

(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
2018年3月15日(15.03.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/047584 A1

- (51) 国際特許分類:
G02B 5/22 (2006.01) *G03F 7/027* (2006.01)
C09K 3/00 (2006.01) *H01L 27/144* (2006.01)
G03F 7/004 (2006.01) *H01L 27/146* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/029339
- (22) 国際出願日: 2017年8月15日(15.08.2017)
- (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 2016-177685 2016年9月12日(12.09.2016) 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2番30号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 北島 峻輔 (KITAJIMA Shunsuke); 〒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 F F T P M O 棟 6 F 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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(54) **Title:** COMPOSITION, METHOD FOR MANUFACTURING FILM, METHOD FOR MANUFACTURING NEAR-INFRARED CUT FILTER, METHOD FOR MANUFACTURING SOLID-STATE IMAGING ELEMENT, METHOD FOR MANUFACTURING IMAGE DISPLAY DEVICE, AND METHOD FOR MANUFACTURING INFRARED SENSOR

(54) 発明の名称: 組成物、膜の製造方法、近赤外線カットフィルタの製造方法、固体撮像素子の製造方法、画像表示装置の製造方法および赤外線センサの製造方法

(57) **Abstract:** Provided are a composition having good heat resistance and which is capable of forming a film in which fluctuation in spectral characteristics in the near-infrared region is suppressed even when humidity conditions during application vary, as well as a film, a near-infrared cut filter, a solid-state imaging element, an image display device, and a method for manufacturing an infrared sensor. The composition includes a near-infrared absorbing compound A having a π -conjugate plane including a monocyclic or condensed aromatic ring, and a solvent B, the solvent B including a solvent B1 for which the solubility parameter thereof is in the range of $19.9 \text{ MPa}^{0.5}$ to $22.3 \text{ MPa}^{0.5}$, and a solvent B2 for which the solubility parameter thereof is less than $19.9 \text{ Pa}^{0.5}$ or exceeds $22.3 \text{ MPa}^{0.5}$, and the content of the solvent B2 in the solvent B being no greater than 9% by mass.

(57) 要約: 耐熱性が良好で、かつ、塗布時の湿度条件が異なっても、近赤外領域における分光特性のばらつきが抑制された膜を形成可能な組成物、ならびに膜、近赤外線カットフィルタ、固体撮像素子、画像表示装置および赤外線センサの製造方法を提供する。組成物は、単環または縮合環の芳香族環を含む π 共役平面を有する近赤外線吸収化合物Aと、溶剤Bを含み、溶剤Bは、溶解度パラメータが $19.9 \text{ MPa}^{0.5}$ 以上 $22.3 \text{ MPa}^{0.5}$ 以下の範囲である溶剤B1と、溶解度パラメータが $19.9 \text{ Pa}^{0.5}$ 未満であるか、または、溶解度パラメータが $22.3 \text{ MPa}^{0.5}$ を超える溶剤B2とを含み、溶剤B中における溶剤B2の含有量が9質量%以下である。

添付公開書類：

一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称：

組成物、膜の製造方法、近赤外線カットフィルタの製造方法、固体撮像素子の製造方法、画像表示装置の製造方法および赤外線センサの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は組成物、膜の製造方法、近赤外線カットフィルタの製造方法、固体撮像素子の製造方法、画像表示装置の製造方法および赤外線センサの製造方法に関する。

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。このために、近赤外線カットフィルタを使用して視感度補正を行うことがある。

[0003] 特許文献1には、近赤外線吸収性色素と、フッ素原子、珪素原子、炭素数8以上の直鎖アルキル基および炭素数3以上の分岐アルキル基から選択される1種以上を有する硬化性化合物を含む、硬化性組成物を用いて近赤外線カットフィルタを製造することが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2015-17244号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明者の検討によれば、単環または縮合環の芳香族環を含む近赤外線吸収化合物を含有する組成物を用いることで、近赤外領域の分光特性に優れた

膜を形成できることが分かった。本発明者がこのような近赤外線吸収化合物を含む組成物について更に検討したところ、同じ組成物を用いた場合であっても、得られる膜の近赤外領域の分光特性にばらつきが生じやすく、このようなばらつきが生じる原因は、組成物を塗布する際の湿度条件によるものであることが分かった。

[0006] よって、本発明の目的は、耐熱性が良好で、かつ、塗布時の湿度条件が異なっても、近赤外領域における分光特性のばらつきが抑制された膜を形成可能な組成物を提供することにある。また、膜の製造方法、近赤外線カットフィルタの製造方法、固体撮像素子の製造方法、画像表示装置の製造方法および赤外線センサの製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者の検討によれば、後述する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> 単環または縮合環の芳香族環を含む π 共役平面を有する近赤外線吸収化合物Aと、溶剤Bを含み、

