が好ましく、実質的に酸基のみからなる樹脂がより好ましい。酸性分散剤（酸

性樹脂)が有する酸基は、カルボキシル基が好ましい。酸性分散剤(酸性樹脂)の酸価は、 $40 \sim 105 \text{ mg KOH/g}$ が好ましく、 $50 \sim 105 \text{ mg KOH/g}$ がより好ましく、 $60 \sim 105 \text{ mg KOH/g}$ がさらに好ましい。また、塩基性分散剤(塩基性樹脂)とは、塩基性基の量が酸基の量よりも多い樹脂を表す。塩基性分散剤(塩基性樹脂)は、酸基の量と塩基性基の量の合計量を100モル%としたときに、塩基性基の量が50モル%を超える樹脂が好ましい。塩基性分散剤が有する塩基性基は、アミノ基であることが好ましい。

[0176] 分散剤として用いる樹脂は、酸基を有する繰り返し単位を含むことが好ましい。分散剤として用いる樹脂が酸基を有する繰り返し単位を含むことにより、フォトリソグラフィ法により画素を形成する際、画素の下地に発生する残渣をより低減することができ、現像性に優れた感光性組成物とすることができる。

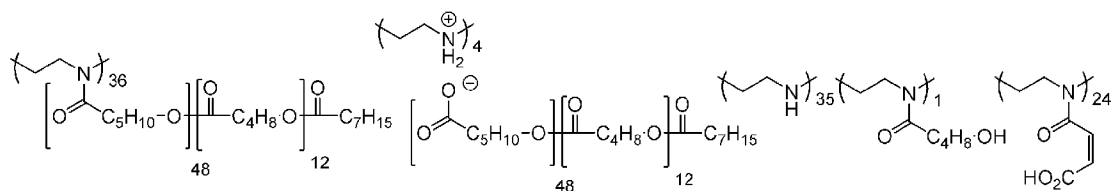
[0177] 分散剤として用いる樹脂は、グラフト共重合体であることも好ましい。グラフト共重合体は、グラフト鎖によって溶剤との親和性を有するために、顔料の分散性、及び、経時後の分散安定性に優れる。グラフト共重合体の詳細は、特開2012-255128号公報の段落番号0025~0094の記載を参酌でき、この内容は本明細書に組み込まれる。また、グラフト共重合体の具体例は、下記の樹脂が挙げられる。以下の樹脂は酸基を有する樹脂(アルカリ可溶性樹脂)でもある。また、グラフト共重合体としては特開2012-255128号公報の段落番号0072~0094に記載の樹脂が挙げられ、この内容は本明細書に組み込まれる。

[化30]



[0178] また、本発明において、樹脂（分散剤）として、主鎖及び側鎖の少なくとも一方に窒素原子を含むオリゴイミン系共重合体を用いることも好ましい。オリゴイミン系共重合体としては、 pK_a 14以下の官能基を有する部分構造Xを有する構造単位と、原子数40～10,000の側鎖Yを含む側鎖とを有し、かつ主鎖及び側鎖の少なくとも一方に塩基性窒素原子を有する樹脂が好ましい。塩基性窒素原子は、塩基性を呈する窒素原子であれば特に制限はない。オリゴイミン系共重合体については、特開2012-255128号公報の段落番号0102～0166の記載を参酌でき、この内容は本明細書に組み込まれる。オリゴイミン系共重合体としては、下記構造の樹脂や、特開2012-255128号公報の段落番号0168～0174に記載の樹脂を用いることができる。

[化31]



[0179] また、上述したアルカリ可溶性樹脂を分散剤として用いることもできる。

[0180] また、分散剤として用いる樹脂は、エチレン性不飽和結合基を側鎖に有する繰り返し単位を含む樹脂であることも好ましい。エチレン性不飽和結合基を側鎖に有する繰り返し単位の含有量は、樹脂の全繰り返し単位中10モル

%以上であることが好ましく、10～80モル%であることがより好ましく、20～70モル%であることが更に好ましい。

[0181] 分散剤は市販品を用いることもできる。例えば、特開2012-137564号公報の段落番号0129に記載された製品を分散剤として用いることもできる。例えば、BYK Chemie社製のDISPERBYKシリーズ（たとえば、DISPERBYK-161など）などが挙げられる。なお、上記分散剤として説明した樹脂は、分散剤以外の用途で使用することもできる。例えば、バインダーとして用いることもできる。

[0182] 本発明の感光性組成物が樹脂を含む場合、感光性組成物の全固形分中における樹脂の含有量（ラジカル重合性化合物がラジカル重合性ポリマーを含む場合は、ラジカル重合性ポリマーの含有量も含む）は、5～50質量%が好ましい。下限は、10質量%以上が好ましく、15質量%以上がより好ましい。上限は、40質量%以下が好ましく、35質量%以下がより好ましく、30質量%以下が更に好ましい。

[0183] また、感光性組成物の全固形分中における酸基を有する樹脂の含有量（ラジカル重合性化合物が酸基を有するラジカル重合性ポリマーを含む場合は、酸基を有するラジカル重合性ポリマーの含有量も含む）は、5～50質量%が好ましい。下限は、10質量%以上が好ましく、15質量%以上がより好ましい。上限は、40質量%以下が好ましく、35質量%以下がより好ましく、30質量%以下が更に好ましい。

[0184] また、樹脂全量中における酸基を有する樹脂の含有量は、優れた現像性が得られやすいという理由から30質量%以上が好ましく、50質量%以上がより好ましく、70質量%以上が更に好ましく、80質量%以上が特に好ましい。上限は、100質量%とすることができ、95質量%とすることもでき、90質量%以下とすることもできる。

[0185] また、感光性組成物の全固形分中におけるラジカル重合性モノマーと樹脂との合計含有量は、硬化性、現像性、被膜性を並立させ易いという理由から15～65質量%が好ましい。下限は、20質量%以上が好ましく、25質

量%以上がより好ましく、30質量%以上が更に好ましい。上限は、60質量%以下が好ましく、55質量%以下がより好ましく、50質量%以下が更に好ましい。また、ラジカル重合性モノマーの100質量部に対して、樹脂を30～300質量部含有することが好ましい。下限は50質量部以上が好ましく、80質量部以上がより好ましい。上限は250質量部以下が好ましく、200質量部以下がより好ましい。

[0186] <<環状エーテル基を有する化合物>>

本発明の感光性組成物は、環状エーテル基を有する化合物を含有することができる。環状エーテル基としては、エポキシ基、オキセタニル基などが挙げられる。環状エーテル基を有する化合物は、エポキシ基を有する化合物であることが好ましい。エポキシ基を有する化合物としては、1分子内にエポキシ基を1つ以上有する化合物が挙げられ、エポキシ基を2つ以上有する化合物が好ましい。エポキシ基は、1分子内に1～100個有することが好ましい。エポキシ基の上限は、例えば、10個以下とすることもでき、5個以下とすることもできる。エポキシ基の下限は、2個以上が好ましい。エポキシ基を有する化合物としては、特開2013-011869号公報の段落番号0034～0036、特開2014-043556号公報の段落番号0147～0156、特開2014-089408号公報の段落番号0085～0092に記載された化合物、特開2017-179172号公報に記載された化合物を用いることもできる。これらの内容は、本明細書に組み込まれる。

[0187] エポキシ基を有する化合物は、低分子化合物（例えば、分子量2000未満、さらには、分子量1000未満）でもよいし、高分子化合物（*macromolecule*）（例えば、分子量1000以上、ポリマーの場合は、重量平均分子量が1000以上）のいずれでもよい。エポキシ基を有する化合物の重量平均分子量は、200～100000が好ましく、500～50000がより好ましい。重量平均分子量の上限は、10000以下が好ましく、5000以下がより好ましく、3000以下が更に好ましい。

[0188] エポキシ基を有する化合物としては、エポキシ樹脂を好ましく用いることができる。エポキシ樹脂としては、例えばフェノール化合物のグリシジルエーテル化物であるエポキシ樹脂、各種ノボラック樹脂のグリシジルエーテル化物であるエポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、脂肪族系エポキシ樹脂、複素環式エポキシ樹脂、グリシジルエステル系エポキシ樹脂、グリシジルアミン系エポキシ樹脂、ハロゲン化フェノール類をグリシジル化したエポキシ樹脂、エポキシ基をもつケイ素化合物とそれ以外のケイ素化合物との縮合物、エポキシ基を持つ重合性不飽和化合物とそれ以外の他の重合性不飽和化合物との共重合体等が挙げられる。エポキシ樹脂のエポキシ当量は、 $310 \sim 3300 \text{ g/eq}$ であることが好ましく、 $310 \sim 1700 \text{ g/eq}$ であることがより好ましく、 $310 \sim 1000 \text{ g/eq}$ であることが更に好ましい。

[0189] 環状エーテル基を有する化合物の市販品としては、例えば、EHPE3150（（株）ダイセル製）、EPICLON N-695（DIC（株）製）、マープルーフG-0150M、G-0105SA、G-0130SP、G-0250SP、G-1005S、G-1005SA、G-1010S、G-2050M、G-01100、G-01758（以上、日油（株）製、エポキシ基含有ポリマー）等が挙げられる。

[0190] 本発明の感光性組成物が環状エーテル基を有する化合物を含有する場合、感光性組成物の全固形分中における環状エーテル基を有する化合物の含有量は、 $0.1 \sim 20$ 質量％が好ましい。下限は、例えば 0.5 質量％以上が好ましく、 1 質量％以上がより好ましい。上限は、例えば、 15 質量％以下が好ましく、 10 質量％以下が更に好ましい。環状エーテル基を有する化合物は1種のみでもよく、2種以上でもよい。2種以上の場合、それらの合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0191] <<シランカップリング剤>>

