(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
2016 年 11 月 24 日(24.11.2016)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2016/186050 A1

(51) 国際特許分類:
G02B 5/22 (2006.01) *H01L 27/14* (2006.01)
C09B 23/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2016/064366

(22) 国際出願日: 2016 年 5 月 13 日(13.05.2016)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2015-102728 2015 年 5 月 20 日(20.05.2015) JP
特願 2016-089420 2016 年 4 月 27 日(27.04.2016) 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: 尾田　和也(**OOTA Kazuya**); 〒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). 佐々木　大輔(**SASAKI Daisuke**); 〒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). 平井　友樹(**HIRAI 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). 嶋田　和人(**SHIMADA Kazuto**); 〒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). 有村　啓佑(**ARIMURA Keisuke**); 〒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: 中島　順子, 外(**NAKASHIMA Junko** et al.); 〒2500111 神奈川県南足柄市竹松１２５０番地　ＦＦＴＰ　Ｍ０棟６Ｆ Kanagawa (JP).

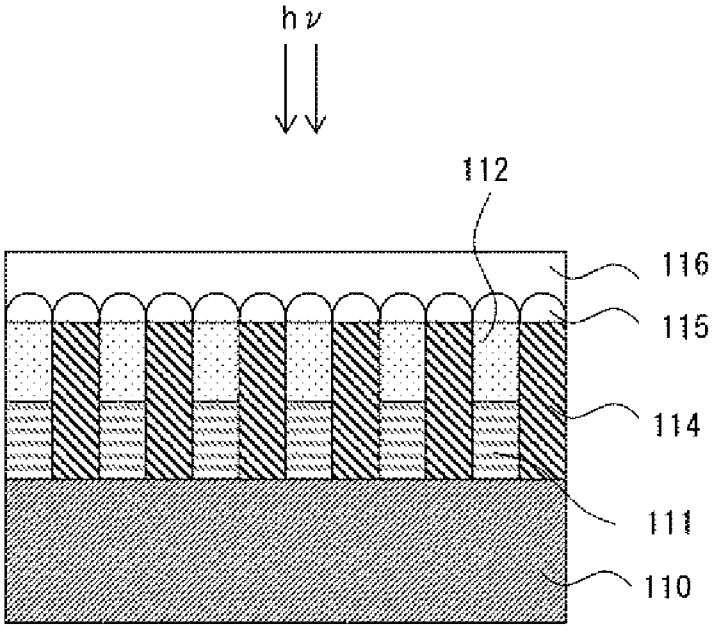
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, 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, 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,

[続葉有]

(54) **Title**: INFRARED ABSORBING COMPOSITION, INFRARED CUT FILTER, LAMINATION, PATTERN FORMING METHOD, AND SOLID-STATE IMAGE CAPTURING ELEMENT

(54) 発明の名称 : 赤外線吸収組成物、赤外線カットフィルタ、積層体、パターン形成方法、および固体撮像素子



(57) **Abstract**: The present invention provides: an infrared absorbing composition that is used to form an infrared cut filter for a solid-state image capturing element having the infrared cut filter, that has an absorption peak at or above a wavelength of 650 nm, and that contains at least one kind of infrared absorber selected from polymethine dyes; a pattern forming method using the infrared absorbing composition; an infrared cut filter formed by curing the infrared absorbing composition; and a laminated body and solid-state image capturing element that include the infrared cut filter.

(57) 要約: 赤外線カットフィルタを有する固体撮像素子の、赤外線カットフィルタの形成に用いられ、波長６５０ｎｍ以上に吸収極大を有し、ポリメチン色素から選ばれる少なくとも一種の赤外線吸収剤を含む赤外線吸収組成物、上記赤外線吸収組成物を用いたパターン形成方法、上記赤外線吸収組成物を硬化してなる赤外線カットフィルタ、並びに、上記赤外線カットフィルタを有する積層体及び固体撮像素子。

WO 2016/186050 A1

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).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

明　細　書

発明の名称 ：

赤外線吸収組成物、赤外線カットフィルタ、積層体、パターン形成方法、および固体撮像素子

技術分野

[0001] 本発明は、赤外線吸収組成物、赤外線カットフィルタ、積層体、パターン形成方法、および固体撮像素子に関する。

背景技術

[0002] ビデオカメラ、デジタルスチルカメラ、カメラ機能付き携帯電話などには、カラー画像の固体撮像素子である、ＣＣＤ（電荷結合素子）や、ＣＭＯＳ（相補型金属酸化膜半導体）が用いられている。これら固体撮像素子は、その受光部において赤外線に感度を有するシリコンフォトダイオードを使用しているために、視感度補正を行うことが必要であり、赤外線を遮光する部材を用いることが多い。

[0003] 赤外線を遮光する部材としては、高屈折率材料層と低屈折率材料層とを複数層積層した誘電体多層膜などが知られている。また、特許文献１～４に記載された部材などが知られている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開２０１４－５９５５０号公報

特許文献2：特開２０１４－１４８５６７号公報

特許文献3：特開２０１２－８５３２号公報

特許文献4：特開２０１４－３１４３５号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、誘電体多層膜は、高屈折率材料層と低屈折率材料層とを複

数層積層して製造するため、工程数が多く、生産性が劣るものであった。

また、近年では、入射角依存性の更なる向上が求められているが、誘電体多層膜は、垂直入射光と斜め入射光に対して、それぞれ光学特性が異なる問題があり、入射角依存性が劣るものであった。

[0006] よって、本発明の目的は、入射角依存性に優れた赤外線カットフィルタを、少ない工程数で製造可能な赤外線吸収組成物を提供することである。また、本発明は、赤外線カットフィルタ、積層体、パターン形成方法、および固体撮像素子を提供する。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、種々検討した結果、波長６５０ｎｍ以上に吸収極大を有し、ポリメチン色素から選ばれる少なくとも一種の赤外線吸収剤を含む赤外線吸収組成物を用いることで、上記目的を達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。本発明は、以下を提供する。

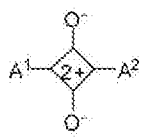
＜１＞ 赤外線カットフィルタを有する固体撮像素子の、赤外線カットフィルタの形成に用いられる赤外線吸収組成物であって、

波長６５０ｎｍ以上に吸収極大を有し、ポリメチン色素から選ばれる少なくとも一種の赤外線吸収剤を含む、赤外線吸収組成物。

＜２＞ ポリメチン色素は、スクアリリウム色素及びシアニン色素から選ばれる少なくとも１種である、＜１＞に記載の赤外線吸収組成物。

＜３＞ スクアリリウム色素は、下記式（１）で表される化合物である、＜２＞に記載の赤外線吸収組成物；

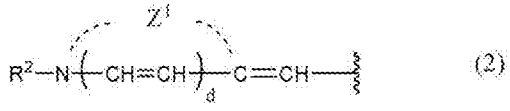
[化1]



(1)

式（１）中、A^1およびA^2は、それぞれ独立に、アリール基、ヘテロ環基または下記式（２）で表される基を表す；

[化2]



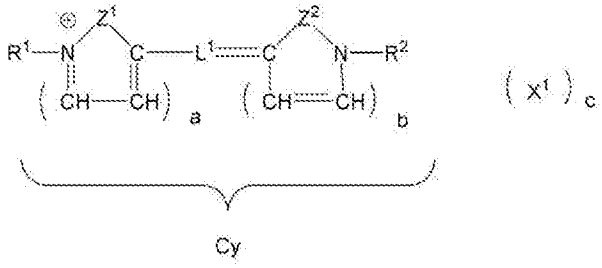
(2)

式（２）中、Ｚ[1]は、含窒素複素環を形成する非金属原子団を表し、Ｒ[2]は、アルキル基、アルケニル基またはアラルキル基を表し、ｄは、０または１を表し、波線は式（１）との連結手を表す。

＜４＞　シアニン色素は、下記式（Ａ）で表される化合物である、＜２＞に記載の赤外線吸収組成物；

式（Ａ）

[化3]



式（Ａ）中、Ｚ[1]およびＺ[2]は、それぞれ独立に、縮環してもよい５員または６員の含窒素複素環を形成する非金属原子団であり、Ｒ[1]およびＲ[2]は、それぞれ独立に、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アラルキル基またはアリール基を表し、Ｌ[1]は、奇数個のメチン基からなるメチン鎖を表し、ａおよびｂは、それぞれ独立に、０または１であり、

式中のＣｙで表される部位がカチオン部である場合、Ｘ[1]はアニオンを表し、ｃは電荷のバランスを取るために必要な数を表し、式中のＣｙで表される部位がアニオン部である場合、Ｘ[1]はカチオンを表し、ｃは電荷のバランスを取るために必要な数を表し、式中のＣｙで表される部位の電荷が分子内で中和されている場合、ｃは０である。

＜５＞　更に、樹脂および硬化性化合物から選ばれる少なくとも一種を含む、＜１＞～＜４＞のいずれかに記載の赤外線吸収組成物。

＜６＞　更に、溶剤を含む、＜１＞～＜５＞のいずれかに記載の赤外線吸収組成物。

＜７＞　更に、有彩色着色剤を含む、＜１＞～＜６＞のいずれかに記載の赤外線吸収組成物。

＜８＞　＜１＞～＜７＞のいずれかに記載の赤外線吸収組成物を硬化してなる赤外線カットフィルタ。

＜９＞　＜８＞に記載の赤外線カットフィルタと、有彩色着色剤を含むカラーフィルタと、を有する積層体。

＜１０＞　＜１＞～＜７＞のいずれかに記載の赤外線吸収組成物を用いて支持体上に赤外線吸収組成物層を形成する工程と、フォトリソグラフィ法またはドライエッチング法により、赤外線吸収組成物層に対してパターンを形成する工程と、を含む、パターン形成方法。

＜１１＞　＜８＞に記載の赤外線カットフィルタを有する固体撮像素子。

＜１２＞　更に、有彩色着色剤を含むカラーフィルタを有する、＜１１＞に記載の固体撮像素子。

＜１３＞　赤外線カットフィルタとカラーフィルタとが、赤外線カットフィルタの厚み方向で隣接している、＜１２＞に記載の固体撮像素子。

＜１４＞　更に、赤外線透過フィルタを有する、＜１１＞～＜１３＞のいずれかに記載の固体撮像素子。

発明の効果

[0008]　本発明によれば、入射角依存性に優れた赤外線カットフィルタを、少ない工程数で製造可能な赤外線吸収組成物を提供することが可能になった。また、赤外線カットフィルタ、積層体、パターン形成方法、および固体撮像素子を提供することが可能になった。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]本発明の固体撮像素子の一実施形態を示す概略図である。

[図2]パターンの形成工程を示す図（平面図）である。

[図3]図２のＡ－Ａ線断面図である。

[図4]パターンの形成工程を示す図（平面図）である。

[図5]図４のＡ－Ａ線断面図である。

[図6]パターンの形成工程を示す図（平面図）である。

[図7]図６のＡ－Ａ線断面図である。

[図8]本発明の固体撮像素子の他の実施形態を示す概略図である。

[図9]パターンの形成工程を示す図（平面図）である。

[図10]本発明の固体撮像素子の他の実施形態を示す概略図である。

[図11]本発明の固体撮像素子の他の実施形態を示す概略図である。

[図12]パターンの形成工程を示す図（平面図）である。

[図13]本発明の固体撮像素子の他の実施形態を示す概略図である。

[図14]本発明の固体撮像素子の他の実施形態を示す概略図である。

[図15]本発明の固体撮像素子の他の実施形態を示す概略図である。

[図16]本発明の固体撮像素子の他の実施形態を示す概略図である。

発明を実施するための形態

[0010] 本明細書において、「全固形分」とは、組成物の成分全体から溶剤を除いた成分の総質量をいう。また、「固形分」とは、２５℃における固形分をいう。

本明細書における基（原子団）の表記に於いて、置換および無置換を記していない表記は、置換基を有さないものと共に置換基を有するものをも包含する。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。

本明細書中における「放射線」とは、例えば、水銀灯の輝線スペクトル、エキシマレーザに代表される遠紫外線、極紫外線（ＥＵＶ光）、Ｘ線、電子線等を意味する。また、本発明において「光」とは、活性光線または放射線を意味する。本明細書中における「露光」とは、特に断らない限り、水銀灯、エキシマレーザに代表される遠紫外線、Ｘ線、ＥＵＶ光などによる露光のみならず、電子線、イオンビーム等の粒子線による描画も露光に含める。

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「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。

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、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ（ＧＰＣ）測定によるポリスチレン換算値として定義される。

[0011] ＜赤外線吸収組成物＞

本発明の赤外線吸収組成物（以下、「組成物」ともいう）は、赤外線カットフィルタを有する固体撮像素子の、赤外線カットフィルタの形成に用いられる赤外線吸収組成物であって、波長６５０ｎｍ以上に吸収極大を有し、ポリメチン色素から選ばれる少なくとも一種の赤外線吸収剤を含む。

本発明において、「赤外線吸収剤」は、赤外域（好ましくは、波長６５０～１０００ｎｍ）に吸収を有する化合物を意味する。赤外線吸収剤は、波長６５０ｎｍ以上に吸収極大を有する化合物が好ましい。赤外線吸収剤の吸収極大は、６５０～１０００ｎｍの範囲内に有することがより好ましく、７００～１０００ｎｍの範囲内に有することが更に好ましく、８００～１０００ｎｍの範囲内に有することが特に好ましい。

[0012] ＜＜赤外線吸収剤＞＞

本発明において、赤外線吸収剤は、ポリメチン色素であることが好ましい。ポリメチン色素は、波長６５０ｎｍ以上に吸収極大を有する化合物が好ましく、６５０～１０００ｎｍの範囲に吸収極大を有する化合物がより好ましく、７００～１０００ｎｍの範囲内に吸収極大を有する化合物がさらに好ましく、８００～１０００ｎｍの範囲内に吸収極大を有する化合物が特に好ま

しい。なお、本明細書において、「波長６５０ｎｍ以上に吸収極大を有する」とは、赤外線吸収剤の溶液での吸収スペクトルにおいて、波長６５０ｎｍ以上（好ましくは６５０～１０００ｎｍの範囲）に最大の吸光度を示す波長（極大吸収波長）を有することを意味する。赤外線吸収剤の溶液での吸収スペクトルの測定に用いる測定溶媒は、クロロホルム、水が挙げられる。クロロホルムに溶解する化合物の場合は、クロロホルムを測定溶媒として用いる。また、クロロホルムに溶解しにくい化合物の場合は、水を測定溶媒として用いる。

[0013] ポリメチン色素としては、結合している原子団の種類により、シアニン色素、メロシアニン色素、スクアリリウム色素、クロコニウム色素、オキソノール色素などが含まれる。中でもシアニン色素、スクアリリウム色素およびオキソノール色素が好ましく、シアニン色素およびスクアリリウム色素がより好ましい。

[0014] 本発明において、赤外線吸収剤は、顔料であってもよく、染料であってもよい。また、染料タイプの赤外線吸収剤は、赤外線吸収剤に対する溶解性の高い溶剤を用いて、この溶剤に溶解させて使用することもでき、また、赤外線吸収剤に対する溶解性が低い溶剤を用いて、この溶剤に分散させて使用することもできる。例えば、水に対して溶解するが、有機溶剤に対して溶解し難い赤外線吸収剤の場合、水に溶解させて使用することもでき、有機溶剤に分散させて使用することもできる。

[0015] 赤外線吸収剤に対する溶解性の高い溶剤としては、２５℃での赤外線吸収剤の溶解度が、０．１ｇ／１００ｇＳｏｌｖｅｎｔ以上である溶剤が挙げられ、１．０ｇ／１００ｇＳｏｌｖｅｎｔ以上である溶剤がより好ましい。また、赤外線吸収剤に対する溶解性の低い溶剤としては、例えば、２５℃での赤外線吸収剤の溶解度が、０．０１ｇ／１００ｇＳｏｌｖｅｎｔ以下である溶剤が挙げられ、０．００１ｇ／１００ｇＳｏｌｖｅｎｔ以下である溶剤が好ましい。

[0016] 赤外線吸収剤の含有量は、本発明の赤外線吸収組成物の全固形分中０．１

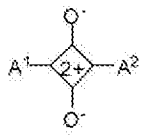
～７０質量％とすることが好ましい。下限は、０．５質量％以上が好ましく、１．０質量％以上がより好ましい。上限は、６０質量％以下が好ましく、５０質量％以下がより好ましい。この範囲内とすることで良好な赤外線吸収能を付与することができる。本発明の赤外線吸収組成物が、赤外線吸収剤を２種以上含む場合、その合計量が上記範囲内であることが好ましい。

上記の吸収極大を有するポリメチン色素の含有量は、本発明の赤外線吸収組成物の全固形分中０．１～７０質量％とすることが好ましい。下限は、０．５質量％以上が好ましく、１．０質量％以上がより好ましい。上限は、６０質量％以下が好ましく、５０質量％以下がより好ましい。本発明の赤外線吸収組成物が、ポリメチン色素を２種以上含む場合、その合計量が上記範囲内であることが好ましい。

[0017] （スクアリリウム色素）

本発明において、スクアリリウム色素は、下記式（１）で表される化合物が好ましい。

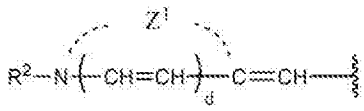
[化4]



(1)

式（１）中、A^1およびA^2は、それぞれ独立に、アリール基、ヘテロ環基または下記式（２）で表される基を表す；

[化5]



(2)

式（２）中、Z^1は、含窒素複素環を形成する非金属原子団を表し、R^2は、アルキル基、アルケニル基またはアラルキル基を表し、ｄは、０または１を表し、波線は式（１）との連結手を表す。

[0018] 式（１）におけるA^1およびA^2は、それぞれ独立に、アリール基、ヘテロ環基または式（２）で表される基を表し、式（２）で表される基が好ましい。

A^1およびA^2が表すアリール基の炭素数は、６～４８が好ましく、６～２４がより好ましく、６～１２が特に好ましい。具体例としては、フェニル基、ナフチル基等が挙げられる。なお、アリール基が置換基を有する場合、上記アリール基の炭素数は、置換基の炭素数を除いた数を意味する。

A^1およびA^2が表すヘテロ環基としては、５員環または６員環が好ましい。また、ヘテロ環基は、単環または縮合環が好ましく、単環または縮合数が２～８の縮合環がより好ましく、単環または縮合数が２～４の縮合環がさらに好ましく、単環または縮合数が２もしくは３の縮合環が特に好ましい。ヘテロ環基に含まれるヘテロ原子としては、窒素原子、酸素原子、硫黄原子が例示され、窒素原子、硫黄原子が好ましい。ヘテロ原子の数は、１～３が好ましく、１～２がより好ましい。具体的には、窒素原子、酸素原子および硫黄原子の少なくとも一つを含有する５員環または６員環等の単環、多環芳香環から誘導されるヘテロ環基などが挙げられる。

アリール基およびヘテロ環基は、置換基を有していてもよい。置換基としては、例えば、以下に示す置換基Ｔ群が挙げられる。

[0019] （置換基Ｔ群）

ハロゲン原子（例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）；

直鎖もしくは分岐のアルキル基（直鎖または分岐の置換もしくは無置換のアルキル基で、好ましくは炭素数１～３０のアルキル基であり、例えばメチル、エチル、ｎ－プロピル、イソプロピル、ｔｅｒｔ－ブチル、ｎ－オクチル、２－クロロエチル、２－シアノエチル、２－エチルヘキシル）；

シクロアルキル基（好ましくは、炭素数３～３０の置換または無置換のシクロアルキル基、例えば、シクロヘキシル、シクロペンチルが挙げられ、多シクロアルキル基、例えば、ビシクロアルキル基（好ましくは、炭素数５～３０の置換もしくは無置換のビシクロアルキル基で、例えば、ビシクロ［１，２，２］ヘプタン－２－イル、ビシクロ［２，２，２］オクタン－３－イル）やトリシクロアルキル基等の多環構造の基が挙げられる。好ましくは単

環のシクロアルキル基、ビシクロアルキル基であり、単環のシクロアルキル基が特に好ましい）；

直鎖もしくは分岐のアルケニル基（直鎖または分岐の置換もしくは無置換のアルケニル基で、好ましくは炭素数２～３０のアルケニル基であり、例えば、ビニル、アリル、プレニル、ゲラニル、オレイル）；

シクロアルケニル基（好ましくは、炭素数３～３０の置換もしくは無置換のシクロアルケニル基で、例えば、２－シクロペンテン－１－イル、２－シクロヘキセン－１－イルが挙げられ、多シクロアルケニル基、例えば、ビシクロアルケニル基（好ましくは、炭素数５～３０の置換もしくは無置換のビシクロアルケニル基で、例えば、ビシクロ［２，２，１］ヘプト－２－エン－１－イル、ビシクロ［２，２，２］オクト－２－エン－４－イル）やトリシクロアルケニル基であり、単環のシクロアルケニル基が特に好ましい。）；

アルキニル基（好ましくは、炭素数２～３０の置換または無置換のアルキニル基、例えば、エチニル、プロパルギル、トリメチルシリルエチニル）；

アリール基（好ましくは炭素数６～３０の置換もしくは無置換のアリール基で、例えばフェニル、パラ－トリル、ナフチル、メタ－クロロフェニル、オルト－ヘキサデカノイルアミノフェニル）；

ヘテロアリール基（好ましくは５～７員の置換もしくは無置換、単環もしくは縮環のヘテロアリール基であり、より好ましくは、環構成原子が炭素原子、窒素原子および硫黄原子から選択され、かつ窒素原子、酸素原子および硫黄原子のいずれかのヘテロ原子を少なくとも一個有するヘテロアリール基であり、更に好ましくは、炭素数３～３０の５もしくは６員のヘテロアリール基である。例えば、２－フリル、２－チエニル、２－ピリジル、４－ピリジル、２－ピリミジニル、２－ベンゾチアゾリル）；

シアノ基；

ヒドロキシル基；

ニトロ基；

カルボキシル基（水素原子が解離してもよく（すなわち、カルボネート基）、塩の状態であってもよい）；

アルコキシ基（好ましくは、炭素数１～３０の置換もしくは無置換のアルコキシ基で、例えば、メトキシ、エトキシ、イソプロポキシ、ｔｅｒｔ－ブトキシ、ｎ－オクチルオキシ、２－メトキシエトキシ）；

アリールオキシ基（好ましくは、炭素数６～３０の置換もしくは無置換のアリールオキシ基で、例えば、フェノキシ、２－メチルフェノキシ、２，４－ジ－ｔｅｒｔ－アミルフェノキシ、４－ｔｅｒｔ－ブチルフェノキシ、３－ニトロフェノキシ、２－テトラデカノイルアミノフェノキシ）；

シリルオキシ基（好ましくは、炭素数３～２０のシリルオキシ基で、例えば、トリメチルシリルオキシ、ｔｅｒｔ－ブチルジメチルシリルオキシ）；

ヘテロアリールオキシ基（好ましくは、炭素数２～３０の置換もしくは無置換のヘテロアリールオキシ基で、ヘテロアリール部は前述のヘテロアリール基で説明されたヘテロアリール部が好ましく、例えば、１－フェニルテトラゾール－５－オキシ、２－テトラヒドロピラニルオキシ）；

アシルオキシ基（好ましくは、炭素数２～３０の置換もしくは無置換のアルキルカルボニルオキシ基、炭素数６～３０の置換もしくは無置換のアリールカルボニルオキシ基であり、例えば、ホルミルオキシ、アセチルオキシ、ピバロイルオキシ、ステアロイルオキシ、ベンゾイルオキシ、パラ－メトキシフェニルカルボニルオキシ）；

カルバモイルオキシ基（好ましくは、炭素数１～３０の置換もしくは無置換のカルバモイルオキシ基で、例えば、Ｎ，Ｎ－ジメチルカルバモイルオキシ、Ｎ，Ｎ－ジエチルカルバモイルオキシ、モルホリノカルボニルオキシ、Ｎ，Ｎ－ジ－ｎ－オクチルアミノカルボニルオキシ、Ｎ－ｎ－オクチルカルバモイルオキシ）；

アルコキシカルボニルオキシ基（好ましくは、炭素数２～３０の置換もしくは無置換アルコキシカルボニルオキシ基で、例えばメトキシカルボニルオキシ、エトキシカルボニルオキシ、ｔｅｒｔ－ブトキシカルボニルオキシ、

ｎ－オクチルオキシカルボニルオキシ）；

アリールオキシカルボニルオキシ基（好ましくは、炭素数７～３０の置換もしくは無置換のアリールオキシカルボニルオキシ基で、例えば、フェノキシカルボニルオキシ、パラ－メトキシフェノキシカルボニルオキシ、パラ－ｎ－ヘキサデシルオキシフェノキシカルボニルオキシ）；

アミノ基（好ましくは、アミノ基、炭素数１～３０の置換もしくは無置換のアルキルアミノ基、炭素数６～３０の置換もしくは無置換のアリールアミノ基、炭素数０～３０のヘテロアリールアミノ基であり、例えば、アミノ、メチルアミノ、ジメチルアミノ、アニリノ、Ｎ－メチル－アニリノ、ジフェニルアミノ、Ｎ－１，３，５－トリアジン－２－イルアミノ）；

アシルアミノ基（好ましくは、炭素数１～３０の置換もしくは無置換のアルキルカルボニルアミノ基、炭素数６～３０の置換もしくは無置換のアリールカルボニルアミノ基であり、例えば、ホルミルアミノ、アセチルアミノ、ピバロイルアミノ、ラウロイルアミノ、ベンゾイルアミノ、３，４，５－トリ－ｎ－オクチルオキシフェニルカルボニルアミノ）；

アミノカルボニルアミノ基（好ましくは、炭素数１～３０の置換もしくは無置換のアミノカルボニルアミノ基、例えば、カルバモイルアミノ、Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノカルボニルアミノ、Ｎ，Ｎ－ジエチルアミノカルボニルアミノ、モルホリノカルボニルアミノ）；

アルコキシカルボニルアミノ基（好ましくは、炭素数２～３０の置換もしくは無置換アルコキシカルボニルアミノ基で、例えば、メトキシカルボニルアミノ、エトキシカルボニルアミノ、ｔｅｒｔ－ブトキシカルボニルアミノ、ｎ－オクタデシルオキシカルボニルアミノ、Ｎ－メチル－メトキシカルボニルアミノ）；

アリールオキシカルボニルアミノ基（好ましくは、炭素数７～３０の置換もしくは無置換のアリールオキシカルボニルアミノ基で、例えば、フェノキシカルボニルアミノ、パラ－クロロフェノキシカルボニルアミノ、メタ－ｎ－オクチルオキシフェノキシカルボニルアミノ）；

スルファモイルアミノ基（好ましくは、炭素数０～３０の置換もしくは無置換のスルファモイルアミノ基で、例えば、スルファモイルアミノ、Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノスルホニルアミノ、Ｎ－ｎ－オクチルアミノスルホニルアミノ）；

アルキル又はアリールスルホニルアミノ基（好ましくは炭素数１～３０の置換もしくは無置換のアルキルスルホニルアミノ基、炭素数６～３０の置換もしくは無置換のアリールスルホニルアミノ基であり、例えば、メチルスルホニルアミノ、ブチルスルホニルアミノ、フェニルスルホニルアミノ、２，３，５－トリクロロフェニルスルホニルアミノ、パラ－メチルフェニルスルホニルアミノ）；

メルカプト基；

アルキルチオ基（好ましくは、炭素数１～３０の置換もしくは無置換のアルキルチオ基で、例えばメチルチオ、エチルチオ、ｎ－ヘキサデシルチオ）；

アリールチオ基（好ましくは炭素数６～３０の置換もしくは無置換のアリールチオ基で、例えば、フェニルチオ、パラ－クロロフェニルチオ、メタ－メトキシフェニルチオ）；

ヘテロアリールチオ基（好ましくは、炭素数２～３０の置換または無置換のヘテロアリールチオ基で、ヘテロアリール部は前述のヘテロアリール基で説明したヘテロアリール部が好ましく、例えば、２－ベンゾチアゾリルチオ、１－フェニルテトラゾール－５－イルチオ）；

スルファモイル基（好ましくは、炭素数０～３０の置換もしくは無置換のスルファモイル基で、例えば、Ｎ－エチルスルファモイル、Ｎ－（３－ドデシルオキシプロピル）スルファモイル、Ｎ，Ｎ－ジメチルスルファモイル、Ｎ－アセチルスルファモイル、Ｎ－ベンゾイルスルファモイル、Ｎ－（Ｎ’－フェニルカルバモイル）スルファモイル）；

スルホ基（水素原子が解離してもよく（すなわち、スルホネート基）、塩の状態であってもよい）；

アルキル又はアリールスルフィニル基（好ましくは、炭素数１～３０の置換または無置換のアルキルスルフィニル基、６～３０の置換または無置換のアリールスルフィニル基であり、例えば、メチルスルフィニル、エチルスルフィニル、フェニルスルフィニル、パラ－メチルフェニルスルフィニル）；

アルキル又はアリールスルホニル基（好ましくは、炭素数１～３０の置換または無置換のアルキルスルホニル基、６～３０の置換または無置換のアリールスルホニル基であり、例えば、メチルスルホニル、エチルスルホニル、フェニルスルホニル、パラ－メチルフェニルスルホニル）；

アシル基（好ましくはホルミル基、炭素数２～３０の置換または無置換のアルキルカルボニル基、炭素数７～３０の置換もしくは無置換のアリールカルボニル基であり、例えば、アセチル、ピバロイル、２－クロロアセチル、ステアロイル、ベンゾイル、パラ－ｎ－オクチルオキシフェニルカルボニル）；

アリールオキシカルボニル基（好ましくは、炭素数７～３０の置換もしくは無置換のアリールオキシカルボニル基で、例えば、フェノキシカルボニル、オルト－クロロフェノキシカルボニル、メタ－ニトロフェノキシカルボニル、パラ－ｔｅｒｔ－ブチルフェノキシカルボニル）；

アルコキシカルボニル基（好ましくは、炭素数２～３０の置換もしくは無置換アルコキシカルボニル基で、例えば、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、ｔｅｒｔ－ブトキシカルボニル、ｎ－オクタデシルオキシカルボニル）；

カルバモイル基（好ましくは、炭素数１～３０の置換もしくは無置換のカルバモイル、例えば、カルバモイル、Ｎ－メチルカルバモイル、Ｎ，Ｎ－ジメチルカルバモイル、Ｎ，Ｎ－ジ－ｎ－オクチルカルバモイル、Ｎ－（メチルスルホニル）カルバモイル）；

アリール又はヘテロアリールアゾ基（好ましくは炭素数６～３０の置換もしくは無置換のアリールアゾ基、炭素数３～３０の置換もしくは無置換のヘテロアリールアゾ基（ヘテロアリール部は前述のヘテロアリール基で説明し

たヘテロアリール部が好ましい）、例えば、フェニルアゾ、パラ－クロロフェニルアゾ、５－エチルチオ－１，３，４－チアジアゾール－２－イルアゾ）；

イミド基（好ましくは、炭素数２～３０の置換もしくは無置換のイミド基で、例えばＮ－スクシンイミド、Ｎ－フタルイミド）；

ホスフィノ基（好ましくは、炭素数２～３０の置換もしくは無置換のホスフィノ基、例えば、ジメチルホスフィノ、ジフェニルホスフィノ、メチルフェノキシホスフィノ）；

ホスフィニル基（好ましくは、炭素数２～３０の置換もしくは無置換のホスフィニル基で、例えば、ホスフィニル、ジオクチルオキシホスフィニル、ジエトキシホスフィニル）；

ホスフィニルオキシ基（好ましくは、炭素数２～３０の置換もしくは無置換のホスフィニルオキシ基で、例えば、ジフェノキシホスフィニルオキシ、ジオクチルオキシホスフィニルオキシ）；

ホスフィニルアミノ基（好ましくは、炭素数２～３０の置換もしくは無置換のホスフィニルアミノ基で、例えば、ジメトキシホスフィニルアミノ、ジメチルアミノホスフィニルアミノ）；

シリル基（好ましくは、炭素数３～３０の置換もしくは無置換のシリル基で、例えば、トリメチルシリル、ｔｅｒｔ－ブチルジメチルシリル、フェニルジメチルシリル）が挙げられる。

[0020] アリール基およびヘテロ環基が有してもよい置換基は、ハロゲン原子、アルキル基、ヒドロキシル基、アミノ基、アシルアミノ基であることが好ましい。

ハロゲン原子は、塩素原子が好ましい。

アルキル基の炭素数は、１～２０が好ましく、１～１０がより好ましく、１～５が更に好ましく、１～４が最も好ましい。アルキル基は、直鎖または分岐が好ましい。

アミノ基は、－ＮＲ^{100}Ｒ^{101}で表される基が好ましい。Ｒ^{100}およびＲ^{101}は、そ

れぞれ独立に、水素原子または、炭素数１～３０のアルキル基を表す。アルキル基の炭素数は、１～３０が好ましく、１～２０がより好ましく、１～１０が更に好ましく、１～８が特に好ましい。アルキル基は直鎖、分岐が好ましく、直鎖がより好ましい。

アシルアミノ基は、－ＮＲ^{102}－Ｃ（＝Ｏ）－Ｒ^{103}で表される基が好ましい。Ｒ^{102}は、水素原子またはアルキル基を表し、水素原子が好ましい。Ｒ^{103}は、アルキル基を表す。Ｒ^{102}およびＲ^{103}が表すアルキル基の炭素数は、１～２０が好ましく、１～１０がより好ましく、１～５が更に好ましく、１～４が特に好ましい。

アリール基およびヘテロ環基が、置換基を２個以上有する場合、複数の置換基は同一であってもよく、異なっていてもよい。

[0021] 次に、Ａ^{1}およびＡ^{2}が表す式（２）で表される基について説明する。

[0022] 式（２）において、Ｒ^{2}は、アルキル基、アルケニル基またはアラルキル基を表し、アルキル基が好ましい。

アルキル基の炭素数は、１～３０が好ましく、１～２０がより好ましく、１～１２が更に好ましく、２～８が特に好ましい。

アルケニル基の炭素数は、２～３０が好ましく、２～２０がより好ましく、２～１２が更に好ましい。

アルキル基およびアルケニル基は、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。

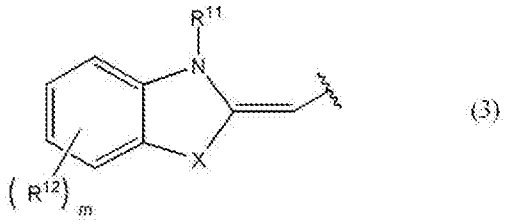
アラルキル基の炭素数は７～３０が好ましく、７～２０がより好ましい。

[0023] 式（２）において、Ｚ^{1}により形成される含窒素複素環としては、５員環または６員環が好ましい。また、含窒素複素環は、単環または縮合環が好ましく、単環または縮合数が２～８の縮合環がより好ましく、単環または縮合数が２～４の縮合環が更に好ましく、縮合数が２または３の縮合環が特に好ましい。含窒素複素環は、窒素原子の他に、硫黄原子を含んでいてもよい。また、含窒素複素環は置換基を有していてもよい。置換基としては、上述した置換基Ｔ群で説明した基が挙げられる。例えば、ハロゲン原子、アルキル基

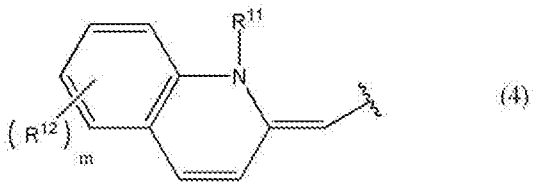
、ヒドロキシル基、アミノ基、アシルアミノ基が好ましく、ハロゲン原子、アルキル基がより好ましい。ハロゲン原子は、塩素原子が好ましい。アルキル基の炭素数は、１～３０が好ましく、１～２０がより好ましく、１～１２が更に好ましい。アルキル基は、直鎖または分岐が好ましい。

[0024] 式（２）で表される基は、下記式（３）または式（４）で表される基であることが好ましい。

[化6]



(3)



(4)

式（３）および式（４）中、R^{11}は、アルキル基、アルケニル基またはアラルキル基を表し、R^{12}は、置換基を表し、ｍが２以上の場合は、R^{12}同士は、連結して環を形成してもよく、Ｘは、窒素原子、または、$CR^{13}R^{14}$を表し、R^{13}およびR^{14}は、それぞれ独立に水素原子または置換基を表し、ｍは、０～４の整数を表し、波線は式（１）との連結手を表す。

[0025] 式（３）および式（４）におけるR^{11}は、式（２）におけるR^{2}と同義であり、好ましい範囲も同様である。

式（３）および式（４）におけるR^{12}は、置換基を表す。置換基としては、上述した置換基Ｔ群で説明した基が挙げられる。例えば、ハロゲン原子、アルキル基、ヒドロキシル基、アミノ基、アシルアミノ基が好ましく、ハロゲン原子、アルキル基がより好ましい。ハロゲン原子は塩素原子が好ましい。アルキル基の炭素数は、１～３０が好ましく、１～２０がより好ましく、１～１２が更に好ましい。アルキル基は、直鎖または分岐のアルキル基が好ま

しい。

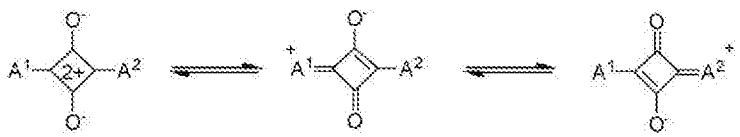
mが２以上の場合、R^{12}同士は、連結して環を形成してもよい。環としては、脂環（非芳香性の炭化水素環）、芳香環、複素環などが挙げられる。環は単環であってもよく、複環であってもよい。置換基同士が連結して環を形成する場合の連結基としては、－ＣＯ－、－Ｏ－、－ＮＨ－、２価の脂肪族基、２価の芳香族基およびそれらの組み合わせからなる群より選ばれる連結基が挙げられる。例えば、R^{12}同士が連結してベンゼン環を形成していることが好ましい。

式（３）におけるＸは、窒素原子、または、$CR^{13}R^{14}$を表し、R^{13}およびR^{14}は、それぞれ独立に水素原子または置換基を表す。置換基としては、上述した置換基Ｔ群で説明した基が挙げられる。例えば、アルキル基などが挙げられる。アルキル基の炭素数は、１～２０が好ましく、１～１０がより好ましく、１～５が更に好ましく、１～３が特に好ましく、１が最も好ましい。アルキル基は、直鎖または分岐のアルキル基が好ましく、直鎖のアルキル基が特に好ましい。

mは、０～４の整数を表し、０～２が好ましい。

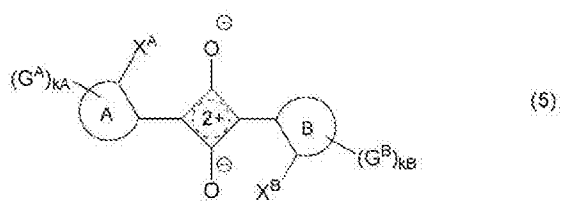
[0026] なお、式（１）においてカチオンは、以下のように非局在化して存在している。

[化7]



[0027] スクアリリウム色素は、下記式（５）で表される化合物が好ましい。

[化8]



(5)

環Ａおよび環Ｂは、それぞれ独立に、芳香環または複素芳香環を表し、

X^AおよびX^Bはそれぞれ独立に置換基を表し、

G^AおよびG^Bはそれぞれ独立に置換基を表し、

ｋＡは０～n_Aの整数、ｋＢは０～n_Bの整数を表し、

n_Aおよびn_Bはそれぞれ環Ａまたは環Ｂに置換可能な最大の整数を表し、

X^AとG^A、X^BとG^Bは互いに結合して環を形成しても良く、G^AおよびG^Bがそれぞれ複数存在する場合は、互いに結合して環構造を形成していても良い。

[0028] G^AおよびG^Bはそれぞれ独立に置換基を表す。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、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロアリール基、アラルキル基、－ＯＲ^{10}、－ＣＯＲ^{11}、－ＣＯＯＲ^{12}、－ＯＣＯＲ^{13}、－ＮＲ^{14}Ｒ^{15}、－ＮＨＣＯＲ^{16}、－ＣＯＮＲ^{17}Ｒ^{18}、－ＮＨＣＯＮＲ^{19}Ｒ^{20}、－ＮＨＣＯＯＲ^{21}、－ＳＲ^{22}、－SO_2Ｒ^{23}、－SO_2ＯＲ^{24}、－ＮＨSO_2Ｒ^{25}または－SO_2ＮＲ^{26}Ｒ^{27}が挙げられる。Ｒ^{10}～Ｒ^{27}は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロアリール基、またはアラルキル基を表す。なお、－ＣＯＯＲ^{12}のＲ^{12}が水素原子の場合（すなわち、カルボキシル基）は、水素原子が解離してもよく（すなわち、カルボネート基）、塩の状態であってもよい。また、－SO_2ＯＲ^{24}のＲ^{24}が水素原子の場合（すなわち、スルホ基）は、水素原子が解離してもよく（すなわち、スルホネート基）、塩の状態であってもよい。

[0029] ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。

[0030] アルキル基の炭素数は、１～２０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、直鎖または分岐のアルキル基が好ましい。

アルケニル基の炭素数は、２～２０が好ましく、２～１２がより好ましく、２～８が更に好ましい。アルケニル基は直鎖、分岐、環状のいずれでもよく、直鎖または分岐のアルケニル基が好ましい。

アルキニル基の炭素数は、２～４０が好ましく、２～３０がより好ましく

、２～２５が更に好ましい。アルキニル基は直鎖、分岐、環状のいずれでもよく、直鎖または分岐のアルキニル基が好ましい。

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。

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

ヘテロアリール基は、単環または縮合環が好ましく、単環または縮合数が２～８の縮合環がより好ましく、単環または縮合数が２～４の縮合環が更に好ましい。ヘテロアリール基の環を構成するヘテロ原子の数は１～３が好ましい。ヘテロアリール基の環を構成するヘテロ原子は、窒素原子、酸素原子または硫黄原子が好ましい。ヘテロアリール基は、５員環または６員環が好ましい。ヘテロアリール基の環を構成する炭素原子の数は３～３０が好ましく、３～１８がより好ましく、３～１２が更に好ましい。ヘテロアリール基の例には、ピリジン環、ピペリジン環、フラン環、フルフラン環、チオフェン環、ピロール環、キノリン環、モルホリン環、インドール環、イミダゾール環、ピラゾール環、カルバゾール環、フェノチアジン環、フェノキサジン環、インドリン環、チアゾール環、ピラジン環、チアジアジン環、ベンゾキノリン環およびチアジアゾール環が挙げられる。

アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アラルキル基、アリール基およびヘテロアリール基は、置換基を有していてもよく、無置換であってもよい。置換基としては、上述した置換基Ｔ群で説明した基が挙げられる。

[0031] X^AおよびX^Bはそれぞれ独立に置換基を表す。置換基は、活性水素を有する基が好ましく、－ＯＨ、－ＳＨ、－ＣＯＯＨ、－SO_3H、－$NR^{X1}R^{X2}$、－ＮＨＣＯR^{X1}、－ＣＯＮ$R^{X1}R^{X2}$、－ＮＨＣＯＮ$R^{X1}R^{X2}$、－ＮＨＣＯＯR^{X1}、－ＮＨSO_2R^{X1}、－Ｂ（ＯＨ）$_2$および－ＰＯ（ＯＨ）$_2$がより好ましく、－ＯＨ、－ＳＨおよび－$NR^{X1}R^{X2}$が更に好ましい。

R^{X1}およびR^{X2}は、それぞれ独立に水素原子または置換基を表す。置換基としてはアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、または、ヘテロアリール基が挙げられる。アルキル基が好ましい。アルキル基は、直鎖または分岐のアルキル基が好ましい。アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、および、ヘテロアリール基の詳細については、G^AおよびG^Bで説明した範囲と同義である。

[0032] 環Ａおよび環Ｂは、それぞれ独立に、芳香環または複素芳香環を表す。

芳香環および複素芳香環は、単環であってもよく、縮合環であってもよい。

芳香環および複素芳香環の具体例としては、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、インデセン環、ペリレン環、ペンタセン環、アセナフテン環、フェナントレン環、アントラセン環、ナフタセン環、クリセン環、トリフェニレン環、フルオレン環、ビフェニル環、ピロール環、フラン環、チオフェン環、イミダゾール環、オキサゾール環、チアゾール環、ピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、インドリジン環、インドール環、ベンゾフラン環、ベンゾチオフェン環、イソベンゾフラン環、キノリジン環、キノリン環、フタラジン環、ナフチリジン環、キノキサリン環、キノキサゾリン環、イソキノリン環、カルバゾール環、フェナントリジン環、アクリジン環、フェナントロリン環、チアントレン環、クロメン環、キサンテン環、フェノキサチイン環、フェノチアジン環、および、フェナジン環が挙げられ、ベンゼン環またはナフタレン環が好ましい。

芳香環および複素芳香環は、無置換の基であってもよく、置換基を有していてもよい。置換基としては、G^AおよびG^Bで説明した置換基が挙げられる。

[0033] X^AとG^A、X^BとG^Bは互いに結合して環を形成しても良く、G^AおよびG^Bがそれぞれ複数存在する場合は、G^A同士、または、G^B同士は、互いに結合して環を形成していても良い。

環としては、５員環または６員環が好ましい。環は単環であってもよく、

複環であってもよい。

X^AとG^A、X^BとG^B、G^A同士またはG^B同士が結合して環を形成する場合、これらが直接結合して環を形成してもよく、アルキレン基、－ＣＯ－、－Ｏ－、－ＮＨ－、－ＢＲ－およびそれらの組み合わせからなる群より選ばれる２価の連結基を介して結合して環を形成してもよい。X^AとG^A、X^BとG^B、G^A同士またはG^B同士が、－ＢＲ－を介して結合して環を形成することが好ましい。

Ｒは、水素原子または置換基を表す。置換基としては、G^AおよびG^Bで説明した置換基が挙げられる。アルキル基またはアリール基が好ましい。

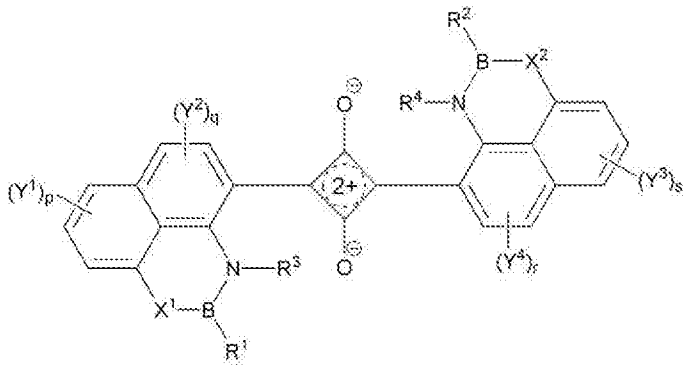
[0034] ｋＡは０～ｎＡの整数を表し、ｋＢは０～ｎＢの整数を表し、ｎＡは、環Ａに置換可能な最大の整数を表し、ｎＢは、環Ｂに置換可能な最大の整数を表す。

ｋＡおよびｋＢは、それぞれ独立に０～４が好ましく、０～２がより好ましく、０～１が特に好ましい。

[0035] スクアリリウム色素の一実施形態として下記式（６）で表される化合物が挙げられる。この化合物は、耐熱性に優れている。

式（６）

[化9]



式中、R^1およびR^2は、それぞれ独立に、置換基を表し、

R^3およびR^4は、それぞれ独立に、水素原子、または、アルキル基を表し、

X^1およびX^2は、それぞれ独立に、酸素原子、または、－Ｎ（R^5）－を表し

、

R^5は、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

、

Y^1～Y^4は、それぞれ独立に、置換基を表し、Y^1とY^2、および、Y^3とY^4は、互いに結合して環を形成していてもよく、

Y^1～Y^4は、それぞれ複数有する場合は、互いに結合して環を形成していてもよく、

ｐおよびｓは、それぞれ独立に０～３の整数を表し、

ｑおよびｒは、それぞれ独立に０～２の整数を表す。

[0036] R^1、R^2、Y^1～Y^4が表す置換基は、G^AおよびG^Bで説明した置換基が挙げられる。

R^3およびR^4は、それぞれ独立に、水素原子、メチル基またはエチル基であることが好ましく、水素原子またはメチル基がより好ましく、水素原子が特に好ましい。

[0037] X^1およびX^2は、それぞれ独立に、酸素原子（－Ｏ－）、または、－Ｎ（R^5）－を表す。X^1とX^2は同一であってもよく、異なっていてもよいが、同一であることが好ましい。

R^5は、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。

R^5は、水素原子、アルキル基またはアリール基が好ましい。R^5が表すアルキル基、アリール基およびヘテロアリール基は、無置換の基であってもよく、置換基を有していてもよい。置換基としては、上述したG^AおよびG^Bで説明した置換基が挙げられる。