溶剤Bは、溶解度パラメータが $19.9 \text{ MP a}^{0.5}$ 以上 $22.3 \text{ MP a}^{0.5}$ 以下の範囲である溶剤B1と、溶解度パラメータが $19.9 \text{ MP a}^{0.5}$ 未満であるか、または、溶解度パラメータが $22.3 \text{ MP a}^{0.5}$ を超える溶剤B2とを含み、溶剤B中における溶剤B2の含有量が9質量%以下である、組成物。

<2> 溶剤B1が、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルおよび3-メトキシブタノールから選ばれる少なくとも1種である、<1>に記載の組成物。

<3> 溶剤B2が、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、塩化メチレン、エチル-3-エトキシプロピオネート、N-メチル-2-ピロリドン、酢酸ブチルおよび乳酸エチルから選ばれる少なくとも1種である、<1>または<2>に記載の組成物。

<4> 更に、界面活性剤を含有する、<1>～<3>のいずれか1つに記載の組成物。

<5> 界面活性剤は、フッ素原子および硬化性基を有する化合物である、<4>に記載の組成物。

<6> 界面活性剤は、フルオロエーテル基および硬化性基を有する化合物である、<4>に記載の組成物。

<7> 界面活性剤は、フルオロエーテル基を有する繰り返し単位と、硬化性基を有する繰り返し単位とを有するポリマーである、<4>に記載の組成物。

<8> 界面活性剤を組成物の全固形分中に0.1～12質量%含有する、<4>～<7>のいずれか1つに記載の組成物。

<9> 更に、樹脂を含有する、<1>～<8>のいずれか1つに記載の組成物。

<10> 更に、重合性化合物および光重合開始剤を含有する、<1>～<9>のいずれか1つに記載の組成物。

<11> <1>～<10>のいずれか1つに記載の組成物を支持体上に塗布する工程を含む、膜の製造方法。

<12> 更にパターンを形成する工程を含む、<11>に記載の膜の製造方法。

<13> <11>または<12>に記載の膜の製造方法を含む、近赤外線カットフィルタの製造方法。

<14> <11>または<12>に記載の膜の製造方法を含む、固体撮像素子の製造方法。

<15> <11>または<12>に記載の膜の製造方法を含む、画像表示装置の製造方法。

<16> <11>または<12>に記載の膜の製造方法を含む、赤外線センサの製造方法。

発明の効果

[0008] 本発明によれば、耐熱性が良好で、かつ、塗布時の湿度条件が異なっても近赤外領域における分光特性のばらつきが抑制された膜を形成可能な組成物を提供することが可能になった。また、膜の製造方法、近赤外線カットフィルタの製造方法、固体撮像素子の製造方法、画像表示装置の製造方法および赤外線センサの製造方法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]赤外線センサの一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] 以下、本発明の内容について詳細に説明する。

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

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

本明細書において「露光」とは、特に断らない限り、光を用いた露光のみならず、電子線、イオンビーム等の粒子線を用いた描画も含む。また、露光に用いられる光としては、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、電子線等の活性光線または放射線が挙げられる。

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

本明細書において、重量平均分子量および数平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ（GPC）測定でのポリスチレン換算値として定

義される。本明細書において、重量平均分子量 (M_w) 及び数平均分子量 (M_n) は、例えば、HLC-8220 (東ソー (株) 製) を用い、カラムとしてTSK gel Super AWM-H (東ソー (株) 製、6.0 mm ID (内径) $\times$ 15.0 cm) を用い、溶離液として10 mmol/L リチウムブロミドNMP (N-メチルピロリジノン) 溶液を用いることによって求めることができる。

本明細書において、近赤外線とは、極大吸収波長領域が波長700~2500 nmの光 (電磁波) をいう。

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

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

[0011] <組成物>

本発明の組成物は、単環または縮合環の芳香族環を含む π 共役平面を有する近赤外線吸収化合物Aと、溶剤Bを含み、

溶剤Bは、溶解度パラメータが $19.9 \text{ MP a}^{0.5}$ 以上 $22.3 \text{ MP a}^{0.5}$ 以下の範囲である溶剤B1と、溶解度パラメータが $19.9 \text{ MP a}^{0.5}$ 未満であるか、または、溶解度パラメータが $22.3 \text{ MP a}^{0.5}$ を超える溶剤B2とを含み、溶剤B中における溶剤B2の含有量が9質量%以下であることを特徴とする。