本発明の感光性組成物は、シランカップリング剤を含有することができる。この態様によれば、得られる膜の支持体との密着性を向上させることができる。本発明において、シランカップリング剤は、加水分解性基とそれ以外

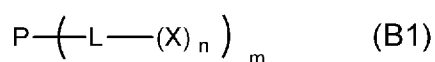
の官能基とを有するシラン化合物を意味する。また、加水分解性基とは、ケイ素原子に直結し、加水分解反応及び縮合反応の少なくともいずれかによってシロキサン結合を生じ得る置換基をいう。加水分解性基としては、例えば、ハロゲン原子、アルコキシ基、アシルオキシ基などが挙げられ、アルコキシ基が好ましい。すなわち、シランカップリング剤は、アルコキシシリル基を有する化合物が好ましい。また、加水分解性基以外の官能基としては、例えば、ビニル基、(メタ)アリル基、(メタ)アクリロイル基、メルカプト基、エポキシ基、オキセタニル基、アミノ基、ウレイド基、スルフィド基、イソシアネート基、フェニル基などが挙げられ、アミノ基、(メタ)アクリロイル基およびエポキシ基が好ましい。シランカップリング剤の具体例としては、特開2009-288703号公報の段落番号0018~0036に記載の化合物、特開2009-242604号公報の段落番号0056~0066に記載の化合物が挙げられ、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

[0192] 感光性組成物の全固形分中におけるシランカップリング剤の含有量は、0.1~5質量%が好ましい。上限は、3質量%以下が好ましく、2質量%以下がより好ましい。下限は、0.5質量%以上が好ましく、1質量%以上がより好ましい。シランカップリング剤は、1種のみでもよく、2種以上でもよい。2種以上の場合、合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0193] <<顔料誘導体>>

本発明の感光性組成物は、更に顔料誘導体を含有することができる。顔料誘導体としては、顔料の一部を、酸基、塩基性基、塩構造を有する基又はフタリイミドメチル基で置換した構造を有する化合物が挙げられる。顔料誘導体としては、式(B1)で表される化合物が好ましい。

[0194] [化32]



式(B1)中、Pは色素構造を表し、Lは単結合または連結基を表し、X

は酸基、塩基性基、塩構造を有する基またはフタルイミドメチル基を表し、 m は1以上の整数を表し、 n は1以上の整数を表し、 m が2以上の場合は複数の L および X は互いに異なってもよく、 n が2以上の場合は複数の X は互いに異なってもよい。

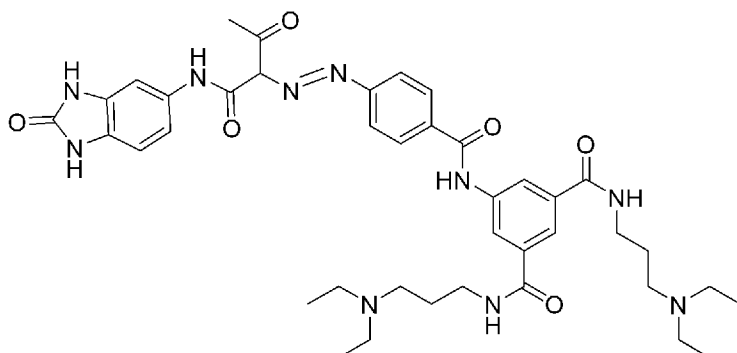
[0195] P が表す色素構造としては、ピロロピロール色素構造、ジケトピロロピロール色素構造、キナクリドン色素構造、アントラキノ色素構造、ジアントラキノ色素構造、ベンゾイソインドール色素構造、チアジンインジゴ色素構造、アゾ色素構造、キノフタロン色素構造、フタロシアニン色素構造、ナフタロシアニン色素構造、ジオキサジン色素構造、ペリレン色素構造、ペリノン色素構造、ベンゾイミダゾロン色素構造、ベンゾチアゾール色素構造、ベンゾイミダゾール色素構造およびベンゾオキサゾール色素構造から選ばれる少なくとも1種が好ましく、ピロロピロール色素構造、ジケトピロロピロール色素構造、キナクリドン色素構造およびベンゾイミダゾロン色素構造から選ばれる少なくとも1種が更に好ましい。

[0196] L が表す連結基としては、炭化水素基、複素環基、 $-NR-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-S-$ 、 $-O-$ 、 $-CO-$ もしくはこれらの組み合わせからなる基が挙げられる。 R は水素原子、アルキル基またはアリール基を表す。

[0197] X が表す酸基としては、カルボキシル基、スルホ基、カルボン酸アミド基、スルホン酸アミド基、イミド酸基等が挙げられる。カルボン酸アミド基としては、 $-NHCOR^{X1}$ で表される基が好ましい。スルホン酸アミド基としては、 $-NH SO_2 R^{X2}$ で表される基が好ましい。イミド酸基としては、 $-SO_2 NH SO_2 R^{X3}$ 、 $-CONH SO_2 R^{X4}$ 、 $-CONHCOR^{X5}$ または $-SO_2 NH COR^{X6}$ で表される基が好ましい。 $R^{X1} \sim R^{X6}$ は、それぞれ独立に、炭化水素基または複素環基を表す。 $R^{X1} \sim R^{X6}$ が表す、炭化水素基および複素環基は、さらに置換基を有してもよい。さらなる置換基としては、ハロゲン原子であることが好ましく、フッ素原子であることがより好ましい。 X が表す塩基性基としてはアミノ基が挙げられる。 X が表す塩構造としては、上述した酸基または塩基性基の塩が挙げられる。

[0198] 顔料誘導体としては、下記構造の化合物が挙げられる。また、特開昭56-118462号公報、特開昭63-264674号公報、特開平1-217077号公報、特開平3-9961号公報、特開平3-26767号公報、特開平3-153780号公報、特開平3-45662号公報、特開平4-285669号公報、特開平6-145546号公報、特開平6-212088号公報、特開平6-240158号公報、特開平10-30063号公報、特開平10-195326号公報、国際公開WO2011/024896号公報の段落番号0086~0098、国際公開WO2012/102399号公報の段落番号0063~0094、国際公開WO2017/038252号公報の段落番号0082等に記載の化合物を用いることもでき、この内容は本明細書に組み込まれる。

[化33]



[0199] 顔料誘導体の含有量は、顔料100質量部に対し、1~50質量部が好ましい。下限値は、3質量部以上が好ましく、5質量部以上がより好ましい。上限値は、40質量部以下が好ましく、30質量部以下がより好ましい。顔料誘導体の含有量が上記範囲であれば、顔料の分散性を高めて、顔料の凝集を効率よく抑制できる。顔料誘導体は1種のみを用いてもよく、2種以上を用いてもよい。2種以上を用いる場合は、合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0200] <<溶剤>>

本発明の感光性組成物は、溶剤を含有することができる。溶剤としては、

有機溶剤が挙げられる。溶剤は、各成分の溶解性や組成物の塗布性を満足すれば基本的には特に制限はない。有機溶剤の例としては、例えば、エステル類、エーテル類、ケトン類、芳香族炭化水素類などが挙げられる。これらの詳細については、国際公開WO 2015 / 166779号公報の段落番号0223を参酌でき、この内容は本明細書に組み込まれる。また、環状アルキル基が置換したエステル系溶剤、環状アルキル基が置換したケトン系溶剤を好ましく用いることもできる。有機溶剤の具体例としては、ポリエチレングリコールモノメチルエーテル、ジクロロメタン、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、エチルセロソルブアセテート、乳酸エチル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、酢酸ブチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、2-ヘプタノン、シクロヘキサノン、酢酸シクロヘキシル、シクロペンタノン、エチルカルビトールアセテート、ブチルカルビトールアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートなどが挙げられる。本発明において有機溶剤は、1種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。また、3-メトキシ-N, N-ジメチルプロパンアミド、3-ブトキシ-N, N-ジメチルプロパンアミドも溶解性向上の観点から好ましい。ただし溶剤としての芳香族炭化水素類（ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等）は、環境面等の理由により低減したほうがよい場合がある（例えば、有機溶剤全量に対して、50質量ppm（parts per million）以下とすることもでき、10質量ppm以下とすることもでき、1質量ppm以下とすることもできる）。

[0201] 本発明においては、金属含有量の少ない溶剤を用いることが好ましく、溶剤の金属含有量は、例えば10質量ppb（parts per billion）以下であることが好ましい。必要に応じて質量ppt（parts per trillion）レベルの溶剤を用いてもよく、そのような高純度溶剤は例えば東洋合成社が提供している（化学工業日報、2015年11月13日）。