アルキル基の炭素数は、１～２０が好ましく、１～１０がより好ましく、１～４が更に好ましく、１～２が特に好ましい。アルキル基は、直鎖、分岐のいずれでもよい。

アリール基の炭素数は、６～２０が好ましく、６～１２がより好ましい。

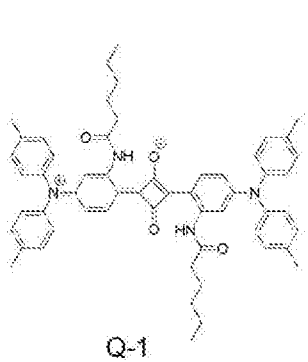
ヘテロアリール基は、単環であっても多環であってもよい。ヘテロアリー

ル基の環を構成するヘテロ原子の数は１～３が好ましい。ヘテロアリール基の環を構成するヘテロ原子は、窒素原子、酸素原子または硫黄原子が好ましい。ヘテロアリール基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が更に好ましい。

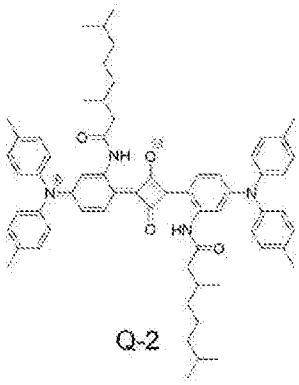
[0038] 式（１）で表される化合物の分子量は、１００～２,０００が好ましく、１５０～１,０００がより好ましい。

式（１）で表される化合物の具体例としては、下記に記載の化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。なお、以下の構造式中、Ｐｈはフェニル基を表す。

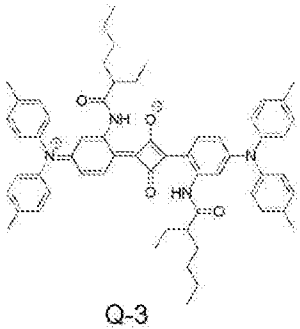
[化10]



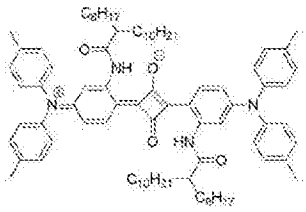
Q-1



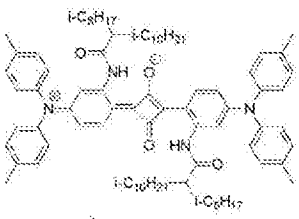
Q-2



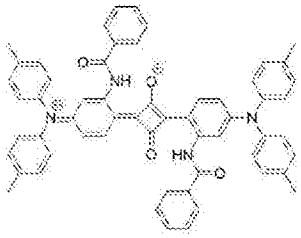
Q-3



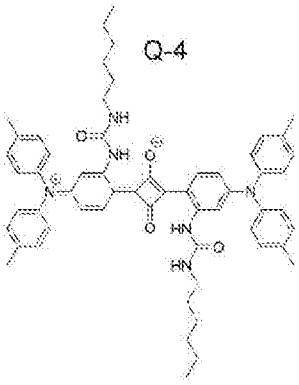
Q-4



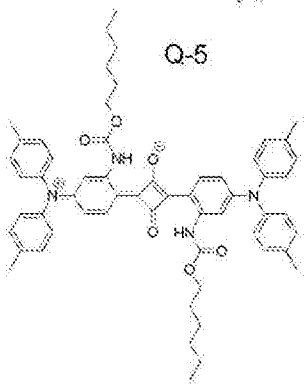
Q-5



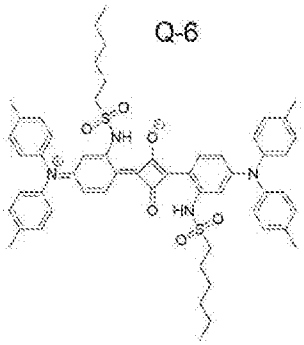
Q-6



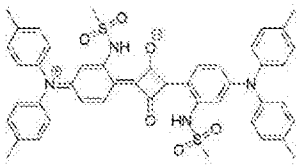
Q-7



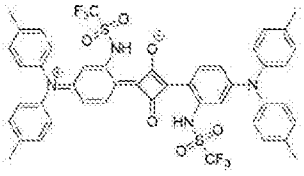
Q-8



Q-9

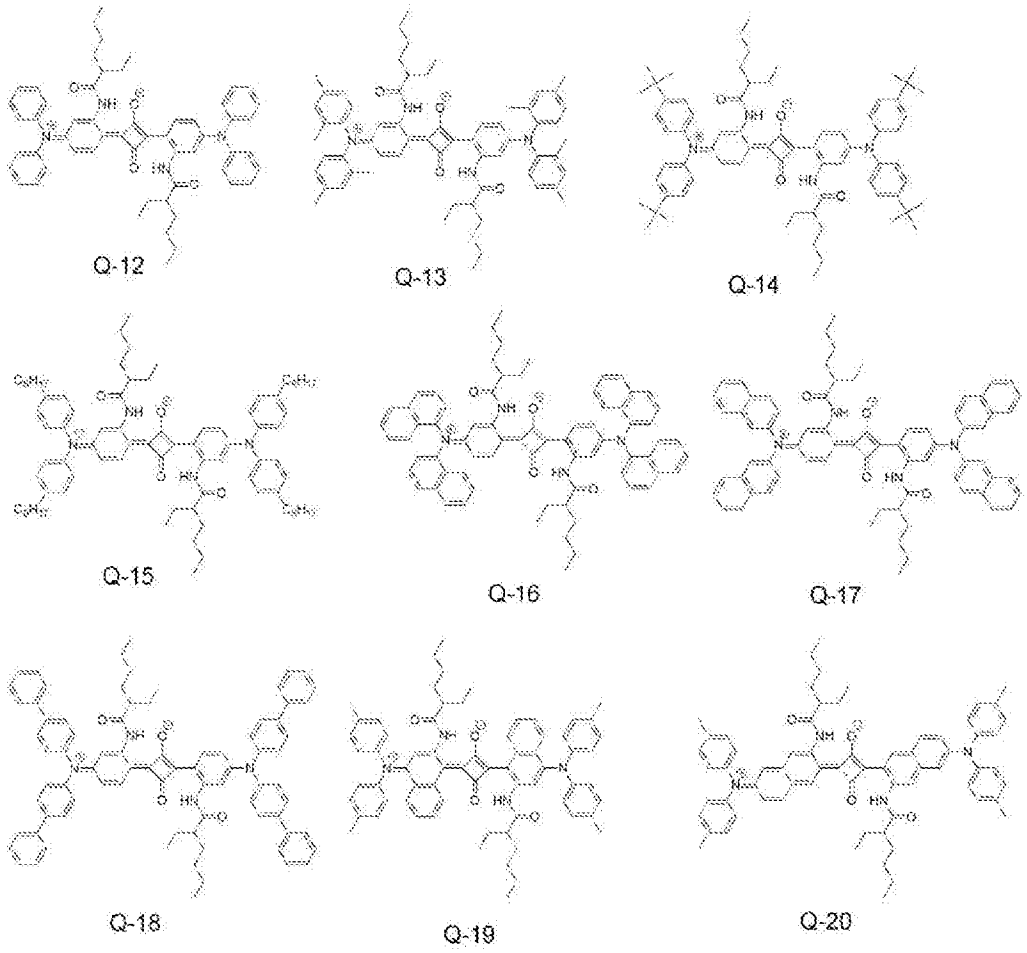


Q-10

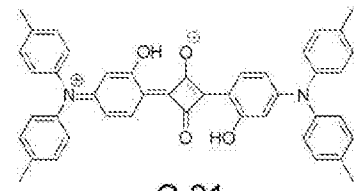


Q-11

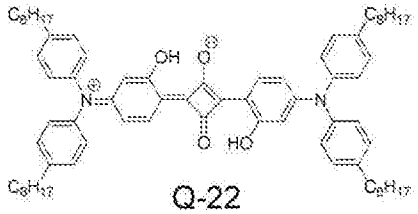
[化11]



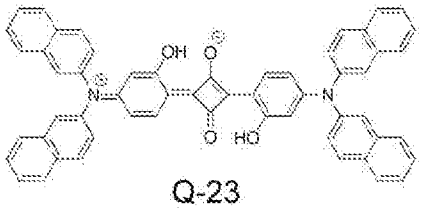
[化12]



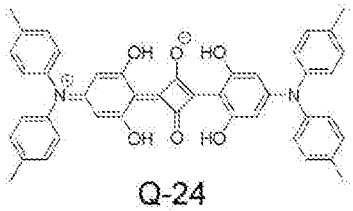
Q-21



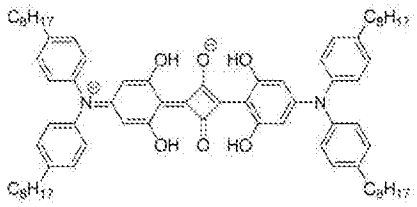
Q-22



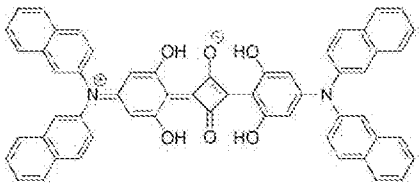
Q-23



Q-24

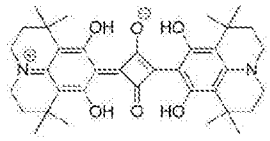


Q-25

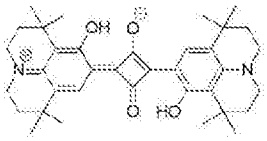


Q-26

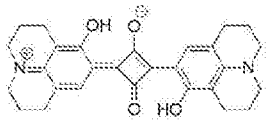
[化13]



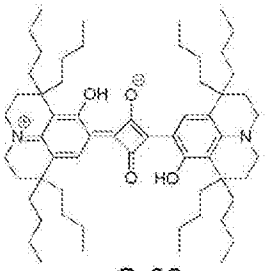
Q-27



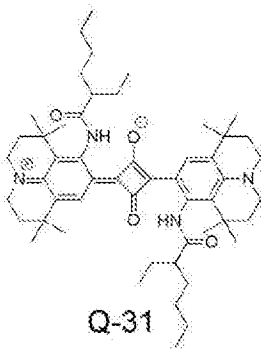
Q-28



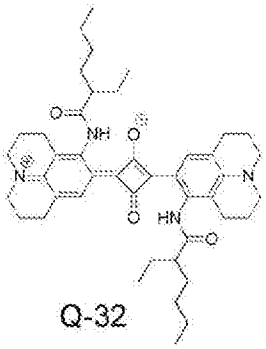
Q-29



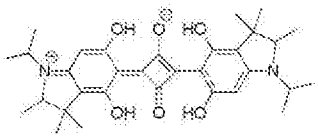
Q-30



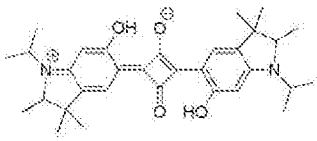
Q-31



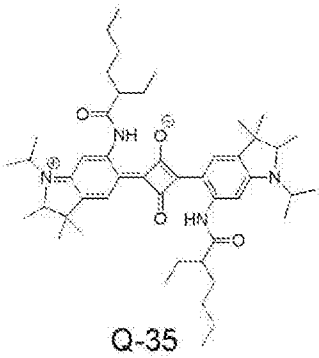
Q-32



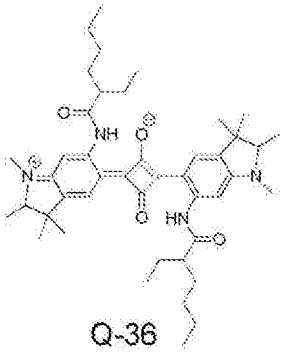
Q-33



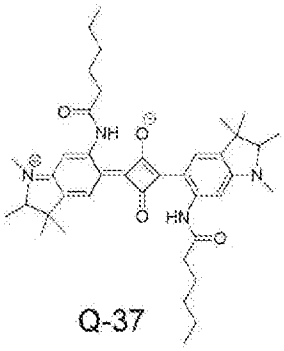
Q-34



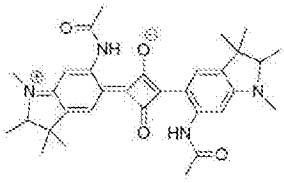
Q-35



Q-36

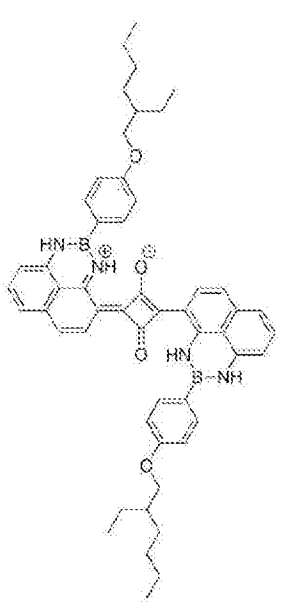


Q-37

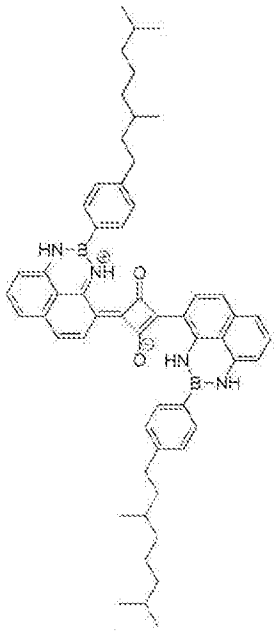


Q-38

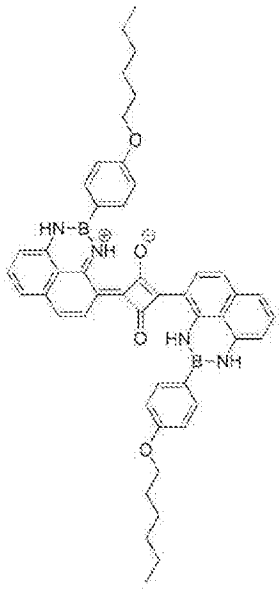
[化14]



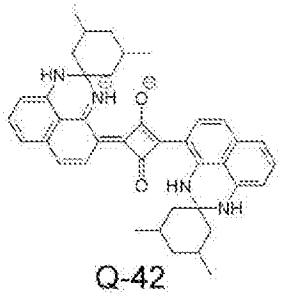
Q-39



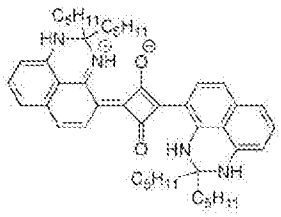
Q-40



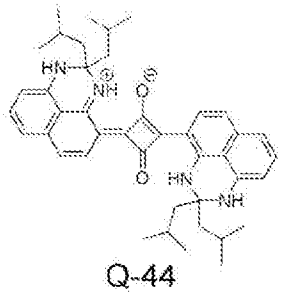
Q-41



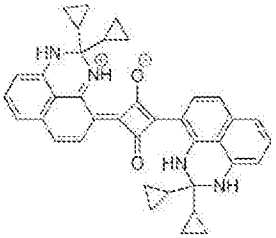
Q-42



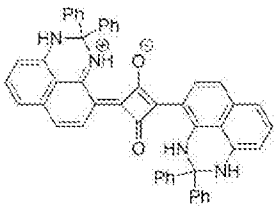
Q-43



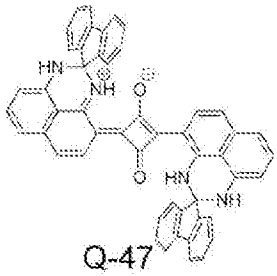
Q-44



Q-45

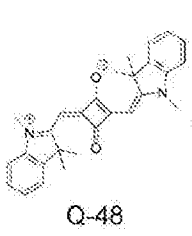


Q-46

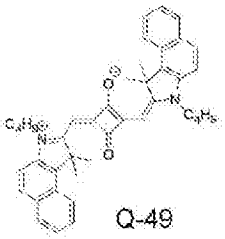


Q-47

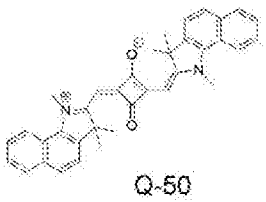
[化15]



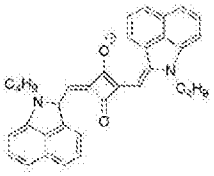
Q-48



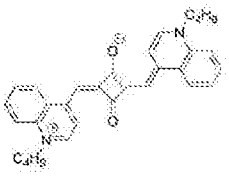
Q-49



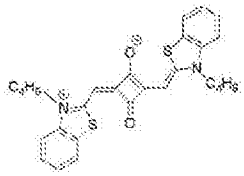
Q-50



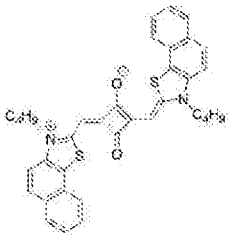
Q-51



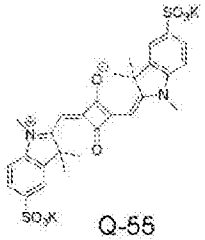
Q-52



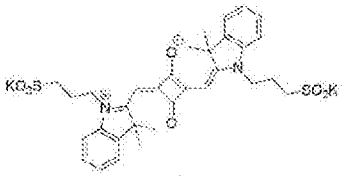
Q-53



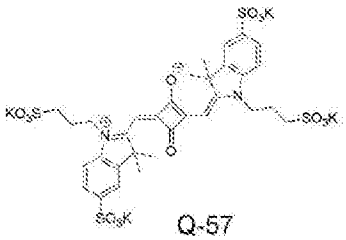
Q-54



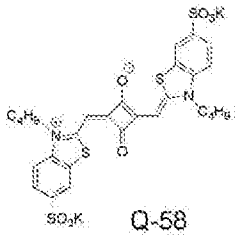
Q-55



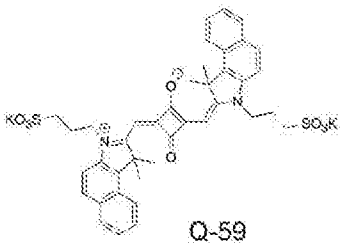
Q-56



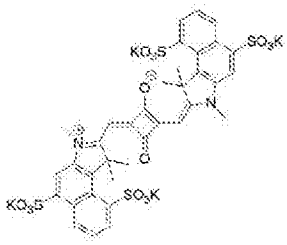
Q-57



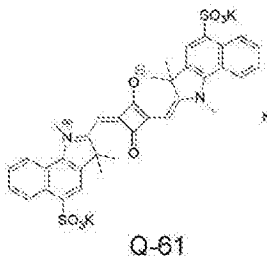
Q-58



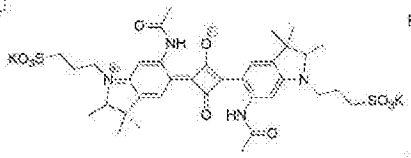
Q-59



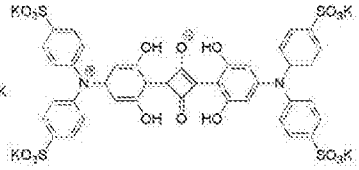
Q-60



Q-61

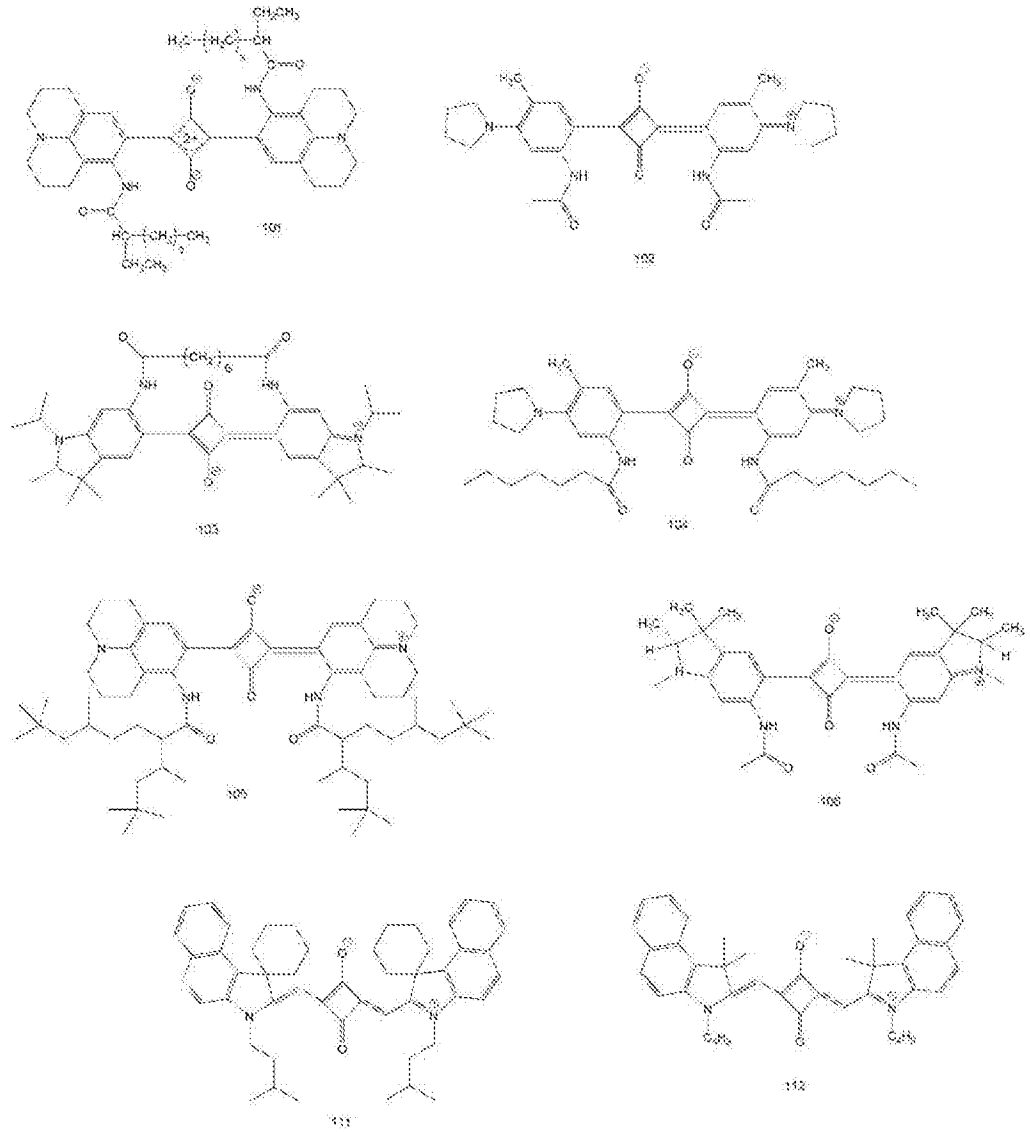


Q-62



Q-63

[化16]

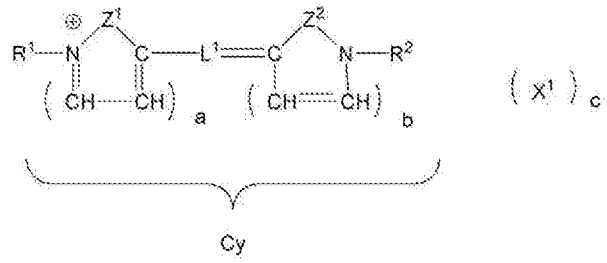


[0039] （シアニン色素）

本発明において、シアニン色素は、下記式（Ａ）で表される化合物が好ましい。

式（Ａ）

[化17]



式（Ａ）中、Ｚ[1]およびＺ[2]は、それぞれ独立に、縮環してもよい５員または６員の含窒素複素環を形成する非金属原子団であり、Ｒ[1]およびＲ[2]は、それぞれ独立に、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アラルキル基またはアリール基を表し、Ｌ[1]は、奇数個のメチン基からなるメチン鎖を表し、ａおよびｂは、それぞれ独立に、０または１であり、

式中のＣｙで表される部位がカチオン部である場合、Ｘ[1]はアニオンを表し、ｃは電荷のバランスを取るために必要な数を表し、式中のＣｙで表される部位がアニオン部である場合、Ｘ[1]はカチオンを表し、ｃは電荷のバランスを取るために必要な数を表し、式中のＣｙで表される部位の電荷が分子内で中和されている場合、ｃは０である。

[0040] 式（Ａ）において、Ｚ[1]およびＺ[2]は、それぞれ独立に、縮環してもよい５員又は６員の含窒素複素環を形成する非金属原子団を表す。

含窒素複素環には、他の複素環、芳香環または脂肪族環が縮合してもよい。含窒素複素環は、５員環が好ましい。５員の含窒素複素環にベンゼン環又はナフタレン環が縮合しているのがさらに好ましい。含窒素複素環の具体例としては、オキサゾール環、イソオキサゾール環、ベンゾオキサゾール環、ナフトオキサゾール環、オキサゾロカルバゾール環、オキサゾロジベンゾフラン環、チアゾール環、ベンゾチアゾール環、ナフトチアゾール環、インドレニン環、ベンゾインドレニン環、イミダゾール環、ベンゾイミダゾール環、ナフトイミダゾール環、キノリン環、ピリジン環、ピロロピリジン環、フロピロール環、インドリジン環、イミダゾキノキサリン環、キノキサリン環等が挙げられ、キノリン環、インドレニン環、ベンゾインドレニン環、ベン

ゾオキサゾール環、ベンゾチアゾール環、ベンゾイミダゾール環が好ましく、インドレニン環、ベンゾチアゾール環、ベンゾイミダゾール環が特に好ましい。

[0041] 含窒素複素環及びそれに縮合している環は、置換基を有していてもよい。置換基としては、上述した式（５）のG^AおよびG^Bで説明した置換基が挙げられる。具体的には、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、アリール基、ヘテロアリール基、アラルキル基、－ＯＲ^{10}、－ＣＯＲ^{11}、－ＣＯＯＲ^{12}、－ＯＣＯＲ^{13}、－ＮＲ^{14}Ｒ^{15}、－ＮＨＣＯＲ^{16}、－ＣＯＮＲ^{17}Ｒ^{18}、－ＮＨＣＯＮＲ^{19}Ｒ^{20}、－ＮＨＣＯＯＲ^{21}、－ＳＲ^{22}、－SO_2Ｒ^{23}、－SO_2ＯＲ^{24}、－ＮＨSO_2Ｒ^{25}または－SO_2ＮＲ^{26}Ｒ^{27}が挙げられる。Ｒ^{10}～Ｒ^{27}は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロアリール基、またはアラルキル基を表す。なお、－ＣＯＯＲ^{12}のＲ^{12}が水素原子の場合（すなわち、カルボキシル基）は、水素原子が解離してもよく（すなわち、カルボネート基）、塩の状態であってもよい。また、－SO_2ＯＲ^{24}のＲ^{24}が水素原子の場合（すなわち、スルホ基）は、水素原子が解離してもよく（すなわち、スルホネート基）、塩の状態であってもよい。これらの詳細については、上述した事項と同様である。

アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アラルキル基、アリール基およびヘテロアリール基は、置換基を有していてもよく、無置換であってもよい。置換基としては、上述した置換基Ｔ群で説明した基が挙げられ、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、カルボキシル基、スルホ基、アルコキシ基、アミノ基等が好ましく、カルボキシル基およびスルホ基がより好ましく、スルホ基が特に好ましい。カルボキシル基およびスルホ基は、水素原子が解離していてもよく、塩の状態であってもよい。

[0042] 式（Ａ）において、Ｒ^{1}およびＲ^{2}は、それぞれ独立に、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アラルキル基またはアリール基を表す。

アルキル基の炭素数は、１～２０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。

アルケニル基の炭素数は、２～２０が好ましく、２～１２がより好ましく、２～８が特に好ましい。アルケニル基は直鎖、分岐、環状のいずれでもよく、直鎖または分岐が好ましい。

アルキニル基の炭素数は、２～４０が好ましく、２～３０がより好ましく、２～２５が特に好ましい。アルキニル基は直鎖、分岐、環状のいずれでもよく、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。

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

アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アラルキル基およびアリール基は、置換基を有していてもよく、無置換であってもよい。置換基としては、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、カルボキシル基、スルホ基、アルコキシ基、アミノ基等が挙げられ、カルボキシル基およびスルホ基が好ましく、スルホ基が特に好ましい。カルボキシル基およびスルホ基は、水素原子が解離していてもよく、塩の状態であってもよい。

[0043] 式（Ａ）において、L^1は、奇数個のメチン基からなるメチン鎖を表す。L^1は、３個、５個または７個のメチン基からなるメチン鎖が好ましく、５個または７個のメチン基からなるメチン鎖がより好ましい。

メチン基は置換基を有していてもよい。置換基を有するメチン基は、中央の（メソ位の）メチン基であることが好ましい。置換基の具体例としては、Z^1およびZ^2の含窒素複素環が有してもよい置換基、および、下記式（ａ）で表される基が挙げられる。また、メチン鎖の二つの置換基が結合して５または６員環を形成しても良い。

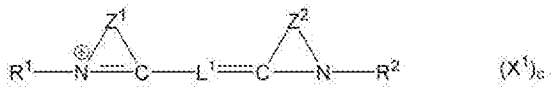
[化18]

(a)

式（ａ）中、＊は、メチン鎖との連結部を表し、A^1は、酸素原子または硫黄原子を表す。

[0044] ａおよびｂは、それぞれ独立に、０または１である。ａが０の場合は、炭素原子と窒素原子とが二重結合で結合し、ｂが０の場合は、炭素原子と窒素原子とが単結合で結合する。ａおよびｂはともに０であることが好ましい。なお、ａおよびｂがともに０の場合は、式（Ａ）は以下のように表される。

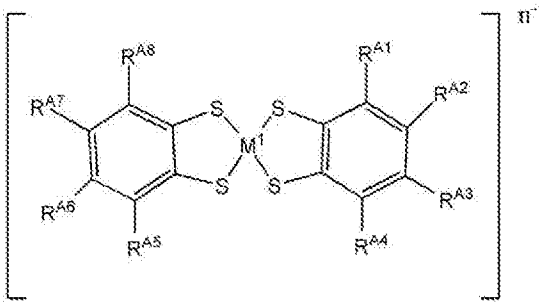
[化19]



[0045] 式（Ａ）において、式中のＣｙで表される部位がカチオン部である場合、X^1はアニオンを表し、ｃは電荷のバランスを取るために必要な数を表す。アニオンの例としては、ハライドイオン（Cl^-、Br^-、I^-）、パラ－トルエンスルホン酸イオン、エチル硫酸イオン、PF_6^-、BF_4^-、ClO_4^-、トリス（ハロゲノアルキルスルホニル）メチドアニオン（例えば、$(CF_3SO_2)_3C^-$）、ジ（ハロゲノアルキルスルホニル）イミドアニオン（例えば$(CF_3SO_2)_2N^-$）、テトラシアノボレートアニオン、下記式Ａで表されるアニオンなどが挙げられる。

[0046] 式Ａ

[化20]



M^1は遷移金属を表し、ｎは１～２の整数を表し、R^{A1}～R^{A8}は、それぞれ独立して、水素原子または置換基を表す。

遷移金属としては、Ｃｕ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｆｅ、Ｐｄ、Ｐｔ、Ｔｉ、Ｖ、Ｚｎ、Ｒｕ、Ｒｈ、Ｚｒなどの遷移金属が挙げられ、Ｃｕ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｆｅ、ＰｄおよびＰｔが好ましく、ＣｕおよびＮｉがより好ましい。置換基としては、上述した式（５）のG^AおよびG^Bで説明した置換基が挙げられる。式Ａの詳細については、特開２０１５－４０８９５号公報の段落番号００３０～００５０を参酌でき、この内容は本明細書に組み込まれる。

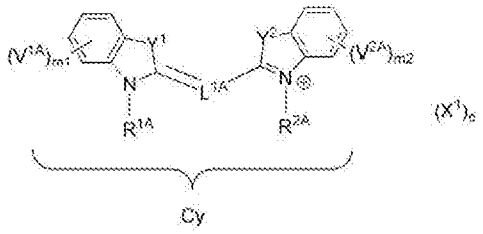
[0047] 式（Ａ）において、式中のＣｙで表される部位がアニオン部である場合、X^1はカチオンを表し、ｃは電荷のバランスを取るために必要な数を表す。カチオンとしては、アルカリ金属イオン（Li^+、Na^+、K^+など）、アルカリ土類金属イオン（Mg^{2+}、Ca^{2+}、Ba^{2+}、Sr^{2+}など）、遷移金属イオン（Ag^+、Fe^{2+}、Co^{2+}、Ni^{2+}、Cu^{2+}、Zn^{2+}など）、その他の金属イオン（Al^{3+}など）、アンモニウムイオン、トリエチルアンモニウムイオン、トリブチルアンモニウムイオン、ピリジニウムイオン、テトラブチルアンモニウムイオン、グアニジニウムイオン、テトラメチルグアニジニウムイオン、ジアザビシクロウンデセニウムなどが挙げられる。カチオンとしては、Na^+、K^+、Mg^{2+}、Ca^{2+}、Zn^{2+}、ジアザビシクロウンデセニウムが好ましい。

式（Ａ）において、式中のＣｙで表される部位の電荷が分子内で中和されている場合、X^1は存在しない。すなわち、ｃは０である。

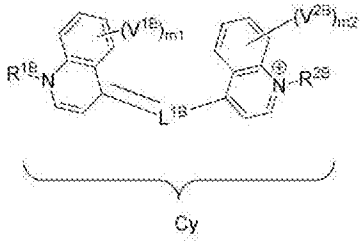
式（Ａ）で表される化合物は、下記式（１Ａ）または（１Ｂ）で表される

化合物であることが好ましく、下記式（１Ｂ）で表される化合物がより好ましい。

[化21]



(1A)



(1B)

式（１Ａ）および（１Ｂ）中、R^{1A}、R^{2A}、R^{1B}およびR^{2B}は、それぞれ独立に、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アラルキル基またはアリール基を表し、

L^{1A}およびL^{1B}は、それぞれ独立に奇数個のメチン基からなるメチン鎖を表し、

Y^1およびY^2は、各々独立に－Ｓ－、－Ｏ－、－ＮＲ^{X1}－または－ＣＲ^{X2}Ｒ^{X3}－を表し、

R^{X1}、R^{X2}およびR^{X3}は、各々独立に水素原子またはアルキル基を表し、

V^{1A}、V^{2A}、V^{1B}およびV^{2B}は、それぞれ独立に、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロアリール基、－ＯＲ^{10}、－ＣＯＲ^{11}、－ＣＯＯＲ^{12}、－ＯＣＯＲ^{13}、－ＮＲ^{14}Ｒ^{15}、－ＮＨＣＯＲ^{16}、－ＣＯＮＲ^{17}Ｒ^{18}、－ＮＨＣＯＮＲ^{19}Ｒ^{20}、－ＮＨＣＯＯＲ^{21}、－ＳＲ^{22}、－SO_2Ｒ^{23}、－SO_2ＯＲ^{24}、－ＮＨSO_2Ｒ^{25}または－SO_2ＮＲ^{26}Ｒ^{27}を表し、V^{1A}、V^{2A}、V^{1B}およびV^{2B}は、縮合環を形成していてもよく、

R^{10}～R^{27}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、アラルキル基、アリール基または複素環基を表し、

－ＣＯＯＲ^{12}のＲ^{12}が水素原子の場合および－ＳＯ$_2$ＯＲ^{24}のＲ^{24}が水素原子の場合は、水素原子が解離しても、塩の状態であってもよく、

ｍ１およびｍ２は、それぞれ独立に０～４の整数を表し、

式中のＣｙで表される部位がカチオン部である場合、Ｘ^{1}はアニオンを表し、ｃは電荷のバランスを取るために必要な数を表し、式中のＣｙで表される部位がアニオン部である場合、Ｘ^{1}はカチオンを表し、ｃは電荷のバランスを取るために必要な数を表し、式中のＣｙで表される部位の電荷が分子内で中和されている場合、ｃは０である。

[0048] Ｒ^{1A}、Ｒ^{2A}、Ｒ^{1B}およびＲ^{2B}が表す基は、式（Ａ）のＲ^{1}およびＲ^{2}で説明したアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アラルキル基およびアリール基と同義であり、好ましい範囲も同様である。これらの基は無置換であってもよく、置換基を有していてもよい。置換基としては、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、カルボキシル基、スルホ基、アルコキシ基、アミノ基等が挙げられ、カルボキシル基およびスルホ基が好ましく、スルホ基が特に好ましい。カルボキシル基およびスルホ基は、水素原子が解離していてもよく、塩の状態であってもよい。

Ｒ^{1A}、Ｒ^{2A}、Ｒ^{1B}およびＲ^{2B}がアルキル基を表す場合は、直鎖のアルキル基であることがより好ましい。

Ｙ^{1}およびＹ^{2}は、各々独立に－Ｓ－、－Ｏ－、－ＮＲ^{X1}－または－ＣＲ^{X2}Ｒ^{X3}－を表し、－ＮＲ^{X1}－が好ましい。

Ｒ^{X1}、Ｒ^{X2}およびＲ^{X3}は、各々独立に水素原子またはアルキル基を表し、アルキル基が好ましい。アルキル基の炭素数は、１～１０が好ましく、１～５がより好ましく、１～３が特に好ましい。アルキル基は直鎖、分岐、環状のいずれでもよいが、直鎖または分岐が好ましく、直鎖が特に好ましい。アルキル基は、メチル基またはエチル基が特に好ましい。

Ｌ^{1A}およびＬ^{1B}は、式（Ａ）のＬ^{1}と同義であり、好ましい範囲も同様である。

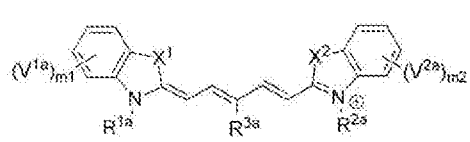
V^{1A}、V^{2A}、V^{1B}およびV^{2B}が表す基は、式（A）のZ^1およびZ^2の含窒素複素環が有してもよい置換基で説明した範囲と同義であり、好ましい範囲も同様である。

m1およびm2は、それぞれ独立に0～4の整数を表し、0～2の整数が好ましい。

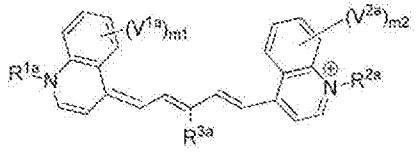
X^1が表すアニオンおよびカチオンは、式（A）のX^1で説明した範囲と同義であり、好ましい範囲も同様である。

[0049] 式（A）で表される化合物は、下記式（1－1）～（1－6）で表される化合物が好ましい。

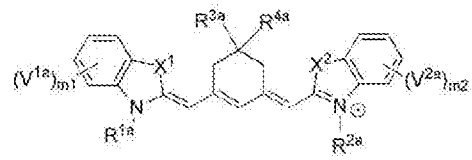
[化22]



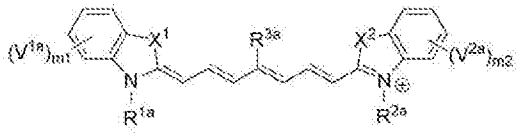
(1-1)



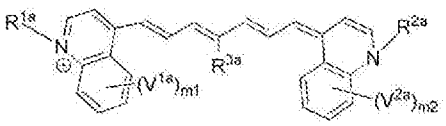
(1-2)



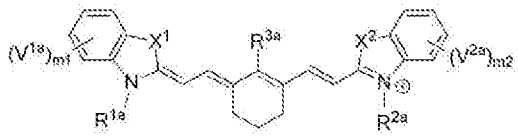
(1-3)



(1-4)



(1-5)



(1-6)

[0050] 式（1－1）～（1－6）中、R^{1a}およびR^{2a}は、それぞれ独立に、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アラルキル基またはアリール基を表し、

X^1およびX^2は、各々独立に－S－、－O－、－NR^{X1}－または－C$R^{X2}R^{X3}$－を表し、

R^{X1}、R^{X2}およびR^{X3}は、各々独立に水素原子またはアルキル基を表し、

R^{3a}、R^{4a}、V^{1a}およびV^{2a}は、それぞれ独立に、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロアリール基、－OR^{10}、－COR^{11}、－$COOR^{12}$、－$OCOR^{13}$、－$NR^{14}R^{15}$、－$NHCOR^{16}$、－$CONR^{17}R^{18}$、－$NHCONR^{19}R^{20}$、－$NHCOOR^{21}$、－SR^{22}、－SO_2R^{23}、－SO_2OR^{24}、－$NHSO_2R^{25}$または－$SO_2NR^{26}R^{27}$を表し、V^{1a}およびV^{2a}は、縮合環を形成していてもよく、

R^{10}～R^{27}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、アラルキル基、アリール基または複素環基を表し、－$COOR^{12}$のR^{12}が水素原子の場合および－SO_2OR^{24}のR^{24}が水素原子の場合は、水素原子が解離しても、塩の状態であってもよく、

ｍ１およびｍ２は、それぞれ独立に０～４の整数を表す。

[0051] R^{1a}およびR^{2a}が表す基は、式（１Ａ）のR^{1}およびR^{2}と同義であり、好ましい範囲も同様である。R^{1a}およびR^{2a}がアルキル基を表す場合は、直鎖のアルキル基であることがより好ましい。

X^{1}およびX^{2}は、式（１Ａ）のX^{1}およびX^{2}と同義であり、好ましい範囲も同様である。

R^{3a}およびR^{4a}は、式（Ａ）で説明した、L^{1}が有してもよい置換基で説明した範囲と同義であり、好ましい範囲も同様である。

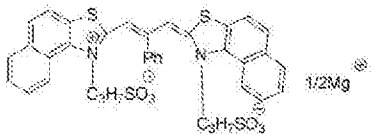
V^{1a}およびV^{2a}が表す基は、式（Ａ）で説明した、含窒素複素環及びそれに縮合している環が有してもよい置換基で説明した範囲と同義であり、好ましい範囲も同様である。

ｍ１およびｍ２は、それぞれ独立に０～４を表し、０～２が好ましい。

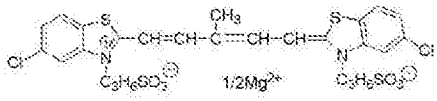
[0052] 式（Ａ）で表される化合物の具体例について、以下に示す。なお、以下の表中、Ｍｅはメチル基を表し、Ｅｔはエチル基を表し、Ｂｕはブチル基を表し、Ｂｎはベンジル基を表し、Ｐｈはフェニル基を表し、ＰＲＳは$C_3H_6SO^{3-}$を表し、ＢＵＳは$C_4H_9SO^{3-}$を表す。また、表中の構造式に付記した数値は、V^{1}、V^{2}の結合位置を表す。また、表１のＬは、構造式中における連結状態

を表し、「*」で単結合と連結し、「**」で二重結合と連結する。

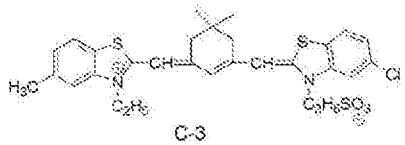
[化23]



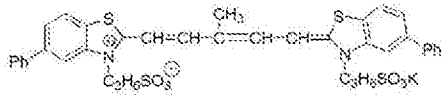
C-1



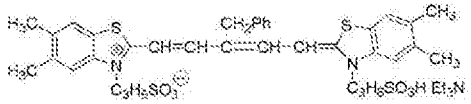
C-2



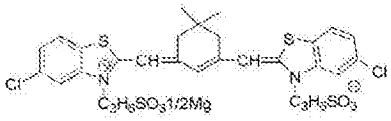
C-3



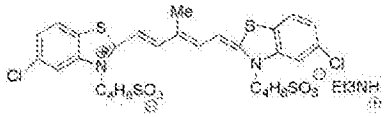
C-4



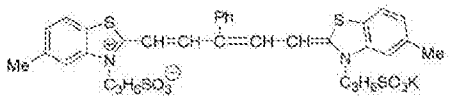
C-5



C-6

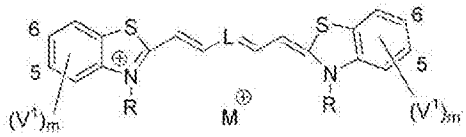


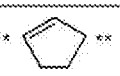
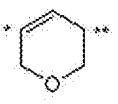
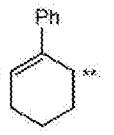
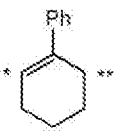
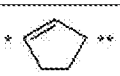
C-7



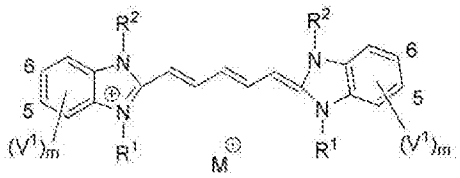
C-8

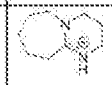
[表1]



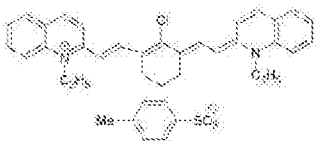
化合物No.	R	L	V^1	m	M
C-9	PRS		5:Cl	1	K
C-10	PRS		5:Cl	1	K
C-11	PRS		6:Cl	1	K
C-12	BUS		5:COOH	1	K
C-13	PRS		5:Cl	1	Na
C-14	PRS		5:Cl	1	1/2Mg

[表2]

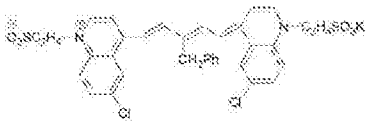


化合物No.	R^1	R^2	V^1	m	M
C-15	PRS	Et	5:Cl 6:Cl	2	Na
C-16	PRS	Me	5:Cl 6:Cl	2	K
C-17	BUS	Et	5:Cl 6:Cl	2	K
C-18	BUS	CF_3CH_2	5:Cl 6:Cl	2	1/2Ca
C-19	PRS	Et	5:Cl 6:Cl	2	K
C-20	PRS	Et	5:Cl 6:Cl	2	1/2Mg
C-21	BUS	Et	5:Cl 6:Cl	2	Na
C-22	PRS	Me	5:Cl 6:Cl	2	
C-23	PRS		5:Cl 6:Cl	2	Na

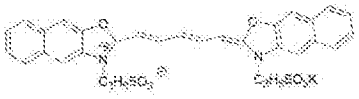
[化24]



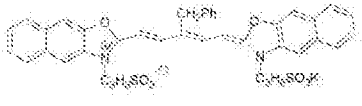
C-24



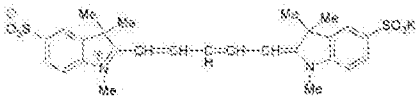
C-25



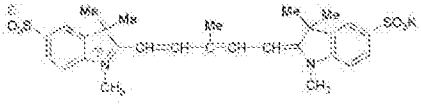
C-26



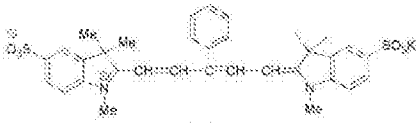
C-27



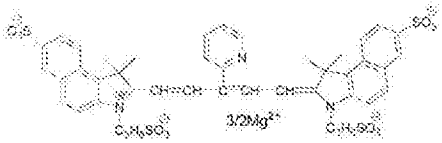
C-28



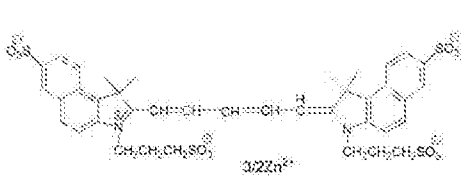
C-29



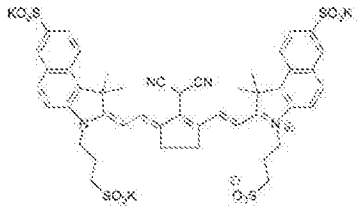
C-30



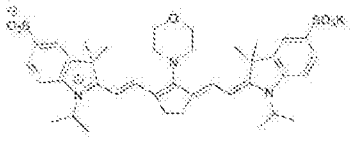
C-31



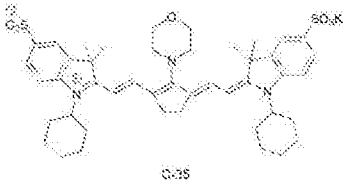
C-32



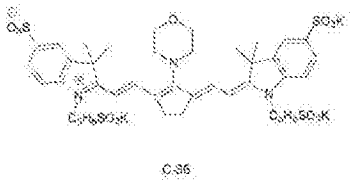
C-33



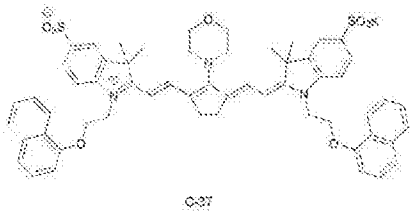
C-34



C-35

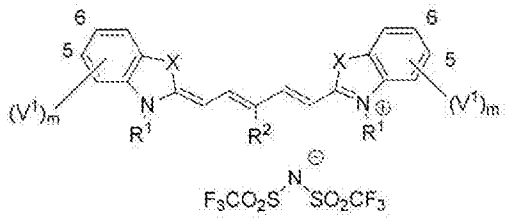


C-36



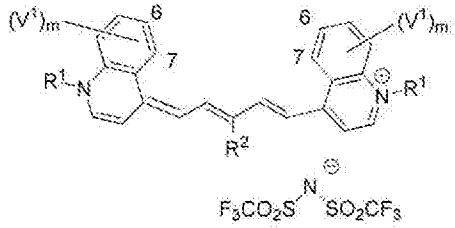
C-37

[表3]