[0012] 本発明の組成物によれば、耐熱性が良好で、かつ、塗布時の湿度条件が異なっても、近赤外領域における分光特性のばらつきが抑制された膜を形成することができる。このような効果が達成されるメカニズムは不明であるが、以下によるものであると推測される。まず、塗布時の湿度変動によって、得られる膜の近赤外領域における分光特性にばらつきが生じる理由は次によるものであると推測される。すなわち、塗布時に湿度が高くなるに伴い、塗布直後の膜中における残存溶剤量が増加して、近赤外線吸収化合物Aが局所的

に凝集しやすくなり、膜中における近赤外線吸収化合物 A の凝集サイズにはばらつきが生じやすくなると考えられる。その結果、近赤外領域における分光特性についてばらつきが生じていたと推測される。これに対し、本発明の組成物は、溶剤 B として、溶解度パラメータが $19.9 \text{ MPa}^{0.5}$ 以上 $22.3 \text{ MPa}^{0.5}$ 以下の範囲である溶剤 B 1 と、溶解度パラメータが $19.9 \text{ MPa}^{0.5}$ 未満であるか、または、溶解度パラメータが $22.3 \text{ MPa}^{0.5}$ を超える溶剤 B 2 とを用い、かつ、溶剤 B 中における溶剤 B 2 の含有量が 9 質量%以下であることにより、塗布時の湿度が変動しても、近赤外線吸収化合物 A の凝集サイズにはばらつきが生じにくくなり、その結果、分光変動が抑制された膜を形成することができたと推測される。また、膜中において近赤外線吸収化合物 A を適度に凝集できたため、優れた耐熱性が得られたと推測される。

以下、本発明の組成物の各成分について説明する。

[0013] <<近赤外線吸収化合物 A>>

本発明の組成物は、単環または縮合環の芳香族環を含む π 共役平面を有する近赤外線吸収化合物 A を含む。なお、本明細書において、近赤外線吸収化合物とは、近赤外領域（好ましくは、波長 $650 \sim 1000 \text{ nm}$ の範囲）に吸収を有する化合物を意味する。

[0014] 近赤外線吸収化合物 A は、単環または縮合環の芳香族環を含む π 共役平面を有するので、近赤外線吸収化合物 A の π 共役平面における芳香族環同士の相互作用により、膜中において、近赤外線吸収化合物 A の J 会合体を形成しやすく、近赤外領域の分光に優れた膜を形成できる。また、本発明によれば、塗布時の湿度条件が異なっても、近赤外線吸収化合物 A の凝集サイズのばらつきを抑制できると考えられ、耐熱性が良好で、かつ、分光変動が抑制された膜を形成することができる。

[0015] 近赤外線吸収化合物 A は、顔料（近赤外線吸収顔料ともいう）であってもよく、染料（近赤外線吸収染料ともいう）であってもよいが、近赤外線吸収染料であることが好ましい。従来は、近赤外線吸収染料を用いた場合、塗布時の湿度条件が異なると得られる膜の近赤外領域における分光特性について

ばらつきが生じやすい傾向にあった。本発明によれば、近赤外線吸収染料を用いた場合であっても、近赤外領域における分光特性のばらつきを効果的に抑制でき、更には耐熱性も向上させることができる。このため、近赤外線吸収化合物Aとして近赤外線吸収染料を用いた場合、本発明の効果が特に顕著に得られる。本発明においては、近赤外線吸収染料と近赤外線吸収顔料とを併用することも好ましい。近赤外線吸収染料と近赤外線吸収顔料とを併用する場合、近赤外線吸収染料と近赤外線吸収顔料との質量比は、近赤外線吸収染料：近赤外線吸収顔料＝99.9：0.1～0.1：99.9であることが好ましく、99.9：0.1～10：90であることがより好ましく、99.9：0.1～20：80であることが更に好ましい。

[0016] 近赤外線吸収染料は、23℃のシクロペンタノン、シクロヘキサノン、および、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルから選ばれる少なくとも1種の溶剤100gに対する溶解度が、1g/100g solvent以上であることが好ましく、2g/100g solvent以上であることがより好ましく、5g/100g solvent以上であることが更に好ましい。近赤外線吸収顔料は、23℃のシクロペンタノン、シクロヘキサノン、および、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルから選ばれる少なくとも1種の溶剤100gに対する溶解度が、1g/100g solvent未満であることが好ましく、0.1g/100g solvent以下であることがより好ましく、0.01g/100g solvent以下であることが更に好ましい。