- [0202] 溶剤から金属等の不純物を除去する方法としては、例えば、蒸留（分子蒸留や薄膜蒸留等）やフィルタを用いたろ過を挙げることができる。ろ過に用いるフィルタのフィルタ孔径としては、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $3\text{ }\mu\text{m}$ 以下が更に好ましい。フィルタの材質は、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレンまたはナイロンが好ましい。
- [0203] 溶剤は、異性体（原子数が同じであるが構造が異なる化合物）が含まれていてもよい。また、異性体は、1種のみが含まれていてもよいし、複数種含まれていてもよい。
- [0204] 本発明において、有機溶剤は、過酸化物の含有率が 0.8 mmol/L 以下であることが好ましく、過酸化物を実質的に含まないことがより好ましい。
- [0205] 感光性組成物中における溶剤の含有量は、 $10\sim95$ 質量%であることが好ましく、 $20\sim90$ 質量%であることがより好ましく、 $30\sim90$ 質量%であることが更に好ましい。
- [0206] また、本発明の感光性組成物は、環境規制の観点から環境規制物質を実質的に含有しないことが好ましい。なお、本発明において、環境規制物質を実質的に含有しないとは、感光性組成物中における環境規制物質の含有量が 50 質量ppm以下であることを意味し、 30 質量ppm以下であることが好ましく、 10 質量ppm以下であることが更に好ましく、 1 質量ppm以下であることが特に好ましい。環境規制物質は、例えばベンゼン；トルエン、キシレン等のアルキルベンゼン類；クロロベンゼン等のハロゲン化ベンゼン類等が挙げられる。これらは、REACH (Registration Evaluation Authorization and Restriction of Chemicals) 規則、PRTR (Pollutant Release and Transfer Register) 法、VOC (Volatile Organic Compounds) 規制等のもとに環境規制物質として登録されており、使用量や取り扱い方法が厳しく規制されている。これらの化合物は、本発明の感光性組成物に用いられ

る各成分などを製造する際に溶媒として用いられることがあり、残留溶媒として感光性組成物中に混入することがある。人への安全性、環境への配慮の観点よりこれらの物質は可能な限り低減することが好ましい。環境規制物質を低減する方法としては、系中を加熱や減圧して環境規制物質の沸点以上にして系中から環境規制物質を留去して低減する方法が挙げられる。また、少量の環境規制物質を留去する場合においては、効率を上げる為に該当溶媒と同等の沸点を有する溶媒と共沸させることも有用である。また、ラジカル重合性を有する化合物を含有する場合、減圧留去中にラジカル重合反応が進行して分子間で架橋してしまうことを抑制するために重合禁止剤等を添加して減圧留去してもよい。これらの留去方法は、原料の段階、原料を反応させた生成物（例えば重合した後の樹脂溶液や多官能モノマー溶液）の段階、またはこれらの化合物を混ぜて作製した組成物の段階いずれの段階でも可能である。

[0207] <<重合禁止剤>>

本発明の感光性組成物は、重合禁止剤を含有することができる。重合禁止剤としては、ハイドロキノン、p-メトキシフェノール、ジ-tert-ブチルー-p-クレゾール、ピロガロール、ベンゾキノン、N-ニトロソフェニルヒドロキシアミン塩（アンモニウム塩、第一セリウム塩等）が挙げられる。中でも、p-メトキシフェノールが好ましい。感光性組成物の全固形分中における重合禁止剤の含有量は、0.001～5質量%が好ましい。

[0208] <<界面活性剤>>

本発明の感光性組成物は、界面活性剤を含有することができる。界面活性剤としては、フッ素系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、シリコン系界面活性剤などの各種界面活性剤を使用することができる。界面活性剤については、国際公開WO2015/166779号公報の段落番号0238～0245を参酌でき、この内容は本明細書に組み込まれる。

[0209] 本発明において、界面活性剤はフッ素系界面活性剤であることが好ましい

。感光性組成物にフッ素系界面活性剤を含有させることで液特性（特に、流動性）がより向上し、省液性をより改善することができる。また、厚みムラの小さい膜を形成することもできる。

[0210] フッ素系界面活性剤中のフッ素含有率は、3～40質量%が好適であり、より好ましくは5～30質量%であり、特に好ましくは7～25質量%である。フッ素含有率がこの範囲内であるフッ素系界面活性剤は、塗布膜の厚さの均一性や省液性の点で効果的であり、組成物中における溶解性も良好である。

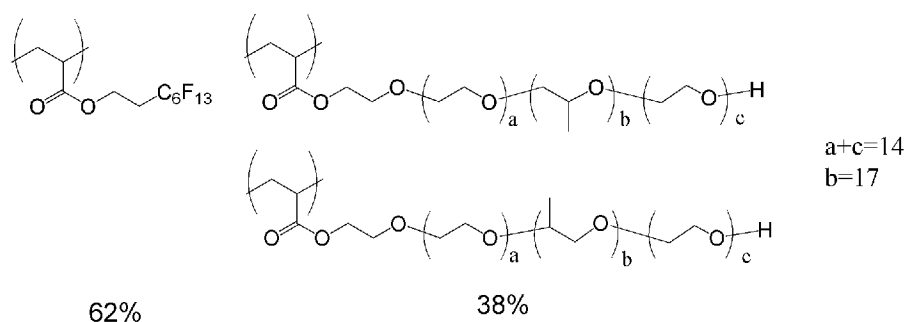
[0211] フッ素系界面活性剤としては、特開2014-41318号公報の段落番号0060～0064（対応する国際公開2014/17669号公報の段落番号0060～0064）等に記載の界面活性剤、特開2011-132503号公報の段落番号0117～0132に記載の界面活性剤が挙げられ、これらの内容は本明細書に組み込まれる。フッ素系界面活性剤の市販品としては、例えば、メガファックF171、F172、F173、F176、F177、F141、F142、F143、F144、R30、F437、F475、F479、F482、F554、F780、EXP、MFS-330（以上、DIC（株）製）、フロラードFC430、FC431、FC171（以上、住友スリーエム（株）製）、サーフロンS-382、SC-101、SC-103、SC-104、SC-105、SC-1068、SC-381、SC-383、S-393、KH-40（以上、旭硝子（株）製）、PolyFox PF636、PF656、PF6320、PF6520、PF7002（以上、OMNOVA社製）等が挙げられる。

[0212] また、フッ素系界面活性剤は、フッ素原子を含有する官能基を持つ分子構造を有し、熱を加えるとフッ素原子を含有する官能基の部分が切断されてフッ素原子が揮発するアクリル系化合物も好適に使用できる。このようなフッ素系界面活性剤としては、DIC（株）製のメガファックDSシリーズ（化学工業日報、2016年2月22日）（日経産業新聞、2016年2月23日）、例えばメガファックDS-21が挙げられる。

[0213] また、フッ素系界面活性剤は、フッ素化アルキル基またはフッ素化アルキレンエーテル基を有するフッ素原子含有ビニルエーテル化合物と、親水性のビニルエーテル化合物との重合体を用いることも好ましい。このようなフッ素系界面活性剤は、特開 2016-216602 号公報の記載を参酌でき、この内容は本明細書に組み込まれる。

[0214] フッ素系界面活性剤は、ブロックポリマーを用いることもできる。例えば特開 2011-89090 号公報に記載された化合物が挙げられる。フッ素系界面活性剤は、フッ素原子を有する（メタ）アクリレート化合物に由来する繰り返し単位と、アルキレンオキシ基（好ましくはエチレンオキシ基、プロピレンオキシ基）を 2 以上（好ましくは 5 以上）有する（メタ）アクリレート化合物に由来する繰り返し単位と、を含む含フッ素高分子化合物も好ましく用いることができる。下記化合物も本発明で用いられるフッ素系界面活性剤として例示される。

[化 34]



上記の化合物の重量平均分子量は、好ましくは 3,000～50,000 であり、例えば、14,000 である。上記の化合物中、繰り返し単位の割合を示す％はモル％である。

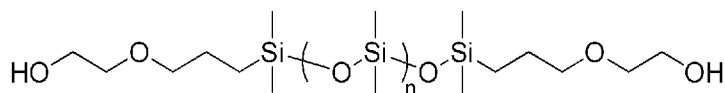
[0215] また、フッ素系界面活性剤は、エチレン性不飽和結合基を側鎖に有する含フッ素重合体を用いることもできる。具体例としては、特開 2010-164965 号公報の段落番号 0050～0090 および段落番号 0289～0295 に記載された化合物、例えば D I C（株）製のメガファック RS-101、RS-102、RS-718K、RS-72-K 等が挙げられる。フ

ッ素系界面活性剤は、特開 2015-117327 号公報の段落番号 0015～0158 に記載の化合物を用いることもできる。

[0216] ノニオン系界面活性剤としては、グリセロール、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン並びにそれらのエトキシレート及びプロポキシレート（例えば、グリセロールプロポキシレート、グリセロールエトキシレート等）、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オクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレート、ソルビタン脂肪酸エステル、プルロニック L10、L31、L61、L62、10R5、17R2、25R2（BASF 社製）、テトロニック 304、701、704、901、904、150R1（BASF 社製）、ソルスパース 20000（日本ルーブリゾール（株）製）、NCW-101、NCW-1001、NCW-1002（富士フイルム和光純薬（株）製）、パイオニン D-6112、D-6112-W、D-6315（竹本油脂（株）製）、オルフィン E1010、サーフィノール 104、400、440（日信化学工業（株）製）などが挙げられる。

[0217] シリコン系界面活性剤としては、例えば、トーレシリコーン DC3PA、トーレシリコーン SH7PA、トーレシリコーン DC11PA、トーレシリコーン SH21PA、トーレシリコーン SH28PA、トーレシリコーン SH29PA、トーレシリコーン SH30PA、トーレシリコーン SH8400（以上、東レ・ダウコーニング（株）製）、TSF-4440、TSF-4300、TSF-4445、TSF-4460、TSF-4452（以上、モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ社製）、KP-341、KF-6001、KF-6002（以上、信越シリコーン株式会社製）、BYK307、BYK323、BYK330（以上、ビッケミー社製）等が挙げられる。また、シリコン系界面活性剤は、下記構造の化合物を用いることもできる。

[化35]