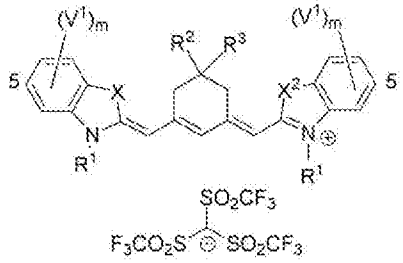
化合物No.	X	R^1	R^2	V^1	m
S-1	S	Et	H	-	0
S-2	O	Et	Me	-	0
S-3	N-Et	Et	H	5:Cl 6:Cl	2
S-4	S	n-Bu	Bn	5:Cl	1

[表4]



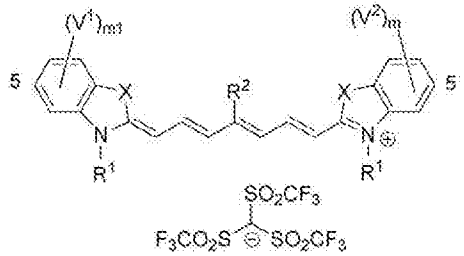
化合物No.	R^1	R^2	V^1	m
S-5	Et	H	-	0
S-6	Et	Me	-	0
S-7	Et	Bn	6:Cl 7:Cl	2
S-8	n-Bu	Bn	6:Cl	1

[表5]



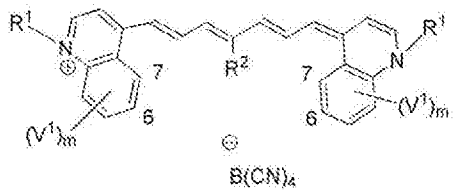
化合物No.	X	R^1	R^2	R^3	V^1	m
S-9	S	Et	H	H	-	0
S-10	O	Et	H	Me	-	0
S-11	S	Et	Me	Me	5:MeO	1
S-12	S	n-Bu	H	Ph	5:Cl	1

[表6]



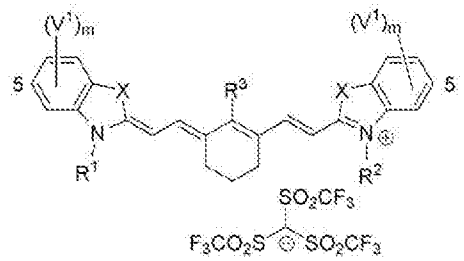
化合物No.	X	R^1	R^2	V^1	m1	V^2	m2
S-13	S	Et	H	-	0	-	0
S-14	O	Et	H	5:Cl	1	-	0
S-15	S	Et	Me	5:MeO	1	5:MeO	1
S-16	S	n-Bu	Bn	5:Cl	1	5:Cl	1

[表7]



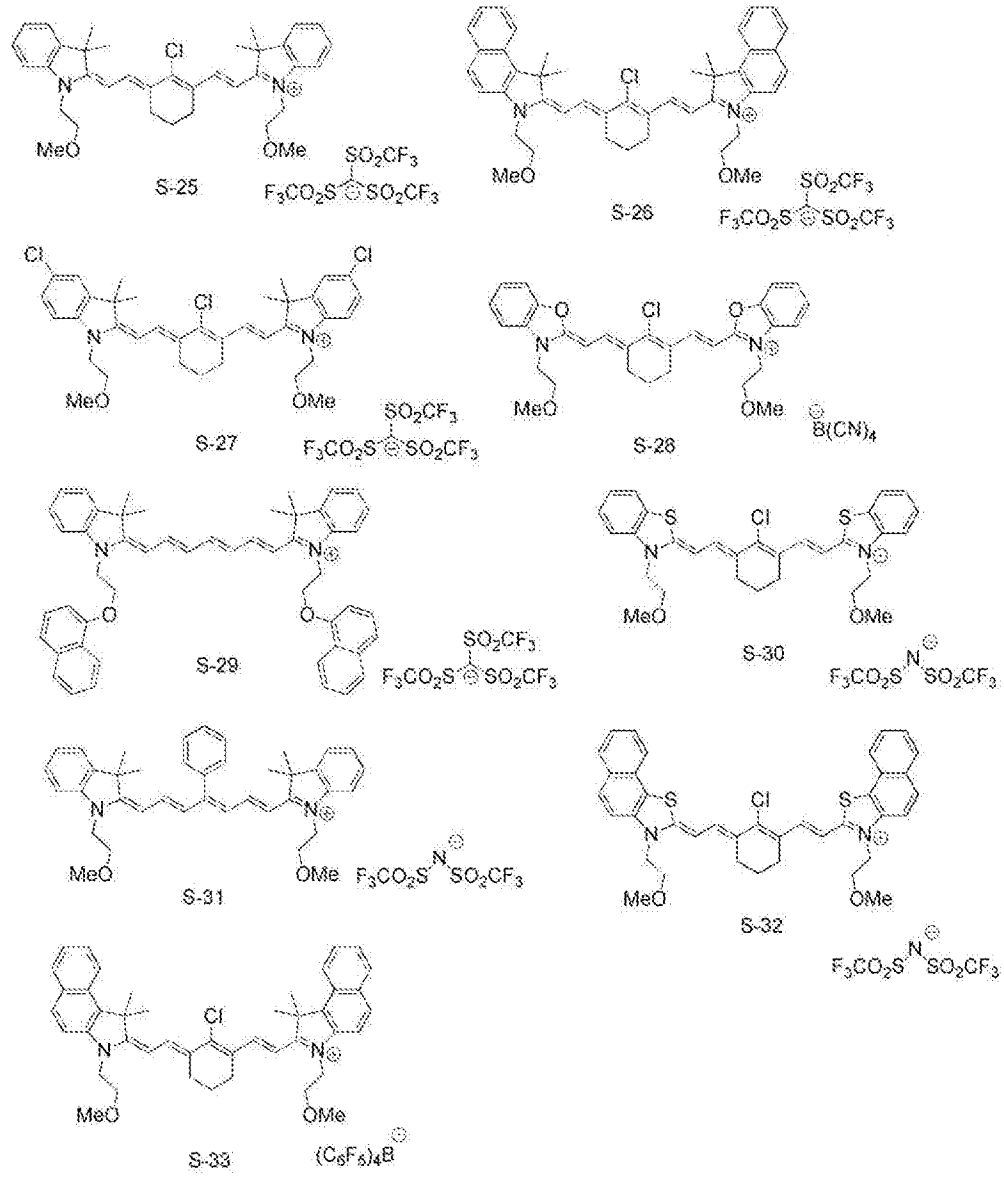
化合物No.	R^1	R^2	V^1	m
S-17	Et	H	-	0
S-18	Et	Me	-	0
S-19	Et	Bn	6:Cl 7:Cl	2
S-20	n-Bu	Bn	6:Cl	1

[表8]

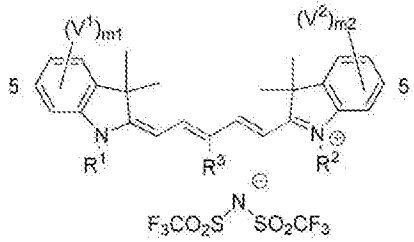


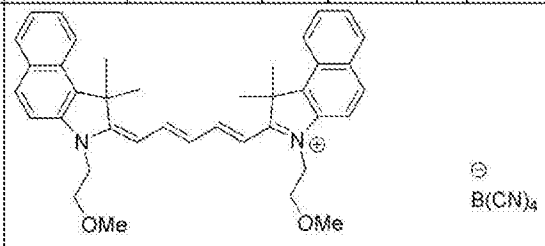
化合物No.	X	R^1	R^2	R^3	V^1	m
S-21	S	Et	Et	H	-	0
S-22	O	Et	Et	Cl	-	0
S-23	S	n-Bu	n-Bu	H	5:MeO	1
S-24	S	Et	Et	Ph	5:Cl	1

[化25]

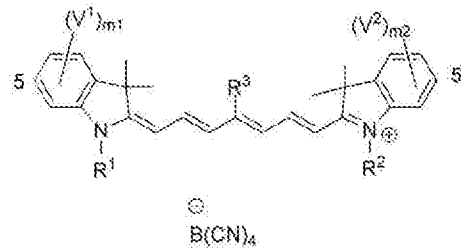


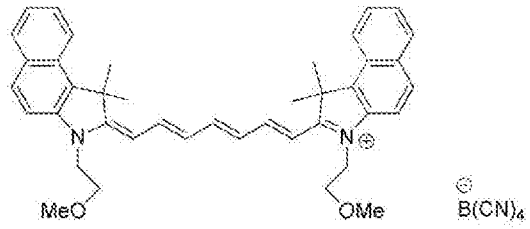
[表9]



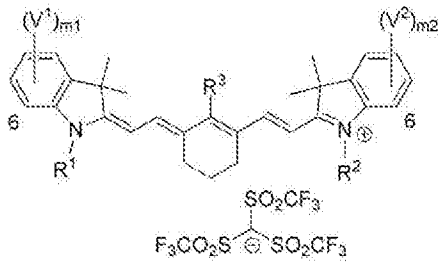
化合物No.	R^1	R^2	R^3	V^1	m1	V^2	m2
I-1	Et	Et	H	-	0	-	0
I-2	CH_2CH_2OMe	CH_2CH_2OMe	H	-	0	-	0
I-3							
I-4	Et	Et	Me	5-Cl	1	5-Cl	1

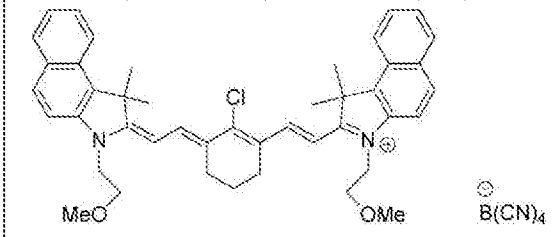
[表10]



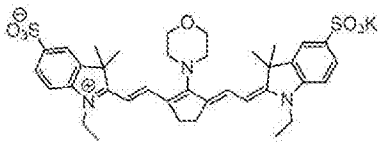
化合物No.	R^1	R^2	R^3	V^1	m1	V^2	m2
I-5	Et	Et	H	-	0	-	0
I-6	CH_2CH_2OMe	CH_2CH_2OMe	H	-	0	-	0
I-7							
I-8	Et	Et	Me	5-Cl	1	5-Cl	1

[表11]



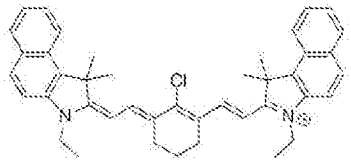
化合物No.	R^1	R^2	R^3	V^1	m1	V^2	m2
I-9	Et	Et	H	-	0	-	0
I-10	CH_2CH_2OMe	CH_2CH_2OMe	H	-	0	-	0
I-11							
I-12	Et	Et	Cl	6:MeO	1	6:MeO	1

[化26]

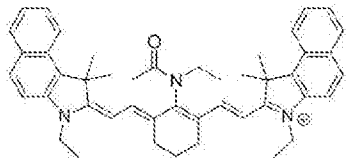


31

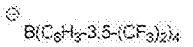
[化27]

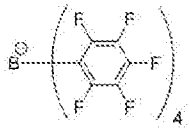


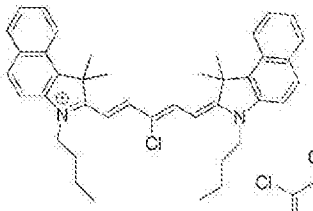
108

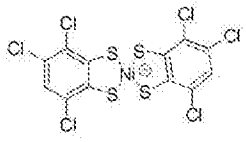


109

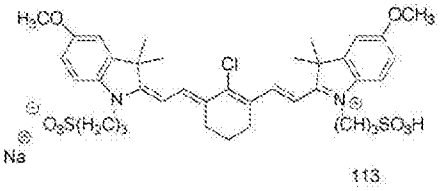




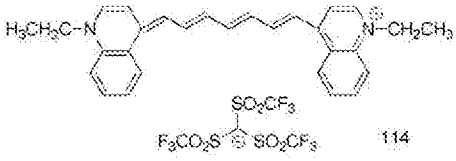




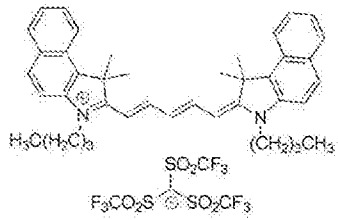
110



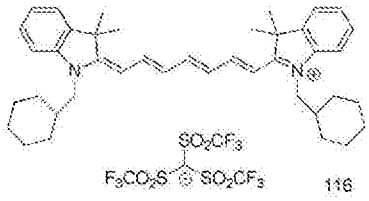
113



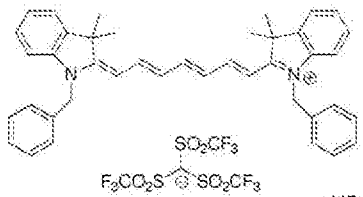
114



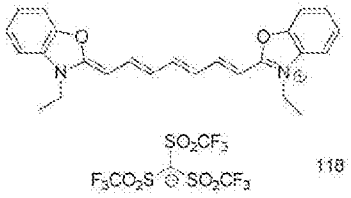
115



116

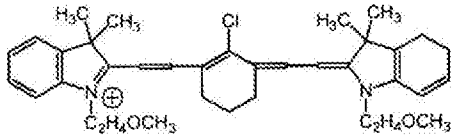


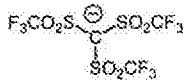
117



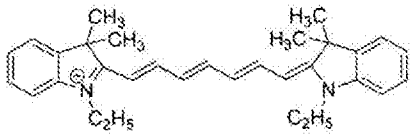
118

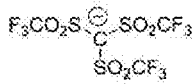
[化28]





119





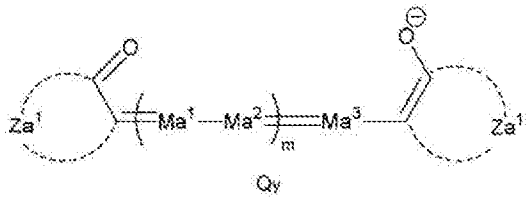
120

[0053] （オキソノール色素）

本発明において、オキソノール色素は、下記式（Ｏｘ）で表される化合物が好ましい。

式（Ｏｘ）

[化29]



式中、Ｚａ[1]は酸性核を形成する原子団を表し、Ｍａ[1]、Ｍａ[2]およびＭａ[3]は各々独立にメチン基を表し、ｍは０～３の整数を表し、Ｑは電荷を中和するイオンを表し、ｙは電荷の中和に必要な数を表す。

[0054] Ｚａ[1]は酸性核を形成する原子団を表わす。

酸性核は、Ｊａｍｅｓ 編、Ｔｈｅ Ｔｈｅｏｒｙ ｏｆ ｔｈｅ Ｐｈｏｔｏｇｒａｐｈｉｃ Ｐｒｏｃｅｓｓ、第４版、マクミラン社、１９７７年、第１９８頁により定義される。具体的には、置換基によって置換されていても良い以下の酸性核である。例えば、ピラゾール－５－オン、ピラゾリジン－３，５－ジオン、イミダゾリン－５－オン、ヒダントイン、２または４－チオヒダントイン、２－イミノオキサゾリジン－４－オン、２－オキサゾリン－５－オン、２－チオオキサゾリン－２，４－ジオン、イソローダニン、ローダニン、５，６員の炭素環（例えばインダン－１，３－ジオン）、チオフェン－３－オン、チオフェン－３－オン－１，１－ジオキシド、インドリン－２－オン、インドリン－３－オン、２－オキソインダゾリウム、５，７－ジオキソ－６，７－ジヒドロチアゾロ〔３，２－ａ〕ピリミジン、３，４－ジヒドロイソキノリン－４－オン、１，３－ジオキサン－４，６－ジオン、バルビツール酸、２－チオバルビツール酸、クマリン－２，４－ジオン、インダゾリン－２－オン、ピリド［１，２－ａ］ピリミジン－１，３－ジオン、ピラゾロ〔１，５－ｂ〕キナゾロン、ピラゾロピリドンなどの核が

挙げられ、好ましくは、ピラゾール－５－オン、バルビツール酸、２－チオバルビツール酸、１，３－ジオキサン－４，６－ジオン（例えば、メルドラム酸）である。より好ましくは１，３－ジオキサン－４，６－ジオンである。

Za^1の酸性核に置換する置換基は、上述した置換基Ｔ群で説明した置換基が挙げられる。

[0055] Ma^1、Ma^2およびMa^3は各々独立にメチン基を表す。

メチン基は、置換基を有していてもよく、無置換であってもよい。置換基としては、上述した式（Ａ）のシアニン色素のメチン基が有してもよい置換基が挙げられる。

Ma^1、Ma^2およびMa^3は、好ましくは、無置換のメチン基、または炭素数１～５のアルキル基、炭素数１～５のアルコキシ基、アリール基、ヘテロアリール基、またはハロゲン原子で置換されたメチン基である。

[0056] ｍは０～３の整数を表し、２または３が好ましい。

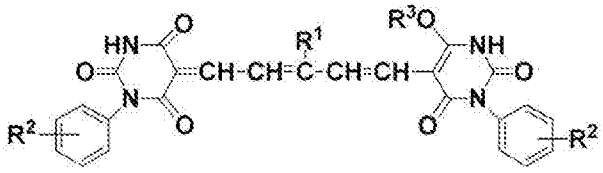
[0057] Ｑは電荷を中和するイオンを表わし、ｙは電荷の中和に必要な数を表わす。ある化合物が陽イオン、陰イオンであるか、あるいは正味のイオン電荷を有するか否かは、その化合物の置換基に依存する。Ｑで表されるイオンは、対する色素分子の電荷に応じて、陽イオンを表す場合と、陰イオンを表す場合があり、また、色素分子が無電荷の場合には、Ｑは存在しない。Ｑとして表されるイオンには特に制限は無く、無機化合物よりなるイオンであっても、有機化合物よりなるイオンであっても構わない。また、Ｑとして表されるイオンの電荷は１価であっても多価であっても構わない。Ｑとして表される陽イオンとしては、例えばナトリウムイオン、カリウムイオンのような金属イオン、４級アンモニウムイオン、オキソニウムイオン、スルホニウムイオン、ホスホニウムイオン、セレノニウムイオン、ヨードニウムイオンなどのオニウムイオン、水素イオンが挙げられる。一方、Ｑとして表される陰イオンとしては、例えば塩化物イオン、臭化物イオン、フッ化物イオンのようなハロゲン陰イオン、硫酸イオン、リン酸イオン、リン酸水素イオンなどのヘ

テロポリ酸イオン、琥珀酸イオン、マレイン酸イオン、フマル酸イオン、芳香族ジスルホン酸イオンのような有機多価陰イオン、四フッ化ホウ酸イオン、六フッ化リン酸イオンが挙げられる。Ｑで表される陽イオンとしては好ましくは、水素イオン、金属イオン、オニウムイオンである。Ｑが水素イオンのときは中性のフリー体を表す。

[0058] 式（Ｏｘ）で表されるオキソノール色素の詳細については、特開２００６－００１８７５号公報の段落番号００３９～００６６の記載を参酌でき、この内容は本明細書に組み込まれることとする。

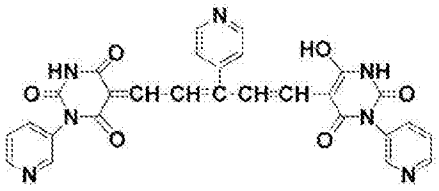
式（Ｏｘ）で表されるオキソノール色素の具体例としては、例えば以下の化合物が挙げられる。なお、以下の表中、Ｅｔはエチル基を表し、Ａｃはアセチル基を表し、Ｐｈはフェニル基を表し、Ｐｙは、ピリジル基を表す。

[0059] [表12]

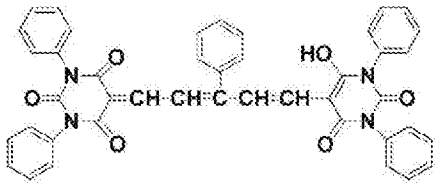


化合物No.	R^1	R^2	R^3
O-1	H	3-NHAc	H
O-2	CH_3	H	H
O-3	CH_3	H	K
O-4	CH_3	3-NHAc	H
O-5	CH_3	3-$CONH_2$	Na
O-6	CH_3	3-SO_3K	H
O-7	Ph	H	H
O-8	Ph	4-$CONH_2$	K
O-9	Ph	3-$CONH_2$	H
O-10	Ph	3-NHAc	H
O-11	Ph	4-NHAc	Ca
O-12	Ph	3-COOH	H
O-13	Py	3-NHAc	H
O-14	Py	3-NHCOEt	H
O-15	Py	4-$CONH_2$	$NHEt_2$
O-16	Py	4-COOH	H

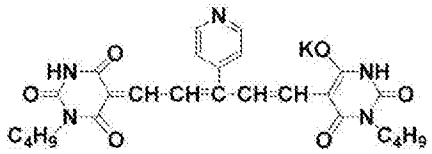
[化30]



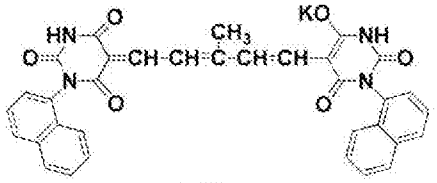
O-17



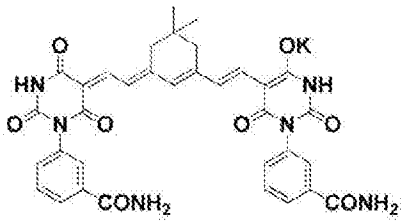
O-18



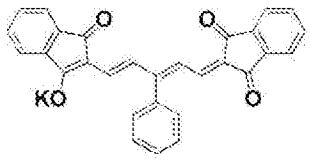
O-19



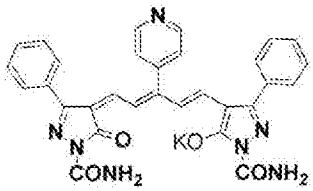
O-20



O-21



O-22



O-23

[0060] 本発明の赤外線吸収組成物は、赤外線吸収剤として、メチン色素以外の化合物を含有することができる。例えば、ピロロピロール化合物、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、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などが挙げられる。

本発明において、赤外線吸収剤の全質量中における、メチン色素以外の化合物の含有量は、２０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。また、本発明の赤外線吸収組成物は、メチン色素以外の赤外線吸収剤を含有しない態様とすることもできる。

[0061] ＜＜有彩色着色剤＞＞

本発明の赤外線吸収組成物は、有彩色着色剤を含有することができる。本発明において、「有彩色着色剤」とは、白色着色剤および黒色着色剤以外の着色剤を意味する。有彩色着色剤は、波長４００ｎｍ以上６５０ｎｍ未満の範囲に吸収極大を有する着色剤が好ましい。

[0062] 本発明において、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。

顔料は、平均粒径（ｒ）が、好ましくは２０ｎｍ≦ｒ≦３００ｎｍ、より好ましくは２５ｎｍ≦ｒ≦２５０ｎｍ、特に好ましくは３０ｎｍ≦ｒ≦２００ｎｍを満たすことが好ましい。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±１００）ｎｍに入る二次粒子が全体の７０質量％以上、好ましくは８０質量％以上であることが好ましい。なお、二次粒子の粒径分布は、散乱強度分布を用いて測定することができる。

なお、一次粒子の平均粒径は、走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）あるいは透過型電子顕微鏡（ＴＥＭ）で観察し、粒子が凝集していない部分で粒子サイズを１００個計測し、平均値を算出することによって求めることができる。

[0063] 顔料は、有機顔料であることが好ましく、以下の有機顔料を挙げることができる。但し本発明は、これらに限定されない。

カラーインデックス（Ｃ．Ｉ．）Ｐｉｇｍｅｎｔ　Ｙｅｌｌｏｗ　１，２，３，４，５，６，１０，１１，１２，１３，１４，１５，１６，１７，１８，２０，２４，３１，３２，３４，３５，３５：１，３６，３６：１，３７，３７：１，４０，４２，４３，５３，５５，６０，６１，６２，６３，６５，７３，７４，７７，８１，８３，８６，９３，９４，９５，９７，９８，１００，１０１，１０４，１０６，１０８，１０９，１１０，１１３，１１４，１１５，１１６，１１７，１１８，１１９，１２０，１２３，１２５，１２６，１２７，１２８，１２９，１３７，１３８，１３９，１４７，

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、単独若しくは種々組合せて用いることができる。

[0064] 染料としては特に制限はなく、公知の染料が使用できる。化学構造としては、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

キノン系、アゾメチン系、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使用できる。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。

[0065] また、染料としては、酸性染料及び／又はその誘導体が好適に使用できる場合がある。

その他、直接染料、塩基性染料、媒染染料、酸性媒染染料、アゾイック染料、分散染料、油溶染料、食品染料、及び／又は、これらの誘導体等も有用に使用することができる。

[0066] 以下に酸性染料の具体例を挙げるが、これらに限定されない。例えば、以下の染料および、これらの染料の誘導体が挙げられる。

Ａｃｉｄ ａｌｉｚａｒｉｎ ｖｉｏｌｅｔ Ｎ、

Ａｃｉｄ ｂｌｕｅ １，７，９，１５，１８，２３，２５，２７，２９，４０～４５，６２，７０，７４，８０，８３，８６，８７，９０，９２，１０３，１１２，１１３，１２０，１２９，１３８，１４７，１５８，１７１，１８２，１９２，２４３，３２４：１、

Ａｃｉｄ ｃｈｒｏｍｅ ｖｉｏｌｅｔ Ｋ、

Ａｃｉｄ Ｆｕｃｈｓｉｎ；ａｃｉｄ ｇｒｅｅｎ １，３，５，９，１６，２５，２７，５０、

Ａｃｉｄ ｏｒａｎｇｅ ６，７，８，１０，１２，５０，５１，５２，５６，６３，７４，９５、

Ａｃｉｄ ｒｅｄ １，４，８，１４，１７，１８，２６，２７，２９，３１，３４，３５，３７，４２，４４，５０，５１，５２，５７，６６，７３，８０，８７，８８，９１，９２，９４，９７，１０３，１１１，１１４，１２９，１３３，１３４，１３８，１４３，１４５，１５０，１５１，１

５８，１７６，１８３，１９８，２１１，２１５，２１６，２１７，２４９，２５２，２５７，２６０，２６６，２７４、

Ａｃｉｄ ｖｉｏｌｅｔ ６Ｂ，７，９，１７，１９、

Ａｃｉｄ ｙｅｌｌｏｗ １，３，７，９，１１，１７，２３，２５，２９，３４，３６，４２，５４，７２，７３，７６，７９，９８，９９，１１１，１１２，１１４，１１６，１８４，２４３、

Ｆｏｏｄ Ｙｅｌｌｏｗ ３

[0067] また、上記以外の、アゾ系、キサンテン系、フタロシアニン系の酸性染料も好ましく、Ｃ．Ｉ．Ｓｏｌｖｅｎｔ Ｂｌｕｅ ４４、３８；Ｃ．Ｉ．Ｓｏｌｖｅｎｔ ｏｒａｎｇｅ ４５；Ｒｈｏｄａｍｉｎｅ Ｂ、Ｒｈｏｄａｍｉｎｅ １１０等の酸性染料及びこれらの染料の誘導体も好ましく用いられる。

なかでも、染料としては、トリアリールメタン系、アントラキノン系、アゾメチン系、ベンジリデン系、オキソノール系、シアニン系、フェノチアジン系、ピロロピラゾールアゾメチン系、キサンテン系、フタロシアニン系、ベンゾピラン系、インジゴ系、ピラゾールアゾ系、アニリノアゾ系、ピラゾロトリアゾールアゾ系、ピリドンアゾ系、アントラピリドン系、ピロメテン系から選ばれる着色剤であることが好ましい。

さらに、顔料と染料を組み合わせて使用してもよい。

[0068] 本発明の赤外線吸収組成物が、有彩色着色剤を含有する場合、有彩色着色剤の含有量は、本発明の赤外線吸収組成物の全固形分中０．１～７０質量％とすることが好ましい。下限は、０．５質量％以上が好ましく、１．０質量％以上がより好ましい。上限は、６０質量％以下が好ましく、５０質量％以下がより好ましい。

有彩色着色剤の含有量は、赤外線吸収剤１００質量部に対し、１０～１０００質量部が好ましく、５０～８００質量部がより好ましい。

また、有彩色着色剤と赤外線吸収剤との合計量は、本発明の赤外線吸収組成物の全固形分中１～８０質量％とすることが好ましい。下限は、５質量％

以上が好ましく、１０質量％以上がより好ましい。上限は、７０質量％以下が好ましく、６０質量％以下がより好ましい。

本発明の赤外線吸収組成物が、有彩色着色剤を２種以上含む場合、その合計量が上記範囲内であることが好ましい。

[0069] ＜＜樹脂＞＞

本発明の赤外線吸収組成物は、樹脂を含有することができる。樹脂は、例えば、赤外線吸収剤や有彩色着色剤などを組成物中で分散させる用途、バインダーの用途で配合される。なお、主に赤外線吸収剤や有彩色着色剤など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。

[0070] 樹脂の重量平均分子量（Ｍｗ）は、２，０００～２，０００，０００が好ましい。上限は、１，０００，０００以下が好ましく、５００，０００以下がより好ましい。下限は、３，０００以上が好ましく、５，０００以上がより好ましい。

[0071] 樹脂の含有量は、赤外線吸収組成物の全固形分の１０～８０質量％であることが好ましく、２０～６０質量％であることがより好ましい。赤外線吸収組成物は、樹脂を、１種のみを含んでいてもよいし、２種以上含んでいてもよい。２種以上含む場合は、その合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0072] （分散剤）

本発明の赤外線吸収組成物は、樹脂として分散剤を含有することできる。分散剤としては、高分子分散剤〔例えば、アミン基を有する樹脂（ポリアミドアミンとその塩など）、オリゴイミン系樹脂、ポリカルボン酸とその塩、高分子量不飽和酸エステル、変性ポリウレタン、変性ポリエステル、変性ポリ（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル系共重合体、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物〕等を挙げることができる。

高分子分散剤は、その構造から更に直鎖状高分子、末端変性型高分子、グラフト型高分子、ブロック型高分子に分類することができる。

また、高分子分散剤としては、酸価が６０ｍｇＫＯＨ／ｇ以上（より好ましくは、酸価６０ｍｇＫＯＨ／ｇ以上、３００ｍｇＫＯＨ／ｇ以下）の樹脂も好適に挙げることができる。

[0073] 末端変性型高分子としては、例えば、特開平３－１１２９９２号公報、特表２００３－５３３４５５号公報等に記載の末端にりん酸基を有する高分子、特開２００２－２７３１９１号公報等に記載の末端にスルホン酸基を有する高分子、特開平９－７７９９４号公報等に記載の有機色素の部分骨格や複素環を有する高分子などが挙げられる。また、特開２００７－２７７５１４号公報に記載の高分子末端に２個以上の顔料表面へのアンカー部位（酸基、塩基性基、有機色素の部分骨格やヘテロ環等）を導入した高分子も分散安定性に優れ好ましい。

[0074] グラフト型高分子としては、例えば、特開昭５４－３７０８２号公報、特表平８－５０７９６０号公報、特開２００９－２５８６６８公報等に記載のポリ（低級アルキレンイミン）とポリエステルとの反応生成物、特開平９－１６９８２１号公報等に記載のポリアリルアミンとポリエステルとの反応生成物、特開平１０－３３９９４９号公報、特開２００４－３７９８６号公報等に記載のマクロモノマーと窒素原子を含有する基を有するモノマーとの共重合体、特開２００３－２３８８３７号公報、特開２００８－９４２６号公報、特開２００８－８１７３２号公報等に記載の有機色素の部分骨格や複素環を有するグラフト型高分子、特開２０１０－１０６２６８号公報等に記載のマクロモノマーと酸基含有モノマーの共重合体などが挙げられる。

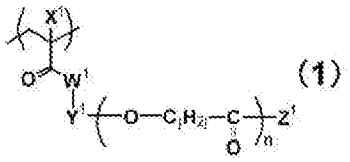
[0075] グラフト型高分子をラジカル重合で製造する際に用いるマクロモノマーとしては、公知のマクロモノマーを用いることができ、東亞合成（株）製のマクロモノマーＡＡ－６（末端基がメタクリロイル基であるポリメタクリル酸メチル）、ＡＳ－６（末端基がメタクリロイル基であるポリスチレン）、ＡＮ－６Ｓ（末端基がメタクリロイル基であるスチレンとアクリロニトリルとの共重合体）、ＡＢ－６（末端基がメタクリロイル基であるポリアクリル酸ブチル）、（株）ダイセル製のプラクセルＦＭ５（メタクリル酸２－ヒドロ

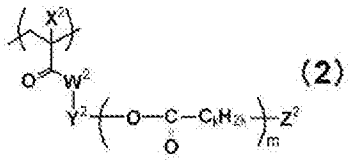
キシエチルのε－カプロラクトン５モル当量付加品）、ＦＡ１０Ｌ（アクリル酸２－ヒドロキシエチルのε－カプロラクトン１０モル当量付加品）、及び特開平２－２７２００９号公報に記載のポリエステル系マクロモノマー等が挙げられる。これらの中でも、特に柔軟性且つ親溶剤性に優れるポリエステル系マクロモノマーが、顔料分散物の分散性、分散安定性、及び顔料分散物を用いた組成物が示す現像性の観点から特に好ましく、更に、特開平２－２７２００９号公報に記載のポリエステル系マクロモノマーで表されるポリエステル系マクロモノマーが最も好ましい。

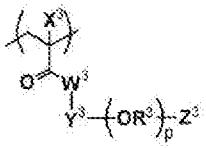
ブロック型高分子としては、特開２００３－４９１１０号公報、特開２００９－５２０１０号公報等に記載のブロック型高分子が好ましい。

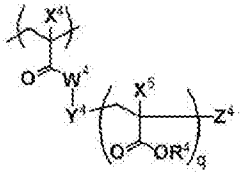
[0076] 樹脂は、下記式（１）～式（４）のいずれかで表される繰り返し単位を含むグラフト共重合体を用いることもできる。

[0077] [化31]


(1)


(2)


(3)


(4)

[0078] X^1、X^2、X^3、X^4、及び、X^5はそれぞれ独立に水素原子或いは１価の有機基を表す。水素原子または炭素数１～１２のアルキル基が好ましく、水素原子またはメチル基がより好ましく、メチル基が特に好ましい。

W^1、W^2、W^3、及び、W^4はそれぞれ独立に酸素原子またはＮＨを表し、酸素原子が好ましい。

R^3は、分岐若しくは直鎖のアルキレン基（炭素数は１～１０が好ましく、２又は３であることがより好ましい）を表し、分散安定性の観点から、－CH_2－ＣＨ（CH_3）－で表される基、又は、－ＣＨ（CH_3）－CH_2－で表さ

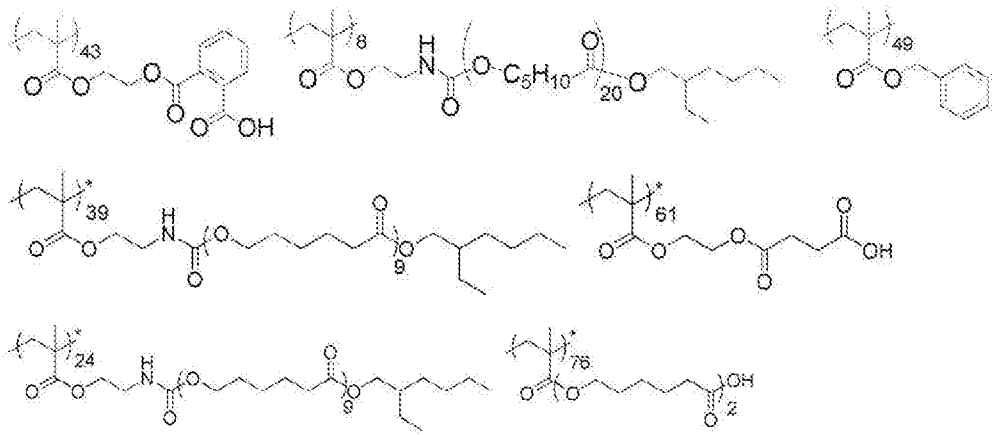
れる基が好ましい。

Y[1]、Y[2]、Y[3]、及び、Y[4]はそれぞれ独立に２価の連結基であり、特に構造上制約されない。

上記グラフト共重合体については、特開２０１２－２５５１２８号公報の段落番号００２５～００６９の記載を参酌でき、本明細書には上記内容が組み込まれる。

上記グラフト共重合体の具体例としては、例えば、以下が挙げられる。また、特開２０１２－２５５１２８号公報の段落番号００７２～００９４に記載の樹脂を用いることができる。

[化32]

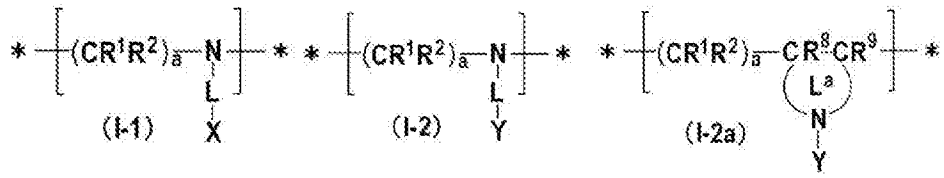


[0079] また、樹脂は、主鎖及び側鎖の少なくとも一方に窒素原子を含むオリゴイミン系分散剤を用いることもできる。オリゴイミン系分散剤としては、ｐＫａ１４以下の官能基を有する部分構造Ｘを有する繰り返し単位と、原子数４０～１０，０００の側鎖Ｙを含む側鎖とを有し、かつ主鎖及び側鎖の少なくとも一方に塩基性窒素原子を有する樹脂が好ましい。塩基性窒素原子とは、塩基性を呈する窒素原子であれば特に制限はない。

オリゴイミン系分散剤は、例えば、下記式（Ｉ－１）で表される繰り返し単位と、式（Ｉ－２）で表される繰り返し単位および／または式（Ｉ－２ａ）で表される繰り返し単位とを含む分散剤などが挙げられる。

[0080]

[化33]



R[1]及びR[2]は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子又はアルキル基（炭素数１～６が好ましい）を表す。ａは、各々独立に、１～５の整数を表す。＊は繰り返し単位間の連結部を表す。

R[8]及びR[9]はR[1]と同義の基である。

Ｌは単結合、アルキレン基（炭素数１～６が好ましい）、アルケニレン基（炭素数２～６が好ましい）、アリーレン基（炭素数６～２４が好ましい）、ヘテロアリーレン基（炭素数１～６が好ましい）、イミノ基（炭素数０～６が好ましい）、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、またはこれらの組合せに係る連結基である。なかでも、単結合もしくは－ＣR[5]R[6]－ＮR[7]－（イミノ基がＸもしくはＹの方になる）であることが好ましい。ここで、R[5]R[6]は各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基（炭素数１～６が好ましい）を表す。R[7]は水素原子または炭素数１～６のアルキル基である。

Ｌ[a]はＣR[8]ＣR[9]とＮとともに環構造を形成する構造部位であり、ＣR[8]ＣR[9]の炭素原子と合わせて炭素数３～７の非芳香族複素環を形成する構造部位であることが好ましい。さらに好ましくは、ＣR[8]ＣR[9]の炭素原子及びＮ（窒素原子）を合わせて５～７員の非芳香族複素環を形成する構造部位であり、より好ましくは５員の非芳香族複素環を形成する構造部位であり、ピロリジンを形成する構造部位であることが特に好ましい。この構造部位はさらにアルキル基等の置換基を有していてもよい。

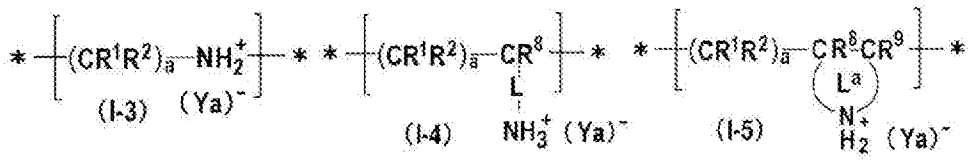
ＸはｐＫａ１４以下の官能基を有する基を表す。

Ｙは原子数４０～１０，０００の側鎖を表す。

上記分散剤（オリゴイミン系分散剤）は、さらに式（Ｉ－３）、式（Ｉ－４）、および、式（Ｉ－５）で表される繰り返し単位から選ばれる１種以上を共重合成分として含有していてもよい。上記分散剤が、このような繰り返

し単位を含むことで、分散性能を更に向上させることができる。

[0081] [化34]



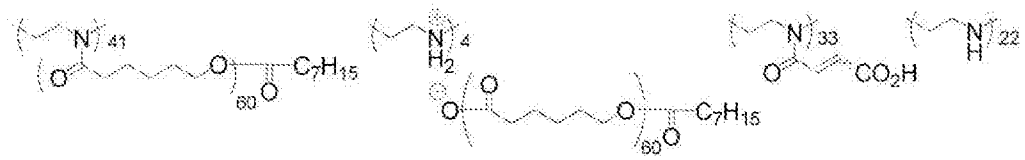
[0082] R^1、R^2、R^8、R^9、L、L^a、a及び＊は式（Ｉ－１）、（Ｉ－２）、（Ｉ－２ａ）における規定と同義である。

Ｙａはアニオン基を有する原子数４０～１０，０００の側鎖を表す。式（Ｉ－３）で表される繰り返し単位は、主鎖部に一級又は二級アミノ基を有する樹脂に、アミンと反応して塩を形成する基を有するオリゴマー又はポリマーを添加して反応させることで形成することが可能である。

[0083] オリゴイミン系分散剤については、特開２０１２－２５５１２８号公報の段落番号０１０２～０１６６の記載を参酌でき、本明細書には上記内容が組み込まれる。

オリゴイミン系分散剤の具体例としては、例えば、以下の樹脂が挙げられる。また、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35]



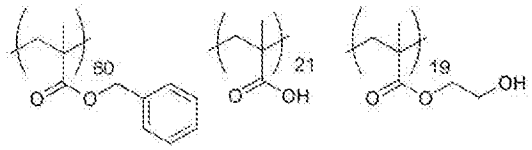
[0084] 樹脂（分散剤）は、市販品としても入手可能であり、そのような具体例としては、ＢＹＫＣｈｅｍｉｅ社製「Ｄｉｓｐｅｒｂｙｋ－１０１（ポリアミドアミン燐酸塩）、１０７（カルボン酸エステル）、１１０、１１１（酸基を含む共重合物）、１３０（ポリアミド）、１６１、１６２、１６３、１６４、１６５、１６６、１７０（高分子共重合物）」、「ＢＹＫ－Ｐ１０４、Ｐ１０５（高分子量不飽和ポリカルボン酸）」、ＥＦＫＡ社製「ＥＦＫＡ４０４７、４０５０～４１６５（ポリウレタン系）、ＥＦＫＡ４３３０～４３

４０（ブロック共重合体）、４４００～４４０２（変性ポリアクリレート）、５０１０（ポリエステルアミド）、５７６５（高分子量ポリカルボン酸塩）、６２２０（脂肪酸ポリエステル）、６７４５（フタロシアニン誘導体）、６７５０（アゾ顔料誘導体）」、味の素ファインテクノ社製「アジスパーＰＢ８２１、ＰＢ８２２、ＰＢ８８０、ＰＢ８８１」、共栄社化学社製「フローレンＴＧ－７１０（ウレタンオリゴマー）」、「ポリフローＮｏ．５０Ｅ、Ｎｏ．３００（アクリル系共重合体）」、楠本化成社製「ディスパロンＫＳ－８６０、８７３ＳＮ、８７４、＃２１５０（脂肪族多価カルボン酸）、＃７００４（ポリエーテルエステル）、ＤＡ－７０３－５０、ＤＡ－７０５、ＤＡ－７２５」、花王社製「デモールＲＮ、Ｎ（ナフタレンスルホン酸ホルマリン重縮合物）、ＭＳ、Ｃ、ＳＮ－Ｂ（芳香族スルホン酸ホルマリン重縮合物）」、「ホモゲノールＬ－１８（高分子ポリカルボン酸）」、「エマルゲン９２０、９３０、９３５、９８５（ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル）」、「アセタミン８６（ステアリルアミンアセテート）」、日本ルーブリゾール（株）製「ソルスパース５０００（フタロシアニン誘導体）、２２０００（アゾ顔料誘導体）、１３２４０（ポリエステルアミン）、３０００、１７０００、２７０００（末端部に機能部を有する高分子）、２４０００、２８０００、３２０００、３８５００（グラフト型高分子）」、日光ケミカルズ社製「ニッコールＴ１０６（ポリオキシエチレンソルビタンモノオレート）、ＭＹＳ－ＩＥＸ（ポリオキシエチレンモノステアレート）」、川研ファインケミカル（株）製「ヒノアクトＴ－８０００Ｅ」、信越化学工業（株）製「オルガノシロキサンポリマーＫＰ３４１」、森下産業（株）製「ＥＦＫＡ－４６、ＥＦＫＡ－４７、ＥＦＫＡ－４７ＥＡ、ＥＦＫＡポリマー１００、ＥＦＫＡポリマー４００、ＥＦＫＡポリマー４０１、ＥＦＫＡポリマー４５０」、サンノプコ（株）製「ディスパースエイド６、ディスパースエイド８、ディスパースエイド１５、ディスパースエイド９１００」等の高分子分散剤、（株）ＡＤＥＫＡ製「アデカプルロニックＬ３１、Ｆ３８、Ｌ４２、Ｌ４４、Ｌ６１、Ｌ６４、Ｆ６８、Ｌ７２、Ｐ９５、Ｆ７７

、Ｐ８４、Ｆ８７、Ｐ９４、Ｌ１０１、Ｐ１０３、Ｆ１０８、Ｌ１２１、Ｐ－１２３」、及び三洋化成（株）製「イオネットＳ－２０」等が挙げられる。

[0085] これらの樹脂は、単独で使用してもよく、２種以上を組み合わせて使用してもよい。また、後述のアルカリ可溶性樹脂を分散剤として使用することもできる。アルカリ可溶性樹脂としては、（メタ）アクリル酸共重合体、イタコン酸共重合体、クロトン酸共重合体、マレイン酸共重合体、部分エステル化マレイン酸共重合体、側鎖にカルボン酸を有する酸性セルロース誘導体、水酸基を有するポリマーに酸無水物を付加した樹脂が挙げられ、特に（メタ）アクリル酸共重合体が好ましい。また、特開平１０－３００９２２号公報に記載のＮ位置換マレイミドモノマー共重合体、特開２００４－３００２０４号公報に記載のエーテルダイマー共重合体、特開平７－３１９１６１号公報に記載の重合性基を含有するアルカリ可溶性樹脂も好ましい。また、下記構造の樹脂を、分散剤として用いることもできる。

[化36]



[0086] 分散剤の含有量は、顔料１００質量部に対して、１～８０質量部であることが好ましく、５～７０質量部がより好ましく、１０～６０質量部であることが更に好ましい。

[0087] （アルカリ可溶性樹脂）

本発明の赤外線吸収組成物は、樹脂としてアルカリ可溶性樹脂を含有することができる。アルカリ可溶性樹脂を含有することにより、現像性およびパターン形成性が向上する。なお、アルカリ可溶性樹脂は、分散剤やバインダーとして用いることもできる。なお、パターンを形成しない場合は、アルカリ可溶性樹脂は使用しなくてもよい。

[0088] アルカリ可溶性樹脂の分子量としては、特に定めるものではないが、重量

平均分子量（Ｍｗ）が５０００～１００，０００であることが好ましい。また、数平均分子量（Ｍｎ）は、１０００～２０，０００であることが好ましい。

アルカリ可溶性樹脂としては、線状有機高分子重合体であってもよく、分子（好ましくは、アクリル系共重合体、スチレン系共重合体を主鎖とする分子）中に少なくとも１つのアルカリ溶解を促進する基を有する樹脂の中から適宜選択することができる。

[0089] アルカリ可溶性樹脂としては、耐熱性の観点からは、ポリヒドロキシスチレン系樹脂、ポリシロキサン系樹脂、アクリル系樹脂、アクリルアミド系樹脂、アクリル／アクリルアミド共重合体樹脂が好ましく、現像性制御の観点からは、アクリル系樹脂、アクリルアミド系樹脂、アクリル／アクリルアミド共重合体樹脂が好ましい。