[0017] 近赤外線吸収化合物Aが有する π 共役平面を構成する水素以外の原子数は、6以上であることが好ましく、14以上であることがより好ましい。上限は、例えば、50以下が好ましい。近赤外線吸収化合物Aが π 共役平面を2以上有する場合、各 π 共役平面を構成する水素以外の原子数の合計が14以上であることが好ましく、20以上であることがより好ましい。上限は、例えば、80以下が好ましい。この場合においても、1つの π 共役平面は、 π 共役平面を構成する水素以外の原子数が6以上であることが好ましく、14

以上であることがより好ましい。上限は、例えば、50以下が好ましい。

[0018] 近赤外線吸収化合物Aが有する π 共役平面は、単環または縮合環の芳香族環を2個以上含むことが好ましく、3個以上含むことがより好ましく、4個以上含むことが更に好ましく、5個以上含むことが特に好ましい。上限は、100個以下が好ましく、50個以下がより好ましく、30個以下が更に好ましい。前述の芳香族環としては、ベンゼン環、ナフタレン環、ペンタレン環、インデン環、アズレン環、ヘプタレン環、インダセン環、ペリレン環、ペンタセン環、クアテリレン環、アセナフテン環、フェナントレン環、アントラセン環、ナフタセン環、クリセン環、トリフェニレン環、フルオレン環、ピリジン環、キノリン環、イソキノリン環、イミダゾール環、ベンゾイミダゾール環、ピラゾール環、チアゾール環、ベンゾチアゾール環、トリアゾール環、ベンゾトリアゾール環、オキサゾール環、ベンゾオキサゾール環、イミダゾリン環、ピラジン環、キノキサリン環、ピリミジン環、キナゾリン環、ピリダジン環、トリアジン環、ピロール環、インドール環、イソインドール環、カルバゾール環、および、これらの環を有する縮合環が挙げられる。

[0019] 近赤外線吸収化合物Aの極大吸収波長は、波長650～1000nmの範囲に有することが好ましく、波長660～1000nmの範囲に有することがより好ましく、波長670～1000nmの範囲に有することが更に好ましく、波長700～1000nmの範囲に有することが特に好ましい。

[0020] なお、本明細書において、「波長650～1000nmの範囲に極大吸収波長を有する」とは、近赤外線吸収化合物の溶液での吸収スペクトルにおいて、波長650～1000nmの範囲に最大の吸光度を示す波長を有することを意味する。近赤外線吸収化合物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、メタノール、ジメチルスルホキシド、酢酸エチル、テトラヒドロフランが挙げられる。クロロホルムで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。クロロホルムで溶解しない化合物の場合は、メタノールを用いる。また、クロロホルムおよびメタノー

ルのいずれにも溶解しない場合はジメチルスルホキシドを用いる。

[0021] 近赤外線吸収化合物Aは、波長500nmにおける吸光度 A^1 と、極大吸収波長における吸光度 A^2 との比率 A^1/A^2 が、0.08以下であることが好ましく、0.04以下であることがより好ましい。この態様によれば、可視透明性と赤外線遮蔽性に優れた膜を製造しやすい。なお、波長500nmにおける吸光度 A^1 、および、極大吸収波長における吸光度 A^2 は、近赤外線吸収化合物の溶液での吸収スペクトルから求めた値である。

[0022] 近赤外線吸収化合物Aが染料である場合、近赤外線吸収化合物Aは疎水基を有することが好ましい。なお、「疎水基」とは、極性が低く、水となじみにくい基を表す。近赤外線吸収化合物Aが疎水基を有すると、 π 共役平面同士の $\pi-\pi$ 相互作用と、疎水基同士の相互作用により、膜中において近赤外線吸収化合物Aが斜めにずれて配列しやすくなり、J会合体を形成しやすい。近赤外線吸収化合物AがJ会合体を形成すると、近赤外線吸収化合物Aの極大吸収波長が、J会合を形成する前の状態と比べて長波長側にシフトする。したがって、近赤外線吸収化合物Aを含む膜の極大吸収波長が、近赤外線吸収化合物Aの有機溶剤中における極大吸収波長よりも長波長側にシフトしている場合は、近赤外線吸収化合物Aは膜中でJ会合体を形成しているといえる。近赤外線吸収化合物AがJ会合体を形成しているかどうかは、例えば、J会合体を形成している結晶のX線結晶構造解析データと、近赤外線吸収化合物Aを含むサンプルのX線表面分析とから確認できる。J会合体を形成した後の極大吸収波長のシフト量は、例えば、20nm以上が好ましく、30nm以上がより好ましく、40nm以上が更に好ましい。上限は特に限定はなく、例えば、200nm以下とすることもでき、180nm以下とすることもできる。