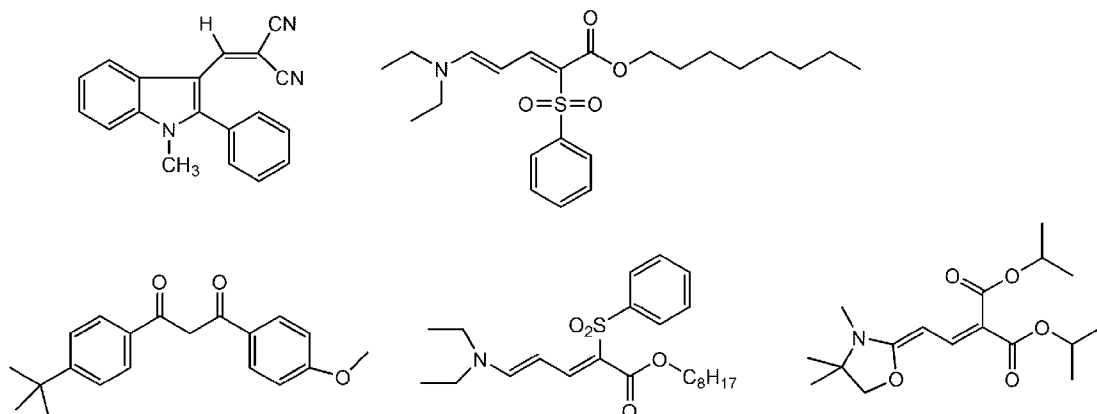


[0218] 感光性組成物の全固形分中における界面活性剤の含有量は、0.001質量%～5.0質量%が好ましく、0.005～3.0質量%がより好ましい。界面活性剤は、1種のみでもよく、2種以上でもよい。2種以上の場合には、合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0219] <<紫外線吸収剤>>

本発明の感光性組成物は、紫外線吸収剤を含有することができる。紫外線吸収剤は、共役ジエン化合物、アミノジエン化合物、サリシレート化合物、ベンゾフェノン化合物、ベンゾトリアゾール化合物、アクリロニトリル化合物、ヒドロキシフェニルトリアジン化合物、インドール化合物、トリアジン化合物などを用いることができる。これらの詳細については、特開2012-208374号公報の段落番号0052～0072、特開2013-68814号公報の段落番号0317～0334、特開2016-162946号公報の段落番号0061～0080の記載を参酌でき、これらの内容は本明細書に組み込まれる。紫外線吸収剤の具体例としては、下記構造の化合物などが挙げられる。紫外線吸収剤の市販品としては、例えば、UV-503（大東化学（株）製）などが挙げられる。また、ベンゾトリアゾール化合物としては、ミヨシ油脂製のMYUAシリーズ（化学工業日報、2016年2月1日）が挙げられる。

[化36]



[0220] 感光性組成物の全固形分中における紫外線吸収剤の含有量は、0.01～10質量%が好ましく、0.01～5質量%がより好ましい。本発明において、紫外線吸収剤は1種のみを用いてもよく、2種以上を用いてもよい。2種以上を用いる場合は、合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0221] <<その他成分>>

本発明の感光性組成物は、必要に応じて、増感剤、硬化促進剤、フィラー、熱硬化促進剤、可塑剤及びその他の助剤類（例えば、導電性粒子、充填剤、消泡剤、難燃剤、レベリング剤、剥離促進剤、香料、表面張力調整剤、連鎖移動剤など）を含有してもよい。これらの成分を適宜含有させることにより、膜物性などの性質を調整することができる。これらの成分は、例えば、特開2012-003225号公報の段落番号0183以降（対応する米国特許出願公開第2013/0034812号明細書の段落番号0237）の記載、特開2008-250074号公報の段落番号0101～0104、0107～0109等の記載を参酌でき、これらの内容は本明細書に組み込まれる。また、本発明の感光性組成物は、必要に応じて、潜在酸化防止剤を含有してもよい。潜在酸化防止剤としては、酸化防止剤として機能する部位が保護基で保護された化合物であって、100～250℃で加熱するか、又は酸／塩基触媒存在下で80～200℃で加熱することにより保護基が脱離して酸化防止剤として機能する化合物が挙げられる。潜在酸化防止剤としては、国際公開WO2014/021023号公報、国際公開WO2017/

030005号公報、特開2017-008219号公報に記載された化合物が挙げられる。市販品としては、アデカアークルズGPA-5001（（株）ADEKA製）等が挙げられる。

[0222] 本発明の感光性組成物の粘度（23℃）は、例えば、塗布により膜を形成する場合、1～100mPa・sであることが好ましい。下限は、2mPa・s以上がより好ましく、3mPa・s以上が更に好ましい。上限は、50mPa・s以下がより好ましく、30mPa・s以下が更に好ましく、15mPa・s以下が特に好ましい。

[0223] <収容容器>

本発明の感光性組成物の収容容器としては、特に限定はなく、公知の収容容器を用いることができる。また、収容容器として、原材料や組成物中への不純物混入を抑制することを目的に、容器内壁を6種6層の樹脂で構成する多層ボトルや6種の樹脂を7層構造にしたボトルを使用することも好ましい。このような容器としては例えば特開2015-123351号公報に記載の容器が挙げられる。

[0224] <感光性組成物の調製方法>

本発明の感光性組成物は、前述の成分を混合して調製できる。感光性組成物の調製に際しては、全成分を同時に溶剤に溶解または分散して感光性組成物を調製してもよいし、必要に応じては、各成分を適宜配合した2つ以上の溶液または分散液をあらかじめ調製し、使用時（塗布時）にこれらを混合して感光性組成物として調製してもよい。

[0225] また、本発明の感光性組成物が顔料などの粒子を含む場合は、粒子を分散させるプロセスを含むことが好ましい。粒子を分散させるプロセスにおいて、粒子の分散に用いる機械力としては、圧縮、圧搾、衝撃、剪断、キャビテーションなどが挙げられる。これらプロセスの具体例としては、ビーズミル、サンドミル、ロールミル、ボールミル、ペイントシェーカー、マイクロフルイダイザー、高速インペラー、サンドグライnder、フロージェットミキサー、高圧湿式微粒化、超音波分散などが挙げられる。またサンドミル（ビ

ーズミル)における粒子の粉碎においては、径の小さいビーズを使用する、ビーズの充填率を大きくする事等により粉碎効率を高めた条件で処理することが好ましい。また、粉碎処理後にろ過、遠心分離などで粗粒子を除去することが好ましい。また、粒子を分散させるプロセスおよび分散機は、「分散技術大全、株式会社情報機構発行、2005年7月15日」や「サスペンション(固/液分散系)を中心とした分散技術と工業的応用の実際 総合資料集、経営開発センター出版部発行、1978年10月10日」、特開2015-157893号公報の段落番号0022に記載のプロセス及び分散機を好適に使用出来る。また粒子を分散させるプロセスにおいては、ソルトミリング工程にて粒子の微細化処理を行ってもよい。ソルトミリング工程に用いられる素材、機器、処理条件等は、例えば特開2015-194521号公報、特開2012-046629号公報の記載を参酌できる。

[0226] 本発明の感光性組成物の調製にあたり、異物の除去や欠陥の低減などの目的で感光性組成物をフィルタでろ過することが好ましい。フィルタとしては、従来からろ過用途等に用いられているフィルタであれば特に限定されることがなく用いることができる。例えば、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)等のフッ素樹脂、ナイロン(例えばナイロン-6、ナイロン-6,6)等のポリアミド系樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン(PP)等のポリオレフィン樹脂(高密度、超高分子量のポリオレフィン樹脂を含む)等の素材を用いたフィルタが挙げられる。これら素材の中でもポリプロピレン(高密度ポリプロピレンを含む)およびナイロンが好ましい。フィルタの孔径は、0.01~7.0 μ m程度が適しており、好ましくは0.01~3.0 μ m程度であり、更に好ましくは0.05~0.5 μ m程度である。フィルタの孔径が上記範囲であれば、微細な異物を確実に除去できる。また、ファイバ状のろ材を用いることも好ましい。ファイバ状のろ材としては、例えばポリプロピレンファイバ、ナイロンファイバ、グラスファイバ等が挙げられる。具体的には、ロキテクノ社製のSBPタイプシリーズ(SBP008など)、TPRタイプシリーズ(TPR002、TPR005など)、SHPXタ

イプシ리즈（SHPX003など）のフィルタカートリッジが挙げられる。フィルタを使用する際、異なるフィルタ（例えば、第1のフィルタと第2のフィルタなど）を組み合わせてもよい。その際、各フィルタでのろ過は、1回のみでもよいし、2回以上行ってもよい。また、上述した範囲内で異なる孔径のフィルタを組み合わせてもよい。また、第1のフィルタでのろ過は、分散液のみに対して行い、他の成分を混合した後で、第2のフィルタでろ過を行ってもよい。

[0227] <光学フィルタの製造方法>

次に、本発明の感光性組成物を用いた光学フィルタの製造方法について説明する。光学フィルタの種類としては、カラーフィルタ、赤外線透過フィルタなどが挙げられる。

本発明における光学フィルタの製造方法は、上述した本発明の感光性組成物を支持体上に適用して感光性組成物層を形成する工程（感光性組成物層形成工程）と、感光性組成物層に対して光をパルス的に照射してパターン状に露光（パルス露光）する工程（露光工程）と、未露光部の感光性組成物層を現像除去して画素を形成する工程（現像工程）と、を含むことが好ましい。以下、各工程について説明する。