アルカリ溶解を促進する基（以下、酸基ともいう）としては、例えば、カルボキシル基、リン酸基、スルホン酸基、フェノール性ヒドロキシル基などが挙げられ、有機溶剤に可溶で弱アルカリ水溶液により現像可能な基が好ましく、カルボキシル基が特に好ましい。酸基は、１種のみであってもよいし、２種以上であってもよい。

[0090] アルカリ可溶性樹脂の製造には、例えば、公知のラジカル重合法による方法を適用することができる。ラジカル重合法でアルカリ可溶性樹脂を製造する際の温度、圧力、ラジカル開始剤の種類およびその量、溶媒の種類等々の重合条件は、当業者において容易に設定可能であり、実験的に条件を定めるようにすることもできる。

[0091] アルカリ可溶性樹脂としては、側鎖にカルボン酸を有するポリマーが好ましく、メタクリル酸共重合体、アクリル酸共重合体、イタコン酸共重合体、クロトン酸共重合体、マレイン酸共重合体、部分エステル化マレイン酸共重合体、ノボラック型樹脂などのアルカリ可溶性フェノール樹脂、側鎖にカルボキシル基を有する酸性セルロース誘導体、ヒドロキシル基を有するポリマーに酸無水物を付加させたものが挙げられる。特に、（メタ）アクリル酸と

、（メタ）アクリル酸と共重合可能な他のモノマーとの共重合体が、アルカリ可溶性樹脂として好適である。（メタ）アクリル酸と共重合可能な他のモノマーとしては、アルキル（メタ）アクリレート、アリール（メタ）アクリレート、ビニル化合物などが挙げられる。アルキル（メタ）アクリレートおよびアリール（メタ）アクリレートとしては、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、ペンチル（メタ）アクリレート、ヘキシル（メタ）アクリレート、オクチル（メタ）アクリレート、フェニル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、トリル（メタ）アクリレート、ナフチル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート等、ビニル化合物としては、スチレン、α－メチルスチレン、ビニルトルエン、グリシジルメタクリレート、アクリロニトリル、ビニルアセテート、Ｎ－ビニルピロリドン、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、ポリスチレンマクロモノマー、ポリメチルメタクリレートマクロモノマー等が挙げられる。また、他のモノマーとして、特開平１０－３００９２２号公報に記載のＮ位置換マレイミドモノマー（例えば、Ｎ－フェニルマレイミド、Ｎ－シクロヘキシルマレイミド等）を挙げることができる。なお、これらの（メタ）アクリル酸と共重合可能な他のモノマーは１種のみであってもよいし、２種以上であってもよい。

[0092] また、膜の架橋効率を向上させるために、重合性基を有したアルカリ可溶性樹脂を使用してもよい。重合性基としては、（メタ）アリル基、（メタ）アクリロイル基等が挙げられる。重合性基を有したアルカリ可溶性樹脂は、重合性基を側鎖に含有したアルカリ可溶性樹脂等が有用である。

重合性基を含有するアルカリ可溶性樹脂としては、ダイヤナールＮＲシリーズ（三菱レイヨン株式会社製）、Ｐｈｏｔｏｍｅｒ６１７３（ＣＯＯＨ含有 ｐｏｌｙｕｒｅｔｈａｎｅ ａｃｒｙｌｉｃ ｏｌｉｇｏｍｅｒ．Ｄｉａｍｏｎｄ Ｓｈａｍｒｏｃｋ Ｃｏ．，Ｌｔｄ．製）、ビスコートＲ－２６４、ＫＳレジスト１０６（いずれも大阪有機化学工業株式会社製）、サイ

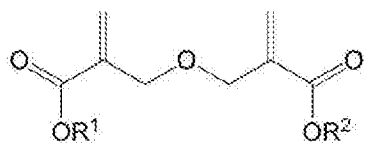
クロマーＰシリーズ（例えば、ＡＣＡ２３０ＡＡ）、プラクセル　ＣＦ２００シリーズ（いずれも（株）ダイセル製）、Ｅｂｅｃｒｙｌ３８００（ダイセルユーシービー（株）製）、アクリキュアーＲＤ－Ｆ８(日本触媒社製)などが挙げられる。

[0093] アルカリ可溶性樹脂は、ベンジル（メタ）アクリレート／（メタ）アクリル酸共重合体、ベンジル（メタ）アクリレート／（メタ）アクリル酸／２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート共重合体、ベンジル（メタ）アクリレート／（メタ）アクリル酸／他のモノマーからなる多元共重合体が好ましく用いることができる。また、２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートを共重合したもの、特開平７－１４０６５４号公報に記載の２－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート／ポリスチレンマクロモノマー／ベンジルメタクリレート／メタクリル酸共重合体、２－ヒドロキシ－３－フェノキシプロピルアクリレート／ポリメチルメタクリレートマクロモノマー／ベンジルメタクリレート／メタクリル酸共重合体、２－ヒドロキシエチルメタクリレート／ポリスチレンマクロモノマー／メチルメタクリレート／メタクリル酸共重合体、２－ヒドロキシエチルメタクリレート／ポリスチレンマクロモノマー／ベンジルメタクリレート／メタクリル酸共重合体なども好ましく用いることができる。

また、市販品としては、例えばＦＦ－４２６（藤倉化成社製）などを用いることもできる。

[0094] アルカリ可溶性樹脂は、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を重合してなるポリマー（ａ）を含むことも好ましい。

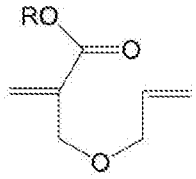
[0095] [化37]



(ED1)

[0096] 式（ＥＤ１）中、R^1およびR^2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38]



(ED2)

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）の具体例としては、特開２０１０－１６８５３９号公報の記載を参酌できる。

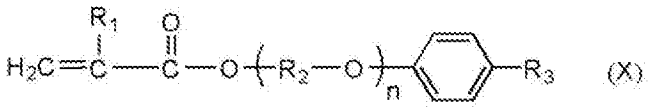
[0097] 式（ＥＤ１）中、R^1およびR^2で表される置換基を有していてもよい炭素数１～２５の炭化水素基としては、特に制限はないが、例えば、メチル、エチル、ｎ－プロピル、イソプロピル、ｎ－ブチル、イソブチル、ｔｅｒｔ－ブチル、ｔｅｒｔ－アミル、ステアリル、ラウリル、２－エチルヘキシル等の直鎖状または分岐状のアルキル基；フェニル等のアリール基；シクロヘキシル、ｔｅｒｔ－ブチルシクロヘキシル、ジシクロペンタジエニル、トリシクロデカニル、イソボルニル、アダマンチル、２－メチル－２－アダマンチル等の脂環式基；１－メトキシエチル、１－エトキシエチル等のアルコキシで置換されたアルキル基；ベンジル等のアリール基で置換されたアルキル基；等が挙げられる。これらの中でも特に、メチル、エチル、シクロヘキシル、ベンジル等のような酸や熱で脱離しにくい１級または２級炭素の置換基が耐熱性の点で好ましい。

[0098] 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。エーテルダイマーは、１種のみであってもよいし、２種以上であってもよい。式（ＥＤ１）で示される化合物および／または式（ＥＤ２）で示される化合物由来の構造体は、その他のモノマーを共重合させてもよい。

[0099] アルカリ可溶性樹脂は、下記式（Ｘ）で示される化合物に由来する繰り返

し単位を含んでいてもよい。

[化39]

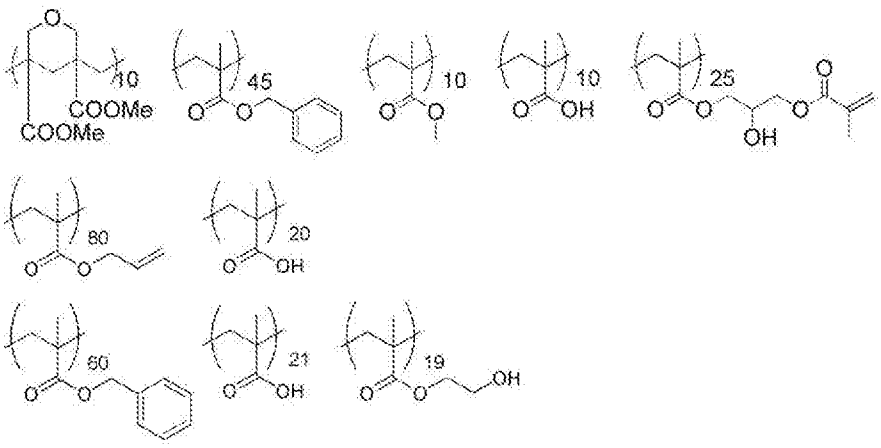


式（Ｘ）において、R_1は、水素原子またはメチル基を表し、R_2は炭素数２～１０のアルキレン基を表し、R_3は、水素原子またはベンゼン環を含んでもよい炭素数１～２０のアルキル基を表す。ｎは１～１５の整数を表す。

[0100] 上記式（Ｘ）において、R_2のアルキレン基の炭素数は、２～３が好ましい。また、R_3のアルキル基の炭素数は１～２０であり、好ましくは１～１０である。R_3のアルキル基はベンゼン環を含んでもよい。R_3で表されるベンゼン環を含むアルキル基としては、ベンジル基、２－フェニル（イソ）プロピル基等を挙げることができる。

[0101] アルカリ可溶性樹脂の具体例としては、以下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40]



[0102] アルカリ可溶性樹脂は、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、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

さらに、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。

[0103] アルカリ可溶性樹脂の酸価は、３０～５００ｍｇＫＯＨ／ｇが好ましい。下限は、５０ｍｇＫＯＨ／ｇ以上がより好ましく、７０ｍｇＫＯＨ／ｇ以上が更に好ましい。上限は、４００ｍｇＫＯＨ／ｇ以下がより好ましく、２００ｍｇＫＯＨ／ｇ以下がさらに好ましく、１５０ｍｇＫＯＨ／ｇ以下が特に好ましく、１２０ｍｇＫＯＨ／ｇ以下が一層好ましい。

[0104] アルカリ可溶性樹脂の含有量は、赤外線吸収組成物の全固形分に対して、０．１～５０質量％が好ましい。下限は、０．５質量％以上が好ましく、１質量％以上がより好ましく、２質量％以上が更に好ましく、３質量％以上が特に好ましい。上限は、３０質量％以下がより好ましく、１０質量％以下が更に好ましい。本発明の赤外線吸収組成物は、アルカリ可溶性樹脂を、１種のみを含んでいてもよいし、２種以上含んでいてもよい。２種以上含む場合は、その合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0105] （ポリマーの水性分散物）

本発明の赤外線吸収組成物は、樹脂として、ポリマーの水性分散物を用いて、水溶性の赤外線吸収組成物とすることもできる。本発明において、ポリマーの水性分散物とは、主成分が水である分散溶剤に樹脂が分散された分散物である。

[0106] 分散溶剤に含まれる水の含量は、３０～１００質量％が好ましく、５０～１００質量％がより好ましい。水以外の溶剤としては、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール類、アセトンやメチルエチルケトン等のケトン類、Ｎ－メチルピロリドン（ＮＭＰ）、テトラヒドロフラン、ブチルセロソルブ等のグリコールエーテル類等、水に溶解性を有する溶剤が好ましく用いられる。また、水性分散物中におけるポリマーの分散安定性、塗布性、乾燥後の皮膜特性向上のために、界面活性剤、アンモニア、トリエチルアミン、Ｎ,Ｎ－ジメチルエタノールアミン等のアミン類を、ポリマーに対して数質量％含んでもよい。

[0107] ポリマーとしては、アクリル樹脂、ビニル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂等の種々のポリマーを使用することができる。上記ポリマーは、メチロール基、ヒドロキシル基、カルボキシル基及びアミノ基のいずれかの基を有することが好ましく、ヒドロキシル基及びカルボキシル基が好ましく、特にカルボキシル基が好ましい。ポリマー中のヒドロキシル基又はカルボキシル基の含有量は、０．０００１～１当量／ｋｇが好ましく、特に０．００１～１当量／ｋｇが好ましい。

[0108] アクリル樹脂としては、アクリル酸、アクリル酸アルキル等のアクリル酸エステル類、アクリルアミド、アクリロニトリル、メタクリル酸、メタクリル酸アルキル等のメタクリル酸エステル類、メタクリルアミド及びメタクリロニトリルのいずれかのモノマーの単独重合体又はこれらのモノマー２種以上の重合により得られる共重合体を挙げることができる。これらの中では、アクリル酸アルキル等のアクリル酸エステル類、及びメタクリル酸アルキル等のメタクリル酸エステル類のいずれかのモノマーの単独重合体又はこれらのモノマー２種以上の重合により得られる共重合体が好ましい。例えば、炭素原子数１～６のアルキル基を有するアクリル酸エステル類及びメタクリル酸エステル類のいずれかのモノマーの単独重合体又はこれらのモノマー２種以上の重合により得られる共重合体を挙げることができる。

[0109] ビニル樹脂としては、ポリビニルアルコール、酸変性ポリビニルアルコー

ル、ポリビニルホルマール、ポリビニルブチラール、ポリビニルメチルエーテル、ポリオレフィン、エチレン／ブタジエン共重合体、ポリ酢酸ビニル、塩化ビニル／酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル／（メタ）アクリル酸エステル共重合体及びエチレン／酢酸ビニル系共重合体（好ましくはエチレン／酢酸ビニル／（メタ）アクリル酸エステル共重合体）を挙げることができる。これらの中で、ポリビニルアルコール、酸変性ポリビニルアルコール、ポリビニルホルマール、ポリオレフィン、エチレン／ブタジエン共重合体及びエチレン／酢酸ビニル系共重合体（好ましくは、エチレン／酢酸ビニル／アクリル酸エステル共重合体）が好ましい。

[0110] ポリウレタン樹脂としては、ポリヒドロキシ化合物（例、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン）、ポリヒドロキシ化合物と多塩基酸との反応により得られる脂肪族ポリエステル系ポリオール、ポリエーテルポリオール（例、ポリ（オキシプロピレンエーテル）ポリオール、ポリ（オキシエチレン－プロピレンエーテル）ポリオール）、ポリカーボネート系ポリオール、及びポリエチレンテレフタレートポリオールのいずれか一種、あるいはこれらの混合物とポリイソシアネートとから誘導されるポリウレタンを挙げることができる。

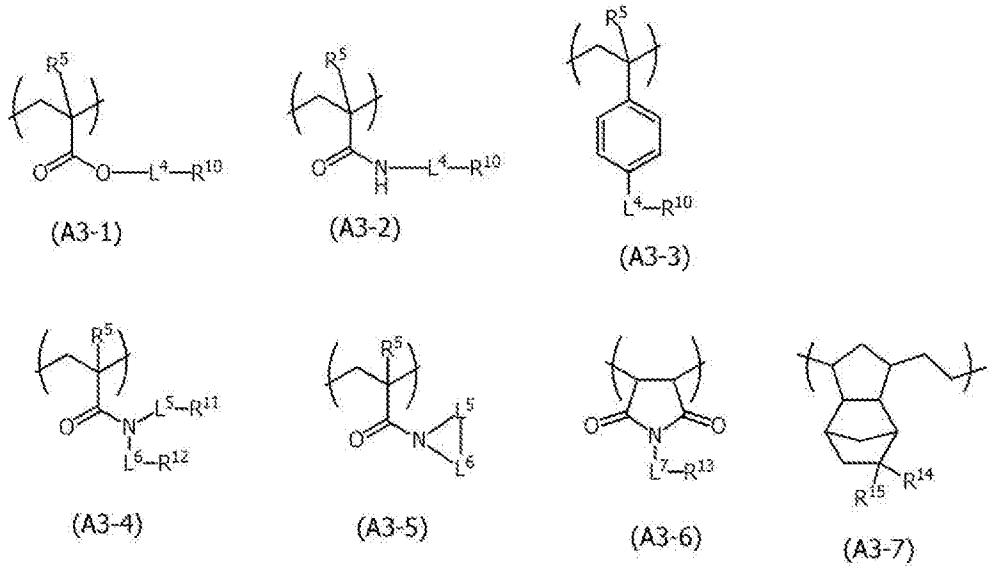
[0111] ポリエステル樹脂としては、一般に、ポリヒドロキシ化合物（例、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン）と多塩基酸との反応により得られるポリマーが使用される。

[0112] 上記ポリマーの中で、アクリル樹脂、ポリウレタン樹脂及びポリエステル樹脂が好ましく、特にアクリル樹脂が好ましい。ポリマーの水性分散物の市販品としては、例えば、ジュリマーＥＴ４１０（日本純薬（株）製、アクリル樹脂の水性分散物）などが挙げられる。

[0113] （その他の樹脂）

本発明において、樹脂は、式（Ａ３－１）～（Ａ３－７）で表される繰り返し単位を有する樹脂を含有することも好ましい。

[化41]



式中、R^5は水素原子またはアルキル基を表し、L^4～L^7はそれぞれ独立に、単結合または２価の連結基を表し、R^{10}～R^{13}はそれぞれ独立にアルキル基またはアリール基を表す。R^{14}およびR^{15}は、それぞれ独立に、水素原子または置換基を表す。

[0114] R^5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^5は、水素原子またはメチル基が好ましい。

[0115] L^4～L^7は、それぞれ独立して、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、アルキレン基、アリーレン基およびアルキレン基の少なくとも１つと－Ｏ－との組み合わせからなる基が好ましい。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、無置換のアルキレン基が好ましい。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。

[0116] R^{10}が表すアルキル基は、直鎖状、分岐状または環状のいずれでもよく、環状が好ましい。アルキル基は上述した置換基を有していてもよく、無置換のアルキル基であってもよい。アルキル基の炭素数は、１～３０が好ましく、１～２０がより好ましく、１～１０がさらに好ましい。R^{10}が表すアリール基の炭素数は６～１８が好ましく、６～１２がより好ましく、６がさらに好ましい。R^{10}は、環状のアルキル基またはアリール基が好ましい。

[0117] R^{11}、R^{12}が表すアルキル基は、直鎖状、分岐状または環状のいずれでも良く、直鎖状または分岐状が好ましい。アルキル基は上述した置換基を有していてもよく、無置換のアルキル基であってもよい。アルキル基の炭素数は１～１２が好ましく、１～６がより好ましく、１～４が更に好ましい。R^{11}およびR^{12}が表すアリール基の炭素数は６～１８が好ましく、６～１２がより好ましく、６が更に好ましい。R^{11}およびR^{12}は、直鎖状または分岐状のアルキル基が好ましい。

[0118] R^{13}が表すアルキル基は、直鎖状、分岐状または環状のいずれでも良く、直鎖状または分岐状が好ましい。アルキル基は上述した置換基を有していてもよく、無置換であってもよい。アルキル基の炭素数は１～１２が好ましく、１～６がより好ましく、１～４が更に好ましい。R^{13}が表すアリール基の炭素数は６～１８が好ましく、６～１２がより好ましく、６が更に好ましい。R^{13}は、直鎖状または分岐状のアルキル基、または、アリール基が好ましい。

[0119] R^{14}およびR^{15}が表す置換基は、上述した式１で説明した基が挙げられる。なかでも、R^{14}およびR^{15}の少なくとも一方は、シアノ基または、－ＣＯＯＲａを表すことが好ましい。Ｒａは、水素原子または置換基を表す。置換基は上述した置換基が挙げられる。例えば、アルキル基、アリール基が好ましい。

[0120] 上記の式（Ａ３－７）で表される繰り返し単位を有する樹脂の市販品としては、ＡＲＴＯＮ　Ｆ４５２０（ＪＳＲ（株）製）などが挙げられる。

[0121] （ゼラチン）

本発明の赤外線吸収組成物は、ゼラチンを含有することが好ましい。ゼラチンを含有することにより、耐熱性に優れた赤外線カットフィルタを形成しやすい。詳細なメカニズムは不明であるが、赤外線吸収剤とゼラチンとで会合体を形成しやすいためであると推測する。特に、赤外線吸収剤としてシアニン化合物を用いた場合、耐熱性に優れた赤外線カットフィルタを形成しやすい。

[0122] 本発明において、ゼラチンとしては、その合成方法によって、酸処理ゼラチンおよびアルカリ処理ゼラチン（石灰処理など）があり、いずれも好ましく用いることができる。ゼラチンの分子量は、１０，０００～１，０００，０００であることが好ましい。また、ゼラチンのアミノ基やカルボキシル基を利用して変性処理した変性ゼラチンも用いることができる（例えば、フタル化ゼラチンなど）。ゼラチンとしては、イナートゼラチン（例えば、新田ゼラチン７５０）、フタル化ゼラチン（例えば、新田ゼラチン８０１）などを用いることができる。

[0123] 赤外線カットフィルタの耐水性及び機械的強度を高めるため、種々の化合物（硬化剤）を用いてゼラチンを硬化させる事が好ましい。硬化剤は従来公知のものを使用することができる。例えばホルムアルデヒド、グルタルアルデヒドなどのアルデヒド系化合物類、米国特許第３，２８８，７７５号明細書に記載されている反応性のハロゲンを有する化合物類、米国特許第３，６４２，４８６号明細書、特公昭４９－１３５６３号に記載されている反応性のエチレン性不飽和結合を持つ化合物類、米国特許第３，０１７，２８０号明細書に記載されているアジリジン系化合物類、米国特許第３，０９１，５３７号明細書に記載されているエポキシ系化合物類、ムコクロル酸等のハロゲンカルボキシルアルデヒド類、ジヒドロキシジオキサン、ジクロロジオキサン等のジオキサン類、クロム明ばん、硫酸ジルコニウム等の無機硬膜剤が挙げられる。また、１，３－ジビニルスルホニル－２－プロパノールを用いることもできる。

[0124] 赤外線吸収組成物において、ゼラチンの含有量は、赤外線吸収組成物の全固形分に対し、１～８０質量％が好ましい。下限は、１０質量％以上が好ましく、２０質量％以上がより好ましい。上限は、６０質量％以下が好ましく、５０質量％以下がより好ましい。

[0125] ＜＜顔料誘導体＞＞

本発明の赤外線吸収組成物は、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、顔料の一部分を、酸性基、塩基性基で置換した構造を有する化合物が挙げられる。顔料誘導体は、分散性及び分散安定性の観点から、酸性基又は塩基性基を有する顔料誘導体を含有することが好ましい。

[0126] ＜＜硬化性化合物＞＞

本発明の赤外線吸収組成物は、硬化性化合物を含有することが好ましい。硬化性化合物としては、ラジカル、酸、熱により架橋可能な公知の化合物を用いることができる。例えば、エチレン性不飽和結合を有する基、環状エーテル（エポキシ、オキセタニル）基、メチロール基等を有する化合物が挙げられる。エチレン性不飽和結合を有する基としては、ビニル基、（メタ）アリル基、（メタ）アクリロイル基などが挙げられる。

本発明において、硬化性化合物は、重合性化合物が好ましく、ラジカル重合性化合物がより好ましい。

[0127] （重合性化合物）

本発明において、重合性化合物は、例えば、モノマー、プレポリマー、すなわち２量体、３量体及びオリゴマー、又はそれらの混合物並びにそれらの多量体などの化学的形態のいずれであってもよい。ラジカル重合性化合物の場合は、モノマーが好ましい。

重合性化合物の分子量は、１００～３０００が好ましい。上限は、２０００以下が好ましく、１５００以下が更に好ましい。下限は、１５０以上が好ましく、２５０以上が更に好ましい。

重合性化合物は、３～１５官能の（メタ）アクリレート化合物であることが好ましく、３～６官能の（メタ）アクリレート化合物であることがより好

ましい。

モノマー、プレポリマーの例としては、不飽和カルボン酸（例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸など）やそのエステル類、アミド類、並びにこれらの多量体が挙げられ、好ましくは、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アルコール化合物とのエステル、および不飽和カルボン酸と脂肪族多価アミン化合物とのアミド類、並びにこれらの多量体である。また、ヒドロキシル基、アミノ基、メルカプト基等の求核性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル或いはアミド類と、単官能若しくは多官能イソシアネート類或いはエポキシ類との付加反応物や、単官能若しくは多官能のカルボン酸との脱水縮合反応物等も好適に使用される。また、イソシアネート基、エポキシ基等の親電子性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル或いはアミド類と、単官能若しくは多官能のアルコール類、アミン類、チオール類との反応物、ハロゲン基やトシルオキシ基等の脱離性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル或いはアミド類と、単官能若しくは多官能のアルコール類、アミン類、チオール類との反応物も好適である。また、上記の不飽和カルボン酸の代わりに、不飽和ホスホン酸、スチレン等のビニルベンゼン誘導体、ビニルエーテル、アリルエーテル等に置き換えた化合物群を使用することも可能である。

これらの具体的な化合物としては、特開２００９－２８８７０５号公報の段落番号００９５～０１０８に記載されている化合物を本発明においても好適に用いることができる。

[0128] 本発明において、重合性化合物としては、エチレン性不飽和結合を有する基を１個以上有する、常圧下で１００℃以上の沸点を持つ化合物も好ましい。その例としては、例えば、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に記載の化合物を参酌でき、この内容は本明細書に組み込まれる。

[0129] 重合性化合物は、ジペンタエリスリトールトリアクリレート（市販品としてはＫＡＹＡＲＡＤ　Ｄ－３３０；日本化薬（株）製）、ジペンタエリスリ

トールテトラアクリレート（市販品としてはＫＡＹＡＲＡＤ　Ｄ－３２０；日本化薬（株）製）、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート（市販品としてはＫＡＹＡＲＡＤ　Ｄ－３１０；日本化薬（株）製）、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート（市販品としてはＫＡＹＡＲＡＤ　ＤＰＨＡ；日本化薬（株）製、Ａ－ＤＰＨ－１２Ｅ；新中村化学工業（株）製）、およびこれらの（メタ）アクリロイル基がエチレングリコール、プロピレングリコール残基を介して結合している構造（例えば、サートマー社から市販されている、ＳＲ４５４、ＳＲ４９９）が好ましい。これらのオリゴマータイプも使用できる。また、ＫＡＹＡＲＡＤ　ＲＰ－１０４０、ＤＰＣＡ－２０（日本化薬（株）製）を使用することもできる。

以下に好ましい重合性化合物の態様を示す。

[0130] 重合性化合物は、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基等の酸基を有していてもよい。酸基を有する重合性化合物としては、脂肪族ポリヒドロキシ化合物と不飽和カルボン酸とのエステルが好ましく、脂肪族ポリヒドロキシ化合物の未反応のヒドロキシル基に非芳香族カルボン酸無水物を反応させて酸基を持たせた重合性化合物がより好ましく、特に好ましくは、脂肪族ポリヒドロキシ化合物がペンタエリスリトール及び／又はジペンタエリスリトールであるエステルである。市販品としては、例えば、東亞合成（株）製の多塩基酸変性アクリルオリゴマーとして、Ｍ－３０５、Ｍ－５１０、Ｍ－５２０などが挙げられる。

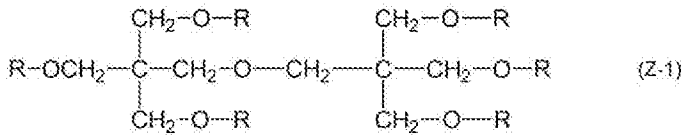
[0131] 酸基を有する重合性化合物の好ましい酸価としては、０．１～４０ｍｇＫＯＨ／ｇであり、特に好ましくは５～３０ｍｇＫＯＨ／ｇである。重合性化合物の酸価が０．１ｍｇＫＯＨ／ｇ以上であれば、現像溶解特性が良好であり、４０ｍｇＫＯＨ／ｇ以下であれば、製造や取扱い上、有利である。さらには、光重合性能が良好で、硬化性に優れる。

[0132] 重合性化合物は、カプロラクトン構造を有する化合物も好ましい態様である。

カプロラクトン構造を有する化合物としては、分子内にカプロラクトン構

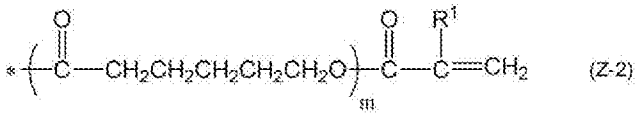
造を有する限り特に限定されるものではないが、例えば、トリメチロールエタン、ジトリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ジトリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、グリセリン、ジグリセロール、トリメチロールメラミン等の多価アルコールと、（メタ）アクリル酸及びε－カプロラクトンとをエステル化することにより得られる、ε－カプロラクトン変性多官能（メタ）アクリレートを挙げることができる。なかでも下記式（Ｚ－１）で表されるカプロラクトン構造を有する化合物が好ましい。

[0133] [化42]



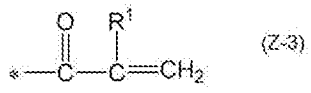
[0134] 式（Ｚ－１）中、６個のＲは全てが下記式（Ｚ－２）で表される基であるか、又は６個のＲのうち１～５個が下記式（Ｚ－２）で表される基であり、残余が下記式（Ｚ－３）で表される基である。

[0135] [化43]



[0136] 式（Ｚ－２）中、Ｒ[1]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。

[0137] [化44]



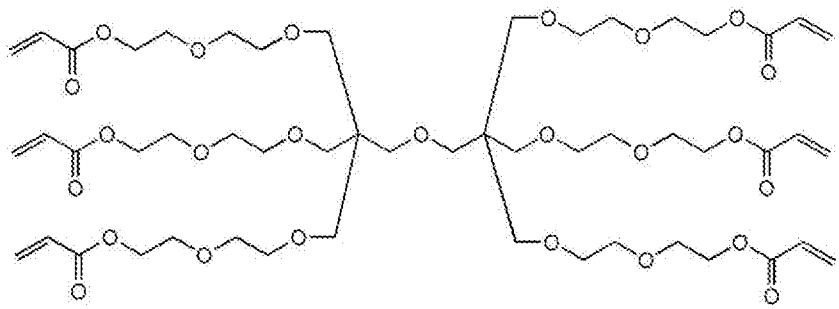
[0138] 式（Ｚ－３）中、Ｒ[1]は水素原子又はメチル基を示し、「＊」は結合手であることを示す。

[0139] カプロラクトン構造を有する重合性化合物は、例えば、日本化薬（株）からＫＡＹＡＲＡＤ　ＤＰＣＡシリーズとして市販されており、ＤＰＣＡ－２

０（上記式（Ｚ－１）～（Ｚ－３）において、ｍ＝１、式（Ｚ－２）で表される基の数＝２、Ｒ[1]が全て水素原子である化合物）、ＤＰＣＡ－３０（上記式（Ｚ－１）～（Ｚ－３）において、ｍ＝１、式（Ｚ－２）で表される基の数＝３、Ｒ[1]が全て水素原子である化合物）、ＤＰＣＡ－６０（上記式（Ｚ－１）～（Ｚ－３）において、ｍ＝１、式（Ｚ－２）で表される基の数＝６、Ｒ[1]が全て水素原子である化合物）、ＤＰＣＡ－１２０（上記式（Ｚ－１）～（Ｚ－３）において、ｍ＝２、式（Ｚ－２）で表される基の数＝６、Ｒ[1]が全て水素原子である化合物）等が挙げられる。

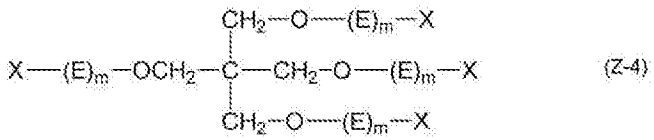
また、以下の化合物が挙げられる。

[化45]

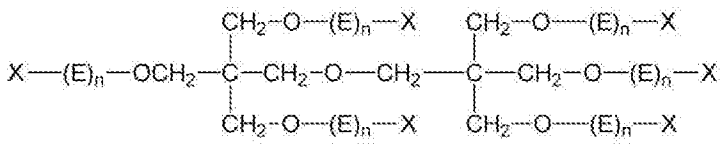


[0140] 重合性化合物は、下記式（Ｚ－４）又は（Ｚ－５）で表される化合物を用いることもできる。

[0141] [化46]



(Z-4)



(Z-5)

[0142] 式（Ｚ－４）及び（Ｚ－５）中、Ｅは、各々独立に、－（（CH_2）$_y$$CH_2O$）－、又は－（（$CH_2$）$_y$ＣＨ（$CH_3$）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。

[0143] 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－（（CH_2）$_y$$CH_2O$）－又は－（（$CH_2$）$_y$$CH(CH_3)O$）－は、酸素原子側の末端がＸに結合する形態が好ましい。

[0144] 式（Ｚ－４）又は式（Ｚ－５）で表される化合物は１種単独で用いてもよいし、２種以上併用してもよい。特に、式（Ｚ－５）において、６個のＸ全てがアクリロイル基である態様、式（Ｚ－５）において、６個のＸ全てがアクリロイル基である化合物と、６個のＸのうち、少なくとも１個が水素原子である化合物との混合物である態様が好ましい。このような構成とすることにより、現像性をより向上できる。

[0145] また、式（Ｚ－４）又は式（Ｚ－５）で表される化合物の重合性化合物中における全含有量としては、２０質量％以上が好ましく、５０質量％以上がより好ましい。

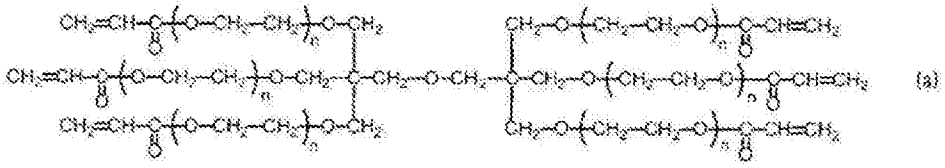
[0146] 式（Ｚ－４）又は式（Ｚ－５）で表される化合物は、従来公知の工程であ

る、ペンタエリスリトール又はジペンタエリスリトールにエチレンオキシド又はプロピレンオキシドを開環付加反応により開環骨格を結合する工程と、開環骨格の末端ヒドロキシル基に、例えば（メタ）アクリロイルクロライドを反応させて（メタ）アクリロイル基を導入する工程と、から合成することができる。各工程は良く知られた工程であり、当業者は容易に式（Ｚ－４）又は式（Ｚ－５）で表される化合物を合成することができる。

[0147] 式（Ｚ－４）又は式（Ｚ－５）で表される化合物の中でも、ペンタエリスリトール誘導体及び／又はジペンタエリスリトール誘導体がより好ましい。

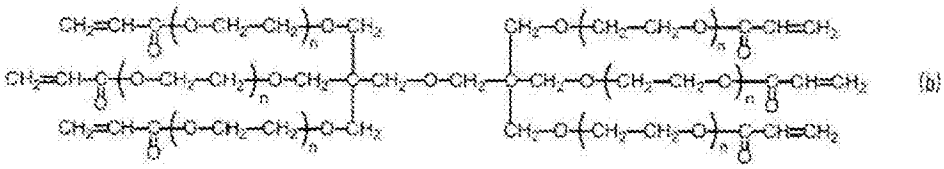
具体的には、下記式（ａ）～（ｆ）で表される化合物（以下、「例示化合物（ａ）～（ｆ）」とも称する。）が挙げられ、中でも、例示化合物（ａ）、（ｂ）、（ｅ）、（ｆ）が好ましい。

[0148] [化47]



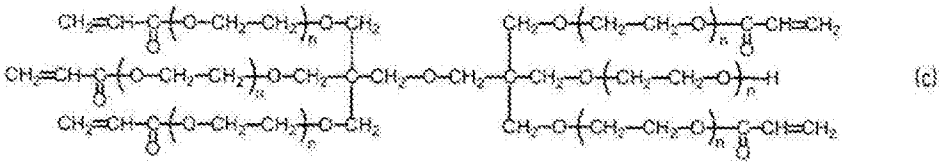
(a)

（各ｎの合計は６）



(b)

（各ｎの合計は１２）

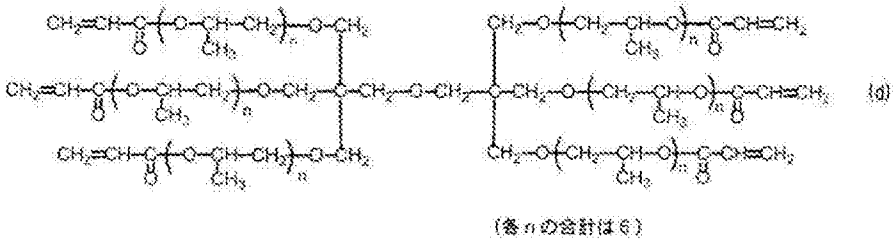


(c)

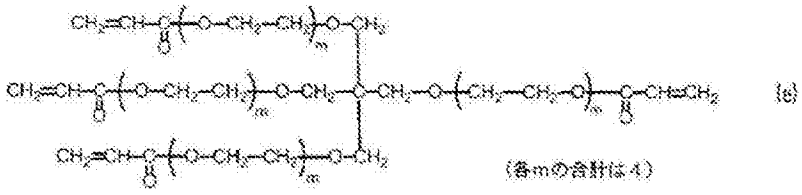
（各ｎの合計は１２）

[0149]

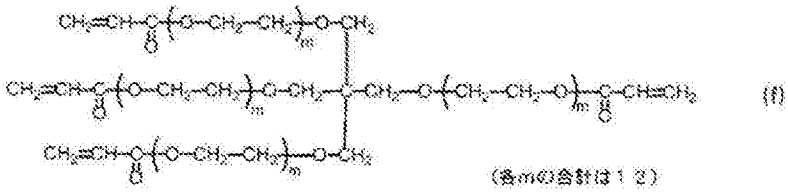
[化48]



(各nの合計は6)



(各mの合計は4)



(各mの合計は12)

[0150] 式（Ｚ－４）、式（Ｚ－５）で表される重合性化合物の市販品としては、例えばサートマー社製のエチレンオキシ鎖を４個有する４官能アクリレートであるＳＲ－４９４、日本化薬（株）製のペンチレンオキシ鎖を６個有する６官能アクリレートであるＤＰＣＡ－６０、イソブチレンオキシ鎖を３個有する３官能アクリレートであるＴＰＡ－３３０などが挙げられる。

[0151] 重合性化合物としては、特公昭４８－４１７０８号公報、特開昭５１－３７１９３号公報、特公平２－３２２９３号公報、特公平２－１６７６５号公報に記載されているようなウレタンアクリレート類や、特公昭５８－４９８６０号公報、特公昭５６－１７６５４号公報、特公昭６２－３９４１７号公報、特公昭６２－３９４１８号公報記載のエチレンオキサイド系骨格を有するウレタン化合物類も好適である。また、特開昭６３－２７７６５３号公報、特開昭６３－２６０９０９号公報、特開平１－１０５２３８号公報に記載される、分子内にアミノ構造やスルフィド構造を有する付加重合性化合物類

を用いることによって、非常に感光スピードに優れた赤外線吸収組成物を得ることができる。

市販品としては、ウレタンオリゴマーＵＡＳ－１０、ＵＡＢ－１４０（山陽国策パルプ社製）、ＵＡ－７２００（新中村化学工業（株）製）、ＤＰＨＡ－４０Ｈ（日本化薬（株）製）、ＵＡ－３０６Ｈ、ＵＡ－３０６Ｔ、ＵＡ－３０６Ｉ、ＡＨ－６００、Ｔ－６００、ＡＩ－６００（共栄社化学（株）製）などが挙げられる。

[0152]（環状エーテル基を有する化合物）

本発明では、硬化性化合物として、環状エーテル基を有する化合物を用いることもできる。環状エーテル基としては、エポキシ基、オキセタニル基が挙げられ、エポキシ基が好ましい。すなわち、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が好ましい。

ドライエッチング法でパターンを形成する場合には、環状エーテル基を有する化合物が硬化性化合物として好ましく用いられる。

環状エーテル基を有する化合物としては、１分子内に環状エーテル基を２つ以上有する化合物が好ましい。環状エーテル基は、１分子内に２～１０個が好ましく、２～５個がより好ましく、３個が特に好ましい。

[0153] 本発明において環状エーテル基を有する化合物は、２つのベンゼン環が炭化水素基で連結した構造を有するものが好ましく用いられる。炭化水素基は、炭素数１～６のアルキレン基が好ましい。

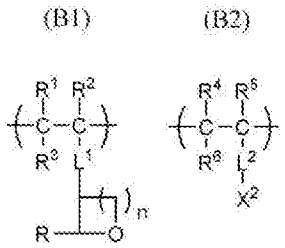
また、環状エーテル基は、連結基を介して連結していることが好ましい。連結基としては、アルキレン基、アリーレン基、－Ｏ－、－ＮＲ’－（Ｒ’は、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基または置換基を有していてもよいアリール基を表し、水素原子が好ましい）で表される構造、－SO_2－、－ＣＯ－、－Ｏ－および－Ｓ－から選ばれる少なくとも一つを含む基が挙げられる。

[0154] 環状エーテル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（macro

molecule）（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、３０００以下が好ましく、２０００以下がより好ましく、１５００以下が更に好ましい。

[0155] 環状エーテル基を有する化合物は、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。また下記式（Ｂ１）を含む繰り返し単位を有する重合体を用いることもできる。式（Ｂ１）を含む重合体は、さらに式（Ｂ２）の繰り返し単位を含んでいても良い。

[0156] [化49]



式中、R^1～R^6は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、又は、ハロゲン原子を表す。L^1およびL^2は、それぞれ独立に、単結合又は２価の連結基を表す。X^2はフッ素原子で置換されたアルキル基またはフッ素原子で置換されたアリール基を表す。Ｒは、水素原子またはアルキル基を表し、L^1と結合して環を形成してもよい。ｎは０または１を表す。

[0157] R^1～R^6は、それぞれ独立に、水素原子又はアルキル基であることが好ましい。R^1～R^6がアルキル基を表す場合、炭素数１～３のアルキル基が好ましい。R^1～R^6がハロゲン原子を表す場合、フッ素原子が好ましい。

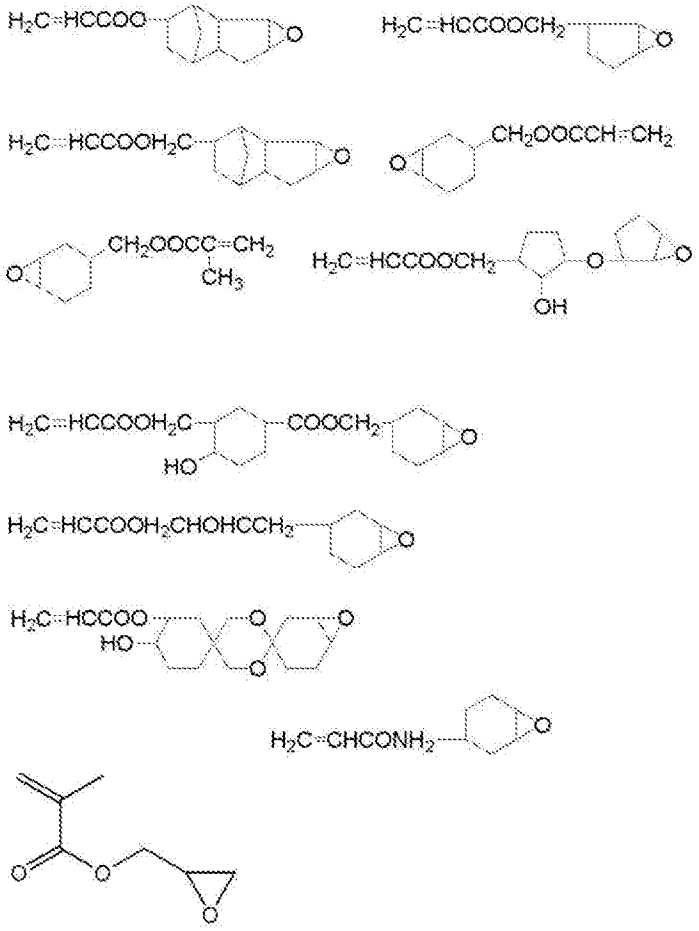
L^1、L^2が２価の連結基を表す場合、２価の連結基としては、ハロゲン原子が置換していてもよいアルキレン基、ハロゲン原子が置換していてもよいア

リーレン基、－ＮＲ^{12}－、－ＣＯＮＲ^{12}－、－ＣＯ－、－ＣＯ$_2$－、ＳＯ$_2$ＮＲ^{12}－、－Ｏ－、－Ｓ－、－ＳＯ$_2$－、又は、これらの組み合わせが挙げられる。なかでも、炭素数２～１０のハロゲン原子が置換していてもよいアルキレン基及び炭素数６～１２のハロゲン原子が置換していてもよいアリーレン基からなる群から選択される少なくとも１種、又は、これらの基と－ＮＲ^{12}－、－ＣＯＮＲ^{12}－、－ＣＯ－、－ＣＯ$_2$－、ＳＯ$_2$ＮＲ^{12}－、－Ｏ－、－Ｓ－、及びＳＯ$_2$－からなる群から選択される少なくとも１種の基との組み合わせからなる基が好ましく、炭素数２～１０のハロゲン原子が置換していてもよいアルキレン基、－ＣＯ$_2$－、－Ｏ－、－ＣＯ－、－ＣＯＮＲ^{12}－、又は、これらの基の組み合わせからなる基がより好ましい。ここで、上記Ｒ^{12}は、水素原子又はメチル基を表す。

Ｒは、水素原子またはアルキル基を表す。Ｒがアルキル基を表す場合、アルキル基の炭素数は、１～１０が好ましく、１～６がより好ましい。また、Ｒは、Ｌ^{1}と結合して環を形成してもよい。ＲとＬ^{1}とが結合して形成する環は、５員環または６員環が好ましい。また、上記環は、脂環または芳香環が挙げられ、脂環が好ましい。

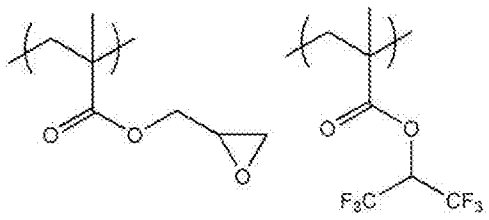
[0158] 上記式（Ｂ１）の繰り返し単位を形成するモノマーとしては、例えば下記化合物が挙げられる。

[化50]



[0159] 上記式（Ｂ１）の繰り返し単位を含む重合体の具体例としては、下記重合体が挙げられる。

[化51]



[0160] 本発明において、環状エーテル基を有する化合物は、エポキシ樹脂が好ましい。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。

[0161] フェノール類化合物のグリシジルエーテル化物であるエポキシ樹脂としては、例えば２－［４－（２，３－エポキシプロポキシ）フェニル］－２－［４－［１，１－ビス［４－（２，３－ヒドロキシ）フェニル］エチル］フェニル］プロパン、ビスフェノールＡ、ビスフェノールＦ、ビスフェノールＳ、４，４’－ビフェノール、テトラメチルビスフェノールＡ、ジメチルビスフェノールＡ、テトラメチルビスフェノールＦ、ジメチルビスフェノールＦ、テトラメチルビスフェノールＳ、ジメチルビスフェノールＳ、テトラメチル－４，４’－ビフェノール、ジメチル－４，４’－ビフェノール、１－（４－ヒドロキシフェニル）－２－［４－（１，１－ビス（４－ヒドロキシフェニル）エチル）フェニル］プロパン、２，２’－メチレン－ビス（４－メチル－６－ｔｅｒｔ－ブチルフェノール）、４，４’－ブチリデン－ビス（３－メチル－６－ｔｅｒｔ－ブチルフェノール）、トリスヒドロキシフェニルメタン、レゾルシノール、ハイドロキノン、ピロガロール、フロログリシノール、ジイソプロピリデン骨格を有するフェノール類；１，１－ジ－４－ヒドロキシフェニルフルオレン等のフルオレン骨格を有するフェノール類；フェノール化ポリブタジエン等のポリ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等が挙げられる。

[0162] 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としては、例えばフェノール、クレゾール類、エチルフェノール類、ブチルフェノール類、オクチルフェノール類、ビスフェノールＡ、ビスフェノールＦ及びビスフェノールＳ等のビスフェノール類、ナフトール類等の各種フェノールを原料とするノボラック樹脂、キシリレン骨格含有フェノールノボラック樹脂、ジシクロペンタジエン骨格含有フェノールノボラック樹脂、ビフェニル骨格含有フェノールノボラック樹脂、フルオレン骨格含有フェノールノボラック

樹脂等の各種ノボラック樹脂のグリシジルエーテル化物等が挙げられる。

[0163] 脂環式エポキシ樹脂としては、例えば３，４－エポキシシクロヘキシルメチル－（３，４－エポキシ）シクロヘキシルカルボキシレート、ビス（３，４－エポキシシクロヘキシルメチル）アジペート等の脂肪族環骨格を有する脂環式エポキシ樹脂が挙げられる。

脂肪族系エポキシ樹脂としては、例えば１，４－ブタンジオール、１，６－ヘキサンジオール、ポリエチレングリコール、ペンタエリスリトール等の多価アルコールのグリシジルエーテル類が挙げられる。