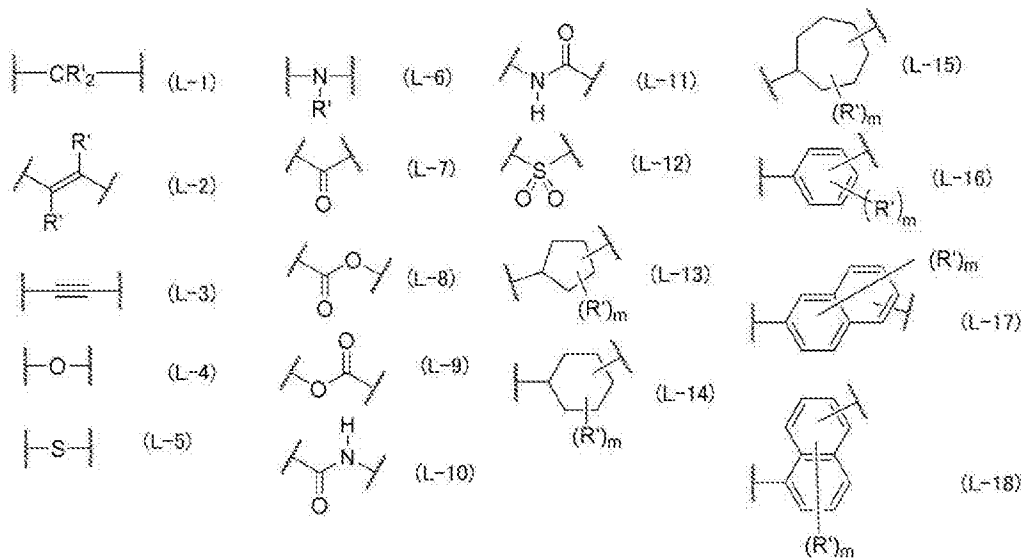
[0023] 本発明において、疎水基は、式(W)で表される基が好ましい。



[0024] 式(W)において、Lは、単結合、下記式(L-1)～式(L-18)のいずれかで表される2価の連結基又は下記式(L-1)～式(L-18)の

いずれかで表される 2 価の連結基が 2 つ以上結合した 2 価の連結基を表す。

[化1]



[0025] 式中、波線部分は結合位置を表し、 R' は置換基を表し、 m は 0 以上の整数を表す。

m の上限は各基の最大置換数である。 m は 0 が好ましい。

R' が表す置換基としては、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロアリール基、アラキル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、ヘテロアリーロキシ基、アルキルチオ（アルキルスルファニル）基、アリールチオ基、ヘテロアリールチオ基、 $-NR^1R^2$ 、 $-COR^3$ 、 $-COOR^4$ 、 $-OCOR^5$ 、 $-NHCOR^6$ 、 $-CONR^7R^8$ 、 $-NHCONR^9R^{10}$ 、 $-NHCOOR^{11}$ 、 $-SO_2R^{12}$ 、 $-SO_2OR^{13}$ 、 $-NHSO_2R^{14}$ および $-SO_2NR^{15}R^{16}$ が挙げられる。 $R^1 \sim R^{16}$ は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、または、ヘテロアリール基を表す。

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。

アルキル基、アルコキシ基およびアルキルチオ基の炭素数は、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、

アルコキシ基およびアルキルチオ基は、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く、分岐がより好ましい。

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、直鎖または分岐が好ましい。

アリーロキシ基およびアリールチオ基が有する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の縮合環が好ましく、単環または縮合数が2～4の縮合環がより好ましい。ヘテロアリール基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。

ヘテロアリーロキシ基およびヘテロアリールチオ基が有するヘテロアリール基は、上述したものが挙げられ、好ましい範囲も同様である。

[0026] 式(W)において、Tは、アルキル基、シアノ基、ホルミル基、ボリル基、ビニル基、エチニル基、アリール基またはヘテロアリール基を表す。

Tが表すアルキル基の炭素数は、2～40が好ましい。下限は、5以上がより好ましく、8以上が更に好ましく、10以上が特に好ましい。上限は、32以下がより好ましく、28以下が更に好ましい。アルキル基は、直鎖、分岐、環状のいずれでもよいが、直鎖または分岐が好ましく、分岐が更に好