[0228] （感光性組成物層形成工程）

感光性組成物層形成工程では、上述した本発明の感光性組成物を支持体上に適用して感光性組成物層を形成する。支持体としては、例えば、シリコン、無アルカリガラス、ソーダガラス、パイレックス（登録商標）ガラス、石英ガラスなどの材質で構成された基板が挙げられる。また、InGaAs基板などを用いることも好ましい。また、支持体には、電荷結合素子（CCD）、相補型金属酸化膜半導体（CMOS）、透明導電膜などが形成されていてもよい。また、支持体には、各画素を隔離するブラックマトリクスが形成されている場合もある。また、支持体には、必要により、上部の層との密着性改良、物質の拡散防止或いは基板表面の平坦化のために下塗り層が設けられていてもよい。

[0229] 支持体への感光性組成物の適用方法としては、公知の方法を用いることができる。例えば、滴下法（ドロップキャスト）；スリットコート法；スプレー法；ロールコート法；回転塗布法（スピンコーティング）；流延塗布法；スリットアンドスピン法；プリウエット法（たとえば、特開2009-145395号公報に記載されている方法）；インクジェット（例えばオンデマンド方式、ピエゾ方式、サーマル方式）、ノズルジェット等の吐出系印刷、フレキソ印刷、スクリーン印刷、グラビア印刷、反転オフセット印刷、メタルマスク印刷法などの各種印刷法；金型等を用いた転写法；ナノインプリント法などが挙げられる。インクジェットでの適用方法としては、特に限定されず、例えば「広がる・使えるインクジェットー特許に見る無限の可能性ー、2005年2月発行、住ベテクノリサーチ」に示された方法（特に115～133ページ）や、特開2003-262716号公報、特開2003-185831号公報、特開2003-261827号公報、特開2012-126830号公報、特開2006-169325号公報などに記載の方法が挙げられる。また、感光性組成物の適用方法については、国際公開WO2017/030174号公報、国際公開WO2017/018419号公報の記載された方法を用いることもでき、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

[0230] 支持体に感光性組成物を適用した後、更に乾燥（プリベーク）を行ってもよい。プリベークを行う場合、プリベーク温度は、150℃以下が好ましく、120℃以下がより好ましく、110℃以下が更に好ましい。下限は、例えば、50℃以上とすることができ、80℃以上とすることもできる。プリベーク時間は、10～3000秒が好ましく、40～2500秒がより好ましく、80～2200秒が更に好ましい。乾燥は、ホットプレート、オーブン等で行うことができる。

[0231] （露光工程）

次に、上述のようにして形成した支持体上の感光性組成物層に対して、光をパルス的に照射してパターン状に露光（パルス露光）する。感光性組成物

層に対し、所定のマスクパターンを有するマスクを介してパルス露光することで、感光性組成物層をパターン状にパルス露光することができる。これにより、感光性組成物層の露光部分を硬化することができる。

[0232] パルス露光に際して用いる光は、波長300nmを超える光であってもよく、波長300nm以下の光であってもよいが、より優れた硬化性が得られやすい等の理由から波長300nm以下の光であることが好ましく、波長270nm以下の光であることがより好ましく、波長250nm以下の光であることが更に好ましい。また、前述の光は、波長180nm以上の光であることが好ましい。具体的には、KrF線（波長248nm）、ArF線（波長193nm）などが挙げられ、より優れた硬化性が得られやすい等の理由からKrF線（波長248nm）が好ましい。

[0233] パルス露光条件は次の条件であることが好ましい。パルス幅は、瞬間的にラジカル等の活性種を大量に発生させ易いという観点から100ナノ秒（ns）以下であることが好ましく、50ナノ秒以下であることがより好ましく、30ナノ秒以下であることが更に好ましい。パルス幅の下限は、特に限定はないが、1フェムト秒（fs）以上とすることができ、10フェムト秒以上とすることもできる。周波数は、硬化性の観点から1kHz以上であることが好ましく、2kHz以上であることがより好ましく、4kHz以上であることが更に好ましい。周波数の上限は、露光熱による基板などの変形を抑制させ易いという理由から50kHz以下であることが好ましく、20kHz以下であることがより好ましく、10kHz以下であることが更に好ましい。最大瞬間照度は、硬化性の観点から50000000W/m²以上であることが好ましく、100000000W/m²以上であることがより好ましく、200000000W/m²以上であることが更に好ましい。また、最大瞬間照度の上限は、高照度不軌抑制の観点から1000000000W/m²以下であることが好ましく、800000000W/m²以下であることがより好ましく、500000000W/m²以下であることが更に好ましい。露光量は、1～1000mJ/cm²が好ましい。上限は500mJ/cm²以下

が好ましく、 $200\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 以下がより好ましい。下限は、 $10\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 以上が好ましく、 $20\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 以上がより好ましく、 $30\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 以上が更に好ましい。

[0234] 露光時における酸素濃度については適宜選択することができ、大気下で行う他に、例えば酸素濃度が19体積%以下の低酸素雰囲気下（例えば、15体積%、5体積%、実質的に無酸素）で露光してもよく、酸素濃度が21体積%を超える高酸素雰囲気下（例えば、22体積%、30体積%、50体積%）で露光してもよい。

[0235] （現像工程）

次に、露光工程後の感光性組成物層における未露光部の感光性組成物層を現像除去して画素（パターン）を形成する。未露光部の感光性組成物層の現像除去は、現像液を用いて行うことができる。これにより、未露光部の感光性組成物層が現像液に溶出し、上記の露光工程で光硬化した部分だけが支持体上に残る。現像液の温度は、例えば、 $20\sim 30^\circ\text{C}$ が好ましい。現像時間は、 $20\sim 180$ 秒が好ましい。また、残渣除去性を向上するため、現像液を60秒ごとに振り切り、更に新たに現像液を供給する工程を数回繰り返してもよい。

[0236] 現像液は、アルカリ剤を純水で希釈したアルカリ性水溶液が好ましい。アルカリ剤としては、例えば、アンモニア、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、ジグリコールアミン、ジエタノールアミン、ヒドロキシアミン、エチレンジアミン、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、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド、エチルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、ベンジルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、ジメチルビス（2-ヒドロキシエチル）アンモニウムヒドロキシド、コリン、ピロール、ピペリジン、1,8-ジアザビスクロ[5.4.0]-7-ウンデセンなどの有機アルカリ性化合物や、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ

酸ナトリウムなどの無機アルカリ性化合物が挙げられる。アルカリ剤は、分子量が大きい化合物の方が環境面および安全面で好ましい。アルカリ性水溶液のアルカリ剤の濃度は、0.001～10質量%が好ましく、0.01～1質量%がより好ましい。また、現像液は、さらに界面活性剤を含有していてもよい。界面活性剤としては上述した界面活性剤が挙げられ、ノニオン系界面活性剤が好ましい。現像液は、移送や保管の便宜などの観点より、一旦濃縮液として製造し、使用時に必要な濃度に希釈してもよい。希釈倍率は特に限定されないが、例えば1.5～100倍の範囲に設定することができる。なお、アルカリ性水溶液を現像液として使用した場合には、現像後純水で洗浄（リンス）することが好ましい。

[0237] 現像後、乾燥を施した後に追加露光処理や加熱処理（ポストベーク）を行うこともできる。追加露光処理や、ポストベークは、膜の硬化を完全なものとするための現像後の処理である。追加露光処理を行う場合、露光に用いられる光は、波長400nm以下の光であることが好ましい。

[0238] 形成される画素（パターン）の膜厚としては、画素の種類に応じて適宜選択することが好ましい。例えば、2.0μm以下が好ましく、1.0μm以下がより好ましく、0.3～1.0μmが更に好ましい。上限は、0.8μm以下が好ましく、0.6μm以下がより好ましい。下限値は、0.4μm以上が好ましい。

[0239] また、形成される画素（パターン）のサイズ（線幅）としては、用途や、画素の種類に応じて適宜選択することが好ましい。例えば、2.0μm以下が好ましい。上限は、1.0μm以下が好ましく、0.9μm以下がより好ましい。下限値は、0.4μm以上が好ましい。

[0240] 複数種類の画素を有する光学フィルタを製造する場合、少なくとも1種類の画素を上述した工程を経て形成すればよく、最初に形成する画素（1種類目の画素）を上述した工程を経て形成することが好ましい。2番目以降に形成する画素（2種類目以降の画素）については、上記と同様の工程を経て形成してもよく、露光を連続光で行って画素を形成してもよい。

実施例

[0241] 以下に実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り、適宜、変更することができる。従って、本発明の範囲は以下に示す具体例に限定されるものではない。

[0242] <樹脂の重量平均分子量 (M_w) の測定>

樹脂の重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ (GPC) により、以下の条件で測定した。

カラムの種類: TOSOH TSKgel Super HZM-Hと、TOSOH TSKgel Super HZ4000と、TOSOH TSKgel Super HZ2000とを連結したカラム

展開溶媒: テトラヒドロフラン

カラム温度: 40℃

流量 (サンプル注入量): 1.0 μL (サンプル濃度: 0.1 質量%)

装置名: 東ソー製 HLC-8220GPC

検出器: RI (屈折率) 検出器

検量線ベース樹脂: ポリスチレン樹脂

[0243] <感光性組成物の調製>

下記表に記載の原料を混合した後、孔径0.45 μmのナイロン製フィルタ (日本ポール (株) 製) でろ過して、固形分濃度20質量%の感光性組成物 (組成物1~26、R1~R3) を調製した。なお、組成物1~8、10~26、R1~R3の固形分濃度はプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PGMEA) の配合量を変えることで調整した。また、組成物9の固形分濃度はPGMEAとポリエチレングリコールモノメチルエーテルとの混合溶剤 (PGMEA: ポリエチレングリコールモノメチルエーテル = 9:1 (質量比)) の配合量を変えることで調整した。下記表に示す配合量の欄の数値は質量部である。