複素環式エポキシ樹脂としては、例えばイソシアヌル環、ヒダントイン環等の複素環を有する複素環式エポキシ樹脂が挙げられる。

グリシジルエステル系エポキシ樹脂としては、例えばヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルエステル等のカルボン酸エステル類からなるエポキシ樹脂が挙げられる。

グリシジルアミン系エポキシ樹脂としては、例えばアニリン、トルイジン等のアミン類をグリシジル化したエポキシ樹脂が挙げられる。

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としては、例えばブロム化ビスフェノールＡ、ブロム化ビスフェノールＦ、ブロム化ビスフェノールＳ、ブロム化フェノールノボラック、ブロム化クレゾールノボラック、クロル化ビスフェノールＳ、クロル化ビスフェノールＡ等の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が挙げられる。

[0164] 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としては、市場から入手可能な製品では、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等が挙げられる。エポキシ基を持つ重合性不飽和化合物としては、例えばアクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、４－ビニル－１－シクロヘキセン－１，２－エポキシド等が挙げられる。また他の重合性不飽和化合物の共重合体としては、例えばメチル（メタ）ア

クリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、スチレン、ビニルシクロヘキサンなどが挙げられるが、特にメチル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、スチレンが好ましい。

[0165] エポキシ樹脂の好ましいエポキシ当量は、３１０～３３００ｇ／ｅｑであり、より好ましくは３１０～１７００ｇ／ｅｑであり、さらに好ましくは３１０～１０００ｇ／ｅｑである。エポキシ樹脂は１種又は２種以上を混合して用いても良い。

[0166] エポキシ樹脂は、市販品を用いることもできる。市販品としては、例えば、以下のものが挙げられる。

ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂として、ＪＥＲ８２７、ＪＥＲ８２８、ＪＥＲ８３４、ＪＥＲ１００１、ＪＥＲ１００２、ＪＥＲ１００３、ＪＥＲ１０５５、ＪＥＲ１００７、ＪＥＲ１００９、ＪＥＲ１０１０（以上、三菱化学（株）製）、ＥＰＩＣＬＯＮ８６０、ＥＰＩＣＬＯＮ１０５０、ＥＰＩＣＬＯＮ１０５１、ＥＰＩＣＬＯＮ１０５５（以上、ＤＩＣ（株）製）等が挙げられる。

ビスフェノールＦ型エポキシ樹脂は、ＪＥＲ８０６、ＪＥＲ８０７、ＪＥＲ４００４、ＪＥＲ４００５、ＪＥＲ４００７、ＪＥＲ４０１０（以上、三菱化学（株）製）、ＥＰＩＣＬＯＮ８３０、ＥＰＩＣＬＯＮ８３５（以上、ＤＩＣ（株）製）、ＬＣＥ－２１、ＲＥ－６０２Ｓ（以上、日本化薬（株）製）等が挙げられる。

フェノールノボラック型エポキシ樹脂として、ＪＥＲ１５２、ＪＥＲ１５４、ＪＥＲ１５７Ｓ７０、ＪＥＲ１５７Ｓ６５（以上、三菱化学（株）製）、ＥＰＩＣＬＯＮ　Ｎ－７４０、ＥＰＩＣＬＯＮ　Ｎ－７７０、ＥＰＩＣＬＯＮ　Ｎ－７７５（以上、ＤＩＣ（株）製）等が挙げられる。

クレゾールノボラック型エポキシ樹脂として、ＥＰＩＣＬＯＮ　Ｎ－６６０、ＥＰＩＣＬＯＮ　Ｎ－６６５、ＥＰＩＣＬＯＮ　Ｎ－６７０、ＥＰＩＣＬＯＮ　Ｎ－６７３、ＥＰＩＣＬＯＮ　Ｎ－６８０、ＥＰＩＣＬＯＮ　Ｎ－

６９０、ＥＰＩＣＬＯＮ　Ｎ－６９５（以上、ＤＩＣ（株）製）、ＥＯＣＮ－１０２０（日本化薬（株）製）等が挙げられる。

脂肪族系エポキシ樹脂として、ＡＤＥＫＡ　ＲＥＳＩＮ　ＥＰ－４０８０Ｓ、ＡＤＥＫＡ　ＲＥＳＩＮ　ＥＰ－４０８５Ｓ、ＡＤＥＫＡ　ＲＥＳＩＮ　ＥＰ－４０８８Ｓ（以上、（株）ＡＤＥＫＡ製）、セロキサイド２０２１Ｐ、セロキサイド２０８１、セロキサイド２０８３、セロキサイド２０８５、ＥＨＰＥ３１５０、ＥＰＯＬＥＡＤ　ＰＢ　３６００、ＥＰＯＬＥＡＤ　ＰＢ　４７００（以上、（株）ダイセル製）、デナコール　ＥＸ－２１２Ｌ、ＥＸ－２１４Ｌ、ＥＸ－２１６Ｌ、ＥＸ－３２１Ｌ、ＥＸ－８５０Ｌ（以上、ナガセケムテックス（株）製）等が挙げられる。

その他にも、ＡＤＥＫＡ　ＲＥＳＩＮ　ＥＰ－４０００Ｓ、ＡＤＥＫＡ　ＲＥＳＩＮ　ＥＰ－４００３Ｓ、ＡＤＥＫＡ　ＲＥＳＩＮ　ＥＰ－４０１０Ｓ、ＡＤＥＫＡ　ＲＥＳＩＮ　ＥＰ－４０１１Ｓ（以上、（株）ＡＤＥＫＡ製）、ＮＣ－２０００、ＮＣ－３０００、ＮＣ－７３００、ＸＤ－１０００、ＥＰＰＮ－５０１、ＥＰＰＮ－５０２（以上、（株）ＡＤＥＫＡ製）、ＪＥＲ１０３１Ｓ（三菱化学（株）製）等が挙げられる。

[0167] 硬化性化合物の含有量は、組成物の全固形分に対し、０．１～４０質量％が好ましい。下限は、例えば０．５質量％以上がより好ましく、１質量％以上が更に好ましい。上限は、例えば、３０質量％以下がより好ましく、２０質量％以下が更に好ましい。硬化性化合物は、１種単独であってもよいし、２種以上を併用してもよい。２種以上を併用する場合は、合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0168] ＜＜光重合開始剤＞＞

本発明の赤外線吸収組成物は、光重合開始剤を含有することが好ましい。

光重合開始剤としては、重合性化合物の重合を開始する能力を有する限り、特に制限はなく、公知の光重合開始剤の中から適宜選択することができる。例えば、紫外線領域から可視光領域までの光線に対して感光性を有する光重合開始剤が好ましい。また、光励起された増感剤と何らかの作用を生じ、

活性ラジカルを生成する活性剤であってもよく、モノマーの種類に応じてカチオン重合を開始させるような開始剤であってもよい。光重合開始剤は光ラジカル重合開始剤であることが好ましい。

また、光重合開始剤は、約３００ｎｍ～８００ｎｍ（３３０ｎｍ～５００ｎｍがより好ましい。）の範囲内に少なくとも約５０のモル吸光係数を有する化合物を、少なくとも１種含有していることが好ましい。

[0169] 光重合開始剤としては、例えば、ハロゲン化炭化水素誘導体（例えば、トリアジン骨格を有するハロゲン化炭化水素誘導体、オキサジアゾール骨格を有するハロゲン化炭化水素誘導体など）、アシルホスフィンオキサイド等のアシルホスフィン化合物、ヘキサアリールビイミダゾール、オキシム誘導体等のオキシム化合物、有機過酸化物、チオ化合物、ケトン化合物、芳香族オニウム塩、ケトオキシムエーテル、アミノアセトフェノン化合物、ヒドロキシアセトフェノンなどが挙げられる。トリアジン骨格を有するハロゲン化炭化水素化合物としては、例えば、若林ら著、Ｂｕｌｌ．Ｃｈｅｍ．Ｓｏｃ．Ｊａｐａｎ，４２、２９２４（１９６９）記載の化合物、英国特許１３８８４９２号明細書記載の化合物、特開昭５３－１３３４２８号公報に記載の化合物、独国特許３３３７０２４号明細書記載の化合物、Ｆ．Ｃ．Ｓｃｈａｅｆｅｒなどによる Ｊ．Ｏｒｇ．Ｃｈｅｍ．；２９、１５２７（１９６４）記載の化合物、特開昭６２－５８２４１号公報に記載の化合物、特開平５－２８１７２８号公報に記載の化合物、特開平５－３４９２０号公報に記載の化合物、米国特許第４２１２９７６号明細書に記載されている化合物などが挙げられる。

[0170] また、露光感度の観点から、トリハロメチルトリアジン化合物、ベンジルジメチルケタール化合物、α－ヒドロキシケトン化合物、α－アミノケトン化合物、アシルホスフィン化合物、ホスフィンオキサイド化合物、メタロセン化合物、オキシム化合物、トリアリルイミダゾールダイマー、オニウム化合物、ベンゾチアゾール化合物、ベンゾフェノン化合物、アセトフェノン化合物及びその誘導体、シクロペンタジエン－ベンゼン－鉄錯体及びその塩、

ハロメチルオキサジアゾール化合物、３－アリール置換クマリン化合物からなる群より選択される化合物が好ましい。

[0171] さらに好ましい化合物は、トリハロメチルトリアジン化合物、α－アミノケトン化合物、アシルホスフィン化合物、ホスフィンオキサイド化合物、オキシム化合物、トリアリルイミダゾールダイマー、オニウム化合物、ベンゾフェノン化合物、アセトフェノン化合物であり、トリハロメチルトリアジン化合物、α－アミノケトン化合物、オキシム化合物、トリアリルイミダゾールダイマー、ベンゾフェノン化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種の化合物が特に好ましい。

[0172] 特に、本発明の赤外線カットフィルタを固体撮像素子に使用する場合には、微細なパターンをシャープな形状で形成する必要があるために、硬化性とともに未露光部に残渣がなく現像されることが好ましい。このような観点からは、光重合開始剤としてはオキシム化合物を使用することが好ましい。特に、固体撮像素子において微細なパターンを形成する場合、硬化用露光にステッパー露光を用いるが、この露光機はハロゲンにより損傷される場合がある。このため、光重合開始剤の添加量も低く抑える必要がある。これらの点を考慮すれば、固体撮像素子の如き微細パターンを形成するには光重合開始剤としては、オキシム化合物を用いるのが特に好ましい。また、オキシム化合物を用いることにより、色移り性を改善できる。

光重合開始剤の具体例としては、例えば、特開２０１３－２９７６０号公報の段落番号０２６５～０２６８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。

[0173] 光重合開始剤としては、ヒドロキシアセトフェノン化合物、アミノアセトフェノン化合物、及び、アシルホスフィン化合物も好適に用いることができる。より具体的には、例えば、特開平１０－２９１９６９号公報に記載のアミノアセトフェノン系開始剤、特許第４２２５８９８号公報に記載のアシルホスフィン系開始剤も用いることができる。

ヒドロキシアセトフェノン系開始剤としては、ＩＲＧＡＣＵＲＥ－１８４

、ＤＡＲＯＣＵＲ－１１７３、ＩＲＧＡＣＵＲＥ－５００、ＩＲＧＡＣＵＲＥ－２９５９，ＩＲＧＡＣＵＲＥ－１２７（商品名：いずれもＢＡＳＦ社製）を用いることができる。

アミノアセトフェノン系開始剤としては、市販品であるＩＲＧＡＣＵＲＥ－９０７、ＩＲＧＡＣＵＲＥ－３６９、及び、ＩＲＧＡＣＵＲＥ－３７９ＥＧ（商品名：いずれもＢＡＳＦ社製）を用いることができる。アミノアセトフェノン系開始剤は、３６５ｎｍ又は４０５ｎｍ等の長波長光源に吸収波長がマッチングされた特開２００９－１９１１７９号公報に記載の化合物も用いることができる。

アシルホスフィン系開始剤としては、市販品であるＩＲＧＡＣＵＲＥ－８１９やＤＡＲＯＣＵＲ－ＴＰＯ（商品名：いずれもＢＡＳＦ社製）を用いることができる。

[0174] 光重合開始剤として、より好ましくはオキシム化合物が挙げられる。

オキシム化合物の具体例としては、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を用いることができる。

本発明において、好適に用いることのできるオキシム化合物としては、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－トルエンスルホニルオキシ）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。

また、Ｊ．Ｃ．Ｓ．Ｐｅｒｋｉｎ ＩＩ（１９７９年）ｐｐ．１６５３－１６６０、Ｊ．Ｃ．Ｓ．Ｐｅｒｋｉｎ ＩＩ（１９７９年）ｐｐ.１５６－１６２、Ｊｏｕｒｎａｌ ｏｆ Ｐｈｏｔｏｐｏｌｙｍｅｒ Ｓｃｉｅｎｃｅ ａｎｄ Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｙ（１９９５年）ｐｐ．２０２－２３２、特開２００

０－６６３８５号公報、特開２０００－８００６８号公報、特表２００４－５３４７９７号公報、特開２００６－３４２１６６号公報の各公報等に記載の化合物も挙げられる。

市販品ではＩＲＧＡＣＵＲＥ－ＯＸＥ０１、ＩＲＧＡＣＵＲＥ－ＯＸＥ０２、ＩＲＧＡＣＵＲＥ－ＯＸＥ０３、ＩＲＧＡＣＵＲＥ－ＯＸＥ０４（以上、ＢＡＳＦ社製）も好適に用いられる。また、ＴＲ－ＰＢＧ－３０４（常州強力電子新材料有限公司製）、アデカアークルズＮＣＩ－９３０（（株）ＡＤＥＫＡ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）を用いることができる。

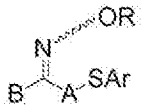
[0175] また上記記載以外のオキシム化合物として、カルバゾール環のＮ位にオキシムが連結した特表２００９－５１９９０４号公報に記載の化合物、ベンゾフェノン部位にヘテロ置換基が導入された米国特許第７６２６９５７号公報に記載の化合物、色素部位にニトロ基が導入された特開２０１０－１５０２５号公報及び米国特許出願公開第２００９－２９２０３９号明細書記載の化合物、国際公開第２００９／１３１１８９号明細書に記載のケトオキシム化合物、トリアジン骨格とオキシム骨格を同一分子内に含有する米国特許第７５５６９１０号明細書に記載の化合物、４０５ｎｍに吸収極大を有しｇ線光源に対して良好な感度を有する特開２００９－２２１１１４号公報に記載の化合物、などを用いてもよい。

好ましくは、例えば、特開２０１３－２９７６０号公報の段落番号０２７４～０２７５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。

具体的には、オキシム化合物としては、下記式（ＯＸ－１）で表される化合物が好ましい。なお、オキシムのＮ－Ｏ結合が（Ｅ）体のオキシム化合物であっても、（Ｚ）体のオキシム化合物であっても、（Ｅ）体と（Ｚ）体との混合物であってもよい。

[0176]

[化52]



(OX-1)

[0177] 式（ＯＸ－１）中、ＲおよびＢは各々独立に一価の置換基を表し、Ａは二価の有機基を表し、Ａｒはアリール基を表す。

式（ＯＸ－１）中、Ｒで表される一価の置換基としては、一価の非金属原子団であることが好ましい。

一価の非金属原子団としては、アルキル基、アリール基、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、複素環基、アルキルチオカルボニル基、アリールチオカルボニル基等が挙げられる。また、これらの基は、１以上の置換基を有していてもよい。また、前述した置換基は、さらに他の置換基で置換されていてもよい。

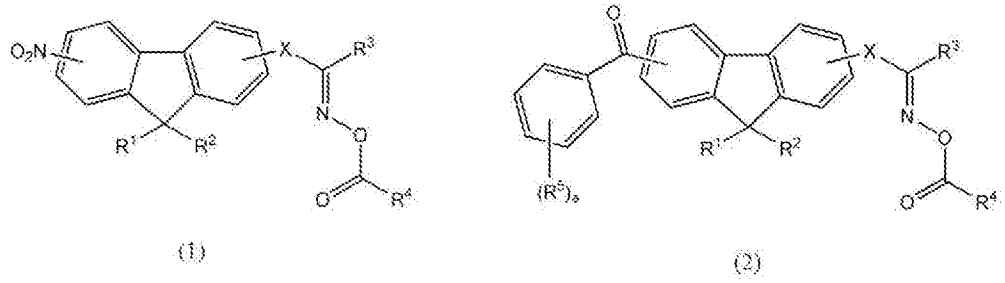
置換基としてはハロゲン原子、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基またはアリールオキシカルボニル基、アシルオキシ基、アシル基、アルキル基、アリール基等が挙げられる。

式（ＯＸ－１）中、Ｂで表される一価の置換基としては、アリール基、複素環基、アリールカルボニル基、又は、複素環カルボニル基が好ましい。これらの基は１以上の置換基を有していてもよい。置換基としては、前述した置換基が例示できる。

式（ＯＸ－１）中、Ａで表される二価の有機基としては、炭素数１～１２のアルキレン基、シクロアルキレン基、アルキニレン基が好ましい。これらの基は１以上の置換基を有していてもよい。置換基としては、前述した置換基が例示できる。

[0178] 本発明は、光重合開始剤として、下記式（１）または式（２）で表される化合物を用いることもできる。

[化53]



(1) (2)

[0179] 式（１）において、Ｒ[1]及びＲ[2]は、それぞれ独立に、炭素数１～２０のアルキル基、炭素数４～２０の脂環式炭化水素基、炭素数６～３０のアリール基、または、炭素数７～３０のアリールアルキル基を表し、Ｒ[1]及びＲ[2]がフェニル基の場合、フェニル基どうしが結合してフルオレン基を形成してもよく、Ｒ[3]及びＲ[4]は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数１～２０のアルキル基、炭素数６～３０のアリール基、炭素数７～３０のアリールアルキル基または炭素数４～２０の複素環基を表し、Ｘは、直接結合またはカルボニル基を示す。

[0180] 式（２）において、Ｒ[1]、Ｒ[2]、Ｒ[3]及びＲ[4]は、式（１）におけるＲ[1]、Ｒ[2]、Ｒ[3]及びＲ[4]と同義であり、Ｒ[5]は、－Ｒ[6]、－ＯＲ[6]、－ＳＲ[6]、－ＣＯＲ[6]、－ＣＯＮＲ[6]Ｒ[6]、－ＮＲ[6]ＣＯＲ[6]、－ＯＣＯＲ[6]、－ＣＯＯＲ[6]、－ＳＣＯＲ[6]、－ＯＣＳＲ[6]、－ＣＯＳＲ[6]、－ＣＳＯＲ[6]、－ＣＮ、ハロゲン原子または水酸基を表し、Ｒ[6]は、炭素数１～２０のアルキル基、炭素数６～３０のアリール基、炭素数７～３０のアリールアルキル基または炭素数４～２０の複素環基を表し、Ｘは、直接結合またはカルボニル基を表し、ａは０～５の整数を表す。

[0181] 上記式（１）及び式（２）において、Ｒ[1]及びＲ[2]は、それぞれ独立に、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、ｉ－プロピル基、シクロヘキシル基またはフェニル基が好ましい。Ｒ[3]はメチル基、エチル基、フェニル基、トリル基またはキシリル基が好ましい。Ｒ[4]は炭素数１～６のアルキル基又はフェニル基が好ましい。Ｒ[5]はメチル基、エチル基、フェニル基、トリル基又はナフチル基が好ましい。Ｘは直接結合が好ましい。

式（１）及び式（２）で表される化合物の具体例としては、例えば、特開

２０１４－１３７４６６号公報の段落番号００７６～００７９に記載された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。

[0182] 本発明は、光重合開始剤として、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。

[0183] 本発明は、光重合開始剤として、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、特許第４２２３０７１号明細書の段落番号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。

[0184] 本発明は、光重合開始剤として、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、国際公開第２０１５／０３６９１０号明細書に記載されるＯＥ－０１～ＯＥ－７５が挙げられる。

[0185] オキシム化合物は、３５０ｎｍ～５００ｎｍの波長領域に吸収極大を有するオキシム化合物が好ましく、３６０ｎｍ～４８０ｎｍの波長領域に吸収極大を有するオキシム化合物がより好ましい。また、オキシム化合物は、３６５ｎｍ及び４０５ｎｍの吸光度が高いオキシム化合物が好ましい。

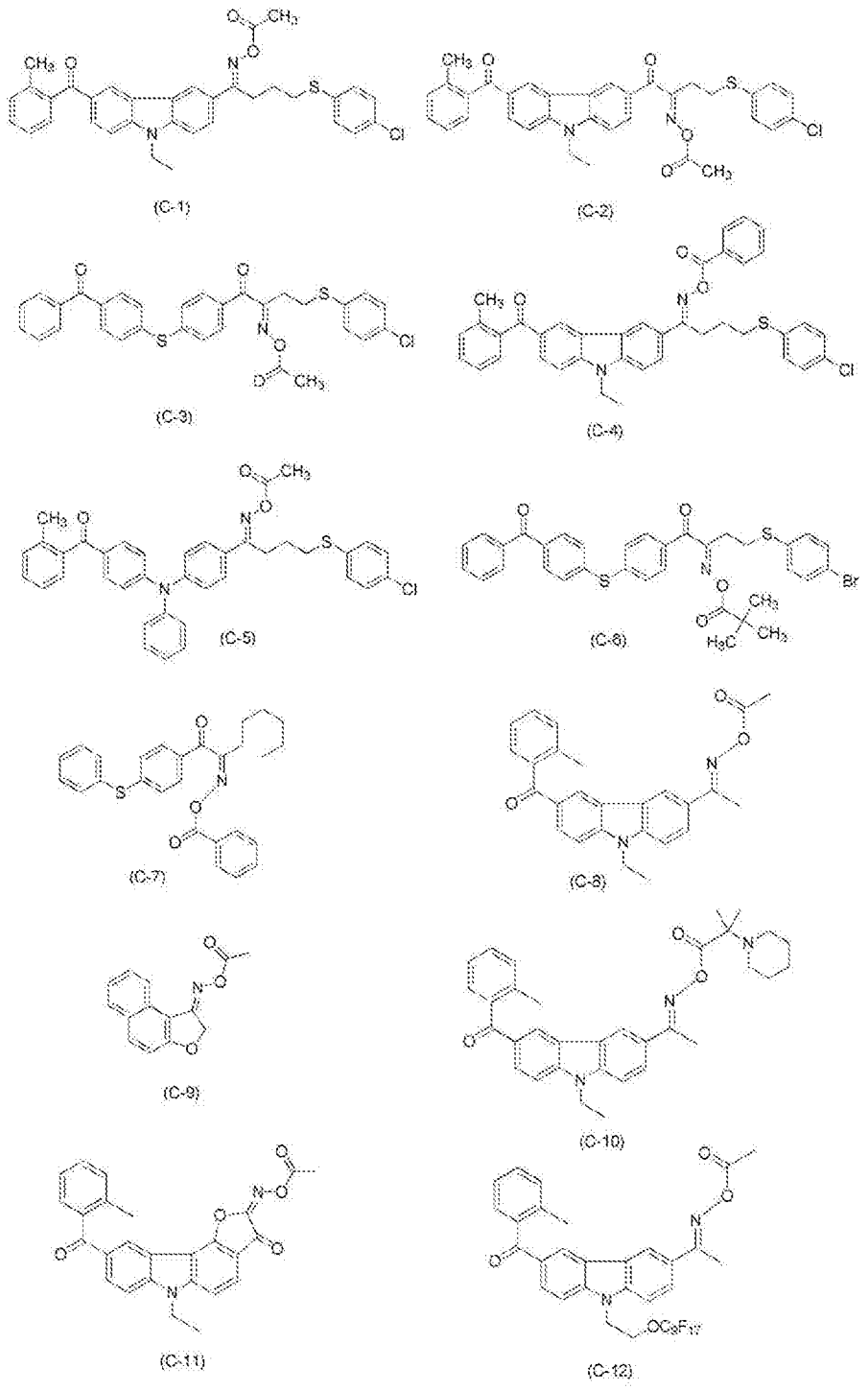
オキシム化合物の３６５ｎｍ又は４０５ｎｍにおけるモル吸光係数は、感度の観点から、１，０００～３００，０００であることが好ましく、２，０００～３００，０００であることがより好ましく、５，０００～２００，０００であることが特に好ましい。

化合物のモル吸光係数は、公知の方法を用いて測定することができる。例

えば、紫外可視分光光度計（Ｖａｒｉａｎ社製Ｃａｒｙ－５ ｓｐｅｃｔｒｏｐｈｏｔｏｍｅｔｅｒ）にて、酢酸エチル溶媒を用い、０．０１ｇ／Ｌの濃度で測定することが好ましい。

[0186] 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。

[化54]



[0187] 光重合開始剤は、オキシム化合物とα－アミノケトン化合物とを含むことも好ましい。両者を併用することで、現像性が向上し、矩形性に優れたパターンを形成しやすい。オキシム化合物とα－アミノケトン化合物とを併用する場合、オキシム化合物１００質量部に対して、α－アミノケトン化合物が

５０～６００質量部含まれることが好ましく、１５０～４００質量部がより好ましい。

[0188] 光重合開始剤の含有量は、赤外線吸収組成物の全固形分に対し０．１～５０質量％が好ましく、より好ましくは０．５～３０質量％であり、さらに好ましくは１～２０質量％である。この範囲とすることにより、より良好な感度とパターン形成性が得られる。赤外線吸収組成物は、光重合開始剤を、１種のみを含んでいてもよいし、２種以上含んでいてもよい。２種以上含む場合は、その合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0189] ＜＜溶剤＞＞

本発明の赤外線吸収組成物は、溶剤を含有することができる。溶剤としては、水、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。赤外線吸収組成物の塗布性、安全性を考慮して選ばれることが好ましい。例えば、樹脂として上述したポリマーの水性分散物を用いる場合は、溶剤は水を用いることが好ましい。

[0190] 有機溶剤の例としては、例えば、以下の有機溶剤が挙げられる。

エステル類として、例えば、酢酸エチル、酢酸－ｎ－ブチル、酢酸イソブチル、酢酸シクロヘキシル、ギ酸アミル、酢酸イソアミル、プロピオン酸ブチル、酪酸イソプロピル、酪酸エチル、酪酸ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、オキシ酢酸アルキル（例えば、オキシ酢酸メチル、オキシ酢酸エチル、オキシ酢酸ブチル（例えば、メトキシ酢酸メチル、メトキシ酢酸エチル、メトキシ酢酸ブチル、エトキシ酢酸メチル、エトキシ酢酸エチル等））、３－オキシプロピオン酸アルキルエステル類（例えば、３－オキシプロピオン酸メチル、３－オキシプロピオン酸エチル等（例えば、３－メトキシプロピオン酸メチル、３－メトキシプロピオン酸エチル、３－エトキシプロピオン酸メチル、３－エトキシプロピオン酸エチル等））、２－オキシプロピオン酸アルキルエステル類（例えば２－オキシプロピオン酸メチル、２－オキシプロピオン酸エチル、２－オキシプロピオン酸プロピル等（例えば、２－メトキシプロピオン酸メチル、２－メトキシプロピオン酸エチル、２－メトキシ

プロピオン酸プロピル、２－エトキシプロピオン酸メチル、２－エトキシプロピオン酸エチル））、２－オキシ－２－メチルプロピオン酸メチル及び２－オキシ－２－メチルプロピオン酸エチル（例えば、２－メトキシ－２－メチルプロピオン酸メチル、２－エトキシ－２－メチルプロピオン酸エチル等）、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、ピルビン酸プロピル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、２－オキソブタン酸メチル、２－オキソブタン酸エチル等が挙げられる。エーテル類として、例えば、ジエチレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフラン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート等が挙げられるケトン類として、例えば、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、２－ヘプタノン、３－ヘプタノン等が挙げられる。芳香族炭化水素類として、例えば、トルエン、キシレン等が挙げられる。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）。

[0191] 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て用いてもよい。

有機溶剤を２種以上組みあわせて用いる場合、特に好ましくは、上記の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、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メチルエーテル、及びプロピレングリコールメチルエーテルアセテートから選択される２種以上で構成される混合溶剤である。

[0192] 本発明において、有機溶剤は、過酸化物の含有率が０．８ｍｍｏｌ／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。

[0193] 本発明において、溶剤は、金属含有量の少ない溶剤が好ましい。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、そのような高純度の溶剤は、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）。

[0194] 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、１０ｎｍ以下が好ましく、５ｎｍ以下がより好ましく、３ｎｍ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。

[0195] 溶剤は、異性体（同じ原子数で異なる構造の化合物）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。

[0196] 本発明の赤外線吸収組成物において、溶剤の含有量は、赤外線吸収組成物の全量に対し、１０～９０質量％であることが好ましく、２０～８０質量％であることがより好ましく、２５～７５質量％であることが更に好ましい。

[0197] ＜＜重合禁止剤＞＞

本発明の赤外線吸収組成物は、赤外線吸収組成物の製造中又は保存中において、重合性化合物の不要な熱重合を阻止するために、重合禁止剤を含有させてもよい。

重合禁止剤としては、例えばフェノール系ヒドロキシル基含有化合物類、Ｎ－オキシド化合物類、ピペリジン１－オキシルフリーラジカル化合物類、ピロリジン１－オキシルフリーラジカル化合物類、Ｎ－ニトロソフェニルヒドロキシルアミン類、ジアゾニウム化合物類、カチオン染料類、スルフィド基含有化合物類、ニトロ基含有化合物類、リン系化合物類、ラクトン系化合物類、遷移金属化合物類（$FeCl_3$、$CuCl_2$等）が挙げられる。また、重合禁止剤は、これらの化合物類において、フェノール骨格やリン含有骨格などの重合禁止機能を発現する構造が同一分子内に複数存在する複合系化合物であってもよい。例えば特開平１０－４６０３５号公報に記載の化合物なども好適に用いられる。重合禁止剤の具体例は、ハイドロキノン、パラメトキシフェノール、ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－パラクレゾール、ピロガロール、ｔｅｒｔ－ブチルカテコール、ベンゾキノン、４，４’－チオビス（３－メチル－６－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）、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、パラメトキシフェノールが好ましい。

重合禁止剤の含有量は、赤外線吸収組成物の全固形分に対して、０．０１～５質量％が好ましい。

[0198] ＜＜基板密着剤＞＞

本発明の赤外線吸収組成物は、基板密着剤を含有することができる。

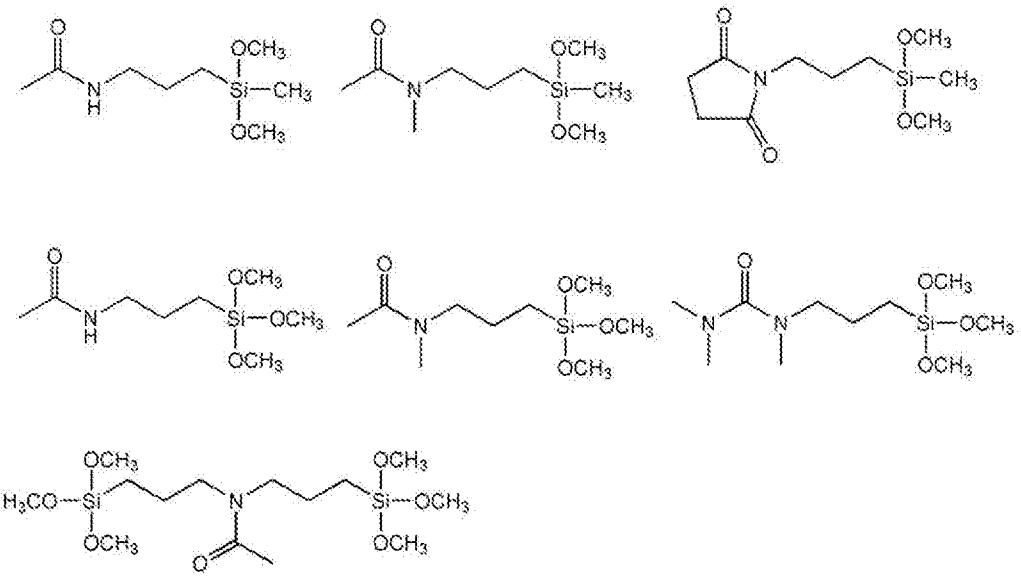
基板密着剤としては、シラン系カップリング剤、チタネート系カップリング剤、アルミニウム系カップリング剤を用いることが好ましい。

[0199] シラン系カップリング剤は、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が挙げられる。ここで、「加水分解性基」とは、珪素原子に直結し、加水分解反応及び／又は縮合反応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、アルケニルオキシ基が挙げられる。加水分解性基が炭素原子を有する場合、その炭素数は６以下であることが好ましく、４以下で

あることがより好ましい。特に、炭素数４以下のアルコキシ基又は炭素数４以下のアルケニルオキシ基が好ましい。また、加水分解性基以外の官能基は、例えば、ビニル基、スチリル基、（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、イソシアネート基などが挙げられ、（メタ）アクリロイル基およびエポキシ基が好ましい。

[0200] シラン系カップリング剤の具体例としては、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、２－（３，４－エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、３－グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、３－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、３－グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、３－グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、パラスチリルトリメトキシシラン、３－メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、３－メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、３－メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、３－メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、３－アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、Ｎ－２－（アミノエチル）－３－アミノプロピルメチルジメトキシシラン、Ｎ－２－（アミノエチル）－３－アミノプロピルトリメトキシシラン、３－アミノプロピルトリメトキシシラン、３－アミノプロピルトリエトキシシラン、３－トリエトキシシリル－Ｎ－（１，３－ジメチル－ブチリデン）プロピルアミン、Ｎ－フェニル－３－アミノプロピルトリメトキシシラン、Ｎ－（ビニルベンジル）－２－アミノエチル－３－アミノプロピルトリメトキシシランの塩酸塩、トリス－（トリメトキシシリルプロピル）イソシアヌレート、３－ウレイドプロピルトリエトキシシラン、３－メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、３－メルカプトプロピルトリメトキシシラン、ビス（トリエトキシシリルプロピル）テトラスルフィド、３－イソシアネートプロピルトリエトキシシランなどが挙げられる。また、上記以外にアルコキシオリゴマーを用いることができる。また、下記化合物を用いることもできる。

[化55]



[0201] 市販品としては、信越シリコーン社製のＫＢＭ－１３、ＫＢＭ－２２、ＫＢＭ－１０３、ＫＢＥ－１３、ＫＢＥ－２２、ＫＢＥ－１０３、ＫＢＭ－３０３３、ＫＢＥ－３０３３、ＫＢＭ－３０６３、ＫＢＭ－３０６６、ＫＢＭ－３０８６、ＫＢＥ－３０６３、ＫＢＥ－３０８３、ＫＢＭ－３１０３、ＫＢＭ－３０６６、ＫＢＭ－７１０３、ＳＺ－３１、ＫＰＮ－３５０４、ＫＢＭ－１００３、ＫＢＥ－１００３、ＫＢＭ－３０３、ＫＢＭ－４０２、ＫＢＭ－４０３、ＫＢＥ－４０２、ＫＢＥ－４０３、ＫＢＭ－１４０３、ＫＢＭ－５０２、ＫＢＭ－５０３、ＫＢＥ－５０２、ＫＢＥ－５０３、ＫＢＭ－５１０３、ＫＢＭ－６０２、ＫＢＭ－６０３、ＫＢＭ－９０３、ＫＢＥ－９０３、ＫＢＥ－９１０３、ＫＢＭ－５７３、ＫＢＭ－５７５、ＫＢＭ－９６５９、ＫＢＥ－５８５、ＫＢＭ－８０２、ＫＢＭ－８０３、ＫＢＥ－８４６、ＫＢＥ－９００７、Ｘ－４０－１０５３、Ｘ－４１－１０５９Ａ、Ｘ－４１－１０５６、Ｘ－４１－１８０５、Ｘ－４１－１８１８、Ｘ－４１－１８１０、Ｘ－４０－２６５１、Ｘ－４０－２６５５Ａ、ＫＲ－５１３，ＫＣ－８９Ｓ，ＫＲ－５００、Ｘ－４０－９２２５、Ｘ－４０－９２４６、Ｘ－４０－９２５０、ＫＲ－４０１Ｎ、Ｘ－４０－９２２７、Ｘ－４０－９２４７、ＫＲ－５１０、ＫＲ－９２１８、ＫＲ－２１３、Ｘ－４０－２３０８、Ｘ－

４０－９２３８などが挙げられる。また、シラン系カップリング剤として、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。

[0202] 本発明において、シラン系カップリング剤は、分子内に少なくとも珪素原子と窒素原子と硬化性官能基とを有し、かつ、珪素原子に結合した加水分解性基を有するシラン系カップリング剤Ｙを用いることが好ましい。

[0203] シラン系カップリング剤Ｙは、分子内に少なくとも１つの珪素原子を有すればよく、珪素原子は、以下の原子、置換基と結合できる。それらは同じ原子、置換基であっても異なっていてもよい。結合しうる原子、置換基は、水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、炭素数１から２０のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アルキル基及び／又はアリール基で置換可能なアミノ基、シリル基、炭素数１から２０のアルコキシ基、アリールオキシ基などが挙げられる。これらの置換基はさらに、シリル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、チオアルコキシ基、アルキル基及び／又はアリール基で置換可能なアミノ基、ハロゲン原子、スルホンアミド基、アルコキシカルボニル基、アミド基、ウレア基、アンモニウム基、アルキルアンモニウム基、カルボキシル基、又はその塩、スルホ基、又はその塩などで置換されていてもよい。

なお、珪素原子には少なくとも一つの加水分解性基が結合している。

シラン系カップリング剤Ｙは、式（Ｚ）で表される基が含まれていてもよい。

式（Ｚ） ＊－Ｓｉ（R^{z1}）$_{3-m}$（R^{z2}）$_{m}$

R^{z1}はアルキル基を表し、R^{z2}は加水分解性基を表し、ｍは１～３の整数を表す。R^{z1}が表すアルキル基の炭素数は、１～５が好ましく、１～３がより好ましい。

[0204] シラン系カップリング剤Ｙは、分子内に窒素原子を少なくとも１つ以上有し、窒素原子は、２級アミノ基或いは３級アミノ基の形態で存在することが

好ましい。即ち、窒素原子は置換基として少なくとも１つの有機基を有することが好ましい。なお、アミノ基の構造としては、含窒素ヘテロ環の部分構造の形態で分子内に存在してもよく、アニリンなど置換アミノ基として存在していてもよい。ここで、有機基としては、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、または、これらの組み合わせなどが挙げられる。これらはさらに置換基を有してもよく、導入可能な置換基としては、シリル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、チオアルコキシ基、アミノ基、ハロゲン原子、スルホンアミド基、アルコキシカルボニル基、カルボニルオキシ基、アミド基、ウレア基、アルキレンオキシ基、アンモニウム基、アルキルアンモニウム基、カルボキシル基、又はその塩、スルホ基などが挙げられる。

また、窒素原子は、任意の有機連結基を介して硬化性官能基と結合していることが好ましい。好ましい有機連結基としては、上述の窒素原子及びそれに結合する有機基に導入可能な置換基を挙げることができる。

[0205] シラン系カップリング剤Ｙに含まれる硬化性官能基は、（メタ）アクリロイルオキシ基、エポキシ基、オキセタニル基、イソシアネート基、ヒドロキシル基、アミノ基、カルボキシル基、チオール基、アルコキシシリル基、メチロール基、ビニル基、（メタ）アクリルアミド基、スチリル基、及び、マレイミド基からなる群から選択される１種以上であることが好ましく、（メタ）アクリロイルオキシ基、エポキシ基、及びオキセタニル基からなる群から選択される１種以上であることがより好ましく、（メタ）アクリロイルオキシ基、エポキシ基、及び、オキセタニル基からなる群から選択される１種以上が更に好ましい。

[0206] シラン系カップリング剤Ｙは硬化性官能基を一分子中に少なくとも一つ以上有していればよいが、硬化性官能基を２以上有する態様をとることも可能であり、感度、安定性の観点からは、硬化性官能基を２～２０有することが好ましく、４～１５有することがさらに好ましく、最も好ましくは分子内に硬化性官能基を６～１０有する態様である。

[0207] シラン系カップリング剤Ｙは、例えば以下の式（Ｙ）で表される化合物が挙げられる。

式（Ｙ）　　$(R^{y3})_n-LN-Si(R^{y1})_{3-m}(R^{y2})_m$

R^{y1}はアルキル基を表し、R^{y2}は加水分解性基を表し、R^{y3}は、硬化性官能基を表し、

ＬＮは、窒素原子を有する（ｎ＋１）価の連結基を表し、

ｍは１～３の整数を表し、ｎは１以上の整数を表す。

式（Ｙ）のR^{y1}、R^{y2}およびｍは、式（Ｚ）のR^{z1}、R^{z2}およびｍと同義であり、好ましい範囲も同様である。

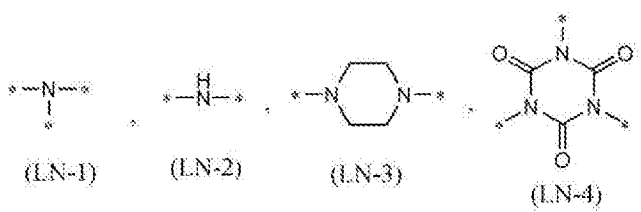
式（Ｙ）のR^{y3}は、硬化性官能基を表す。硬化性官能基は、上述したシラン系カップリング剤Ｙに含まれる硬化性官能基で説明した基が挙げられる。

式（Ｙ）のｎは、１以上の整数を表す。上限は、例えば、２０以下が好ましく、１５以下がより好ましく、１０以下が更に好ましい。下限は、例えは、２以上が好ましく、４以上がより好ましく、６以上が更に好ましい。また、ｎは１とすることもできる。

式（Ｙ）のＬＮは、窒素原子を有する基を表す。

窒素原子を有する基としては、下記式（ＬＮ－１）～（ＬＮ－４）から選ばれる少なくとも一種、または、下記式（ＬＮ－１）～（ＬＮ－４）と、－ＣＯ－、$-CO_2-$、－Ｏ－、－Ｓ－および$-SO_2-$から選ばれる少なくとも１種との組み合わせからなる基が挙げられる。アルキレン基は、直鎖および分岐のいずれでもよい。アルキレン基およびアリーレン基は、無置換であってもよく、置換基を有していてもよい。置換基としては、ハロゲン原子、ヒドロキシル基が挙げられる。

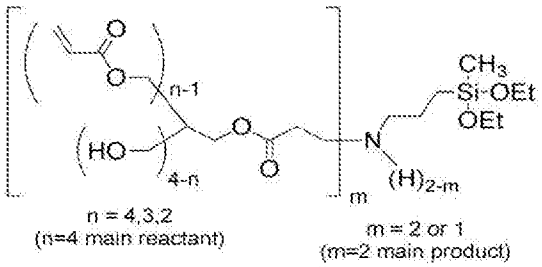
[化56]



式中、＊は、連結手を表す。

[0208] シラン系カップリング剤Ｙの具体例としては、例えば下記化合物が挙げられる。式中Ｅｔはエチル基を表す。また、特開２００９－２８８７０３号公報の段落番号００１８～００３６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。

[化57]



[0209] 基板密着剤の含有量は、赤外線吸収組成物の全固形分に対して、０．１～３０質量％が好ましく、０．５～２０質量％がより好ましく、１～１０質量％が特に好ましい。

[0210] ＜＜界面活性剤＞＞

本発明の赤外線吸収組成物は、塗布性をより向上させる観点から、各種の界面活性剤を含有させてもよい。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、シリコーン系界面活性剤などの各種界面活性剤を使用できる。

[0211] 上記組成物にフッ素系界面活性剤を含有させることで、塗布液として調製したときの液特性（特に、流動性）がより向上し、塗布厚の均一性や省液性をより改善することができる。

即ち、フッ素系界面活性剤を含有する組成物を適用した塗布液を用いて膜形成する場合においては、被塗布面と塗布液との界面張力が低下して、被塗布面への濡れ性が改善され、被塗布面への塗布性が向上する。このため、厚みムラの小さい均一厚の膜形成をより好適に行うことができる。

[0212] 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。

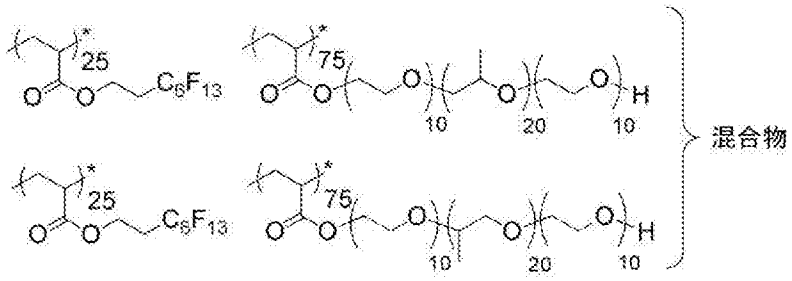
[0213] フッ素系界面活性剤としては、例えば、メガファックＦ１７１、Ｆ１７２、Ｆ１７３、Ｆ１７６、Ｆ１７７、Ｆ１４１、Ｆ１４２、Ｆ１４３、Ｆ１４４、Ｒ３０、Ｆ４３７、Ｆ４７５、Ｆ４７９、Ｆ４８２、Ｆ５５４、Ｆ７８０（以上、ＤＩＣ（株）製）、フロラードＦＣ４３０、ＦＣ４３１、ＦＣ１７１（以上、住友スリーエム（株）製）、サーフロンＳ－３８２、ＳＣ－１０１、ＳＣ－１０３、ＳＣ－１０４、ＳＣ－１０５、ＳＣ１０６８、ＳＣ－３８１、ＳＣ－３８３、Ｓ３９３、ＫＨ－４０（以上、旭硝子（株）製）、ＰｏｌｙＦｏｘ　ＰＦ６３６、ＰＦ６５６、ＰＦ６３２０、ＰＦ６５２０、ＰＦ７００２（以上、ＯＭＮＯＶＡ社製）等が挙げられる。

[0214] 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で、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。

[0215] フッ素系界面活性剤としてブロックポリマーを用いることもでき、具体例としては、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。また、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58]



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。

[0216] また、フッ素系界面活性剤は、エチレン性不飽和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ＤＩＣ（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。

[0217] 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、グリセリンエトキシレート等）、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、ＢＡＳＦ社製のプルロニックＬ１０、Ｌ３１、Ｌ６１、Ｌ６２、１０Ｒ５、１７Ｒ２、２５Ｒ２、テトロニック３０４、７０１、７０４、９０１、９０４、１５０Ｒ１、ソルスパース２０００（日本ルーブリゾール（株）製）、ＮＣＷ－１０１、ＮＣＷ－１００１、ＮＣＷ－１００２（和光純薬工業（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Ｅ１０１

０、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。

[0218] カチオン系界面活性剤として具体的には、オルガノシロキサンポリマーＫＰ３４１（信越化学工業（株）製）、（メタ）アクリル酸系（共）重合体ポリフローＮｏ．７５、Ｎｏ．９０、Ｎｏ．９５（共栄社化学（株）製）、Ｗ００１（裕商（株）製）等が挙げられる。

[0219] アニオン系界面活性剤として具体的には、Ｗ００４、Ｗ００５、Ｗ０１７（裕商（株）製）、サンデットＢＬ（三洋化成（株）製）等が挙げられる。

[0220] シリコー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）、ＫＰ３４１、ＫＦ６００１、ＫＦ６００２（以上、信越シリコーン株式会社製）、ＢＹＫ３０７、ＢＹＫ３２３、ＢＹＫ３３０（以上、ビックケミー社製）等が挙げられる。

[0221] 界面活性剤は、１種のみを用いてもよいし、２種以上を組み合わせてもよい。

界面活性剤の含有量は、組成物の全固形分に対して、０．００１～２．０質量％が好ましく、０．００５～１．０質量％がより好ましい。

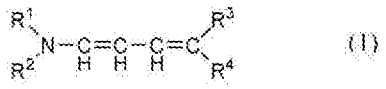
[0222] ＜＜紫外線吸収剤＞＞

本発明の赤外線吸収組成物は、紫外線吸収剤を含有してもよい。

紫外線吸収剤は、共役ジエン系化合物が好ましく、下記式（１）で表される化合物がより好ましい。この共役ジエン系化合物を用いると、特に低照度露光を行なった際のその後の現像性能変動が抑えられ、パターンの線幅、膜厚、分光スペクトル等のパターン形成性に関係する露光照度依存性をより効

果的に抑制することができる。

[化59]



(I)

[0223] R^1及びR^2は、各々独立に、水素原子、炭素原子数１～２０のアルキル基、又は炭素原子数６～２０のアリール基を表し、R^1とR^2とは互いに同一でも異なっていてもよいが、同時に水素原子を表すことはない。

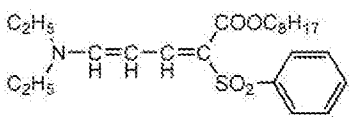
R^3及びR^4は、電子求引性基を表す。ここで、電子求引性基は、ハメットの置換基定数σ_p値（以下、単に「σ_p値」という。）が、０．２０以上１．０以下の電子求引性基である。好ましくは、σ_p値が０．３０以上０．８以下の電子求引性基である。