ましい。

Tが表す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。

Tが表す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。

Tは、アルキル基がより好ましい。

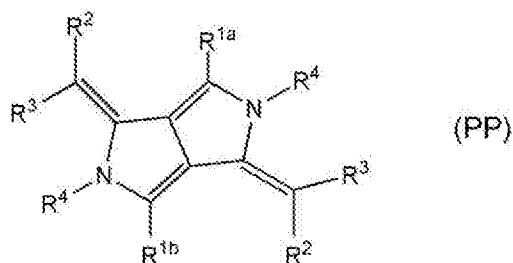
[0027] 近赤外線吸収化合物Aは、極大吸収波長の異なる少なくとも2種の化合物を用いることも好ましい。この態様によれば、1種類の近赤外線吸収化合物を使用した場合に比べて、膜の吸収スペクトルの波形が広がり、幅広い波長範囲の近赤外線を遮蔽することができる。極大吸収波長の異なる少なくとも2種の化合物を用いる場合、波長650～1000nmの範囲に極大吸収波長を有する第1の近赤外線吸収化合物と、第1の近赤外線吸収化合物の極大吸収波長よりも短波長側であって、波長650～1000nmの範囲に極大吸収波長を有する第2の近赤外線吸収化合物とを少なくとも含み、第1の近赤外線吸収化合物の極大吸収波長と、第2の近赤外線吸収化合物の極大吸収波長との差が、1～150nmであることが好ましい。

[0028] 近赤外線吸収化合物Aは、ピロロピロール化合物、シアニン化合物、スクアリリウム化合物、フタロシアニン化合物、ナフタロシアニン化合物、クアテリレン化合物、メロシアニン化合物、クロコニウム化合物、オキシノール化合物、ジイモニウム化合物、ジチオール化合物、トリアリールメタン化合物、ピロメテン化合物、アゾメチン化合物、アントラキノン化合物及びジベンゾフラノン化合物から選ばれる少なくとも1種が好ましく、ピロロピロール化合物、シアニン化合物、スクアリリウム化合物、フタロシアニン化合物、ナフタロシアニン化合物およびクアテリレン化合物から選ばれる少なくとも1種がより好ましく、ピロロピロール化合物、シアニン化合物およびスク

アリリウム化合物から選ばれる少なくとも１種が更に好ましく、ピロロピロール化合物が特に好ましい。ジイモニウム化合物としては、例えば、特表２００８－５２８７０６号公報に記載の化合物が挙げられ、この内容は本明細書に組み込まれる。フタロシアニン化合物としては、例えば、特開２０１２－７７１５３号公報の段落番号００９３に記載の化合物、特開２００６－３４３６３１号公報に記載のオキシタニウムフタロシアニン、特開２０１３－１９５４８０号公報の段落番号００１３～００２９に記載の化合物が挙げられ、これらの内容は本明細書に組み込まれる。ナフタロシアニン化合物としては、例えば、特開２０１２－７７１５３号公報の段落番号００９３に記載の化合物が挙げられ、この内容は本明細書に組み込まれる。シアニン化合物、フタロシアニン化合物、ナフタロシアニン化合物、ジイモニウム化合物およびスクアリリウム化合物は、特開２０１０－１１１７５０号公報の段落番号００１０～００８１に記載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。また、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。

[0029] ピロロピロール化合物としては、式（PP）で表される化合物であることが好ましい。この態様によれば、耐熱性や耐光性に優れた膜が得られやすい。

[化2]



式中、 R^{1a} および R^{1b} は各々独立にアルキル基、アリール基またはヘテロアリール基を表し、 R^2 および R^3 は各々独立に水素原子または置換基を表し、 R^2 および R^3 は互いに結合して環を形成してもよい。 R^4 は各々独立に水素原子、

アルキル基、アリール基、ヘテロアリール基、 $-BR^{4A}R^{4B}$ 、または金属原子を表し、 R^4 は、 R^{1a} 、 R^{1b} および R^3 から選ばれる少なくとも1つと共有結合もしくは配位結合していてもよく、 R^{4A} および R^{4B} は、各々独立に置換基を表す。式(P P)の詳細については、特開2009-263614号公報の段落番号0017~0047、特開2011-68731号公報の段落番号0011~0036、国際公開WO2015/166873号公報の段落番号0010~0024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。