[0244]

[表1]

	顔料分散液		樹脂		ラジカル重合性モノマー		光ラジカル重合開始剤		界面活性剤		連鎖移動剤, ラジカルトラップ剤		添加剤	
	種類	配合量	種類	配合量	種類	配合量	種類	配合量	種類	配合量	種類	配合量	種類	配合量
組成物1	A1	800	B1	7	M1	11	I1 I2	3 2	W1	0.1	CT1	1.9	-	-
組成物2	A1	800	B1	7	M1	11	I1 I2	3 2	W1	0.1	CT1	3.8	-	-
組成物3	A1	800	B1	7	M1	11	I1 I2	3 2	W1	0.1	CT1	5.7	-	-
組成物4	A1	800	B1	7	M1	11	I1 I2	3 2	W1	0.1	RT1	1.9	-	-
組成物5	A1	800	B1	7	M1	11	I1 I2	3 2	W1	0.1	RT1	3.8	-	-
組成物6	A1	800	B1	7	M1	8 3	I1 I2	3 2	W1	0.1	RT1	5.7	-	-
組成物7	A1	800	B1	7	M1	11	-	-	W1	0.1	CT2	3.8	-	-
組成物8	A1	800	B1	7	M1	11	I1 I2	3 2	W1	0.1	RT2	3.8	-	-
組成物9	A1	800	B1	7	M1	11	I1 I2	3 2	W1	0.1	CT1	3.8	-	-
組成物10	A1	800	B1	7	M1	11	I1 I2	3 2	W1	0.1	RT1	3.8	UV1	1.9
組成物11	A2	800	B1	6	M1	12	I1	6	W1	0.1	CT1	1.9	-	-
組成物12	A2	800	B1	6	M1	12	I1	6	W1	0.1	CT1	5.7	-	-
組成物13	A3	800	B1	4	M1	4	I1	3	W1	0.1	CT1	1.9	-	-
組成物14	A3	800	B1	4	M1	4	I1	3	W1	0.1	CT1	5.7	-	-
組成物15	A1	800	B1	7	M1	11	I3 I2	3 2	W1	0.1	CT1	1.9	-	-
組成物16	A1	800	B1	7	M1	11	I3 I2	3 2	W1	0.1	CT1	5.7	-	-
組成物17	A1	800	B1 B2	4 3	M1 M2	5 6	I1 I2	3 2	W2	0.1	CT1	1.9	-	-
組成物18	A1	800	B1 B2	4 3	M1 M2	5 6	I1 I2	3 2	W2	0.1	CT1	5.7	-	-
組成物19	A1	800	B1	7	M1	11	I1 I2	3 2	W1	0.1	CT3	3.8	-	-
組成物20	A1	800	B1	7	M1	11	I1 I2	3 2	W1	0.1	CT4	3.8	-	-
組成物21	A1	800	B1	7	M1	11	I1 I2	3 2	W1	0.1	CT5	3.8	-	-
組成物22	A1	800	B1	7	M1	11	I1 I2	3 2	W1	0.1	CT6	3.8	-	-
組成物23	A1	800	B1	7	M1	11	I1 I2	3 2	W1	0.1	RT3	3.8	-	-
組成物24	A1	800	B1	7	M1	11	I1 I2	3 2	W1	0.1	RT4	3.8	-	-
組成物25	A1	800	B1	7	M1	11	I1 I2	3 2	W1	0.1	RT5	3.8	-	-
組成物26	A1	800	B1	7	M1	11	I1 I2	3 2	W1	0.1	RT6	3.8	-	-
組成物R1	A1	800	B1	7	M1	11	I1 I2	3 2	W1	0.1	-	-	-	-
組成物R2	A1	800	B1	7	M1	11	I1 I2	2 1	W1	0.1	-	-	-	-
組成物R3	A1	800	B1	7	M1	11	I1 I2	4 3	W1	0.1	-	-	-	-

[0245] 上記表に記載の原料は以下の通りである。

(顔料分散液)

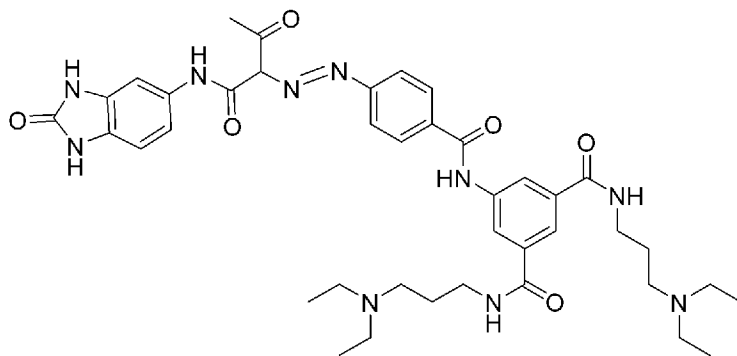
A 1 : 以下の方法で調製した顔料分散液

C. I. Pigment Green 58の10.7質量部、C. I. Pigment Yellow 185の2.7質量部、顔料誘導体1の1.3質量部、分散剤1の5.3質量部、および、プロピレングリコールモノ

メチルエーテルアセテート（PGMEA）の80質量部を混合した混合液に、直径0.3mmのジルコニアビーズ230質量部を加えて、ペイントシェーカーを用いて3時間分散処理を行い、ビーズをろ過で分離して顔料分散液A1を調製した。この顔料分散液A1は、固形分濃度が20質量%であり、顔料含有量が13.4質量%であった。

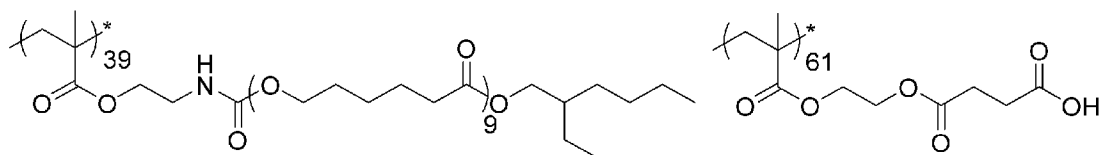
顔料誘導体1：下記構造の化合物。

[化37]



分散剤1：下記構造の樹脂（Mw = 26000、主鎖に付記した数値はモル比であり、側鎖に付記した数値は繰り返し単位の数である。）

[化38]



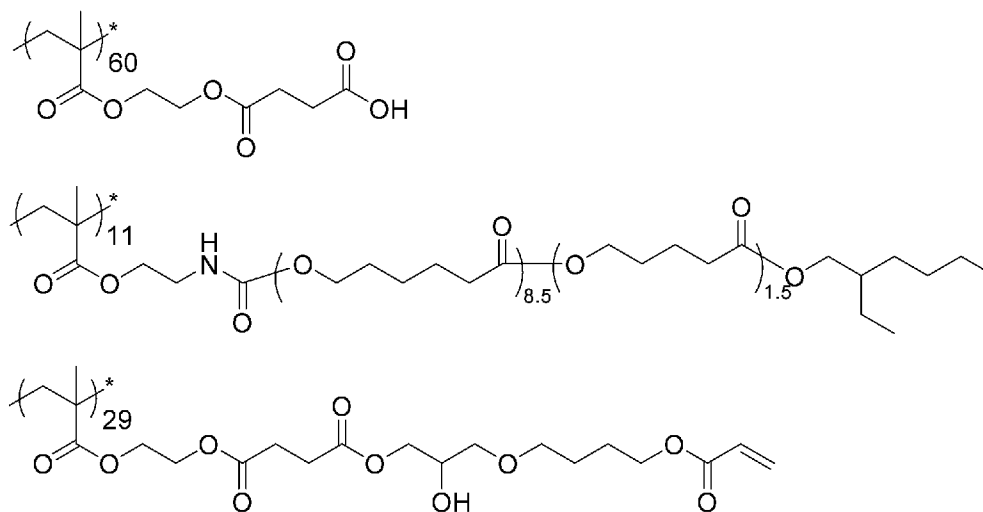
[0246] A2：以下の方法で調製した顔料分散液

C. I. Pigment Blue 15:6の11.8質量部、C. I. Pigment Violet 23の3.0質量部、分散剤2の5.2質量部、および、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）の80質量部を混合した混合液に、直径0.3mmのジルコニアビーズ230質量部を加えて、ペイントシェーカーを用いて3時間分散処理を行い、ビーズをろ過で分離して顔料分散液A2を調製した。この顔料分散液は、固形分濃度が20質量%であり、顔料含有量が14.8質量%であつ

た。

[0247] 分散剤 2 : 下記構造の樹脂 (主鎖に付記した数値はモル比であり、側鎖に付記した数値は繰り返し単位の数である。Mw : 20000、C=C 価 : 0.7 mmol/g、酸価 : 72 mg KOH/g)

[化39]



[0248] A 3 : 以下の方法で調製した顔料分散液

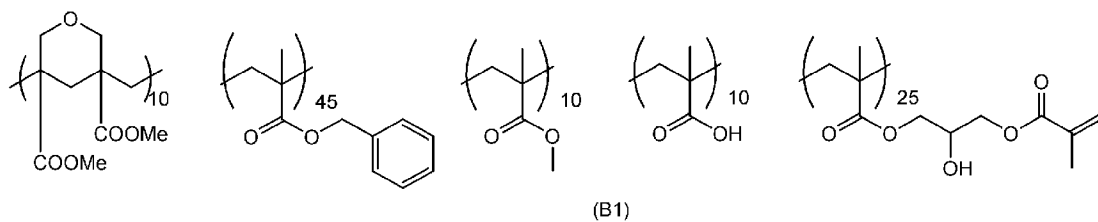
C. I. Pigment Red 254 の 11.8 質量部、C. I. Pigment Yellow 139 の 3.0 質量部、分散剤 2 の 5.2 質量部、および、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PGMEA) の 80 質量部を混合した混合液に、直径 0.3 mm のジルコニアビーズ 230 質量部を加えて、ペイントシェーカーを用いて 3 時間分散処理を行い、ビーズをろ過で分離して顔料分散液 A 3 を調製した。この顔料分散液は、固形分濃度が 20 質量%であり、顔料含有量が 14.8 質量%であった。