R^3、R^4としては、アシル基、カルバモイル基、アルキルオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、シアノ基、ニトロ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルホニルオキシ基、スルファモイル基が好ましく、特にアシル基、カルバモイル基、アルキルオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、シアノ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルホニルオキシ基、スルファモイル基が好ましい。

上記式（１）については、特開２０１０－０４９０２９号公報の段落番号０１４８～０１５８の記載を参酌でき、この内容は本明細書に組み込まれる。

[0224] 上記式（１）で表される化合物の具体例としては以下の化合物が挙げられる。また、特開２０１０－０４９０２９号公報の段落番号０１６０～０１６２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。

[化60]



紫外線吸収剤の市販品としては、例えば、ＵＶ５０３（大東化学株式会社

）などが挙げられる。

[0225] 紫外線吸収剤は、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、トリアジン化合物等の紫外線吸収剤を用いることができる。具体例としては特開２０１３－６８８１４号公報に記載の化合物が挙げられる。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）を用いてもよい。

[0226] 紫外線吸収剤の含有量は、赤外線吸収組成物の全固形分に対して、０．０１～１０質量％が好ましく、０．０１～５質量％がより好ましい。

[0227] ＜＜充填剤＞＞

本発明の赤外線吸収組成物は、充填剤を含有してもよい。

充填剤としては、例えば、シリカ、有機珪素化合物、メラミン樹脂、アクリル樹脂等の無機化合物又は有機化合物の微粒子などが挙げられる。粒子の平均粒径は、１～４０μｍ程度が好ましい。充填剤の含有量は、赤外線吸収組成物の全固形分に対して、０．０１～２質量％が好ましく、０．０１～１質量％がより好ましい。

[0228] ＜＜酸化防止剤＞＞

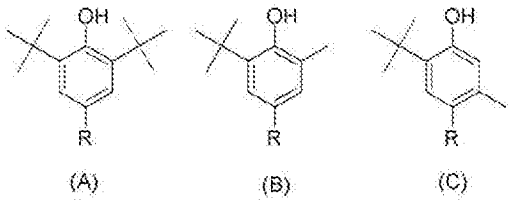
本発明の赤外線吸収組成物は、酸化防止剤を含有することが好ましい。酸化防止剤としては、フェノール化合物、亜リン酸エステル化合物、チオエーテル化合物、ヒンダードアミン化合物などが挙げられ、フェノール化合物、ヒンダードアミン化合物が好ましい。酸化防止剤の分子量は５００以上が好ましい。

[0229] フェノール化合物としては、フェノール系酸化防止剤として知られる任意のフェノール化合物を使用することができる。好ましいフェノール化合物としては、ヒンダードフェノール化合物が挙げられる。特に、フェノール性ヒドロキシル基に隣接する部位（オルト位）に置換基を有する化合物が好ましい。前述の置換基としては炭素数１～２２の置換又は無置換のアルキル基が好ましく、メチル基、エチル基、プロピオニル基、イソプロピオニル基、ブ

チル基、イソブチル基、ｔ－ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ｔ－ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、イソオクチル基、２－エチルヘキシル基がより好ましい。また、同一分子内にフェノール基と亜リン酸エステル基を有する化合物も好ましい。

[0230] フェノール化合物は、多置換フェノール系化合物が好ましい。多置換フェノール系化合物は、大きく分けてその置換位置および構造の違う３種類（（Ａ）ヒンダードタイプ、（Ｂ）セミヒンダードタイプ、（Ｃ）レスヒンダードタイプ）がある。

[化61]



式（Ａ）～（Ｃ）において、Ｒは、水素原子または置換基を表す。置換基としては、ハロゲン原子、アミノ基、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基などが挙げられる。アミノ基、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基は、更に置換基を有していてもよい。

[0231] フェノール化合物は、上記式（Ａ）～（Ｃ）で表される構造が同一分子内に複数存在する化合物が好ましく、上記式（Ａ）～（Ｃ）で表される構造が同一分子内に２～４個存在する化合物がより好ましい。

[0232] フェノール化合物としては、例えばｐ－メトキシフェノール、ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－ｐ－クレゾール、ピロガロール、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－ｔ－ブチルフェノール）、フェノール樹脂類、及びクレゾール樹脂類からなる群より選択される化合物などが挙

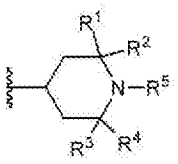
げられる。

市販品として入手できる代表例には、（Ａ）としてはＳｕｍｉｌｉｚｅｒ ＢＨＴ （住友化学製）、Ｉｒｇａｎｏｘ １０１０、１２２２（ＢＡＳＦ社製）、アデカスタブＡＯ－２０、ＡＯ－５０、ＡＯ－５０Ｆ、ＡＯ－６０、ＡＯ－６０Ｇ、ＡＯ－３３０（（株）ＡＤＥＫＡ製）などがあり、（Ｂ）としてはＳｕｍｉｌｉｚｅｒ ＢＢＭ－Ｓ（住友化学（株）製）、Ｉｒｇａｎｏｘ ２４５（ＢＡＳＦ社製）、アデカスタブＡＯ－８０（（株）ＡＤＥＫＡ製）などがあり、（Ｃ）としてはアデカスタブＡＯ－３０、ＡＯ－４０（（株）ＡＤＥＫＡ製）などがある。

[0233] ヒンダードアミン化合物は、下記式（ＨＡ）で表される部分構造を一分子中に１個以上有する化合物が挙げられる。

式（ＨＡ）

[化62]



式（ＨＡ）において、波線は、ヒンダードアミン化合物を構成する他の原子または原子団との連結手を表す。R^1～R^4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^5は、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、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を表す。

ヒンダードアミン化合物は、上記式（ＨＡ）で表される部分構造を一分子中に２個以上有する化合物が好ましい。上限は、１００個以下が好ましく、５０個以下がより好ましく、２０個以下が更に好ましく、１０個以下が特に好ましい。

ヒンダードアミン化合物としては、アデカスタブＬＡ－５２、ＬＡ－５７、ＬＡ－６３Ｐ、ＬＡ－６８、ＬＡ－７２、ＬＡ－７７Ｙ、ＬＡ－７７Ｇ、ＬＡ－８１、ＬＡ－８２、ＬＡ－８７（（株）ＡＤＥＫＡ製）などが挙げら

れる。

[0234] 亜リン酸エステル化合物としては、トリス［２－［［２，４，８，１０－テトラキス（１，１－ジメチルエチル）ジベンゾ［ｄ，ｆ］［１，３，２］ジオキサホスフェピン－６－イル］オキシ］エチル］アミン、トリス［２－［（４，６，９，１１－テトラ－ｔｅｒｔ－ブチルジベンゾ［ｄ，ｆ］［１，３，２］ジオキサホスフェピン－２－イル）オキシ］エチル］アミン、および亜リン酸エチルビス（２，４－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－６－メチルフェニル）からなる群から選ばれる少なくとも１種の化合物が挙げられる。

[0235] 酸化防止剤は、上述したもののほか、アデカスタブ　ＰＥＰ－３６Ａ、アデカスタブ　ＡＯ－４１２Ｓ（（株）ＡＤＥＫＡ製）などを用いることもできる。

[0236] 酸化防止剤の含有量は、赤外線吸収組成物の全固形分に対して、０．０１～２０質量％が好ましく、０．３～１５質量％がより好ましい。酸化防止剤は、１種のみでもよく、２種以上でもよい。２種以上の場合は、合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0237] ＜＜その他成分＞＞

本発明の赤外線吸収組成物は、必要に応じて、Ｎ，Ｎ－ジアルキルアミノ安息香酸アルキルエステルや２－メルカプトベンゾチアゾールなどの連鎖移動剤、アゾ系化合物や過酸化物系化合物などの熱重合開始剤、熱重合成分、ジオクチルフタレートなどの可塑剤、低分子量有機カルボン酸などの現像性向上剤、酸化防止剤、凝集防止剤などの各種添加物を含有することができる。

また、現像後に後加熱で膜の硬化度を上げるために熱硬化剤を添加することができる。熱硬化剤としては、アゾ化合物、過酸化物等の熱重合開始剤、ノボラック樹脂、レゾール樹脂、エポキシ化合物、スチレン化合物等があげられる。

[0238] 用いる原料等により組成物中に金属元素が含まれることがある。欠陥発生抑制等の観点で、組成物中の第２族元素（カルシウム、マグネシウム等）の

含有量は５０ｐｐｍ以下であることが好ましく、０．０１～１０ｐｐｍに制御することが好ましい。また、組成物中の無機金属塩の総量は１００ｐｐｍ以下であることが好ましく、０．５～５０ｐｐｍに制御することがより好ましい。

[0239] （赤外線吸収組成物の調製方法）

本発明の赤外線吸収組成物は、前述の成分を混合して調製できる。

組成物の調製に際しては、各成分を一括配合してもよいし、各成分を溶剤に溶解および／または分散した後に逐次配合してもよい。また、配合する際の投入順序や作業条件は特に制約を受けない。例えば、全成分を同時に溶剤に溶解および／または分散して赤外線吸収組成物を調製してもよいし、必要に応じて、各成分を適宜２つ以上の溶液および／または分散液としておいて、使用時（塗布時）にこれらを混合して赤外線吸収組成物を調製してもよい。

また、本発明の赤外線吸収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、サンドグラインダー、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）における粒子の粉砕においては、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砕効率を高めた条件で処理することが好ましい。また、粉砕処理後にろ過、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、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

[0240] また、赤外線吸収剤や有彩色着色剤として顔料を用いる場合、顔料を、樹脂、有機溶剤、顔料誘導体等のその他の成分等と共に分散して、顔料分散液を調製し、得られた顔料分散液を、その他の成分と混合して調製することが好ましい。

[0241] 赤外線吸収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、フィルタでろ過することが好ましい。ろ過に用いるフィルタとしては、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）等による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、０．０１～７．０μｍ程度が適しており、好ましくは０．０１～３．０μｍ程度、さらに好ましくは０．０５～０．５μｍ程度である。この範囲とすることにより、後工程において均一及び平滑な組成物の調製を阻害する、微細な異物を確実に除去することが可能となる。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、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タイプシリーズ（ＳＨＰＸ００３など）のフィルタカートリッジを用いることができる。

[0242] フィルタを使用する際、異なるフィルタを組み合わせてもよい。その際、第１の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第１のフィルタを組み合わせてもよい。ここでの孔径は、フィルタメーカーの公称値を参照することができる。市販のフィルタとしては、例えば、日本ポール株式会社（ＤＦＡ４２０１ＮＸＥＹなど）、アドバンテック東洋株式会社、日本インテグリス株式会社（旧日本マイクロリス株式会社）又は株式会社キッツマイクロフィルタ等が提供する各種フィルタの中から選択することができる。

第２のフィルタは、上述した第１のフィルタと同様の材料等で形成されたものを使用することができる。

例えば、第１のフィルタでのろ過は、分散液のみで行い、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。

[0243] ＜赤外線カットフィルタ、積層体＞

次に、本発明の赤外線カットフィルタおよび積層体について説明する。

本発明の赤外線カットフィルタは、上述した本発明の赤外線吸収組成物を硬化してなるものである。また、本発明の積層体は、本発明の赤外線カットフィルタと、有彩色着色剤を含むカラーフィルタとを有する。

本発明の赤外線カットフィルタは、パターンを有していてもよく、パターンを有さない膜（平坦膜）であってもよい。

[0244] 本発明の赤外線カットフィルタの膜厚は、目的に応じて適宜調整できる。膜厚は、２０μｍ以下が好ましく、１０μｍ以下がより好ましく、５μｍ以下がさらに好ましい。膜厚の下限は、０．１μｍ以上が好ましく、０．２μｍ以上がより好ましく、０．３μｍ以上が更に好ましい。本発明の赤外線カットフィルタは、ＣＣＤやＣＭＯＳなどの固体撮像素子に用いることができる。また、各種画像表示装置に用いることもできる。

[0245] 本発明の赤外線カットフィルタは、有彩色着色剤を含むカラーフィルタと組み合わせて用いることもできる。

カラーフィルタは、有彩色着色剤を含む着色組成物を用いて製造できる。

有彩色着色剤としては、本発明の赤外線吸収組成物で説明した有彩色着色剤が挙げられる。着色組成物は、樹脂、硬化性化合物、光重合開始剤、界面活性剤、溶剤、基板密着剤、重合禁止剤、紫外線吸収剤などをさらに含有することができる。これらの詳細については、本発明の赤外線吸収組成物で説明した材料についての説明が適用される。また、赤外線カットフィルタに有彩色着色剤を含有させて、赤外線カットフィルタとカラーフィルタとしての機能を備えたフィルタとしてもよい。

[0246] なお、本発明において、「赤外線カットフィルタ」とは、可視光域の波長の光（可視光）を透過し、赤外域の波長の光（赤外線）を遮光するフィルタを意味する。赤外線カットフィルタは、可視光域の波長の光をすべて透過するフィルタであってもよく、可視光域の波長の光のうち、特定の波長領域の光を通過し、特定の波長領域の光を遮光するフィルタであってもよい。

また、本発明において、「カラーフィルタ」とは、可視光域の波長の光のうち、特定の波長領域の光を通過させ、特定の波長領域の光を遮光するフィルタを意味する。

[0247] 本発明の赤外線カットフィルタは、本発明の赤外線カットフィルタ以外の他の赤外線カットフィルタと組み合わせて用いることもできる。他の赤外線カットフィルタとしては、例えば、銅を含有する透明層、バンドパスフィルタなどが挙げられる。

[0248] 銅を含有する透明層としては、銅を含有するガラスで構成されたガラス基材（銅含有ガラス基材）や、銅錯体を含む層（銅錯体含有層）を用いることもできる。また、銅を含有する透明層として、銅錯体含有層を用いる場合、銅錯体含有層を単独で用いてもよく、銅錯体含有層と支持体とを組み合わせて用いてもよい。

[0249] バンドパスフィルタとしては、高屈折率材料層と低屈折率材料層とが、交互に積層してなる積層体が挙げられる。バンドパスフィルタの分光特性は、光源の波長、赤外線カットフィルタの分光特性等に応じて適宜選択できる。バンドパスフィルタと組み合わせて用いることで、幅広い領域の赤外線を遮

光することもできる。

[0250] また、本発明の赤外線カットフィルタは、赤外線透過フィルタと組み合わせて用いることもできる。赤外線カットフィルタと、赤外線透過フィルタとを組み合わせて用いることで、特定波長の赤外線を検出する赤外線センサの用途に好ましく用いることができる。なお、本発明において、「赤外線透過フィルタ」とは、可視光域の波長の光を遮光し、赤外域の波長の光（赤外線）を透過するフィルタを意味する。赤外線透過フィルタが透過する赤外線の波長は、用途により適宜選択できる。

[0251] 本発明の赤外線カットフィルタは、カラーフィルタと厚み方向で隣接していてもよく、隣接していなくてもよい。赤外線カットフィルタと、カラーフィルタとが厚み方向で隣接していない場合は、カラーフィルタが形成された基材とは別の基材に赤外線カットフィルタが形成されていてもよく、赤外線カットフィルタとカラーフィルタとの間に、固体撮像素子を構成する他の部材（例えば、マイクロレンズ、平坦化層など）が介在していてもよい。

[0252] ＜パターン形成方法＞

本発明のパターン形成方法は、本発明の赤外線吸収組成物を用いて支持体上に赤外線吸収組成物層を形成する工程と、フォトリソグラフィ法またはドライエッチング法により、赤外線吸収組成物層に対してパターンを形成する工程と、を含む。

[0253] 本発明の赤外線カットフィルタと、カラーフィルタとが積層した積層体を製造する場合は、赤外線カットフィルタのパターン形成と、カラーフィルタのパターン形成は、別々に行ってもよい。また、赤外線カットフィルタとカラーフィルタとの積層体に対してパターン形成を行ってもよい（すなわち、赤外線カットフィルタとカラーフィルタとのパターン形成を同時に行ってもよい）。

[0254] 赤外線カットフィルタとカラーフィルタのパターン形成とを、別々に行う場合とは、次の態様を意味する。赤外線カットフィルタおよびカラーフィルタのいずれか一方に対してパターン形成を行う。次いで、パターン形成した

フィルタ層上に、他方のフィルタ層を形成する。次いで、パターン形成を行っていないフィルタ層に対してパターン形成を行う。

[0255] パターン形成方法は、フォトリソグラフィ法によるパターン形成方法であってもよく、ドライエッチング法によるパターン形成方法であってもよい。

フォトリソグラフィ法によるパターン形成方法であると、ドライエッチング工程が不要なため工程数を削減できるという効果が得られる。

ドライエッチング法によるパターン形成方法であると、赤外線吸収組成物は、フォトリソ機能が不要なため、赤外線吸収剤の濃度を上げることができるという効果が得られる。

[0256] 赤外線カットフィルタのパターン形成と、カラーフィルタのパターン形成とを、別々に行う場合、各フィルタ層のパターン形成方法は、フォトリソグラフィ法のみ、または、ドライエッチング法のみで行ってもよい。また、一方のフィルタ層をフォトリソグラフィ法でパターン形成し、他方のフィルタ層をドライエッチング法でパターン形成してもよい。ドライエッチング法とフォトリソグラフィ法とを併用してパターン形成を行う場合、１層目のパターンは、ドライエッチング法によりパターン形成を行い、２層目以降のパターンは、フォトリソグラフィ法によりパターン形成を行うことが好ましい。

[0257] フォトリソグラフィ法によるパターン形成は、各組成物を用いて支持体上に組成物層を形成する工程と、組成物層をパターン状に露光する工程と、未露光部を現像除去してパターンを形成する工程と、を含むことが好ましい。必要に応じて、組成物層をベークする工程（プリベーク工程）、および、現像されたパターンをベークする工程（ポストベーク工程）を設けてもよい。

また、ドライエッチング法によるパターン形成は、各組成物を用いて支持体上に組成物層を形成し、硬化して硬化物層を形成する工程と、硬化物層上にフォトレジスト層を形成する工程と、露光および現像することによりフォトレジスト層をパターニングしてレジストパターンを得る工程と、レジストパターンをエッチングマスクとして硬化物層をドライエッチングしてパターンを形成する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

。

[0258] ＜＜組成物層を形成する工程＞＞

組成物層を形成する工程では、各組成物を用いて、支持体上に組成物層を形成する。

[0259] 支持体としては、例えば、基板（例えば、シリコン基板）上にＣＣＤやＣＭＯＳ等の固体撮像素子（受光素子）が設けられた固体撮像素子用基板を用いることができる。

本発明におけるパターンは、固体撮像素子用基板の固体撮像素子形成面側（おもて面）に形成してもよいし、固体撮像素子非形成面側（裏面）に形成してもよい。

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

[0260] 支持体上への組成物の適用方法としては、スリット塗布、インクジェット法、回転塗布、流延塗布、ロール塗布、スクリーン印刷法等の各種の方法を用いることができる。

[0261] 支持体上に形成した組成物層は、乾燥（プリベーク）してもよい。低温プロセスによりパターンを形成する場合は、プリベークを行わなくてもよい。

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。プリベーク温度を１５０℃以下で行うことにより、例えば、イメージセンサの光電変換膜を有機素材で構成した場合において、これらの特性をより効果的に維持することができる。

プリベーク時間は、１０秒～３００秒が好ましく、４０～２５０秒がより好ましく、８０～２２０秒がさらに好ましい。乾燥は、ホットプレート、オーブン等で行うことができる。

複数の層を同時にパターン形成する場合は、上記組成物層上に、各層の形成用の組成物を適用し、他の組成物層を形成することが好ましい。

[0262] （フォトリソグラフィ法でパターン形成する場合）

＜＜露光工程＞＞

次に、組成物層を、パターン状に露光する（露光工程）。例えば、組成物層に対し、ステッパー等の露光装置を用いて、所定のマスクパターンを有するマスクを介して露光することで、パターン露光することができる。これにより、露光部分を硬化することができる。

露光に際して用いることができる放射線（光）としては、ｇ線、ｉ線等の紫外線が好ましく（特に好ましくはｉ線）用いられる。照射量（露光量）は、例えば、３０～５０００ｍＪ／ｃｍ^{2}が好ましい。上限は、３０００ｍＪ／ｃｍ^{2}以下が好ましく、２０００ｍＪ／ｃｍ^{2}以下がより好ましく、１５００ｍＪ／ｃｍ^{2}以下が更に好ましい。下限は、５０ｍＪ／ｃｍ^{2}以上がより好ましく、８０ｍＪ／ｃｍ^{2}以上が特に好ましい。

[0263] ＜＜現像工程＞＞

次に、未露光部を現像除去してパターンを形成する。未露光部の現像除去は、現像液を用いて行うことができる。これにより、露光工程における未露光部の組成物層が現像液に溶出し、光硬化した部分だけが残る。

現像液としては、下地の固体撮像素子や回路などにダメージを与えない有機アルカリ現像液が望ましい。

現像液の温度は、例えば、２０～３０℃が好ましい。現像時間は、２０～１８０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、さら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。

[0264] 現像液に用いるアルカリ剤としては、例えば、アンモニア水、エチルアミン、ジエチルアミン、ジメチルエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、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、ベンジルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、コリン、ピロール、ピペリジン、１，８－ジアザビシクロ［５．４．０］－７－ウンデセンなどの有機アル

カリ性化合物が挙げられる。

また、現像液に用いるアルカリ剤として、無機アルカリ性化合物を用いてもよい。無機アルカリ性化合物としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、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が好ましい。

現像液は、これらのアルカリ剤を濃度が０．００１～１０質量％、好ましくは０．０１～１質量％となるように純水で希釈したアルカリ性水溶液が好ましく使用される。

また、現像液には、界面活性剤を用いてもよい。界面活性剤の例としては、上述した組成物で説明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。

なお、このようなアルカリ性水溶液からなる現像液を使用した場合には、一般に現像後純水で洗浄（リンス）することが好ましい。

[0265] 現像後、乾燥を施した後に加熱処理（ポストベーク）を行うこともできる。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加熱処理である。ポストベークを行う場合、ポストベーク温度は、例えば１００～２４０℃が好ましい。膜硬化の観点から、２００～２３０℃がより好ましい。また、発光光源として有機エレクトロルミネッセンス（有機ＥＬ）素子を用いた場合や、イメージセンサの光電変換膜を有機素材で構成した場合は、ポストベーク温度は、１５０℃以下が好ましく、１２０℃以下がより好ましく、１００℃以下が更に好ましく、９０℃以下が特に好ましい。下限は、例えば、５０℃以上とすることができる。

ポストベークは、現像後の膜について、上記条件になるようにホットプレートやコンベクションオーブン（熱風循環式乾燥機）、高周波加熱機等の加熱手段を用いて、連続式あるいはバッチ式で行うことができる。また、低温プロセスによりパターンを形成する場合は、ポストベークは行わなくてもよい。

[0266] （ドライエッチング法でパターン形成する場合）

ドライエッチング法でのパターン形成は、支持体上に形成した組成物層を硬化して硬化物層を形成し、次いで、得られた硬化物層を、パターニングされたフォトレジスト層をマスクとしてエッチングガスを用いて行うことができる。

具体的には、硬化物層上にポジ型またはネガ型の感放射線性組成物を塗布し、これを乾燥させることによりフォトレジスト層を形成することが好ましい。フォトレジスト層の形成においては、さらにプリベーク処理を施すことが好ましい。特に、フォトレジストの形成プロセスとしては、露光後の加熱処理、現像後の加熱処理（ポストベーク処理）を実施する形態が望ましい。

[0267] フォトレジスト層としては、例えば、紫外線（ｇ線、ｈ線、ｉ線）、エキシマレーザ等を含む遠紫外線、電子線、イオンビームおよびＸ線等の放射線に感応するポジ型の感放射線性組成物が好ましく用いられる。放射線のうち、ｇ線、ｈ線、ｉ線が好ましく、中でもｉ線が好ましい。

具体的には、ポジ型の感放射線性組成物として、キノンジアジド化合物およびアルカリ可溶性樹脂を含有する組成物が好ましい。キノンジアジド化合物およびアルカリ可溶性樹脂を含有するポジ型の感放射線性組成物は、５００ｎｍ以下の波長の光照射によりキノンジアジド基が分解してカルボキシル基を生じ、アルカリ不溶状態からアルカリ可溶性になる。このポジ型フォトレジストは解像力が著しく優れているので、ＩＣ（ｉｎｔｅｇｒａｔｅｄ ｃｉｒｃｕｉｔ）やＬＳＩ（Ｌａｒｇｅ Ｓｃａｌｅ Ｉｎｔｅｇｒａｔｉｏｎ）等の集積回路の作製に用いられている。キノンジアジド化合物としては、ナフトキノンジアジド化合物が挙げられる。市販品としては例えば「ＦＨｉ６２２ＢＣ」（富士フイルムエレクトロニクスマテリアルズ社製）などが挙げられる。

[0268] フォトレジスト層の厚みとしては、０．１～３μｍが好ましく、０．２～２．５μｍがより好ましく、０．３～２μｍがさらに好ましい。なお、ポジ型の感放射線性組成物の塗布方法は、上述した組成物の塗布方法を用いて好適に行なえる。

[0269] 次いで、フォトレジスト層を露光および現像することにより、レジスト貫通孔群が設けられたレジストパターン（パターニングされたフォトレジスト層）を形成する。レジストパターンの形成は、特に制限なく、従来公知のフォトリソグラフィの技術を適宜最適化して行なうことができる。露光および現像によりフォトレジスト層に、レジスト貫通孔群が設けられることによって、次のエッチングで用いられるエッチングマスクとしてのレジストパターンが、硬化物層上に設けられる。

[0270] フォトレジスト層の露光は、所定のマスクパターンを介して、ポジ型またはネガ型の感放射線性組成物に、ｇ線、ｈ線、ｉ線等、好ましくはｉ線で露光を施すことにより行なうことができる。露光後は、現像液で現像処理することにより、着色パターンを形成しようとする領域に合わせてフォトレジストが除去される。

[0271] 現像液としては、硬化物層には影響を与えず、ポジレジストの露光部およびネガレジストの未硬化部を溶解するものであればいずれも使用可能である。例えば、種々の溶剤の組み合わせやアルカリ性の水溶液を用いることができる。アルカリ性の水溶液としては、アルカリ性化合物を濃度が０．００１～１０質量％、好ましくは０．０１～５質量％となるように溶解して調製されたアルカリ性水溶液が好適である。アルカリ性化合物は、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム，ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水、エチルアミン、ジエチルアミン、ジメチルエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、コリン、ピロール、ピペリジン、１，８－ジアザビシクロ［５．４．０］－７－ウンデセン等が挙げられる。尚、アルカリ性水溶液を用いた場合は、一般に現像後に水で洗浄処理が施される。

[0272] 次に、レジストパターンをエッチングマスクとして、硬化物層に貫通孔群が形成されるようにドライエッチングによりパターニングする。

[0273] ドライエッチングとしては、パターン断面をより矩形に近く形成する観点や支持体へのダメージをより低減する観点から、以下の形態で行なうのが好

ましい。

フッ素系ガスと酸素ガス（O_2）との混合ガスを用い、支持体が露出しない領域（深さ）までエッチングを行なう第１段階のエッチングと、この第１段階のエッチングの後に、窒素ガス（N_2）と酸素ガス（O_2）との混合ガスを用い、好ましくは支持体が露出する領域（深さ）付近までエッチングを行なう第２段階のエッチングと、支持体が露出した後に行なうオーバーエッチングとを含む形態が好ましい。以下、ドライエッチングの具体的手法、並びに第１段階のエッチング、第２段階のエッチング、およびオーバーエッチングについて説明する。

[0274] ドライエッチングは、下記手法により事前にエッチング条件を求めて行なう。

（１）第１段階のエッチングにおけるエッチングレート（ｎｍ／ｍｉｎ）と、第２段階のエッチングにおけるエッチングレート（ｎｍ／ｍｉｎ）とをそれぞれ算出する。

（２）第１段階のエッチングで所望の厚さをエッチングする時間と、第２段階のエッチングで所望の厚さをエッチングする時間とをそれぞれ算出する。

（３）上述した（２）で算出したエッチング時間に従って第１段階のエッチングを実施する。

（４）上述した（２）で算出したエッチング時間に従って第２段階のエッチングを実施する。あるいはエンドポイント検出でエッチング時間を決定し、決定したエッチング時間に従って第２段階のエッチングを実施してもよい。

（５）上述した（３）および（４）の合計時間に対してオーバーエッチング時間を算出し、オーバーエッチングを実施する。

[0275] 第１段階のエッチング工程で用いる混合ガスとしては、被エッチング膜である有機材料を矩形に加工する観点から、フッ素系ガスおよび酸素ガス（O_2）を含むことが好ましい。また、第１段階のエッチング工程においては、支

持体が露出しない領域までエッチングすることで、支持体のダメージを回避することができる。また、第２段階のエッチング工程およびオーバーエッチング工程は、第１段階のエッチング工程でフッ素系ガスおよび酸素ガスの混合ガスにより支持体が露出しない領域までエッチングを実施した後、支持体のダメージ回避の観点から、窒素ガスおよび酸素ガスの混合ガスを用いてエッチング処理を行なうのが好ましい。

[0276] 第１段階のエッチング工程でのエッチング量と、第２段階のエッチング工程でのエッチング量との比率は、第１段階のエッチング工程でのエッチング処理による矩形性を損なわないように決定することが好ましい。なお、全エッチング量（第１段階のエッチング工程でのエッチング量と第２段階のエッチング工程でのエッチング量との総和）中における後者の比率は、０％より大きく５０％以下である範囲が好ましく、１０～２０％がより好ましい。エッチング量とは、被エッチング膜の残存する膜厚とエッチング前の膜厚との差から算出される量のことをいう。

[0277] また、エッチングは、オーバーエッチング処理を含むことが好ましい。オーバーエッチング処理は、オーバーエッチング比率を設定して行なうことが好ましい。また、オーバーエッチング比率は、初めに行なうエッチング処理時間より算出することが好ましい。オーバーエッチング比率は任意に設定できるが、フォトレジストのエッチング耐性と被エッチングパターンの矩形性維持の点で、エッチング工程におけるエッチング処理時間の３０％以下であることが好ましく、５～２５％であることがより好ましく、１０～１５％であることが特に好ましい。

[0278] 次いで、エッチング後に残存するレジストパターン（すなわちエッチングマスク）を除去する。レジストパターンの除去は、レジストパターン上に剥離液または溶剤を付与して、レジストパターンを除去可能な状態にする工程と、レジストパターンを洗浄水を用いて除去する工程とを含むことが好ましい。

[0279] レジストパターン上に剥離液または溶剤を付与し、レジストパターンを除

去可能な状態にする工程としては、例えば、剥離液または溶剤を少なくともレジストパターン上に付与し、所定の時間停滞させてパドル現像する工程を挙げることができる。剥離液または溶剤を停滞させる時間としては、特に制限はないが、数十秒から数分であることが好ましい。

[0280] また、レジストパターンを洗浄水を用いて除去する工程としては、例えば、スプレー式またはシャワー式の噴射ノズルからレジストパターンに洗浄水を噴射して、レジストパターンを除去する工程を挙げることができる。洗浄水としては、純水を好ましく用いることができる。また、噴射ノズルとしては、その噴射範囲内に支持体全体が包含される噴射ノズルや、可動式の噴射ノズルであってその可動範囲が支持体全体を包含する噴射ノズルを挙げることができる。噴射ノズルが可動式の場合、レジストパターンを除去する工程中に支持体中心部から支持体端部までを２回以上移動して洗浄水を噴射することで、より効果的にレジストパターンを除去することができる。

[0281] 剥離液は、一般には有機溶剤を含有するが、無機溶剤をさらに含有してもよい。有機溶剤としては、例えば、１）炭化水素系化合物、２）ハロゲン化炭化水素系化合物、３）アルコール系化合物、４）エーテルまたはアセタール系化合物、５）ケトンまたはアルデヒド系化合物、６）エステル系化合物、７）多価アルコール系化合物、８）カルボン酸またはその酸無水物系化合物、９）フェノール系化合物、１０）含窒素化合物、１１）含硫黄化合物、１２）含フッ素化合物が挙げられる。剥離液としては、含窒素化合物を含有することが好ましく、非環状含窒素化合物と環状含窒素化合物とを含むことがより好ましい。

[0282] 非環状含窒素化合物としては、ヒドロキシル基を有する非環状含窒素化合物であることが好ましい。具体的には、例えば、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、トリイソプロパノールアミン、Ｎ－エチルエタノールアミン、Ｎ，Ｎ－ジブチルエタノールアミン、Ｎ－ブチルエタノールアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどが挙げられ、好ましくはモノエタノールアミン、ジエタノールア

ミン、トリエタノールアミンであり、より好ましくはモノエタノールアミン（$H_2NCH_2CH_2OH$）である。また、環状含窒素化合物としては、イソキノリン、イミダゾール、Ｎ－エチルモルホリン、ε－カプロラクタム、キノリン、１，３－ジメチル－２－イミダゾリジノン、α－ピコリン、β－ピコリン、γ－ピコリン、２－ピペコリン、３－ピペコリン、４－ピペコリン、ピペラジン、ピペリジン、ピラジン、ピリジン、ピロリジン、Ｎ－メチル－２－ピロリドン、Ｎ－フェニルモルホリン、２，４－ルチジン、２，６－ルチジンなどが挙げられ、好ましくは、Ｎ－メチル－２－ピロリドン、Ｎ－エチルモルホリンであり、より好ましくはＮ－メチル－２－ピロリドン（ＮＭＰ）である。

[0283] 剥離液は、非環状含窒素化合物と環状含窒素化合物とを含むことが好ましいが、中でも、非環状含窒素化合物として、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、およびトリエタノールアミンから選ばれる少なくとも１種と、環状含窒素化合物として、Ｎ－メチル－２－ピロリドンおよびＮ－エチルモルホリンから選ばれる少なくとも１種とを含むことがより好ましく、モノエタノールアミンとＮ－メチル－２－ピロリドンとを含むことがさらに好ましい。

[0284] 剥離液で除去するときには、パターンの上に形成されたレジストパターンが除去されていればよく、パターンの側壁にエッチング生成物であるデポ物が付着している場合でも、デポ物が完全に除去されていなくてもよい。デポ物とは、エッチング生成物が硬化物層の側壁に付着し堆積したものをいう。

[0285] 剥離液としては、非環状含窒素化合物の含有量が、剥離液１００質量部に対して９質量部以上１１質量部以下であって、環状含窒素化合物の含有量が、剥離液１００質量部に対して６５質量部以上７０質量部以下である剥離液が望ましい。また、剥離液は、非環状含窒素化合物と環状含窒素化合物との混合物を純水で希釈した剥離液が好ましい。

[0286] ＜固体撮像素子＞

本発明の固体撮像素子は、上述した本発明の赤外線カットフィルタを有す

る。本発明の固体撮像素子の構成としては、本発明の赤外線カットフィルタを有する構成であり、固体撮像素子として機能する構成であれば特に限定はないが、例えば、以下のような構成が挙げられる。

[0287] 支持体上に、固体撮像素子（電荷結合素子（ＣＣＤ）イメージセンサ、相補型金属酸化膜半導体（ＣＭＯＳ）イメージセンサ等）の受光エリアを構成する複数のフォトダイオードおよびポリシリコン等からなる転送電極を有し、フォトダイオードおよび転送電極上にフォトダイオードの受光部のみ開口したタングステン等からなる遮光膜を有し、遮光膜上に遮光膜全面およびフォトダイオード受光部を覆うように形成された窒化シリコン等からなるデバイス保護膜を有し、デバイス保護膜上に、本発明の赤外線カットフィルタを有する構成である。

さらに、デバイス保護膜上であって、本発明の赤外線カットフィルタの下（支持体に近い側）に集光手段（例えば、マイクロレンズ等。以下同じ）を有する構成や、本発明の赤外線カットフィルタ上に集光手段を有する構成等であってもよい。

[0288] （第１の実施形態）

以下、本発明の膜を有する固体撮像素子について、図面を用いて説明する。

図１は、赤外線カットフィルタ１１１と、カラーフィルタ１１２と、赤外線透過フィルタ１１４とを有する固体撮像素子である。図１において、符号１１０は、固体撮像素子である。固体撮像素子１１０上に設けられている撮像領域は、赤外線カットフィルタ１１１と、赤外線透過フィルタ１１４とを有する。また、赤外線カットフィルタ１１１上には、カラーフィルタ１１２が積層している。カラーフィルタ１１２および赤外線透過フィルタ１１４の入射光ｈν側には、マイクロレンズ１１５が配置されている。マイクロレンズ１１５を覆うように平坦化層１１６が形成されている。この固体撮像素子は、赤外線センサとして用いることができる。

[0289] 赤外線カットフィルタ１１１は、後述する赤外発光ダイオード（赤外ＬＥ

Ｄ）の発光波長によりその特性が選択される。

[0290] カラーフィルタ１１２は、可視光域における特定波長の光を透過及び吸収する画素が形成されたカラーフィルタであって、特に限定はなく、従来公知の画素形成用のカラーフィルタを用いることができる。例えば、赤色（Ｒ）、緑色（Ｇ）、青色（Ｂ）の画素が形成されたカラーフィルタなどが用いられる。例えば、特開２０１４－０４３５５６号の公報の段落番号０２１４～０２６３の記載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。

[0291] 赤外線透過フィルタ１１４は、赤外ＬＥＤの発光波長によりその特性が選択される。例えば、赤外ＬＥＤの発光波長が８５０ｎｍであることを前提として、以下の説明を行う。

赤外線透過フィルタ１１４は、膜の厚み方向における光透過率の、波長４００～６５０ｎｍの範囲における最大値が３０％以下であることが好ましく、２０％以下であることがより好ましく、１０％以下であることがさらに好ましく、０．１％以下であることが特に好ましい。この透過率は、波長４００～６５０ｎｍの範囲の全域で上記の条件を満たすことが好ましい。

[0292] 赤外線透過フィルタ１１４は、膜の厚み方向における光透過率の、波長８００ｎｍ以上（好ましくは８００～１３００ｎｍ）の範囲における最小値が７０％以上であることが好ましく、８０％以上であることがより好ましく、９０％以上であることがさらに好ましい。この透過率は、波長８００ｎｍ以上の範囲の一部で上記の条件を満たすことが好ましく、赤外ＬＥＤの発光波長に対応する波長で上記の条件を満たすことが好ましい。波長８００～１３００ｎｍの範囲における光透過率の最大値は、通常、９９．９％以下である。

[0293] 赤外線透過フィルタ１１４の膜厚は、１００μｍ以下が好ましく、１５μｍ以下がより好ましく、５μｍ以下がさらに好ましく、１μｍ以下が特に好ましい。下限値は、０．１μｍが好ましい。膜厚が上記範囲であれば、上述した分光特性を満たす膜とすることができる。

赤外線透過フィルタ１１４の分光特性、膜厚等の測定方法を以下に示す。

膜厚は、膜を有する乾燥後の基板を、触針式表面形状測定器（ＵＬＶＡＣ社製　ＤＥＫＴＡＫ１５０）を用いて測定した。

膜の分光特性は、紫外可視近赤外分光光度計（日立ハイテクノロジーズ社製　Ｕ－４１００）を用いて、波長３００～１３００ｎｍの範囲において透過率を測定した値である。

[0294] 上述した分光特性を有する赤外線透過フィルタ１１４は、可視光吸収色材を含む組成物を用いて形成できる。可視光吸収色材は、単一の色材または、複数の色材の組み合わせにより、黒色、灰色、またはそれらに近い色を呈することが好ましい。可視光吸収色材は、以下の（１）または（２）の要件を満たしていることが好ましく、（１）の要件を満たしていることが更に好ましい。

（１）：２種以上の有彩色着色剤を含む態様。

（２）：黒色着色剤を含む態様。

上記（１）の態様においては、２種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ことが好ましい。また、（１）の態様においては、さらに黒色着色剤を含んでもよい。

上記（２）の態様においては、更に、１種以上の有彩色着色剤を含んでもよい。

[0295] 有彩色着色剤としては、上述した赤外線吸収組成物で説明した有彩色着色剤が挙げられる。

可視光吸収色材として２種以上の有彩色着色剤を含む場合、有彩色着色剤は、赤色着色剤、黄色着色剤、青色着色剤、および、紫色着色剤から選ばれる２種以上の着色剤を含有することが好ましい。また、赤色着色剤、黄色着色剤および紫色着色剤から選ばれる少なくとも１種と、青色着色剤とを含有することが好ましい。

なかでも、以下の（１）～（３）のいずれかの態様が好ましい。

（１）赤色着色剤、黄色着色剤、青色着色剤、および、紫色着色剤を含有す

る態様。

（２）赤色着色剤、黄色着色剤および青色着色剤を含有する態様。

（３）黄色着色剤、青色着色剤、および、紫色着色剤を含有する態様。

[0296] 上記（１）の態様の具体例としては、赤色顔料としてのＣ．Ｉ．Ｐｉｇｍｅｎｔ Ｒｅｄ ２５４と、黄色顔料としてのＣ．Ｉ．Ｐｉｇｍｅｎｔ Ｙｅｌｌｏｗ １３９と、青色顔料としてのＣ．Ｉ．Ｐｉｇｍｅｎｔ Ｂｌｕｅ １５：６と、紫色顔料としてのＣ．Ｉ．Ｐｉｇｍｅｎｔ Ｖｉｏｌｅｔ ２３とを含有する態様が挙げられる。

上記（２）の態様の具体例としては、赤色顔料としてのＣ．Ｉ．Ｐｉｇｍｅｎｔ Ｒｅｄ ２５４と、黄色顔料としてのＣ．Ｉ．Ｐｉｇｍｅｎｔ Ｙｅｌｌｏｗ １３９と、青色顔料としてのＣ．Ｉ．Ｐｉｇｍｅｎｔ Ｂｌｕｅ １５：６とを含有する態様が挙げられる。

上記（３）の態様の具体例としては、黄色顔料としてのＣ．Ｉ．Ｐｉｇｍｅｎｔ Ｙｅｌｌｏｗ １３９と、青色顔料としてのＣ．Ｉ．Ｐｉｇｍｅｎｔ Ｂｌｕｅ １５：６と、紫色顔料としてのＣ．Ｉ．Ｐｉｇｍｅｎｔ Ｖｉｏｌｅｔ ２３とを含有する態様が挙げられる。

[0297] 可視光吸収色材が、有彩色着色剤として、赤色着色剤と、黄色着色剤と、青色着色剤と、紫色着色剤とを含有する場合、有彩色着色剤全量に対する質量比において、赤色着色剤の質量比が０．１～０．６で、黄色着色剤の質量比が０．１～０．４で、青色着色剤の質量比が０．１～０．６で、紫色着色剤の質量比が０．０１～０．３であることが好ましい。赤色着色剤の質量比が０．２～０．５で、黄色着色剤の質量比が０．１～０．３で、青色着色剤の質量比が０．２～０．５で、紫色着色剤の質量比が０．０５～０．２５であることがより好ましい。

また、可視光吸収色材が、有彩色着色剤として、赤色着色剤と、黄色着色剤と、青色着色剤とを含有する場合、有彩色着色剤全量に対する質量比において、赤色着色剤の質量比が０．２～０．７で、黄色着色剤の質量比が０．１～０．４で、青色着色剤の質量比が０．１～０．６であることが好ましい

。赤色着色剤の質量比が０．３～０．６で、黄色着色剤の質量比が０．１～０．３で、青色着色剤の質量比が０．２～０．５であることがより好ましい。

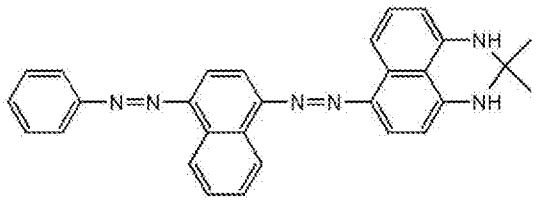
また、可視光吸収色材が、有彩色着色剤として、黄色着色剤と、青色着色剤と、紫色着色剤とを含有する場合、有彩色着色剤全量に対する質量比において黄色着色剤の質量比が０．１～０．４で、青色着色剤の質量比が０．１～０．６で、紫色着色剤の質量比が０．２～０．７であることが好ましい。黄色着色剤の質量比が０．１～０．３で、青色着色剤の質量比が０．２～０．５で、紫色着色剤の質量比が０．３～０．６であることがより好ましい。

[0298] 黒色着色剤としては、有機の黒色着色剤が好ましい。なお、本発明において、可視光吸収色材としての黒色着色剤は、可視光を吸収し、赤外線の少なくとも一部を透過する材料を意味する。したがって、本発明において、可視光吸収色材としての黒色着色剤は、カーボンブラックおよびチタンブラックを含まない。本発明において、黒色着色剤としては、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、アゾ化合物などを用いることもできる。

[0299] ビスベンゾフラノン化合物は、顔料、染料のいずれでもよく、顔料が好ましい。ビスベンゾフラノン化合物は、例えば、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る。ビスベンゾフラノン化合物は、例えば、ＢＡＳＦ社製の「ＩＲＧＡＰＨＯＲ　Ｂｌａｃｋ」として入手可能である。

[0300] アゾメチン系顔料としては、特開平１－１７０６０１号公報、特開平２－３４６６４号公報などに記載の化合物が挙げられる。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。アゾ染料は、特に限定されないが、下記式（Ａ－１）で表される化合物等を好適に挙げることができる。

[化63]



A-1

[0301] また、例えば、赤外ＬＥＤの発光波長が９４０ｎｍである場合、赤外線透過フィルタ１１４は、膜の厚み方向における光の透過率の、波長４５０～６５０ｎｍの範囲における最大値が２０％以下であり、膜の厚み方向における、波長８３５ｎｍの光の透過率が２０％以下であり、膜の厚み方向における光の透過率の、波長１０００～１３００ｎｍの範囲における最小値が７０％以上であることが好ましい。

[0302] 上述した分光特性を有する赤外線透過フィルタ１１４は、可視光吸収色材と、波長７５０～９５０ｎｍの範囲に吸収極大を有する赤外線吸収剤とを含む組成物を用いて製造できる。

可視光吸収色材としては、上述した可視光吸収色材が挙げられ、単一の色材または、複数の色材の組み合わせにより、黒色、灰色、またはそれらに近い色を呈することが好ましい。

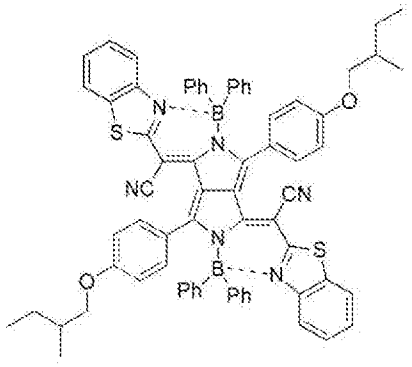
[0303] 赤外線吸収剤としては、例えば、ピロロピロール化合物、銅化合物、シアニン化合物、フタロシアニン化合物、イミニウム化合物、チオール錯体化合物、遷移金属酸化物系化合物、スクアリリウム化合物、ナフタロシアニン化合物、クアテリレン化合物、ジチオール金属錯体化合物、クロコニウム化合物、オキソノール化合物等が挙げられる。

フタロシアニン化合物としては、例えば、オキソチタニルフタロシアニンなどが挙げられる。ナフタロシアニン化合物としては、例えば、オキソバナジルナフタロシアニンなどが挙げられる。フタロシアニン化合物、ナフタロシアニン化合物、イミニウム化合物、シアニン化合物、スクアリリウム化合物及びクロコニウム化合物は、特開２０１０－１１１７５０号公報の段落番号００１０～００８１に開示の化合物を使用してもよく、この内容は本明細

書に組み込まれる。シアニン化合物は、例えば、「機能性色素、大河原信／松岡賢／北尾悌次郎／平嶋恒亮・著、講談社サイエンティフィック」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。

ピロロピロール化合物としては、例えば以下の化合物が挙げられる。また、特開２００９－２６３６１４号公報の段落番号００４９～００５８に記載の化合物が挙げられる。

[化64]



[0304] 図１に示す固体撮像素子に用いる赤外線カットフィルタは、例えば、以下のようにして製造することができる。

[0305] まず、図３に示す支持体１５１上に、本発明の赤外線吸収組成物を適用して赤外線吸収組成物層を形成する。次に、図２、３に示すように、赤外線吸収組成物層をパターン形成する。パターン形成方法は、フォトリソグラフィ法およびドライエッチング法のいずれであってもよい。なお、図２、３では、赤外線吸収組成物層は、Ｂａｙｅｒ（格子）パターンを形成したが、パターンの形状は用途により適宜選択することができる。