[0030] R^{1a} および R^{1b} は各々独立にアリール基またはヘテロアリール基が好ましく、アリール基がより好ましい。 R^{1a} および R^{1b} 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、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、特開2009-263614号公報の段落番号0020~0022に記載された置換基が挙げられる。なかでも、アルコキシ基、ヒドロキシ基が好ましい。アルコキシ基は、分岐アルキル基を有するアルコキシ基であることが好ましい。 R^{1a} 、 R^{1b} で表される基としては、分岐アルキル基を有するアルコキシ基を置換基として有するアリール基、または、ヒドロキシ基を置換基として有するアリール基であることが好ましい。分岐アルキル基の炭素数は、3~30が好ましく、3~20がより好ましい。

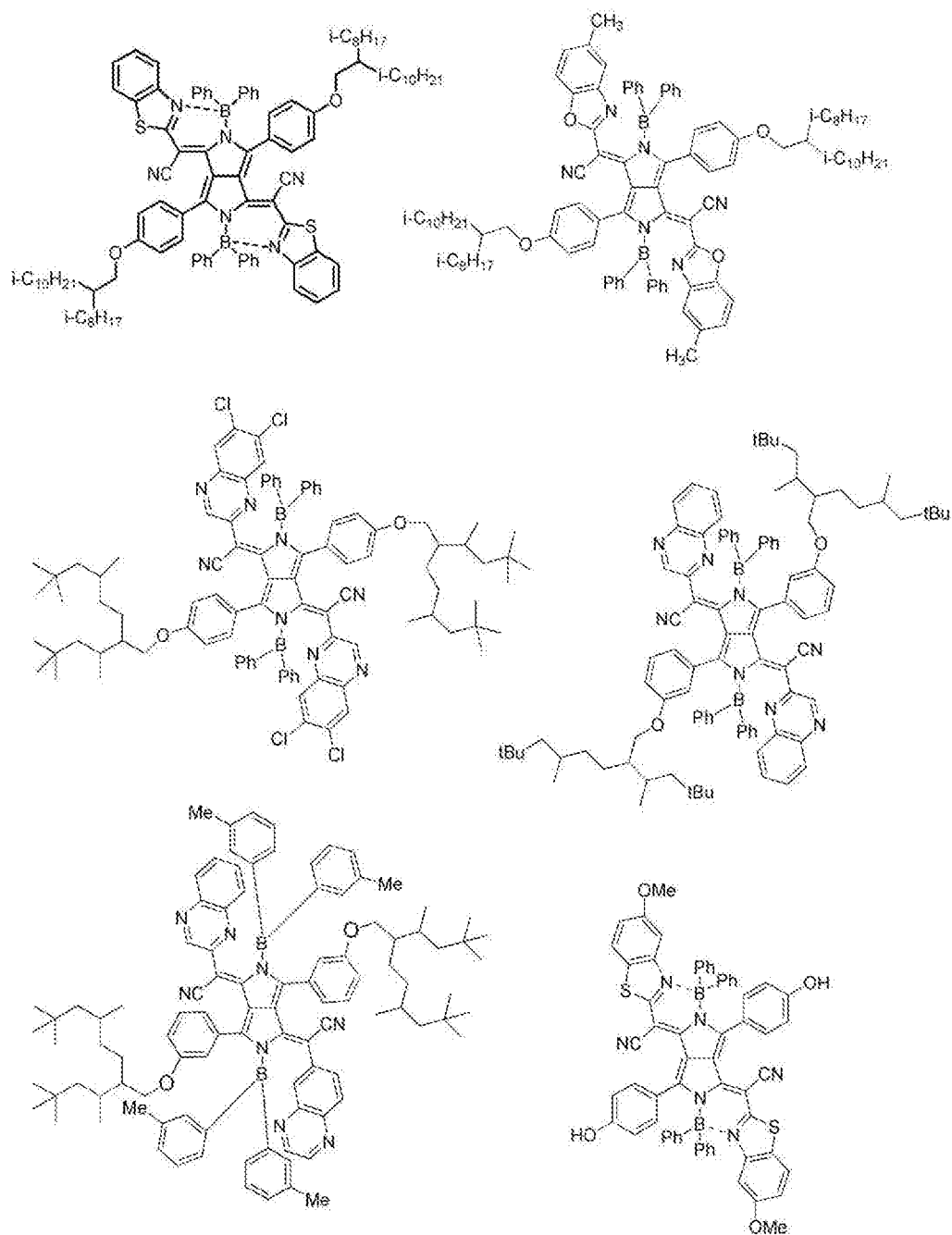
[0031] R^2 および R^3 の少なくとも一方は電子求引性基が好ましく、 R^2 は電子求引性基（好ましくはシアノ基）を表し、 R^3 はヘテロアリール基を表すことがより好ましい。ヘテロアリール基は、5員環または6員環が好ましい。ヘテロアリール基は、単環または縮合環が好ましく、単環または縮合数が2~8の縮合環が好ましく、単環または縮合数が2~4の縮合環がより好ましい。ヘテロアリール基を構成するヘテロ原子の数は、1~3が好ましく、1~2がより好ましい。ヘテロ原子としては、例えば、窒素原子、酸素原子、硫黄原子が例示される。ヘテロアリール基は、窒素原子を1個以上有することが好ましい。