[0249] (樹脂)

B 1 : 下記構造の樹脂 (主鎖に付記した数値はモル比である。Mw : 10,000、酸価 : 70 mg KOH/g)

B 2 : アクリベース FF-426 (藤倉化成 (株) 製、アルカリ可溶性樹脂)

[化40]

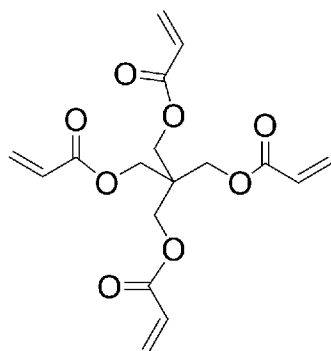


[0250] (ラジカル重合性モノマー)

M1 : 下記構造の化合物 (アクリレートモノマー、ラジカル重合性基価 :

11.4 mmol/g)

[化41]



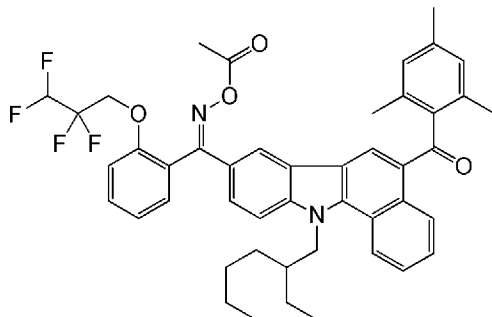
M2 : オグソールEA-0300 (大阪ガスケミカル (株) 製、フルオレン骨格を有する (メタ) アクリレートモノマー)

[0251] (光ラジカル重合開始剤)

I1 : IRGACURE-OXE01 (BASF社製、オキシム化合物)

I2 : 下記構造の化合物 (オキシム化合物)

[化42]

I3 : IRGACURE-379 (BASF社製、 α -アミノアルキルフ

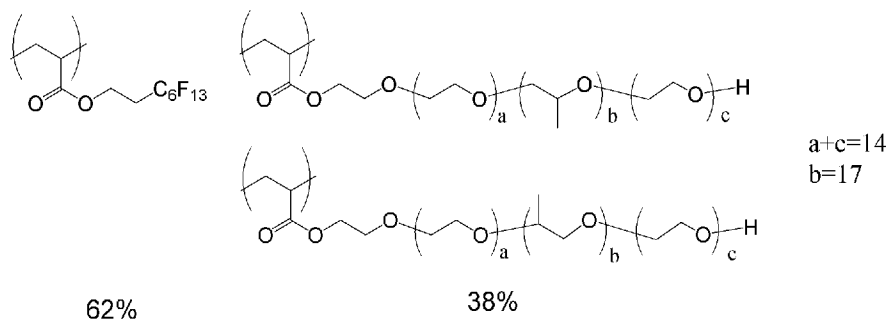
エノン化合物)

[0252] (界面活性剤)

W1 : KF-6002 (信越シリコン (株) 製)

W2 : 下記構造の化合物 (Mw : 14000、繰り返し単位の割合を示す
%の数値はモル%である)

[化43]



[0253] (連鎖移動剤)

CT1 : ペンタエリトリールテトラ (3-メルカプトプロピオナート)

CT2 : 2, 4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテン

CT3 : シアノメチルドデシルトリチオカルボナート

CT4 : サンセラー M (三新化学工業 (株) 製、チオール化合物)

CT5 : 2-シアノ-2-プロピルドデシルトリチオカルボナート

CT6 : カレンズMT BD1 (昭和電工社 (株) 製、チオール化合物)

[0254] (ラジカルトラップ剤)

RT1 : 2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン1-オキシル

RT2 : 2, 2-ジフェニル-1-ピクリルヒドラジル

RT3 : アデカスタブAO-20 ((株) ADEKA製)

RT4 : アデカスタブ LA-52 ((株) ADEKA製)

RT5 : トリフェニルフェルダジル

RT6 : アデカスタブAO-60G ((株) ADEKA製)

[0255] (添加剤)

UV1 : UV-503 (大東化学 (株) 製、紫外線吸収剤)

[0256] <評価>

上記で得られた各感光性組成物を、下塗り層付き8インチ(203.2 mm)のシリコンウェハ上に塗布後の膜厚が0.5 μm となるようにスピコート法で塗布した。次いで、ホットプレートを用い、100℃で2分間ポストバークした。次いで、KrFスキャナ露光機を用い、0.9 μm 四方のベイヤーパターンを有するマスクを介して、以下の条件でパルス露光を行った。次いで、水酸化テトラメチルアンモニウム(TMAH)0.3質量%水溶液を用い、23℃で60秒間パドル現像を行った。その後、スピンシャワーにてリンスを行い、さらに純水にて水洗した。次いで、ホットプレートを用い、200℃で5分間加熱(ポストバーク)することで、画素(パターン)を形成した。パルス露光条件は以下の通りである。

露光光：KrF線(波長248 nm)

露光量：試験例1～26については200 mJ/cm²、試験例R1～R3については200 mJ/cm²、250または300 mJ/cm²

最大瞬間照度：250000000 W/m²(平均照度：30000 W/m²)

パルス幅：30 ナノ秒

周波数：4 kHz

形成された画素(パターン)を走査型電子顕微鏡で観察し、画素の線幅を測定した。下記表に、各露光量に対する形成された画素(パターン)の線幅を記す。

[0257]

[表2]

	使用した感光性組成物	露光量		
		200mJ/cm ²	250mJ/cm ²	300mJ/cm ²
試験例1	組成物1	1.00 μ m	—	—
試験例2	組成物2	1.04 μ m	—	—
試験例3	組成物3	1.06 μ m	—	—
試験例4	組成物4	0.94 μ m	—	—
試験例5	組成物5	0.91 μ m	—	—
試験例6	組成物6	0.88 μ m	—	—
試験例7	組成物7	1.01 μ m	—	—
試験例8	組成物8	0.93 μ m	—	—
試験例9	組成物9	1.04 μ m	—	—
試験例10	組成物10	0.87 μ m	—	—
試験例11	組成物11	1.01 μ m	—	—
試験例12	組成物12	1.07 μ m	—	—
試験例13	組成物13	0.99 μ m	—	—
試験例14	組成物14	1.05 μ m	—	—
試験例15	組成物15	1.02 μ m	—	—
試験例16	組成物16	1.08 μ m	—	—
試験例17	組成物17	1.01 μ m	—	—
試験例18	組成物18	1.07 μ m	—	—
試験例19	組成物19	1.03 μ m	—	—
試験例20	組成物20	1.01 μ m	—	—
試験例21	組成物21	1.02 μ m	—	—
試験例22	組成物22	1.02 μ m	—	—
試験例23	組成物23	0.92 μ m	—	—
試験例24	組成物24	0.94 μ m	—	—
試験例25	組成物25	0.93 μ m	—	—
試験例26	組成物26	0.92 μ m	—	—
試験例R1	組成物R1	0.96 μ m	0.97 μ m	0.97 μ m
試験例R2	組成物R2	0.96 μ m	0.96 μ m	0.97 μ m
試験例R3	組成物R3	0.97 μ m	0.97 μ m	0.98 μ m

[0258] 上記表に示すように、連鎖移動剤を含有する組成物 1～3、7、9、11～22 を用いた試験例 1～3、7、9、11～22 は、試験例 R 1～R 3 よりも画素（パターン）の線幅を太らせることができた。また、ラジカルトラップ剤を含有する組成物 4～6、8、10、23～26 を用いた試験例 4～6、8、10、23～26 は、試験例 R 1～R 3 よりも画素（パターン）の線幅を細くすることができた。このように、本発明によれば、マスクの開口サイズを変更しなくても、得られるパターンの線幅を調整できた。

また、試験例 1～26 によって得られた画素は底部まで十分に硬化しており、試験例 R 1～R 3 によって得られた画素と同等の優れた密着性や耐溶剤性などの特性を有していた。

[0259] 一方、試験例 R 1～R 3 については、露光量を変化させても得られるパターンの線幅はほとんど変化がなかった。

[0260] 組成物 1～26 において、顔料分散液 A 1 のかわりに以下の方法で調製した顔料分散液 A 100 を用いて調製した組成物を用いた場合であっても、試験例 1～26 と同様の効果が得られる。

（顔料分散液 A 100）

C. I. Pigment Green 36 の 10.7 質量部、C. I. Pigment Yellow 185 の 2.7 質量部、顔料誘導体 1 の 1.3 質量部、分散剤 1 の 5.3 質量部、および、PGMEA の 80 質量部を混合した混合液に、直径 0.3 mm のジルコニアビーズ 230 質量部を加えて、ペイントシェーカーを用いて 3 時間分散処理を行い、ビーズをろ過で分離して顔料分散液 A 100 を調製した。