[0306] 次に、赤外線吸収組成物層のＢａｙｅｒパターン（赤外線カットフィルタ１１１）上に、カラーフィルタ形成用の着色組成物を適用して着色組成物層を形成する。次に、図４、５に示すように、着色組成物層をパターン形成して、赤外線吸収組成物層のＢａｙｅｒパターン（赤外線カットフィルタ１１１）に、着色組成物層のＢａｙｅｒパターン（カラーフィルタ１１２）をパターン形成する。パターン形成方法は、フォトリソグラフィ法およびドライエッチング法のいずれであってもよいが、フォトリソグラフィ法が好ましい

。

[0307] 次に、カラーフィルタ１１２を形成した膜上に、赤外線透過フィルタ形成用の組成物を適用して組成物層を形成する。次に、図６、７に示すように、組成物層をパターン形成して、赤外線カットフィルタ１１１のＢａｙｅｒパターンの抜け部分に、赤外線透過フィルタ１１４のパターンを形成する。

[0308] 本発明の固体撮像素子は、バンドパスフィルタ等の、本発明の赤外線カットフィルタ以外の他の赤外線カットフィルタを更に有していてもよい。

[0309] なお、図１に示す実施形態では、カラーフィルタ１１２が、赤外線カットフィルタ１１１よりも入射光ｈν側に設けられているが、図８に示すように、赤外線カットフィルタ１１１と、カラーフィルタ１１２との順序を入れ替えて、赤外線カットフィルタ１１１を、カラーフィルタ１１２よりも入射光ｈν側に設けてもよい。

[0310] 図８に示す固体撮像素子に用いる赤外線カットフィルタは、例えば、図９に示すようにして製造することができる。

まず、支持体１５１（図３を参照）上に、カラーフィルタ形成用の着色組成物を適用して着色組成物層を形成する。次に、図９に示すように、着色組成物層をパターン形成して、着色組成物層のＢａｙｅｒパターン（カラーフィルタ１１２）を形成する。着色組成物層のパターン形成方法は、フォトリソグラフィ法およびドライエッチング法のいずれであってもよい。

次に、着色組成物層のＢａｙｅｒパターン（カラーフィルタ１１２）上に、本発明の赤外線吸収組成物を適用して赤外線吸収組成物層を形成する。次に、図９に示すように、赤外線吸収組成物層をパターン形成して、着色組成物層のＢａｙｅｒパターン（カラーフィルタ１１２）上に、赤外線吸収組成物層のＢａｙｅｒパターン（赤外線カットフィルタ１１１）をパターン形成する。

次に、赤外線カットフィルタ１１１を形成した膜上に、赤外線透過フィルタ形成用の組成物を適用して組成物層を形成する。次に、図９に示すように、組成物層をパターン形成して、赤外線カットフィルタ１１１のＢａｙｅｒ

パターンの抜け部分に、赤外線透過フィルタ１１４のパターンを形成する。

[0311] また、図１に示す実施形態では、赤外線カットフィルタ１１１とカラーフィルタ１１２は隣接して積層しているが、両フィルタは必ずしも隣接している必要はなく、例えば、図１０に示すように、カラーフィルタ１１２が形成された支持体とは別の支持体１５０上に、赤外線カットフィルタ１１１が形成されていてもよい。

支持体１５０は、透明基材であればいずれも好ましく用いることができる。支持体１５０は、上述した他の赤外線カットフィルタを更に有していてもよい。

[0312] また、赤外線カットフィルタ１１１として、有彩色着色剤を含むものを用い、赤外線カットフィルタ１１１がカラーフィルタとしての機能を更に有する場合においては、図１１に示すように、カラーフィルタ１１２を省略することもできる。図１１において、符号１１１ａは、有彩色着色剤を含む赤外線カットフィルタであり、カラーフィルタの機能を兼ね備えた赤外線カットフィルタである。

図１１に示す固体撮像素子に用いる赤外線カットフィルタは、例えば、図１２に示すようにして製造することができる。

まず、支持体１５１（図３を参照）上に、本発明の赤外線吸収組成物（赤外線吸収剤と有彩色着色剤とを含む組成物）を適用して赤外線吸収組成物層を形成する。次に、図１２に示すように、赤外線吸収組成物層をパターン形成して、赤外線カットフィルタ１１１ａを形成する。赤外線吸収組成物層のパターン形成方法は、フォトリソグラフィ法およびドライエッチング法のいずれであってもよい。

次に、赤外線カットフィルタ１１１ａを形成した膜上に、赤外線透過フィルタ形成用組成物を適用して組成物層を形成する。次に、図１２に示すように、組成物層をパターン形成して、赤外線カットフィルタ１１１ａのＢａｙｅｒパターンの抜け部分に、赤外線透過フィルタ１１４のパターンを形成する。

[0313] （第２の実施形態）

図１３に示す固体撮像素子は、赤外線カットフィルタ１１１と、カラーフィルタ１１２とを有する。図１３において、符号１１０は、固体撮像素子である。固体撮像素子１１０上に設けられている撮像領域は、赤外線カットフィルタ１１１を有する。また、赤外線カットフィルタ１１１上には、カラーフィルタ１１２が積層している。カラーフィルタ１１２の入射光ｈν側には、マイクロレンズ１１５が配置されている。マイクロレンズ１１５を覆うように平坦化層１１６が形成されている。図１３において、赤外線カットフィルタ１１１は、パターンを有していてもよく、パターンを有していなくてもよい。

[0314] 図１３においても、本発明の赤外線カットフィルタ以外の他の赤外線カットフィルタを更に有していてもよい。

[0315] なお、図１３に示す実施形態では、カラーフィルタ１１２が、赤外線カットフィルタ１１１よりも入射光ｈν側に設けられているが、赤外線カットフィルタ１１１と、カラーフィルタ１１２との順序を入れ替えて、赤外線カットフィルタ１１１を、カラーフィルタ１１２よりも入射光ｈν側に設けてもよい。

また、図１４に示すように、赤外線カットフィルタ１１１を、マイクロレンズ１１５上に形成してもよい。

また、図１５に示すように、カラーフィルタ１１２が形成された支持体とは別の支持体１５０ａ上に、赤外線カットフィルタ１１１が形成されていてもよい。支持体１５０ａは、透明基材であればいずれも好ましく用いることができる。支持体１５０ａは、上述した他の赤外線カットフィルタを更に有していてもよい。

また、赤外線カットフィルタ１１１として、有彩色着色剤を含むものを用い、赤外線カットフィルタ１１１がカラーフィルタとしての機能を更に有する場合においては、図１６に示すように、カラーフィルタ１１２を省略することもできる。図１６において、符号１１１ｂは、有彩色着色剤を含む赤外

線カットフィルタであり、カラーフィルタの機能を兼ね備えた赤外線カットフィルタである。

[0316] ＜画像表示装置＞

本発明の赤外線カットフィルタは、液晶表示装置や有機エレクトロルミネッセンス（有機ＥＬ）表示装置などの画像表示装置に用いることもできる。例えば、各着色画素（例えば赤色、緑色、青色）とともに用いることにより、表示装置のバックライト（例えば白色発光ダイオード（白色ＬＥＤ））に含まれる赤外光を遮断し、周辺機器の誤作動を防止する目的や、各着色表示画素に加えて赤外の画素を形成する目的で用いることが可能である。

[0317] 表示装置の定義や各表示装置の詳細については、例えば「電子ディスプレイデバイス（佐々木　昭夫著、（株）工業調査会　１９９０年発行）」、「ディスプレイデバイス（伊吹　順章著、産業図書（株）平成元年発行）」などに記載されている。また、液晶表示装置については、例えば「次世代液晶ディスプレイ技術（内田　龍男編集、（株）工業調査会　１９９４年発行）」に記載されている。本発明が適用できる液晶表示装置に特に制限はなく、例えば、上記の「次世代液晶ディスプレイ技術」に記載されている様々な方式の液晶表示装置に適用できる。

[0318] 画像表示装置は、白色有機ＥＬ素子を有する画像表示装置であってもよい。白色有機ＥＬ素子としては、タンデム構造であることが好ましい。有機ＥＬ素子のタンデム構造については、特開２００３－４５６７６号公報、三上明義監修、「有機ＥＬ技術開発の最前線－高輝度・高精度・長寿命化・ノウハウ集－」、技術情報協会、３２６－３２８ページ、２００８年などに記載されている。有機ＥＬ素子が発光する白色光のスペクトルは、青色領域（４３０ｎｍ－４８５ｎｍ）、緑色領域（５３０ｎｍ－５８０ｎｍ）及び黄色領域（５８０ｎｍ－６２０ｎｍ）に強い極大発光ピークを有することが好ましい。これらの発光ピークに加え更に赤色領域（６５０ｎｍ－７００ｎｍ）に極大発光ピークを有することがより好ましい。

実施例

[0319] 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ない。なお、特に断りのない限り、「部」、「％」は、質量基準である。

なお、赤外線吸収剤として使用した化合物の構造は、上述した赤外線吸収剤で説明した化学構造の化合物である。

[0320] ＜重量平均分子量（Ｍｗ）及び数平均分子量（Ｍｎ）の測定＞

重量平均分子量（Ｍｗ）及び数平均分子量（Ｍｎ）は、以下の方法で測定した。

カラムの種類：ＴＳＫｇｅｌ　ＳｕｐｅｒＨＺ４０００（ＴＯＳＯＨ製、４．６ｍｍ（内径）×１５ｃｍ）

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）：６０μＬ

装置名：東ソー（株）製高速ＧＰＣ（ＨＬＣ－８２２０ＧＰＣ）

検量線ベース樹脂：ポリスチレン

[0321] ＜赤外線吸収剤の吸収極大の測定＞

各化合物を、測定溶媒に溶解させて１ｇ／Ｌの濃度の溶液を調製した。次に、各化合物を溶解させた溶液を、吸収極大（極大吸収波長）での吸光度が０．７～１．２の範囲になるように測定溶媒で適宜希釈して測定サンプルを調整した。測定サンプルの吸収スペクトルを、島津製作所製ＵＶ－１８００を用いて測定し、吸収極大（極大吸収波長）を測定した。

なお、クロロホルムに溶解する化合物の場合は、測定溶媒としてクロロホルムを用いた。また、クロロホルムに溶解し難く、測定サンプルの上記の吸光度を、０．７～１．２の範囲に調整することが困難な化合物の場合は、測定溶媒として水を用いた。

[0322] （赤外線吸収組成物の調製）

下記組成における各成分を混合し、撹拌した後、孔径０．４５μｍのナイロン製フィルタ（日本ポール（株）製）でろ過して、赤外線吸収組成物を調製した。

[0323] （組成１）

赤外線吸収剤分散液１　・・・６０質量部

硬化性化合物１　・・・６質量部

樹脂１　・・・４．４５質量部

光重合開始剤１　・・・１．９９質量部

界面活性剤１　・・・４．１７質量部

重合禁止剤１　・・・０．００３質量部

プロピレングリコールメチルエーテルアセテート（ＰＧＭＥＡ）　・・・２３．３９質量部

[0324] （組成２）

赤外線吸収剤（表に示す化合物）　・・・３．２９質量部

硬化性化合物１　・・・２．３８質量部

樹脂２　・・・１２．５質量部

光重合開始剤１　・・・２．６１質量部

界面活性剤２　・・・９．０９質量部

重合禁止剤１　・・・０．００１質量部

ＰＧＭＥＡ　・・・７０．１４質量部

[0325] （組成３）

赤外線吸収剤（表に示す化合物）　・・・２．４０質量部

硬化性化合物２　・・・６．８０質量部

硬化性化合物３　・・・１４．５質量部

ピロメリット酸無水物　・・・３．５０質量部

重合禁止剤１　・・・０．１０質量部

シクロヘキサノン　・・・７２．６５質量部

界面活性剤１　・・・０．０５質量部

[0326] （組成４）

赤外線吸収剤（表に示す化合物）　・・・２質量部

樹脂３　・・・１００質量部

硬化性化合物７　・・・３．２質量部

シリカ粒子（平均粒径０．８μｍ）　・・・０．２質量部

界面活性剤３　・・・０．８質量部

水　・・・全量が２００質量部となるように添加

[0327] （組成５）

Ｒｅｄ顔料分散液　・・５３．９質量部

赤外線吸収剤（表に示す化合物）　・・１．８質量部

樹脂４（４０％ＰＧＭＥＡ溶液）　・・・２３．１質量部

硬化性化合物４　・・・１．８質量部

光重合開始剤１　・・・１．０質量部

界面活性剤１　・・・４．２質量部

ＰＧＭＥＡ　・・・１４．２質量部

[0328] （組成６）

Ｇｒｅｅｎ顔料分散液　・・・６１．４質量部

赤外線吸収剤（表に示す化合物）　・・・１．８質量部

樹脂４（４０％ＰＧＭＥＡ溶液）　・・・１８．２質量部

硬化性化合物１　・・・３．２質量部

光重合開始剤１　・・・１．５質量部

界面活性剤１　・・・４．２質量部

紫外線吸収剤１　・・・０．８質量部

ＰＧＭＥＡ　・・・８．９質量部

[0329] （組成７）

Ｂｌｕｅ顔料分散液　４７．８質量部

赤外線吸収剤（表に示す化合物）　・・・１．８質量部

樹脂４（４０％ＰＧＭＥＡ溶液）　・・・１６．２質量部

硬化性化合物１　　・・・４．３質量部

硬化性化合物４　　・・・１．８質量部

光重合開始剤１　　・・・２．２質量部

界面活性剤１　　・・・４．２質量部

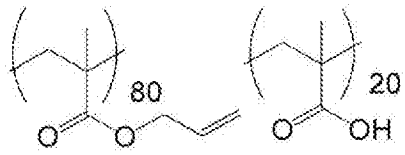
ＰＧＭＥＡ　　・・・２１．７質量部

[0330]（組成８）

以下に示す樹脂Ａを８．０４質量部と、赤外線吸収剤として以下に示す化合物Ｑ－３９を０．１質量部と、重合性化合物としてＫＡＹＡＲＡＤ　ＤＰＨＡ（日本化薬（株）製）を０．０７質量部と、メガファックＲＳ－７２－Ｋ（ＤＩＣ（株）製）を０．２６５質量部と、光重合開始剤として下記化合物を０．３８質量部と、溶剤としてＰＧＭＥＡを８２．５１質量部とを混合し、撹拌した後、孔径０．５μｍのナイロン製フィルタ（日本ポール（株）製）でろ過して、組成８の赤外線吸収組成物を調製した。

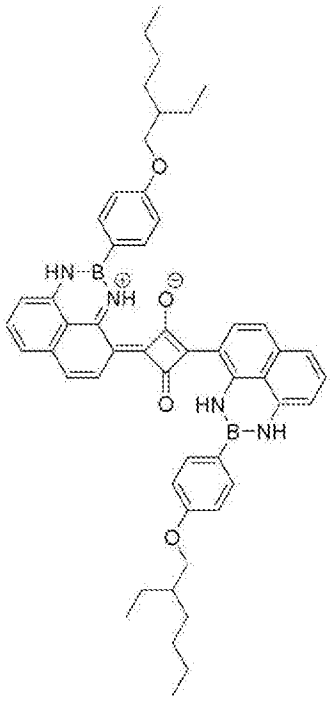
樹脂Ａ：下記構造の樹脂（Ｍｗ：４１０００）

[化65]



化合物Ｑ－３９：下記構造の化合物（スクアリリウム色素、波長６５０ｎｍ以上に吸収極大を有する）

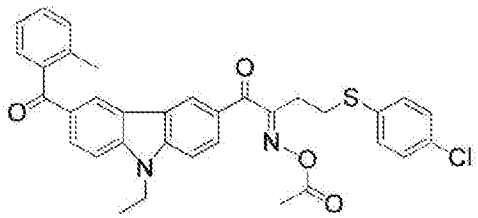
[化66]



Q-39

光重合開始剤：下記構造

[化67]

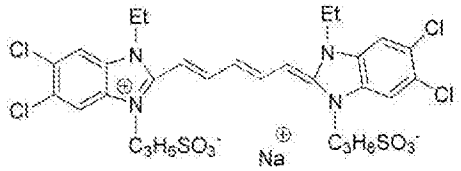


[0331]（組成９）

イオン交換水６９．５質量部に下記化合物Ｃ－１５を０．５質量部溶解させ、更にゼラチンの１０質量％水溶液３０．０質量部を加え、更に硬膜剤として１，３－ジビニルスルホニル－２－プロパノールを０．３質量部加え攪拌することで、組成９の赤外線吸収組成物を調製した。

化合物Ｃ－１５：下記構造の化合物（シアニン色素、波長６５０ｎｍ以上に吸収極大を有する）

[化68]



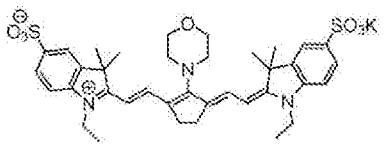
C-15

[0332] （組成１０）

化合物Ｃ－１５のかわりに、下記化合物３１を用いた以外は、組成９と同様にして、組成１０の赤外線吸収組成物を調製した。

化合物３１：下記構造の化合物（シアニン色素、波長６５０ｎｍ以上に吸収極大を有する）

[化69]



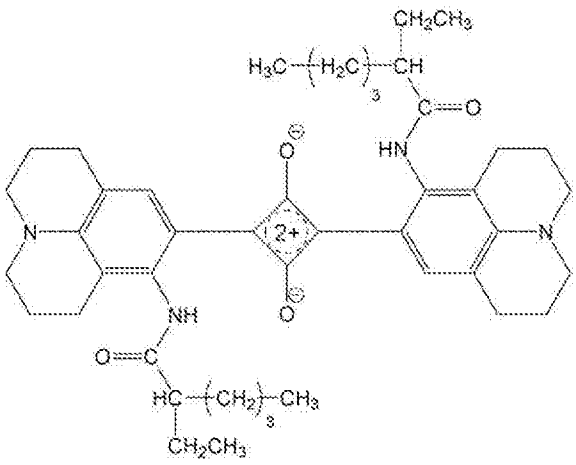
31

[0333] （組成１１）

化合物Ｑ－３９のかわりに、化合物１０１を用いた以外は、組成８と同様にして、組成１１の赤外線吸収組成物を調製した。

化合物１０１：下記構造の化合物（スクアリリウム色素、波長６５０ｎｍ以上に吸収極大を有する）

[化70]



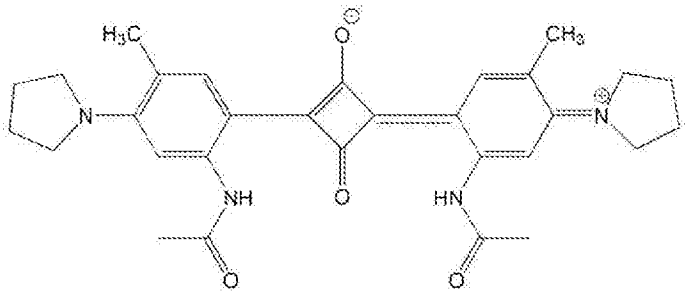
101

[0334] （組成１２）

化合物Ｑ－３９のかわりに、下記化合物１０２を用いた以外は、組成８と同様にして、組成１２の赤外線吸収組成物を調製した。

化合物１０２：下記構造の化合物（スクアリリウム色素、波長６５０ｎｍ以上に吸収極大を有する）

[化71]



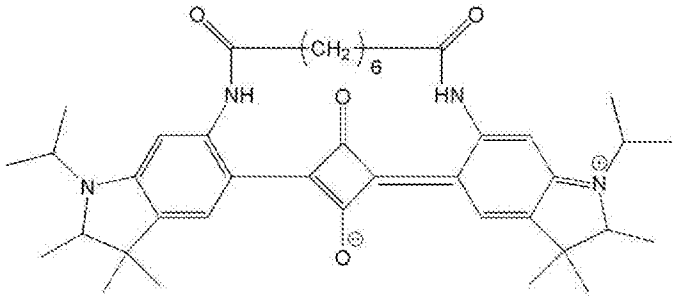
102

[0335] （組成１３）

化合物Ｑ－３９のかわりに、下記化合物１０３を用いた以外は、組成８と同様にして、組成１３の赤外線吸収組成物を調製した。

化合物１０３：下記構造の化合物（スクアリリウム色素、波長６５０ｎｍ以上に吸収極大を有する）

[化72]



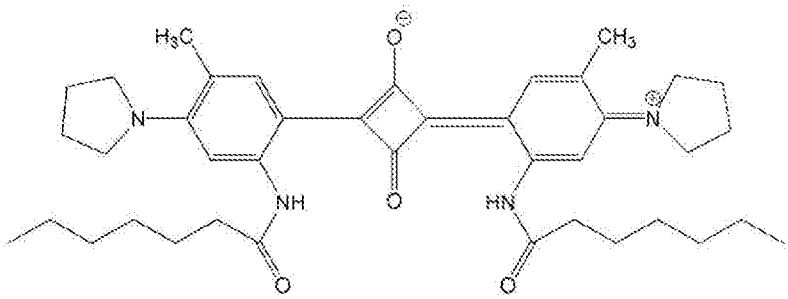
103

[0336] （組成１４）

化合物Ｑ－３９のかわりに、下記化合物１０４を用いた以外は、組成８と同様にして、組成１４の赤外線吸収組成物を調製した。

化合物１０４：下記構造の化合物（スクアリリウム色素、波長６５０ｎｍ以上に吸収極大を有する）

[化73]



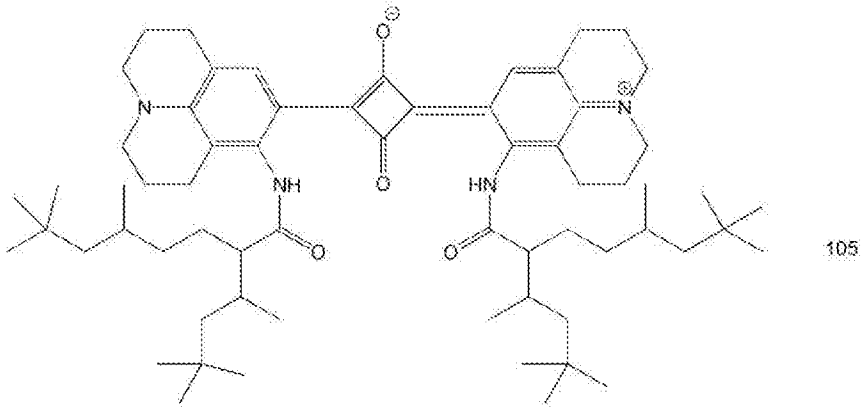
104

[0337] （組成１５）

化合物Ｑ－３９のかわりに、下記化合物１０５を用いた以外は、組成８と同様にして、組成１５の赤外線吸収組成物を調製した。

化合物１０５：下記構造の化合物（スクアリリウム色素、波長６５０ｎｍ以上に吸収極大を有する）

[化74]



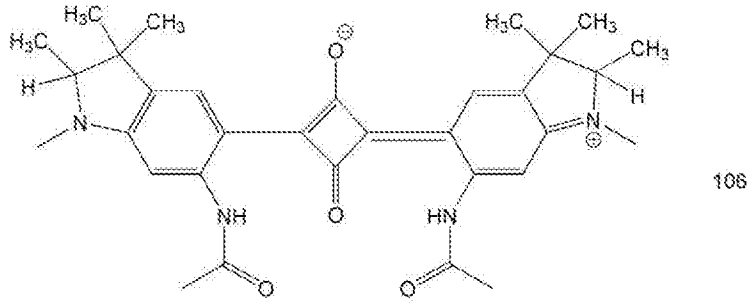
105

[0338] （組成１６）

化合物Ｑ－３９のかわりに、下記化合物１０６を用いた以外は、組成８と同様にして、組成１６の赤外線吸収組成物を調製した。

化合物１０６：下記構造の化合物（スクアリリウム色素、波長６５０ｎｍ以上に吸収極大を有する）

[化75]



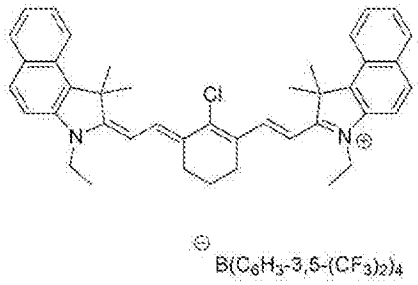
106

[0339] （組成１７）

化合物Ｑ－３９のかわりに、下記化合物１０８を用いた以外は、組成８と同様にして、組成１７の赤外線吸収組成物を調製した。

化合物１０８：下記構造の化合物（シアニン色素、波長６５０ｎｍ以上に吸収極大を有する）

[化76]



108

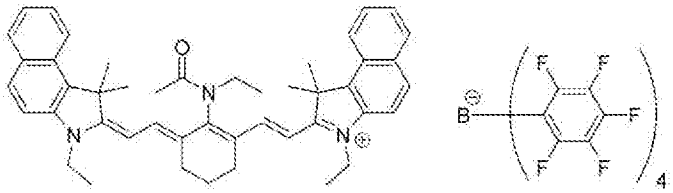
$^{\ominus}B(C_6H_3\text{-}3,5\text{-}(CF_3)_2)_4$

[0340] （組成１８）

化合物Ｑ－３９のかわりに、下記化合物１０９を用いた以外は、組成８と同様にして、組成１８の赤外線吸収組成物を調製した。

化合物１０９：下記構造の化合物（シアニン色素、波長６５０ｎｍ以上に吸収極大を有する）

[化77]



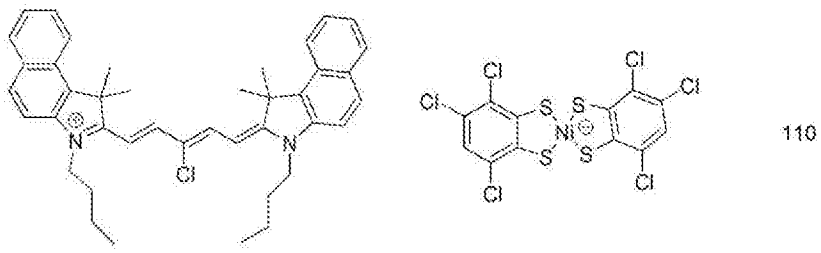
109

[0341] （組成１９）

化合物Ｑ－３９のかわりに、下記化合物１１０を用いた以外は、組成８と同様にして、組成１９の赤外線吸収組成物を調製した。

化合物１１０：下記構造の化合物（シアニン色素、波長６５０ｎｍ以上に吸収極大を有する）

[化78]



110

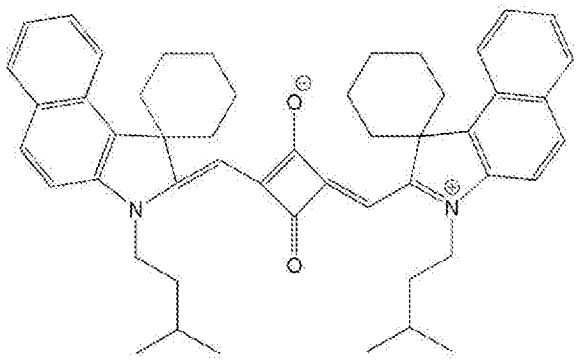
[0342] （組成２０）

化合物Ｑ－３９のかわりに、下記化合物１１１を用いた以外は、組成８と

同様にして、組成２０の赤外線吸収組成物を調製した。

化合物１１１：下記構造の化合物（スクアリリウム色素、波長６５０ｎｍ以上に吸収極大を有する）

[化79]



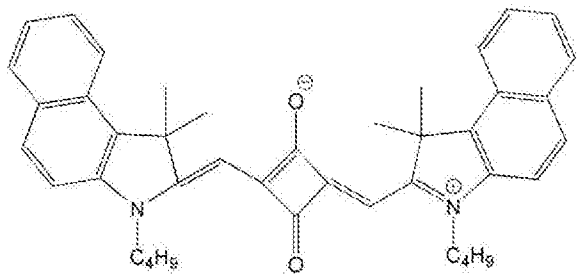
111

[0343]（組成２１）

化合物Ｑ－３９のかわりに、下記化合物１１２を用いた以外は、組成８と同様にして、組成２１の赤外線吸収組成物を調製した。

化合物１１２：下記構造の化合物（スクアリリウム色素、波長６５０ｎｍ以上に吸収極大を有する）

[化80]



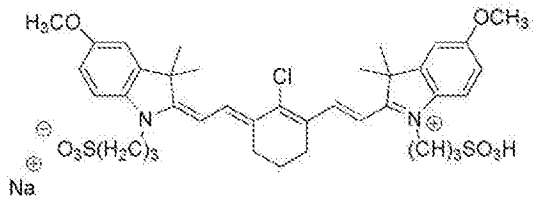
112

[0344]（組成２２）

化合物Ｃ－１５のかわりに、下記化合物１１３を用いた以外は、組成９と同様にして、組成２２の赤外線吸収組成物を調製した。

化合物１１３：下記構造の化合物（シアニン色素、波長６５０ｎｍ以上に吸収極大を有する）

[化81]



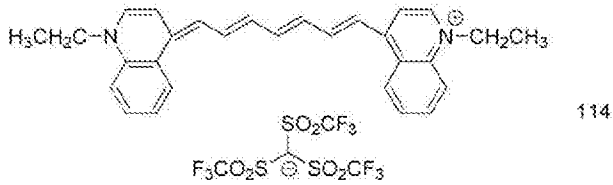
113

[0345] （組成２３）

化合物Ｑ－３９のかわりに、下記化合物１１４を用いた以外は、組成８と同様にして、組成２３の赤外線吸収組成物を調製した。

化合物１１４：下記構造の化合物（シアニン色素、波長６５０ｎｍ以上に吸収極大を有する）

[化82]



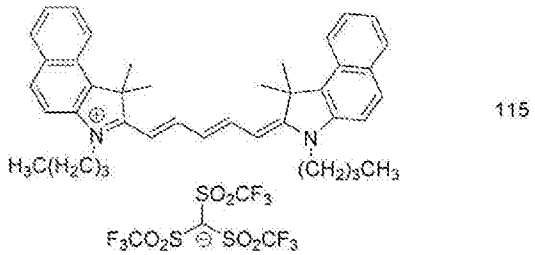
114

[0346] （組成２４）

化合物Ｑ－３９のかわりに、下記化合物１１５を用いた以外は、組成８と同様にして、組成２４の赤外線吸収組成物を調製した。

化合物１１５：下記構造の化合物（シアニン色素、波長６５０ｎｍ以上に吸収極大を有する）

[化83]



115

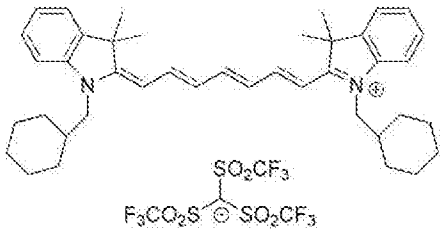
[0347] （組成２５）

化合物Ｑ－３９のかわりに、下記化合物１１６を用いた以外は、組成８と

同様にして、組成２５の赤外線吸収組成物を調製した。

化合物１１６：下記構造の化合物（シアニン色素、波長６５０ｎｍ以上に吸収極大を有する）

[化84]

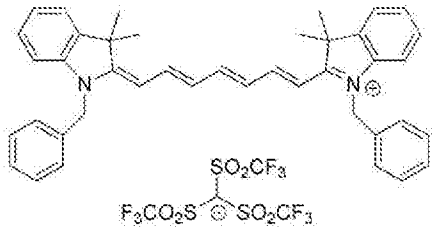


[0348]（組成２６）

化合物Ｑ－３９のかわりに、下記化合物１１７を用いた以外は、組成８と同様にして、組成２６の赤外線吸収組成物を調製した。

化合物１１７：下記構造の化合物（シアニン色素、波長６５０ｎｍ以上に吸収極大を有する）

[化85]

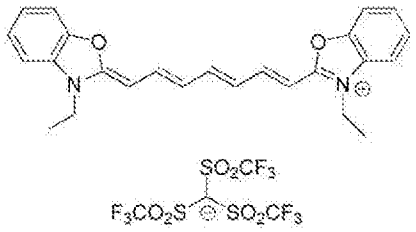


[0349]（組成２７）

化合物Ｑ－３９のかわりに、下記化合物１１８を用いた以外は、組成８と同様にして、組成２７の赤外線吸収組成物を調製した。

化合物１１８：下記構造の化合物（シアニン色素、波長６５０ｎｍ以上に吸収極大を有する）

[化86]



118

[0350] （組成２８）

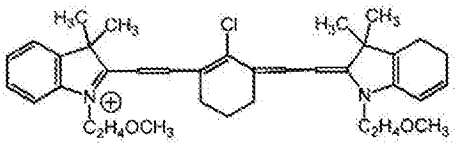
樹脂Ａのかわりに、ＡＲＴＯＮ　Ｆ４５２０（ＪＳＲ（株）製）を用いた以外は、組成８と同様にして、組成２８の赤外線吸収組成物を調製した。

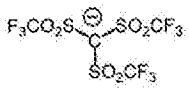
[0351] （組成２９）

エポキシ樹脂としてメタクリル酸グリシジル骨格ランダムポリマー（日油（株）製、マープルーフＧ－０１５０Ｍ　重量平均分子量１００００）５０．０質量部、メチルエチルケトン１００質量部を入れ、２０～３５℃で２時間撹拌し溶解した。次いで、赤外線吸収剤として、化合物１１９（クロロホルム中での極大吸収波長（吸収極大）＝８３１ｎｍ、特開２００８－８８４２６号公報を参照。）を０．５００質量部と、化合物１２０（クロロホルム中での極大吸収波長（吸収極大）＝７５８ｎｍ、特開２００８－８８４２６号公報を参照。）を０．２５０質量部添加し、２０～３５℃で均一になるまで撹拌した。さらにエポキシ樹脂硬化剤としてブタン二酸を０．５００質量部（エポキシ樹脂１００質量部に対し１質量部）を添加し、２０～３５℃で１時間撹拌して組成２９の赤外線吸収組成物を調製した。

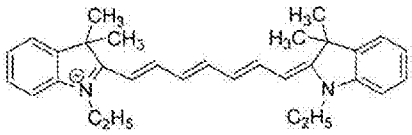
化合物１１９、１２０：下記構造の化合物（シアニン色素、波長６５０ｎｍ以上に吸収極大を有する）

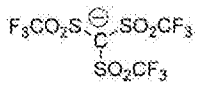
[化87]





１１９





１２０

[0352] （Ｒｅｄ組成物の調製）

下記成分を混合し、撹拌した後、孔径０．４５μｍのナイロン製フィルタ（日本ポール（株）製）でろ過して、Ｒｅｄ組成物を調製した。

Ｒｅｄ顔料分散液　・・５１．７質量部

樹脂４（４０％ＰＧＭＥＡ溶液）　・・・０．６質量部

硬化性化合物４　・・・０．６質量部

光重合開始剤１　・・・０．３質量部

界面活性剤１　・・・４．２質量部

ＰＧＭＥＡ　・・・４２．６質量部

[0353] （Ｇｒｅｅｎ組成物の調製）

下記成分を混合し、撹拌した後、孔径０．４５μｍのナイロン製フィルタ（日本ポール（株）製）でろ過して、Ｇｒｅｅｎ組成物を調製した。

Ｇｒｅｅｎ顔料分散液　・・・７３．７質量部

樹脂４（４０％ＰＧＭＥＡ溶液）　・・・０．３質量部

硬化性化合物１　・・・１．２質量部

光重合開始剤１　・・・０．６質量部

界面活性剤１　・・・４．２質量部

紫外線吸収剤１　・・・０．５質量部

ＰＧＭＥＡ　・・・１９．５質量部

[0354] （Ｂｌｕｅ組成物の調製）

下記成分を混合し、撹拌した後、孔径０．４５μｍのナイロン製フィルタ

（日本ポール（株）製）でろ過して、Ｂｌｕｅ組成物を調製した。

Ｂｌｕｅ顔料分散液　　４４．９質量部

樹脂４（４０％ＰＧＭＥＡ溶液）　　・・・２．１質量部

硬化性化合物１　　・・・１．５質量部

硬化性化合物４　　・・・０．７質量部

光重合開始剤１　　・・・０．８質量部

界面活性剤１　　・・・４．２質量部

ＰＧＭＥＡ　　・・・４５．８質量部

[0355] （赤外線透過フィルタ形成用組成物の調製）

下記組成における成分を混合し、撹拌した後、孔径０．４５μｍのナイロン製フィルタ（日本ポール（株）製）でろ過して、赤外線透過フィルタ形成用組成物を調製した。

（組成１００）

顔料分散液１－１　　・・・４６．５質量部

顔料分散液１－２　　・・・３７．１質量部

硬化性化合物５　　・・・１．８質量部

樹脂４　　・・・１．１質量部

光重合開始剤２　　・・・０．９質量部

界面活性剤１　　・・・４．２質量部

重合禁止剤１　　・・・０．００１質量部

基板密着剤　　・・・０．６質量部

ＰＧＭＥＡ　　・・・７．８質量部

（組成１０１）

顔料分散液２－１　　・・・２２．６７質量部

顔料分散液３－１　　・・・１１．３３質量部

顔料分散液３－２　　・・・２２．６７質量部

顔料分散液３－３　　・・・１０．３４質量部

顔料分散液３－４　　・・・６．８９質量部

硬化性化合物６　　・・・１．３７質量部

樹脂２　　・・・３．５２質量部

光重合開始剤１　　・・・０．８６質量部

界面活性剤１　　・・・０．４２質量部

重合禁止剤１　　・・・０．００１質量部

ＰＧＭＥＡ　　・・・１９．９３質量部

[0356] 赤外線吸収組成物、Ｒｅｄ組成物、Ｇｒｅｅｎ組成物、Ｂｌｕｅ組成物および赤外線透過フィルタ形成用組成物に使用した原料は以下の通りである。

[0357] ・赤外線吸収剤分散液１

赤外線吸収剤（化合物Ｑ－５６、Ｑ－６２、Ｃ－１１、Ｃ－１５、Ｃ－２１、Ｃ－３４、Ｃ－３６またはＯ－６）を１３質量部と、樹脂６を７．８質量部と、ＰＧＭＥＡを１０９質量部と、０．５ｍｍ径ジルコニアビーズ５２０質量部とをペイントシェーカーで３０分間分散処理を行った。その後、日本ポール製ＤＦＡ４２０１ＮＸＥＹ（０．４５μｍナイロンフィルター）を用いてろ過を行い、ビーズをろ過で分離し、赤外線吸収剤分散液１を調製した。

[0358] ・Ｒｅｄ顔料分散液

Ｃ．Ｉ．Ｐｉｇｍｅｎｔ　Ｒｅｄ　２５４を９．６質量部、Ｃ．Ｉ．Ｐｉｇｍｅｎｔ　Ｙｅｌｌｏｗ　１３９を４．３質量部、分散剤（ＢＹＫ－１６１（ＢＹＫ社製））を６．８質量部、ＰＧＭＥＡを７９．３質量部とからなる混合液を、ビーズミル（ジルコニアビーズ０．３ｍｍ径）により３時間混合・分散して、顔料分散液を調製した。その後さらに、減圧機構付き高圧分散機ＮＡＮＯ－３０００－１０（日本ビーイーイー（株）製）を用いて、２０００ｋｇ／ｃｍ^{3}の圧力下で流量５００ｇ／ｍｉｎとして分散処理を行なった。この分散処理を１０回繰り返し、Ｒｅｄ顔料分散液を得た。

[0359] ・Ｇｒｅｅｎ顔料分散液

Ｃ．Ｉ．Ｐｉｇｍｅｎｔ　Ｇｒｅｅｎ　３６を６．４質量部、Ｃ．Ｉ．Ｐｉｇｍｅｎｔ　Ｙｅｌｌｏｗ　１５０を５．３質量部、分散剤（ＢＹＫ－１

６１（ＢＹＫ社製））を５．２質量部、ＰＧＭＥＡを８３．１質量部からなる混合液を、ビーズミル（ジルコニアビーズ０．３ｍｍ径）により３時間混合・分散して、顔料分散液を調製した。その後さらに、減圧機構付き高圧分散機ＮＡＮＯ－３０００－１０（日本ビーイーイー（株）製）を用いて、２０００ｋｇ／ｃｍ^{3}の圧力下で流量５００ｇ／ｍｉｎとして分散処理を行なった。この分散処理を１０回繰り返し、Ｇｒｅｅｎ顔料分散液を得た。

[0360] ・Ｂｌｕｅ顔料分散液

Ｃ．Ｉ．Ｐｉｇｍｅｎｔ　Ｂｌｕｅ　１５：６を９．７質量部、Ｃ．Ｉ．Ｐｉｇｍｅｎｔ　Ｖｉｏｌｅｔ　２３を２．４質量部、分散剤（ＢＹＫ－１６１（ＢＹＫ社製））を５．５部、ＰＧＭＥＡを８２．４部からなる混合液を、ビーズミル（ジルコニアビーズ０．３ｍｍ径）により３時間混合・分散して、顔料分散液を調製した。その後さらに、減圧機構付き高圧分散機ＮＡＮＯ－３０００－１０（日本ビーイーイー（株）製）を用いて、２０００ｋｇ／ｃｍ^{3}の圧力下で流量５００ｇ／ｍｉｎとして分散処理を行なった。この分散処理を１０回繰り返し、Ｂｌｕｅ顔料分散液を得た。

[0361] ・顔料分散液１－１

下記組成の混合液を、０．３ｍｍ径のジルコニアビーズを使用して、ビーズミル（減圧機構付き高圧分散機ＮＡＮＯ－３０００－１０（日本ビーイーイー（株）製））で、３時間、混合、分散して、顔料分散液１－１を調製した。

・赤色顔料（Ｃ．Ｉ．Ｐｉｇｍｅｎｔ　Ｒｅｄ　２５４）及び黄色顔料（Ｃ．Ｉ．Ｐｉｇｍｅｎｔ　Ｙｅｌｌｏｗ　１３９）からなる混合顔料　・・・１１．８質量部

・樹脂（ＢＹＫ社製　ＢＹＫ－１１１）　・・・９．１質量部

・ＰＧＭＥＡ　・・・７９．１質量部

[0362] ・顔料分散液１－２

下記組成の混合液を、０．３ｍｍ径のジルコニアビーズを使用して、ビーズミル（減圧機構付き高圧分散機ＮＡＮＯ－３０００－１０（日本ビーイー

イー（株）製））で、３時間、混合、分散して、顔料分散液１－２を調製した。

・青色顔料（Ｃ．Ｉ．Ｐｉｇｍｅｎｔ　Ｂｌｕｅ　１５：６）及び紫色顔料（Ｃ．Ｉ．Ｐｉｇｍｅｎｔ　Ｖｉｏｌｅｔ　２３）からなる混合顔料　・・・１２．６質量部

・樹脂（ＢＹＫ社製　ＢＹＫ－１１１）　・・・２．０質量部

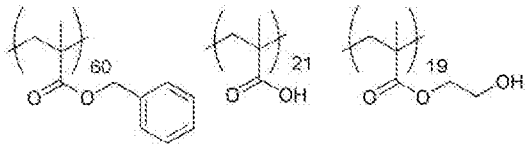
・樹脂１０　・・・３．３質量部

・シクロヘキサノン　・・・３１．２質量部

・ＰＧＭＥＡ　・・・５０．９部

樹脂１０：下記構造（繰り返し単位における比はモル比である、Ｍｗ＝１４，０００）

[化88]



[0363] ・顔料分散液２－１

下記組成の混合液を、０．３ｍｍ径のジルコニアビーズを使用して、ビーズミル（減圧機構付き高圧分散機ＮＡＮＯ－３０００－１０（日本ビーイーイー（株）製））で、ピロロピロール顔料の平均粒径（二次粒子）が７５ｎｍ以下となるまで混合、分散して、顔料分散液を調製した。顔料分散液中の顔料の平均粒径は、日機装（株）製のＭＩＣＲＯＴＲＡＣＵＰＡ　１５０を用いて、体積基準で測定した。

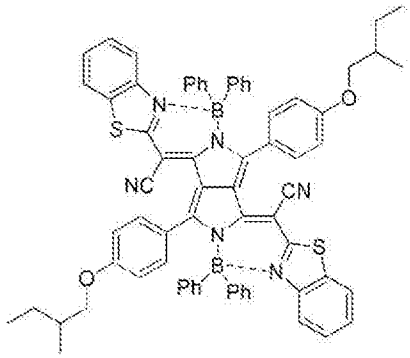
・ピロロピロール顔料　・・・１３．５質量部

・樹脂（ＢＹＫ－１１１（ＢＹＫ社製））　・・・４質量部

・ＰＧＭＥＡ　・・・８２．５部

・ピロロピロール顔料：下記構造

[化89]



[0364] ・顔料分散液３－１

下記組成の混合液を、０．３ｍｍ径のジルコニアビーズを使用して、ビーズミル（減圧機構付き高圧分散機ＮＡＮＯ－３０００－１０（日本ビーイーイー（株）製））で混合、分散して、顔料分散液を調製した。

・Ｃ．Ｉ．Ｐｉｇｍｅｎｔ　Ｒｅｄ　２５４　・・・１３．５質量部

・樹脂１１　・・・２質量部

・樹脂１２　・・・２質量部

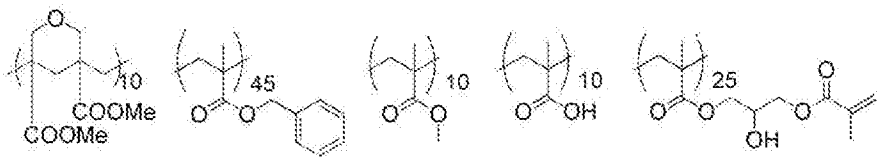
・ＰＧＭＥＡ　・・・８２．５質量部

・樹脂１１：下記構造（Ｍｗ：７９５０）

[化90]

・樹脂１２：下記構造（Ｍｗ：１２０００）

[化91]



[0365] ・顔料分散液３－２

下記組成の混合液を、０．３ｍｍ径のジルコニアビーズを使用して、ビー

ズミル（減圧機構付き高圧分散機ＮＡＮＯ－３０００－１０（日本ビーイーイー（株）製））で混合、分散して、顔料分散液を調製した。

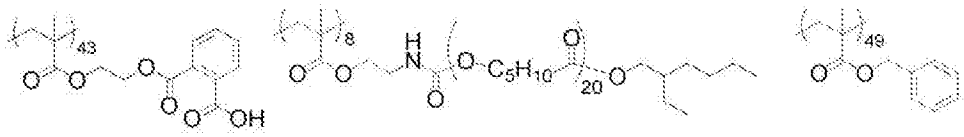
・Ｃ．Ｉ．Ｐｉｇｍｅｎｔ　Ｂｌｕｅ　１５：６　・・・１３．５質量部

・樹脂１３　・・・４質量部

・ＰＧＭＥＡ　・・・８２．５質量部

・樹脂１３：下記構造（Ｍｗ：３００００）

[化92]



[0366] ・顔料分散液３－３

下記組成の混合液を、０．３ｍｍ径のジルコニアビーズを使用して、ビーズミル（減圧機構付き高圧分散機ＮＡＮＯ－３０００－１０（日本ビーイーイー（株）製））で混合、分散して、顔料分散液を調製した。

・Ｃ．Ｉ．Ｐｉｇｍｅｎｔ　Ｙｅｌｌｏｗ　１３９　・・・１４．８質量部

・樹脂（ＢＹＫ－１１１（ＢＹＫ社製））　・・・３質量部

・樹脂１２　・・・２．２質量部

・ＰＧＭＥＡ　・・・８０質量部

[0367] ・顔料分散液３－４

下記組成の混合液を、０．３ｍｍ径のジルコニアビーズを使用して、ビーズミル（減圧機構付き高圧分散機ＮＡＮＯ－３０００－１０（日本ビーイーイー（株）製））で混合、分散して、顔料分散液を調製した。

・Ｃ．Ｉ．Ｐｉｇｍｅｎｔ　Ｖｉｏｌｅｔ　２３　・・・１４．８質量部

・樹脂（ＢＹＫ－１１１（ＢＹＫ社製））　・・・３質量部

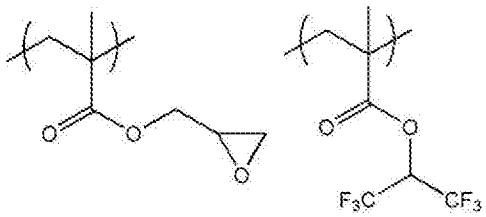
・樹脂１２　・・・２．２質量部

・ＰＧＭＥＡ　・・・８０質量部

[0368] ・硬化性化合物１：ＫＡＹＡＲＡＤ　ＤＰＨＡ（日本化薬（株）製）

・硬化性化合物２：下記構造の重合体（Ｍｗ＝１３３００、分散度Ｍｗ／Ｍｎ＝２．２６）特開２０１５－１７２４４号公報の段落番号０１０４に記載の方法に従って合成した。

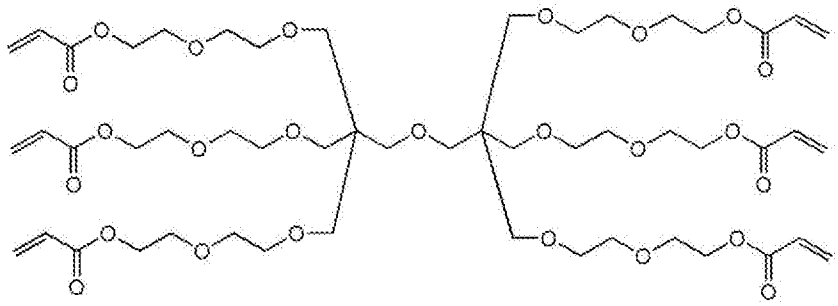
[化93]



・硬化性化合物３：ＥＨＰＥ３１５０（（株）ダイセル製）

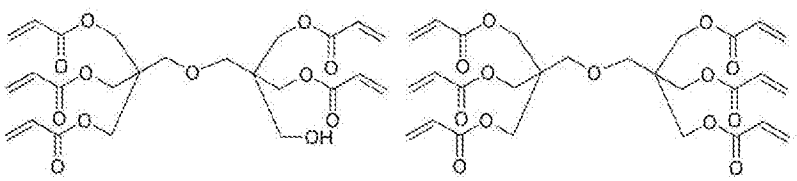
・硬化性化合物４：下記構造

[化94]



・硬化性化合物５：下記構造（左側化合物と右側化合物とのモル比が７：３の混合物）

[化95]



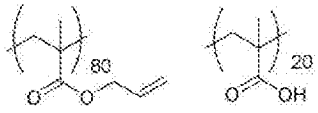
・硬化性化合物６：Ｍ－３０５（トリアクリレートが５５～６３質量%、東亞合成（株）製）

・硬化性化合物７：デナコールＥＸ－６１４Ｂ（ナガセケムテックス社製）

[0369] ・樹脂１：サイクロマーＰ（ＡＣＡ）２３０ＡＡ　（（株）ダイセル製）

・樹脂２：下記構造（Ｍｗ＝４０，０００）

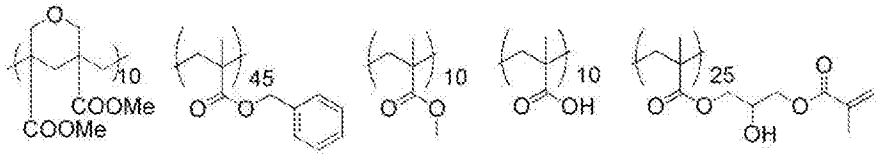
[化96]



・樹脂３：ジュリマーＥＴ４１０（日本純薬（株）製、アクリル樹脂の水性分散物、固形分３０％）

・樹脂４：下記構造（酸価：７０ｍｇＫＯＨ／ｇ、Ｍｗ＝１１０００）

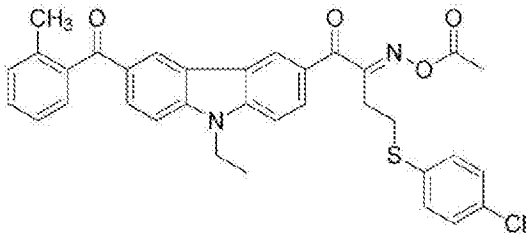
[化97]



[0370] ・光重合開始剤１：ＩＲＧＡＣＵＲＥ－ＯＸＥ０１（ＢＡＳＦ社製）

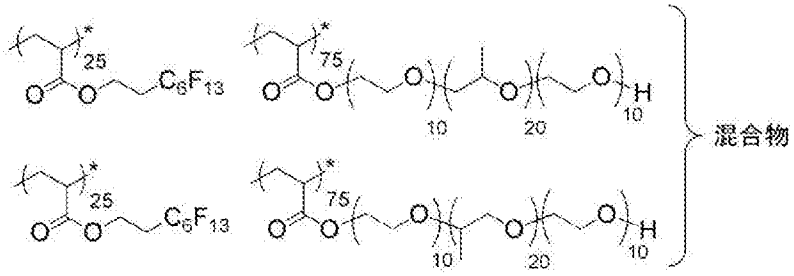
・光重合開始剤２：下記構造

[化98]



[0371] ・界面活性剤１：下記混合物（Ｍｗ＝１４０００、１％ＰＧＭＥＡ溶液）

[化99]



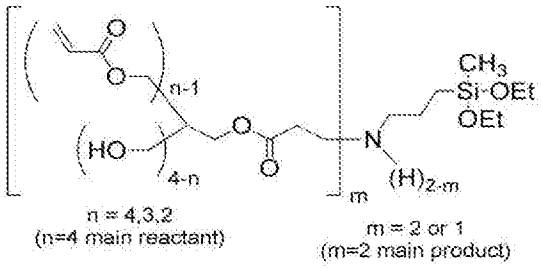
・界面活性剤２：メガファックＲＳ－７２－Ｋ（ＤＩＣ製、３０％ＰＧＭＥ

Ａ溶液）

・界面活性剤３：サンデット　ＢＬ（三洋化成（株）製アニオン系界面活性剤、固形分４５％）

[0372] ・基板密着剤：下記構造

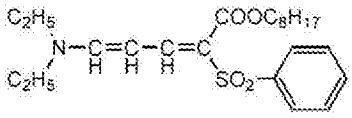
[化100]



[0373] ・重合禁止剤１：パラメトキシフェノール

・紫外線吸収剤：下記構造

[化101]



[0374] （パターン形成）

製造方法（１）

赤外線吸収組成物を、製膜後の膜厚が１．０μｍになるように、シリコンウェハ上にスピンコート法で塗布した。その後ホットプレートを用いて、１００℃で２分間加熱した。次いで、ホットプレートを用いて、２００℃で５分間加熱した。次いでドライエッチング法により２μｍのＢａｙｅｒパターン（赤外線カットフィルタ）を形成した。

次に、赤外線カットフィルタのＢａｙｅｒパターン上に、Ｒｅｄ組成物を製膜後の膜厚が１．０μｍになるようにスピンコート法で塗布した。次いで、ホットプレートを用いて、１００℃で２分間加熱した。次いで、ｉ線ステッパー露光装置ＦＰＡ－３０００ｉ５＋（Ｃａｎｏｎ（株）製）を用い、１０００ｍＪ／ｃｍ^{2}で２μｍのドットパターンをマスクを介して露光した。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て、２００℃で５分間加熱することで、赤外線カットフィルタのＢａｙｅｒパターン上に、Ｒｅｄ組成物をパターニングした。同様にＧｒｅｅｎ組成物、Ｂｌｕｅ組成物を順次パターニングし、赤、青および緑の着色パターンを形成した。

次に、上記パターン形成した膜上に、赤外線透過フィルタ形成用組成物（組成１００または組成１０１）を、製膜後の膜厚が２．０μｍになるようにスピンコート法で塗布した。次いで、ホットプレートを用いて、１００℃で２分間加熱した。次いで、ｉ線ステッパー露光装置ＦＰＡ－３０００ｉ５＋（Ｃａｎｏｎ（株）製）を用い、１０００ｍＪ／ｃｍ^{2}で２μｍのＢａｙｅｒパターンをマスクを介して露光した。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て、２００℃で５分間加熱することで、赤外線カットフィルタのＢａｙｅｒパターンの抜け部分に、赤外線透過フィルタのパターニングを行った。これを公知の方法に従い固体撮像素子に組み込んだ。

[0375] 製造方法（２）

赤外線吸収組成物を、製膜後の膜厚が１．０μｍになるように、シリコンウェハ上にスピンコート法で塗布した。次いで、ホットプレートを用いて、１００℃で２分間加熱した。次いで、ｉ線ステッパー露光装置ＦＰＡ－３０００ｉ５＋（Ｃａｎｏｎ（株）製）を用い、１０００ｍＪ／ｃｍ^{2}で２μｍのＢａｙｅｒパターンをマスクを介して露光した。

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

いて、２００℃で５分間加熱することで２μｍのＢａｙｅｒパターン（赤外線カットフィルタ）を形成した。

次に、赤外線カットフィルタのＢａｙｅｒパターン上に、Ｒｅｄ組成物を製膜後の膜厚が１．０μｍになるようにスピン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分間加熱した。次いで、ｉ線ステッパー露光装置ＦＰＡ－３０００ｉ５＋（Ｃａｎｏｎ（株）製）を用い、１０００ｍＪ／ｃｍ^{2}で２μｍのドットパターンをマスクを介して露光した。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分間加熱することで、赤外線カットフィルタのＢａｙｅｒパターン上にＲｅｄ組成物をパターニングした。同様にＧｒｅｅｎ組成物、Ｂｌｕｅ組成物を順次パターニングし、赤、青および緑の着色パターンを形成した。

次に、上記パターン形成した膜上に、赤外線透過フィルタ形成用組成物（組成１００または組成１０１）を、製膜後の膜厚が２．０μｍになるようにスピンコート法で塗布した。次いで、ホットプレートを用いて１００℃で２分間加熱した。次いで、ｉ線ステッパー露光装置ＦＰＡ－３０００ｉ５＋（Ｃａｎｏｎ（株）製）を用い、１０００ｍＪ／ｃｍ^{2}で２μｍのＢａｙｅｒパターンをマスクを介して露光した。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て、２００℃で５分間加熱することで、赤外線カットフィルタのＢａｙｅｒパターンの抜け部分に、赤外線透過フィルタのパターニングを行った。これを公知の方法に従い固体撮像素子に組み込んだ。

[0376] 製造方法（３）

Ｒｅｄ組成物を製膜後の膜厚が１．０μｍになるように、シリコンウェハ

上に、スピン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分間加熱した。次いで、ｉ線ステッパー露光装置ＦＰＡ－３０００ｉ５＋（Ｃａｎｏｎ（株）製）を用い、１０００ｍＪ／ｃｍ^{2}で２μｍのドットパターンをマスクを介して露光した。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分間加熱することで、２μｍのドットパターンを得た。同様にＧｒｅｅｎ組成物、Ｂｌｕｅ組成物を順次パターニングし、赤、青および緑の着色パターンを形成した。

赤、青および緑の着色パターン上に、赤外線吸収組成物を、製膜後の膜厚が１．０μｍになるように、スピンコート法で塗布した。次いで、ホットプレートを用いて、１００℃で２分間加熱した後。次いで、ホットプレートを用いて、２００℃で５分間加熱した。次いでドライエッチング法により２μｍのＢａｙｅｒパターン（赤外線カットフィルタ）を形成した。

次に、上記パターン形成した膜上に、赤外線透過フィルタ形成用組成物（組成１００または組成１０１）を、製膜後の膜厚が２．０μｍになるようにスピンコート法で塗布した。次いで、ホットプレートを用いて、１００℃で２分間加熱した。次いで、ｉ線ステッパー露光装置ＦＰＡ－３０００ｉ５＋（Ｃａｎｏｎ（株）製）を用い、１０００ｍＪ／ｃｍ^{2}で２μｍのＢａｙｅｒパターンをマスクを介して露光した。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て、２００℃で５分間加熱することで、赤外線カットフィルタのＢａｙｅｒパターンの抜け部分に、赤外線透過フィルタのパターニングを行った。これを公知の方法に従い固体撮像素子に組み込んだ。

[0377] 製造方法（４）

Ｒｅｄ組成物を製膜後の膜厚が１．０μｍになるように、シリコンウェハ

上に、スピンコート法で塗布した。次いで、ホットプレートを用いて、１００℃で２分間加熱した。次いで、ｉ線ステッパー露光装置ＦＰＡ－３０００ｉ５＋（Ｃａｎｏｎ（株）製）を用い、１０００ｍＪ／ｃｍ^{2}で２μｍのドットパターンをマスクを介して露光した。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て、２００℃で５分間加熱することで、２μｍのドットパターンを得た。同様にＧｒｅｅｎ組成物、Ｂｌｕｅ組成物を順次パターニングし、赤、青および緑の着色パターンを形成した。

赤、青および緑の着色パターン上に、赤外線吸収組成物を、製膜後の膜厚が１．０μｍになるように、スピンコート法で塗布した。次いで、ホットプレートを用いて、１００℃で２分間加熱した。次いで、ｉ線ステッパー露光装置ＦＰＡ－３０００ｉ５＋（Ｃａｎｏｎ（株）製）を用い、１０００ｍＪ／ｃｍ^{2}で２μｍのＢａｙｅｒパターンをマスクを介して露光した。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て、２００℃で５分間加熱することで２μｍのＢａｙｅｒパターン（赤外線カットフィルタ）を形成した。

次に、上記パターン形成した膜上に、赤外線透過フィルタ形成用組成物（組成１００または組成１０１）を、製膜後の膜厚が２．０μｍになるようにスピンコート法で塗布した。次いで、ホットプレートを用いて、１００℃で２分間加熱した。次いで、ｉ線ステッパー露光装置ＦＰＡ－３０００ｉ５＋（Ｃａｎｏｎ（株）製）を用い、１０００ｍＪ／ｃｍ^{2}で２μｍのＢａｙｅｒパターンをマスクを介して露光した。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て、２００℃で５分間加熱することで

、赤外線カットフィルタのＢａｙｅｒパターンの抜け部分に、赤外線透過フィルタのパターニングを行った。これを公知の方法に従い固体撮像素子に組み込んだ。

[0378] 製造方法（５）

組成５の赤外線吸収組成物を、製膜後の膜厚が２．０μｍになるように、シリコンウェハ上に、スピンコート法で塗布した。次いで、ホットプレートを用いて、１００℃で２分間加熱した。次いで、ｉ線ステッパー露光装置ＦＰＡ－３０００ｉ５＋（Ｃａｎｏｎ（株）製）を用い、１０００ｍＪ／ｃｍ^{2}で２μｍのドットパターンをマスクを介して露光した。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て、２００℃で５分間加熱することで、２μｍのドットパターンを得た。同様に、組成６の赤外線吸収組成物、組成７の赤外線吸収組成物を順次パターニングし、赤、青および緑の着色パターン（赤外線カットフィルタ）を形成した。

次に、上記パターン形成した膜上に、赤外線透過フィルタ形成用組成物（組成１００または組成１０１）を、製膜後の膜厚が２．０μｍになるように、スピンコート法で塗布した。次いで、ホットプレートを用いて、１００℃で２分間加熱した。次いで、ｉ線ステッパー露光装置ＦＰＡ－３０００ｉ５＋（Ｃａｎｏｎ（株）製）を用い、１０００ｍＪ／ｃｍ^{2}で２μｍのＢａｙｅｒパターンをマスクを介して露光した。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て、２００℃で５分間加熱することで、赤外線カットフィルタのパターンの抜け部分に、赤外線透過フィルタのパターニングを行った。これを公知の方法に従い固体撮像素子に組み込んだ。

[0379] 製造方法（６）（比較例）

高屈折率材料層であるＴｉO_2膜と、低屈折率材料層であるＳｉO_2膜を蒸着により、交互に積層して誘電体多層膜を形成した。誘電体多層膜の各膜厚を下記表に示す。以下の表において、左欄の数字は積層順番である。１番が基板側であり、１１番が最表面である。

なお、組成１００の赤外線透過フィルタ形成用組成物を用いて赤外線透過フィルタを形成する場合は、積層体Ａの誘電体多層膜を形成し、組成１０１の赤外線透過フィルタ形成用組成物を用いて赤外線透過フィルタを形成する場合は、積層体Ｂの誘電体多層膜を形成した。

[表13]

積層体A

層数	種類	膜厚（nm）
1	SiO_2	0.073
2	TiO_2	0.094
3	SiO_2	0.146
4	TiO_2	0.094
5	SiO_2	0.146
6	TiO_2	0.094
7	SiO_2	0.146
8	TiO_2	0.094
9	SiO_2	0.146
10	TiO_2	0.094
11	SiO_2	0.146
合計	-	1.277

積層体B

層数	種類	膜厚（nm）
1	SiO_2	0.081
2	TiO_2	0.104
3	SiO_2	0.162
4	TiO_2	0.104
5	SiO_2	0.162
6	TiO_2	0.104
7	SiO_2	0.162
8	TiO_2	0.104
9	SiO_2	0.162
10	TiO_2	0.104
11	SiO_2	0.162
合計	-	1.413

次に、ドライエッチング法により、２μｍのＢａｙｅｒパターン（誘電体多層膜）を形成した。

次に、誘電体多層膜のＢａｙｅｒパターン上に、Ｒｅｄ組成物を製膜後の膜厚が１．０μｍになるようにスピンコート法で塗布した。次いで、ホットプレートを用いて１００℃で２分間加熱した。次いで、ｉ線ステッパー露光装置ＦＰＡ－３０００ｉ５＋（Ｃａｎｏｎ（株）製）を用い、１０００ｍＪ／ｃｍ^{2}で２μｍのドットパターンをマスクを介して露光した。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て、２００℃で５分間加熱することで、誘電体多層膜のＢａｙｅｒパターン上にＲｅｄ組

成物をパターニングした。同様にＧｒｅｅｎ組成物、Ｂｌｕｅ組成物を順次パターニングし、赤、青および緑の着色パターンを形成した。

次に、上記パターン形成した膜上に、赤外線透過フィルタ形成用組成物（組成１００または組成１０１）を、製膜後の膜厚が２．０μｍになるように、スピンコート法で塗布した。次いで、ホットプレートを用いて１００℃で２分間加熱した。次いで、ｉ線ステッパー露光装置ＦＰＡ－３０００ｉ５＋（Ｃａｎｏｎ（株）製）を用い、１０００ｍＪ／ｃｍ^{2}で２μｍのＢａｙｅｒパターンをマスクを介して露光した。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て２００℃で５分間加熱することで、誘電体多層膜のパターンの抜け部分に、赤外線透過フィルタのパターニングを行った。これを公知の方法に従い固体撮像素子に組み込んだ。

[0380]（入射角依存性評価）

赤外線吸収組成物を、ガラス基板にスピンコーター（ミカサ（株）製）を用いて塗布し、塗膜を形成した。なお、塗布量は、製膜後の厚みが、１．０μｍとなるように調整した。

次に、塗膜に対して、１００℃のホットプレートを用いて１２０秒間加熱処理（プリベーク）を行った。さらに、２００℃のホットプレートを用いて５分間加熱処理（ポストベーク）を行い、赤外線カットフィルタ（膜厚１．０μｍ）を得た。

上記で得られた赤外線カットフィルタの入射角依存性を、Ｕ－４１００（日立ハイテクノロジーズ社製）を用いて測定した。具体的には、測定波長範囲は４００～１２００ｎｍであり、赤外線カットフィルタの表面法線方向を０°として、入射角度を０°、２０°、４０°に変更して、それぞれの角度での赤外線カットフィルタの透過率を測定した。得られた測定結果を以下の基準に従って評価した。より具体的には、入射角度０°にて測定した際の各吸収極大波長から短波側に最も近い、透過率５０（％）となる波長（＝Ｘ）

と、入射角度２０°又は４０°にて測定した際の各吸収極大波長から短波側に最も近い、透過率５０（％）となる波長（＝Ｙ）を比較して、｜Ｘ－Ｙ｜との差（シフト）の絶対値の大きさを評価した。

「Ａ」：｜Ｘ－Ｙ｜との差（シフト）の絶対値が１０ｎｍ未満である場合

「Ｂ」：｜Ｘ－Ｙ｜との差（シフト）の絶対値が１０ｎｍ以上２０ｎｍ未満

「Ｃ」：｜Ｘ－Ｙ｜との差（シフト）の絶対値が２０ｎｍ以上

[0381]（認識評価）

得られた固体撮像素子にて低照度の環境下（０．００１Ｌｕｘ）で赤外発光ダイオード（赤外ＬＥＤ）光源を照射し、画像の取り込みを行い、画像性能を比較評価した。評価基準は、下記に示す。

なお、組成１００の赤外線透過フィルタ形成用組成物を用いて赤外線透過フィルタを形成した場合は、発光波長８５０ｎｍの赤外ＬＥＤを使用し、組成１０１の赤外線透過フィルタ形成用組成物を用いて赤外線透過フィルタを形成した場合は、発光波長９４０ｎｍの赤外ＬＥＤを使用した。

＜評価基準＞

３：良好　画像上で被写体をはっきりと認識できる。

２：やや良好　画像上で被写体を認識できる。

１：不十分　画像上で被写体を認識できない。

[0382]

[表14]

	赤外線吸収組成物			パターン形成方法	評価	
	処方分類	赤外線吸収剤の種類			入射角依存性評価	認識評価
		色素分類	化合物No.			
実施例1	組成1	スクアリリウム	Q-56	製造方法(1)	A	3
実施例2				製造方法(2)	A	3
実施例3				製造方法(3)	A	3
実施例4				製造方法(4)	A	3
実施例5			Q-62	製造方法(2)	A	3
実施例6		シアニン	C-11	製造方法(1)	A	3
実施例7				製造方法(2)	A	3
実施例8				製造方法(3)	A	3
実施例9				製造方法(4)	A	3
実施例10			C-15	製造方法(2)	A	3
実施例11			C-21		A	3
実施例12			C-34		A	3
実施例13			C-36		A	3
実施例14		オキソノール	O-6	製造方法(1)	A	2
実施例15				製造方法(2)	A	2
実施例16				製造方法(3)	A	2
実施例17				製造方法(4)	A	2
実施例18	組成2	スクアリリウム	Q-3	製造方法(1)	A	3
実施例19				製造方法(2)	A	3
実施例20				製造方法(3)	A	3
実施例21				製造方法(4)	A	3
実施例22			Q-26	製造方法(2)	A	3
実施例23			Q-28		A	3
実施例24			Q-32		A	3
実施例25			Q-35		A	3
実施例26			Q-39		A	3
実施例27			Q-42		A	3
実施例28			Q-49		A	3
実施例29		シアニン	S-6	製造方法(1)	A	3
実施例30				製造方法(2)	A	3
実施例31				製造方法(3)	A	3
実施例32				製造方法(4)	A	3
実施例33			S-11	製造方法(2)	A	3
実施例34			S-14		A	3
実施例35			I-11		A	3
実施例36			S-33		A	3
実施例37		オキソノール	O-4	製造方法(1)	A	2
実施例38				製造方法(2)	A	2
実施例39				製造方法(3)	A	2
実施例40				製造方法(4)	A	2
実施例41			O-13	製造方法(2)	A	2
実施例42			O-10		A	2
実施例43			O-18		A	2

[表15]

	赤外線吸収組成物			パターン形成方法	評価	
	処方分類	赤外線吸収剤の種類			入射角依存性評価	認識評価
		色素分類	化合物No.			
実施例44	組成3	スクアリリウム	Q-3	製造方法(1)	A	3
実施例45				製造方法(3)	A	3
実施例46			Q-26	製造方法(1)	A	3
実施例47			Q-28		A	3
実施例48			Q-32		A	3
実施例49			Q-35		A	3
実施例50			Q-39		A	3
実施例51			Q-42		A	3
実施例52			Q-49		A	3
実施例53		シアニン	S-6	製造方法(1)	A	3
実施例54				製造方法(3)	A	3
実施例55			S-11	製造方法(1)	A	3
実施例56			S-14		A	3
実施例57			I-11		A	3
実施例58			S-33		A	3
実施例59		オキソノール	O-4	製造方法(1)	A	2
実施例60				製造方法(3)	A	2
実施例61			O-13	製造方法(1)	A	2
実施例62			O-10		A	2
実施例63			O-18		A	2
実施例64	組成4	スクアリリウム	Q-56	製造方法(1)	A	3
実施例65				製造方法(3)	A	3
実施例66			Q-62	製造方法(1)	A	3
実施例67		シアニン	C-11	製造方法(1)	A	3
実施例68				製造方法(3)	A	3
実施例69			C-15	製造方法(1)	A	3
実施例70			C-21		A	3
実施例71			C-34		A	3
実施例72			C-36		A	3
実施例73		オキソノール	O-6	製造方法(1)	A	2
実施例74				製造方法(3)	A	2
実施例75	組成5～7	スクアリリウム	Q-3	製造方法(5)	A	3
実施例76			Q-26		A	3
実施例77			Q-28		A	3
実施例78			Q-32		A	3
実施例79			Q-35		A	3
実施例80			Q-39		A	3
実施例81			Q-42		A	3
実施例82			Q-49		A	3
実施例83		シアニン	S-6		A	3
実施例84			S-11		A	3
実施例85			S-14		A	3
実施例86			I-11		A	3
実施例87			S-33		A	3
実施例88		オキソノール	O-4		A	2
実施例89			O-13		A	2
実施例90			O-10		A	2
実施例91			O-18		A	2
比較例1	-			製造方法(6)	C	-
比較例2	-				C	-

[表16]

	赤外線吸収組成物		パターン形成方法	評価	
	処方分類	赤外線吸収剤の種類 色素分類		入射角依存性評価	認識評価
実施例92	組成8	スクアリリウム	製造方法(1)	A	3
実施例93	組成9	シアニン		A	3
実施例94	組成10	シアニン		A	3
実施例95	組成11	スクアリリウム		A	3
実施例96	組成12	スクアリリウム		A	3
実施例97	組成13	スクアリリウム		A	3
実施例98	組成14	スクアリリウム		A	3
実施例99	組成15	スクアリリウム		A	3
実施例100	組成16	スクアリリウム		A	3
実施例101	組成17	シアニン		A	3
実施例102	組成18	シアニン		A	3
実施例103	組成19	シアニン		A	3
実施例104	組成20	スクアリリウム		A	3
実施例105	組成21	スクアリリウム		A	3
実施例106	組成22	シアニン		A	3
実施例107	組成23	シアニン		A	3
実施例108	組成24	シアニン		A	3
実施例109	組成25	シアニン		A	3
実施例110	組成26	シアニン		A	3
実施例111	組成27	シアニン		A	3
実施例112	組成28	スクアリリウム		A	3
実施例113	組成29	シアニン		A	3

[0383] 上記結果より、実施例は、入射角依存性が良好であった。更には、認識評価も良好であった。また、実施例は、塗布工程で赤外線カットフィルタを製造でき、少ない工程数で赤外線カットフィルタを製造できた。

一方、比較例は、入射角依存性が劣っていた。

実施例１～７４において、赤外線カットフィルタを、赤、青および緑の着色パターンを形成した基板とは、別の基板上に形成し、図１０に示す固体撮像素子に組み込んでも同様の効果が得られた。

なお、表１４および表１５の「化合物Ｎｏ．」の欄に記載の赤外線吸収剤は、各ポリメチン色素の具体例に挙げた構造の化合物である。表１４および表１５の「化合物Ｎｏ．」の欄に記載の赤外線吸収剤は、いずれも波長６５０ｎｍ以上に吸収極大を有していた。

符号の説明

[0384] １１０：固体撮像素子

１１１、１１１ａ、１１１ｂ：赤外線カットフィルタ

１１２：カラーフィルタ

１１４：赤外線透過フィルタ

１１５：マイクロレンズ

１１６：平坦化層

１５０、１５０ａ、１５１：支持体

請求の範囲

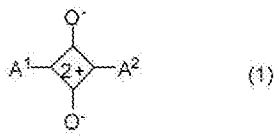
[請求項1] 赤外線カットフィルタを有する固体撮像素子の、前記赤外線カットフィルタの形成に用いられる赤外線吸収組成物であって、

波長６５０ｎｍ以上に吸収極大を有し、ポリメチン色素から選ばれる少なくとも一種の赤外線吸収剤を含む、赤外線吸収組成物。

[請求項2] 前記ポリメチン色素は、スクアリリウム色素及びシアニン色素から選ばれる少なくとも１種である、請求項１に記載の赤外線吸収組成物。

[請求項3] 前記スクアリリウム色素は、下記式（１）で表される化合物である、請求項２に記載の赤外線吸収組成物；

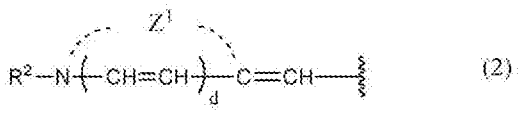
[化1]



(1)

式（１）中、A^1およびA^2は、それぞれ独立に、アリール基、ヘテロ環基または下記式（２）で表される基を表す；

[化2]



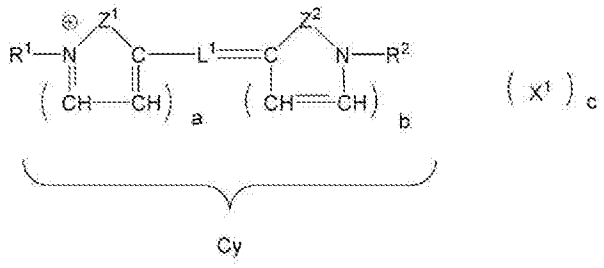
(2)

式（２）中、Z^1は、含窒素複素環を形成する非金属原子団を表し、R^2は、アルキル基、アルケニル基またはアラルキル基を表し、ｄは、０または１を表し、波線は一般式（１）との連結手を表す。

[請求項4] 前記シアニン色素は、下記式（Ａ）で表される化合物である、請求項２に記載の赤外線吸収組成物；

式（Ａ）

[化3]



式（Ａ）中、Ｚ[1]およびＺ[2]は、それぞれ独立に、縮環してもよい５員または６員の含窒素複素環を形成する非金属原子団であり、Ｒ[1]およびＲ[2]は、それぞれ独立に、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アラルキル基またはアリール基を表し、Ｌ[1]は、奇数個のメチン基からなるメチン鎖を表し、ａおよびｂは、それぞれ独立に、０または１であり、

式中のＣｙで表される部位がカチオン部である場合、Ｘ[1]はアニオンを表し、ｃは電荷のバランスを取るために必要な数を表し、式中のＣｙで表される部位がアニオン部である場合、Ｘ[1]はカチオンを表し、ｃは電荷のバランスを取るために必要な数を表し、式中のＣｙで表される部位の電荷が分子内で中和されている場合、ｃは０である。

[請求項5] 更に、樹脂および硬化性化合物から選ばれる少なくとも一種を含む、請求項１～４のいずれか１項に記載の赤外線吸収組成物。

[請求項6] 更に、溶剤を含む、請求項１～５のいずれか１項に記載の赤外線吸収組成物。

[請求項7] 更に、有彩色着色剤を含む、請求項１～６のいずれか１項に記載の赤外線吸収組成物。

[請求項8] 請求項１～７のいずれか１項に記載の赤外線吸収組成物を硬化してなる赤外線カットフィルタ。

[請求項9] 請求項８に記載の赤外線カットフィルタと、有彩色着色剤を含むカラーフィルタと、を有する積層体。

[請求項10] 請求項１～７のいずれか１項に記載の赤外線吸収組成物を用いて支

持体上に赤外線吸収組成物層を形成する工程と、フォトリソグラフィ法またはドライエッチング法により、前記赤外線吸収組成物層に対してパターンを形成する工程と、を含む、パターン形成方法。

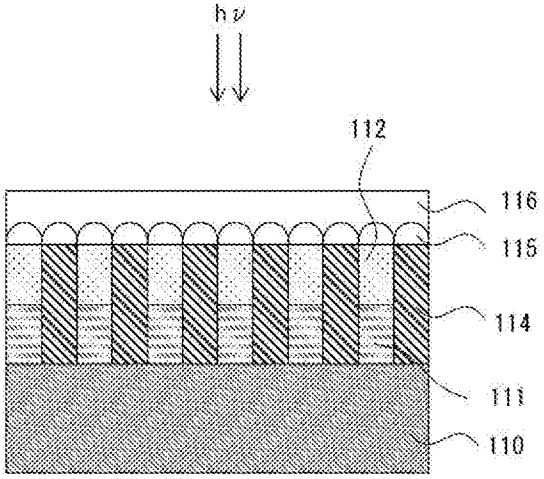
[請求項11] 請求項８に記載の赤外線カットフィルタを有する固体撮像素子。

[請求項12] 更に、有彩色着色剤を含むカラーフィルタを有する、請求項１１に記載の固体撮像素子。

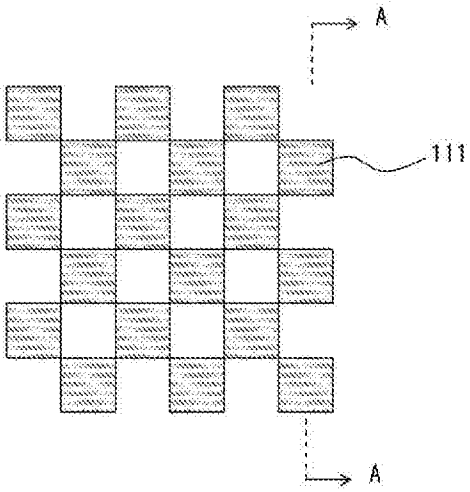
[請求項13] 前記赤外線カットフィルタと前記カラーフィルタとが、前記赤外線カットフィルタの厚み方向で隣接している、請求項１２に記載の固体撮像素子。

[請求項14] 更に、赤外線透過フィルタを有する、請求項１１～１３のいずれか１項に記載の固体撮像素子。

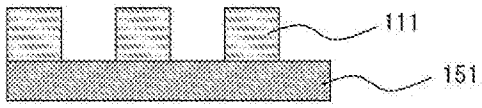
[図1]



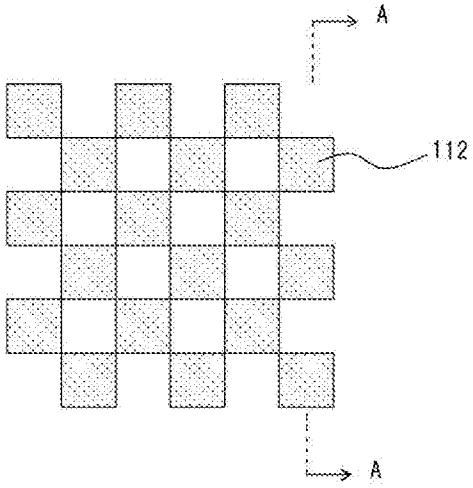
[図2]



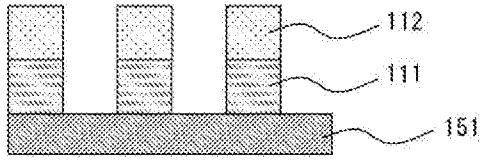
[図3]



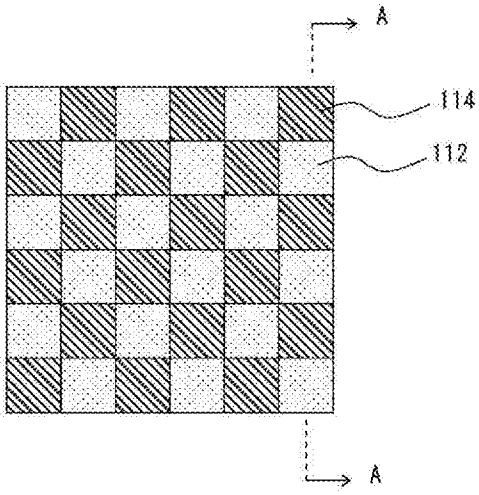
[図4]



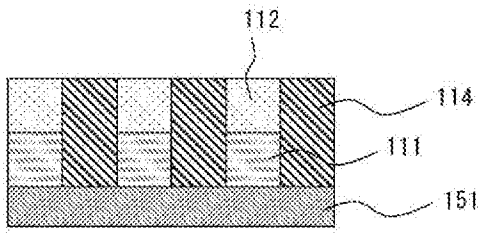
[図5]



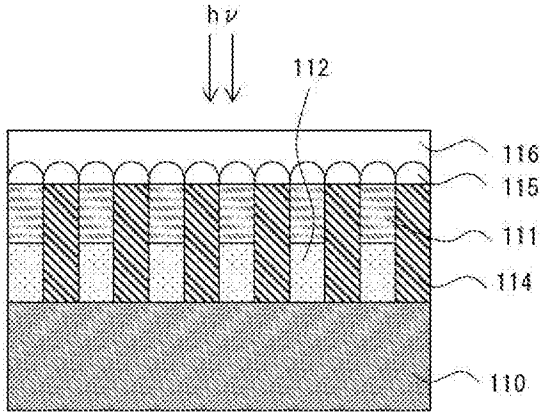
[図6]



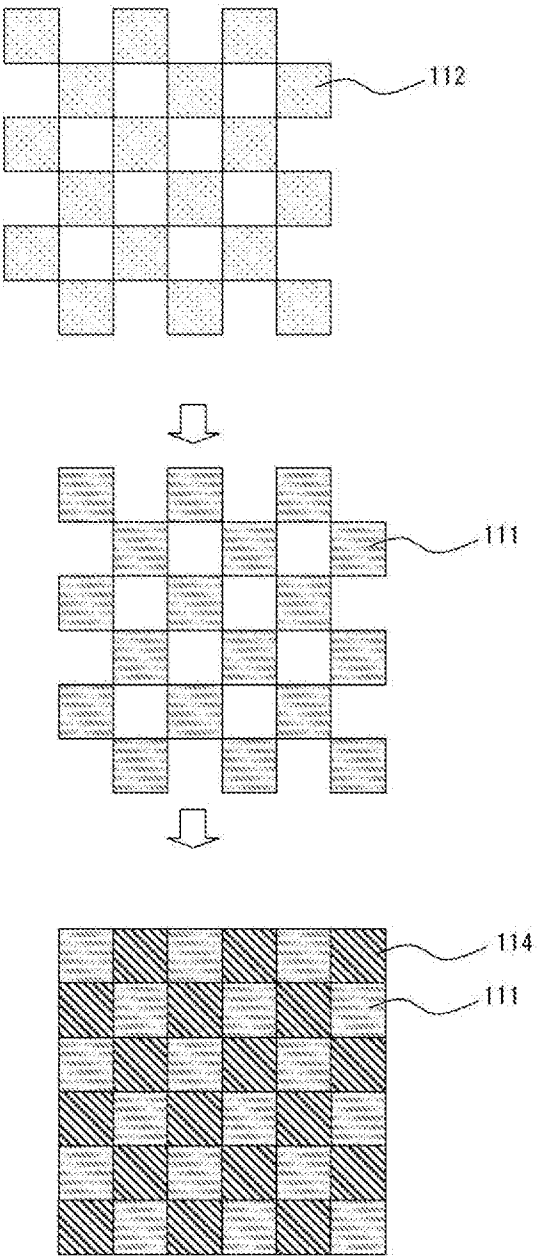
[図7]



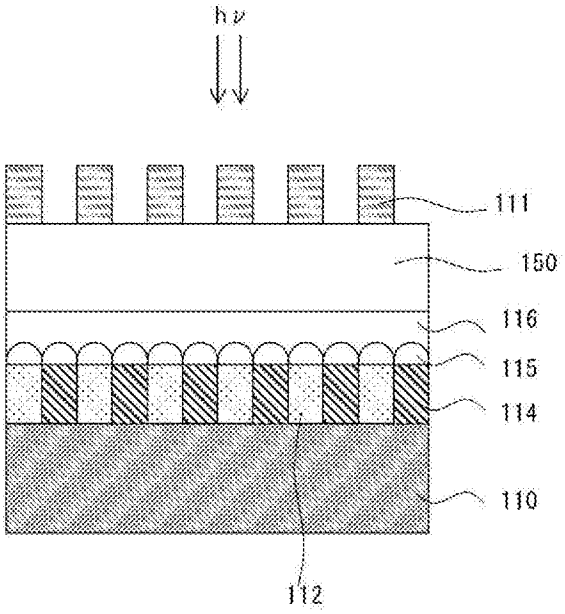
[図8]



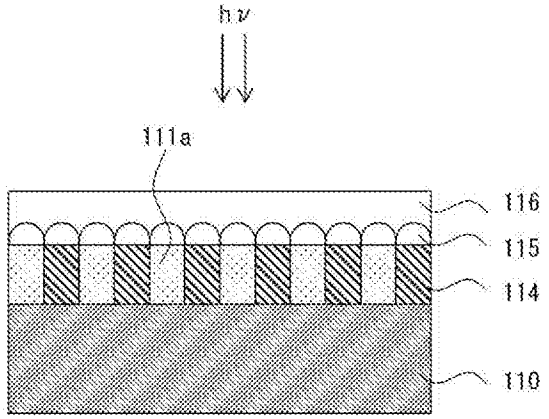
[図9]



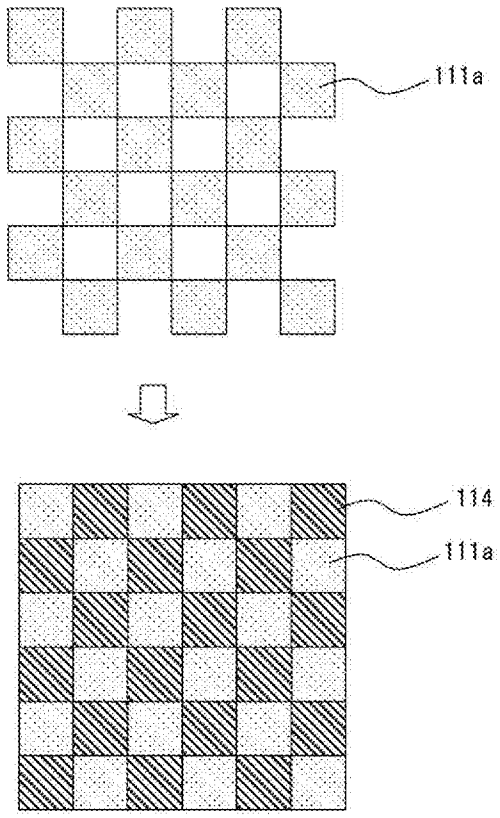
[図10]



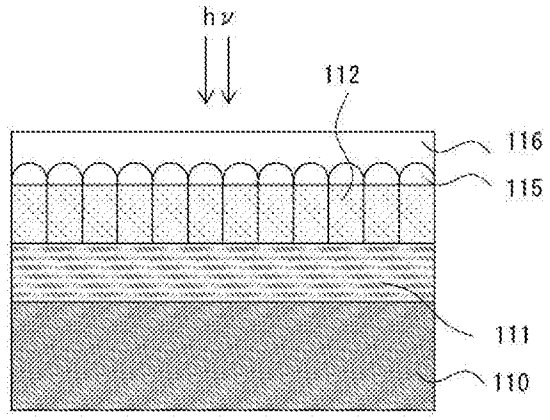
[図11]



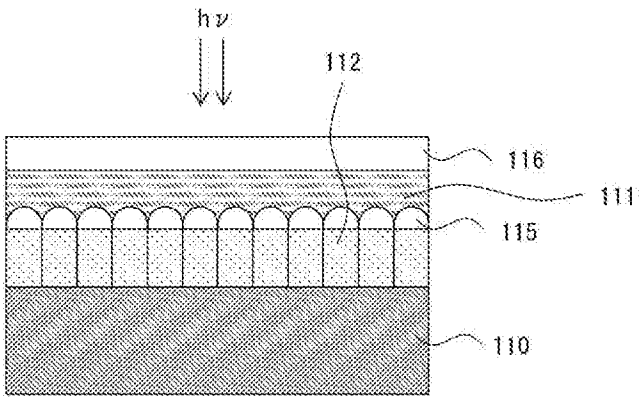
[図12]



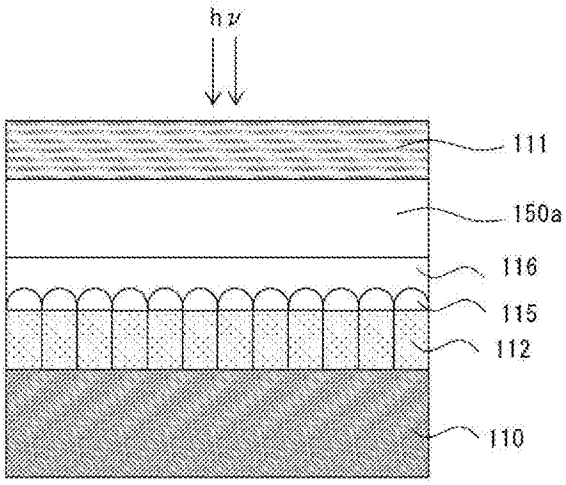
[図13]



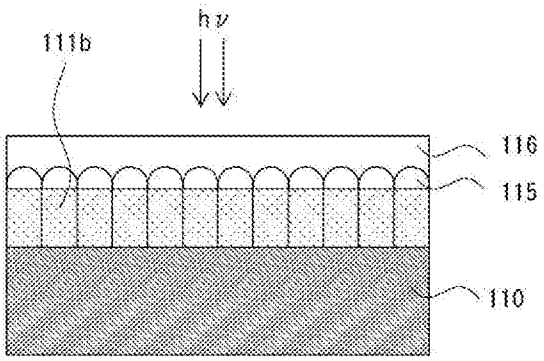
[図14]



[図15]



[図16]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/064366

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
G02B5/22(2006.01)i, *C09B23/00*(2006.01)i, *H01L27/14*(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)
G02B5/22, C09B23/00, H01L27/14

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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 2007-271745 A (Fujifilm Corp.), 18 October 2007 (18.10.2007), claims; paragraphs [0135] to [0144] & US 2007/0238802 A1 claims; paragraphs [0161] to [0179]	1-6,8-9, 11-13
X	JP 2007-141876 A (Sony Corp.), 07 June 2007 (07.06.2007), claims; paragraphs [0029] to [0039]; fig. 2, 3 & US 2007/0109548 A1 claims; paragraphs [0041] to [0049] & KR 10-2007-0051679 A & CN 101183680 A & TW 00I365534 B	1-8,10-11

☒ 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	Date of mailing of the international search report
03 August 2016 (03.08.16)	16 August 2016 (16.08.16)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915,Japan	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/064366

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2015/56734 A1 (JSR Corp.), 23 April 2015 (23.04.2015), claims; paragraphs [0215] to [0296] & JP 5884953 B & US 2016/0170105 A claims; paragraphs [0313] to [0461] & CN 105452911 A & TW 201520609 A & KR 10-2016-0027201 A	1-6,8,11
X	WO 2012/169447 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 13 December 2012 (13.12.2012), claims; paragraphs [0233] to [0251]; fig. 4 & US 2014/0091419 A1 claims; paragraphs [0319] to [0337]; fig. 4 & CA 2838581 A & CN 103608705 A & KR 10-2014-0041528 A	1-6,8-9, 11-13
X	JP 2008-91535 A (Fujifilm Corp.), 17 April 2008 (17.04.2008), claims; paragraphs [0032], [0064] to [0065], [0081], [0232] to [0252]; fig. 1 to 6 (Family: none)	1-6,8-14
P,X	JP 2016-45372 A (Sony Corp.), 04 April 2016 (04.04.2016), claims; paragraphs [0084] to [0103]; fig. 2 (Family: none)	1-3,5-6,8-9, 11-12
P,X	JP 2015-203863 A (Sony Corp.), 16 November 2015 (16.11.2015), claims; paragraphs [0080] to [0084]; fig. 1 & WO 2015/159509 A1 claims; paragraphs [0080] to [0084]; fig. 1	1-2,4-6,8-9, 11-12

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１６／０６４３６６

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　G02B5/22(2006.01)i, C09B23/00(2006.01)i, H01L27/14(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.　G02B5/22, C09B23/00, H01L27/14

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	１９７１－２０１６年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１６年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１６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 2007-271745 A (富士フイルム株式会社) 2007.10.18, [特許請求の範囲], [0135]-[0144] & US 2007/0238802 A1, claims, [0161]-[0179]	1-6, 8-9, 11-13
X	JP 2007-141876 A (ソニー株式会社) 2007.06.07, [特許請求の範囲], [0029]-[0039], [図 2], [図 3] & US 2007/0109548 A1, claims, [0041]-[0049] & KR 10-2007-0051679 A & CN 101183680 A & TW 00I365534 B	1-8, 10-11

☑　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	国際調査報告の発送日
０３．０８．２０１６	１６．０８．２０１６

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
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）　２Ｏ　３７０９
中村　博之
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３２７１

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	WO 2015/56734 A1 (ＪＳＲ株式会社) 2015.04.23, [請求の範囲], [0215]-[0296] & JP 5884953 B & US 2016/0170105 A, claims, [0313]-[0461] & CN 105452911 A & TW 201520609 A & KR 10-2016-0027201 A	1-6, 8, 11
X	WO 2012/169447 A1 (旭硝子株式会社) 2012.12.13, [請求の範囲], [0233]-[0251], [図４] & US 2014/0091419 A1, claims, [0319]-[0337], [FIG. 4] & CA 2838581 A & CN 103608705 A & KR 10-2014-0041528 A	1-6, 8-9, 11-13
X	JP 2008-91535 A (富士フイルム株式会社) 2008.04.17, [特許請求の範囲], [0032], [0064]-[0065], [0081], [0232]-[0252], [図１]-[図６] (ファミリーなし)	1-6, 8-14
P, X	JP 2016-45372 A (ソニー株式会社) 2016.04.04, [特許請求の範囲], [0084]-[0103], [図２] (ファミリーなし)	1-3, 5-6, 8-9, 11-12
P, X	JP 2015-203863 A (ソニー株式会社) 2015.11.16, [特許請求の範囲], [0080]-[0084], [図１] & WO 2015/159509 A1, claims, [0080]-[0084], [FIG. 1]	1-2, 4-6, 8-9, 11-12