請求の範囲

- [請求項1] ラジカル重合性化合物と、
 光ラジカル重合開始剤と、
 連鎖移動剤およびラジカルトラップ剤から選ばれる少なくとも1種と、
 を含む、パルス露光用の感光性組成物。
- [請求項2] さらに色材を含む、請求項1に記載の感光性組成物。
- [請求項3] 前記連鎖移動剤が、チオール化合物、チオカルボニルチオ化合物および芳香族 α -メチルアルケニルの二量体から選ばれる少なくとも1種である、請求項1または2に記載の感光性組成物。
- [請求項4] 前記ラジカルトラップ剤が、ヒンダードフェノール化合物、ヒンダードアミン化合物、N-オキシル化合物、ヒドラジル化合物およびフェルダジル化合物から選ばれる少なくとも1種である、請求項1または2に記載の感光性組成物。
- [請求項5] 感光性組成物の全固形分中における前記連鎖移動剤の含有量が0.01～10質量%である、請求項1～4のいずれか1項に記載の感光性組成物。
- [請求項6] 前記ラジカル重合性化合物の100質量部に対して、前記連鎖移動剤を0.1～100質量部含む、請求項1～5のいずれか1項に記載の感光性組成物。
- [請求項7] 前記光ラジカル重合開始剤の100質量部に対して、前記連鎖移動剤を0.2～200質量部含む、請求項1～6のいずれか1項に記載の感光性組成物。
- [請求項8] 感光性組成物の全固形分中における前記ラジカルトラップ剤の含有量が0.01～10質量%である、請求項1～7のいずれか1項に記載の感光性組成物。
- [請求項9] ラジカル重合性化合物の100質量部に対して、ラジカルトラップ剤を0.1～100質量部含む、請求項1～8のいずれか1項に記載

の感光性組成物。

- [請求項10] 光ラジカル重合開始剤の100質量部に対して、ラジカルトラップ剤を0.2～200質量部含む、請求項1～9のいずれか1項に記載の感光性組成物。
- [請求項11] 酸基を有する樹脂を含む、請求項1～10のいずれか1項に記載の感光性組成物。
- [請求項12] 波長300nm以下の光でのパルス露光用の感光性組成物である、請求項1～11のいずれか1項に記載の感光性組成物。
- [請求項13] 最大瞬間照度50000000W/m²以上の条件でのパルス露光用の感光性組成物である、請求項1～12のいずれか1項に記載の感光性組成物。
- [請求項14] 固体撮像素子用の感光性組成物である、請求項1～13のいずれか1項に記載の感光性組成物。
- [請求項15] カラーフィルタ用の感光性組成物である、請求項1～13のいずれか1項に記載の感光性組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/011681

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. G03F7/004 (2006.01) i, C08F2/46 (2006.01) i, G02B5/20 (2006.01) i,
G03F7/20 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. G03F7/004, C08F2/46, G02B5/20, G03F7/20

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	1971-2019
Registered utility model specifications of Japan	1996-2019
Published registered utility model applications of Japan	1994-2019

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 2012-194516 A (FUJIFILM CORP.) 11 October 2012, claims, paragraphs [0159], [0160], examples 1-3 & CN 102236256 A & KR 10-2011-0119565 A & TW 201222143 A	1-15
X	JP 2011-227311 A (FUJIFILM CORP.) 10 November 2011, claims, paragraphs [0269], [0270], examples 1-15 & CN 102236255 A & KR 10-2011-0117010 A & TW 201213355 A	1-15

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
23 May 2019 (23.05.2019)

Date of mailing of the international search report
04 June 2019 (04.06.2019)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/011681

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2012-8262 A (FUJIFILM CORP.) 12 January 2012, claims, paragraphs [0214], [0215], examples 1-12 (Family: none)	1-15
X	JP 2012-113104 A (FUJIFILM CORP.) 14 June 2012, claims, paragraphs [0253], [0254], examples 15-17 & CN 102478766 A & TW 201222153 A	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/011681

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:
See extra sheet

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/011681

<Continuation of Box No. III>

Document 1: JP 2012-194516 A (FUJIFILM CORP.) 11 October 2012, claims, paragraphs [0159], [0160], examples 1-3 & CN 102236256 A & KR 10-2011-0119565 A & TW 201222143 A

Claims are classified into the following two inventions.

(Invention 1) invention in claim 1 including a chain transfer agent, inventions in claims 2-15 dependent on the invention

The inventions include the common technical feature of an invention in claim 1 including a chain transfer agent, and thus are classified as invention 1.

(Invention 2) invention in claim 1 including a radical trap agent, inventions in claims 2-15 dependent on the invention (hereinafter, referred to as invention and the like in claim 1 including a radical trap agent)

The invention and the like in claim 1 including a radical trap agent and the invention in claim 1 including a chain transfer agent classified as invention 1 share the common technical feature of "a photosensitive composition for pulse exposure including a radical polymerizable compound and a photoradical polymerizable initiator".

However, since said technical feature does not make a contribution over the prior art in light of the disclosure of document 1, this technical feature cannot be considered a special technical feature.

Furthermore, the invention and the like in claim 1 including a radical trap agent is not dependent on the invention in claim 1 including a chain transfer agent. Moreover, the invention and the like in claim 1 including a radical trap agent is not substantially identical or equivalent to any of the claims classified as invention 1.

Therefore, the invention and the like in claim 1 including a radical trap agent cannot be classified as invention 1.

In addition, the invention and the like in claim 1 including a radical trap agent have the common technical feature of the invention in claim 1 containing a radical trap agent, and thus are classified as invention 2.

Further, it is clear that there is no common chemical structure between the chain transfer agent and the radical trap agent, and the two agents cannot be considered to belong to a chemical group that is recognized as being a single group in the art to which the invention pertains.

In other words, it cannot be predicted from the common technical knowledge at the time of filing that an equivalent result is obtained in the invention in claim 1 containing a chain transfer agent, even if the chain transfer agent is substituted with a radical trap agent.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. G03F7/004(2006.01)i, C08F2/46(2006.01)i, G02B5/20(2006.01)i, G03F7/20(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. G03F7/004, C08F2/46, G02B5/20, G03F7/20

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2019年
日本国実用新案登録公報	1996-2019年
日本国登録実用新案公報	1994-2019年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2012-194516 A（富士フイルム株式会社）2012.10.11, 特許請求の範囲、[0159] [0160]、実施例1-3 & CN 102236256 A & KR 10-2011-0119565 A & TW 201222143 A	1-15
X	JP 2011-227311 A（富士フイルム株式会社）2011.11.10, 特許請求の範囲、[0269] [0270]、実施例1-15 & CN 102236255 A & KR 10-2011-0117010 A & TW 201213355 A	1-15

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

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

の日の後に公表された文献

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

国際調査を完了した日

23.05.2019

国際調査報告の発送日

04.06.2019

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

川口 真隆

2H

3809

電話番号 03-3581-1101 内線 3231

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2012-8262 A (富士フイルム株式会社) 2012. 01. 12, 特許請求の 範囲、[0214] [0215]、実施例 1 - 1 2 (ファミリーなし)	1-15
X	JP 2012-113104 A (富士フイルム株式会社) 2012. 06. 14, 特許請求 の範囲、[0253] [0254]、実施例 1 5 - 1 7 & CN 102478766 A & TW 201222153 A	1-15

第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（P C T 17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☐ 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってP C T 規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。
特別ページ 参照

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。

文献 1 JP 2012-194516 A (富士フイルム株式会社) 2012.10.11, 特許請求の範囲、[0159] [0160]、実施例 1 - 3 & CN 102236256 A & KR 10-2011-0119565 A & TW 201222143 A

請求の範囲は、以下の 2 つの発明に区分される。

(発明 1) 連鎖移動剤を含む請求項 1 に係る発明、該発明を引用する請求項 2 - 1 5 に係る発明

上記発明は、連鎖移動剤を含む請求項 1 に係る発明という共通の技術的特徴を含むので発明 1 に区分する。

(発明 2) ラジカルトラップ剤を含む請求項 1 に係る発明、該発明を引用する請求項 2 - 1 5 に係る発明 (以下、ラジカルトラップ剤を含む請求項 1 に係る発明等とする)。

ラジカルトラップ剤を含む請求項 1 に係る発明等は、発明 1 に区分された連鎖移動剤を含む請求項 1 に係る発明と、

「ラジカル重合性化合物と、光ラジカル重合開始剤と、を含む、パルス露光用の感光性組成物」という共通の技術的特徴を有する。

しかしながら、当該技術的特徴は、文献 1 の開示内容に照らして、先行技術に対する貢献をもたらすものではないから、特別な技術的特徴であるとはいえない。

また、ラジカルトラップ剤を含む請求項 1 に係る発明等は、連鎖移動剤を含む請求項 1 に係る発明の従属関係にない。また、ラジカルトラップ剤を含む請求項 1 に係る発明等は、発明 1 に区分されたいずれの発明に対しても実質同一またはそれに準ずる関係にない。

したがって、ラジカルトラップ剤を含む請求項 1 に係る発明等は、発明 1 に区分できない。

そして、ラジカルトラップ剤を含有する請求項 1 に係る発明等は、ラジカルトラップ剤を含有する請求項 1 に係る発明という共通の技術的特徴を有しているので、発明 2 に区分する。

なお、連鎖移動剤とラジカルトラップ剤との間で、共通の化学構造が存在しないことは明らかであり、また、その発明の属する技術分野において一群のものとして認識される化学物質群に属するとはいえない。

すなわち、連鎖移動剤を含有する請求項 1 に係る発明において、連鎖移動剤の代わりにラジカルトラップ剤に置き換えたとしても同等の結果が得られるとは出願時の技術常識から予測されない。