[0032] R^4 は、水素原子または $-BR^{4A}R^{4B}$ で表される基であることが好ましい。 R^4

^Aおよび^{4B}R^{4B}が表す置換基としては、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、または、ヘテロアリール基が好ましく、アルキル基、アリール基、または、ヘテロアリール基がより好ましく、アリール基が更に好ましい。—B R^{4A} R^{4B}で表される基の具体例としては、ジフルオロホウ素基、ジフェニルホウ素基、ジブチルホウ素基、ジナフチルホウ素基、カテコールホウ素基が挙げられる。中でもジフェニルホウ素基が特に好ましい。

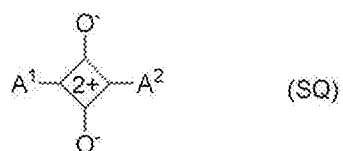
[0033] ピロロピロール化合物の具体例としては、下記化合物が挙げられる。以下の構造式中、Meはメチル基を表し、Buはブチル基を表し、Phはフェニル基を表す。また、ピロロピロール化合物としては、特開2009-263614号公報の段落番号0016～0058に記載の化合物、特開2011-68731号公報の段落番号0037～0052に記載の化合物、国際公開WO2015/166873号公報の段落番号0010～0033に記載の化合物などが挙げられ、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

[化3]



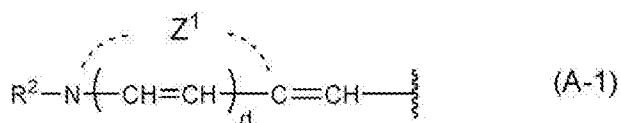
[0034] スクアリウム化合物としては、下記式（S Q）で表される化合物が好ましい。

[化4]



式（S Q）中、 A^1 および A^2 はそれぞれ独立にアリール基、ヘテロアリール基または式（A-1）で表される基を表す；

[化5]

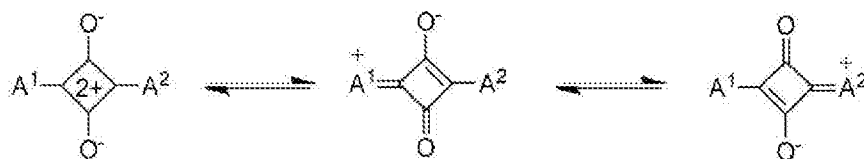


式（A-1）中、 Z^1 は含窒素複素環を形成する非金属原子団を表し、 R^2 はアルキル基、アルケニル基またはアラルキル基を表し、 d は0または1を表し、波線は連結手を表す。

式（S Q）の詳細については、特開2011-208101号公報の段落番号0020～0049の記載を参酌でき、この内容は本明細書に組み込まれる。

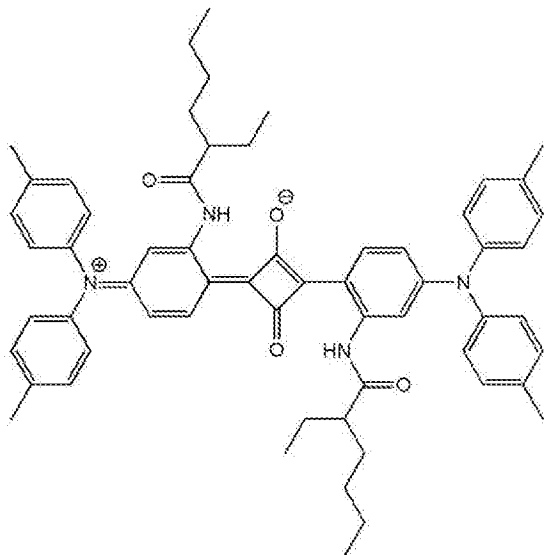
[0035] なお、式（S Q）においてカチオンは、以下のように非局在化して存在している。

[化6]



[0036] スクアリリウム化合物の具体例としては、以下に示す化合物が挙げられる。また、スクアリリウム化合物としては、特開2011-208101号公報の段落番号0044～0049に記載の化合物が挙げられ、この内容は本明細書に組み込まれる。

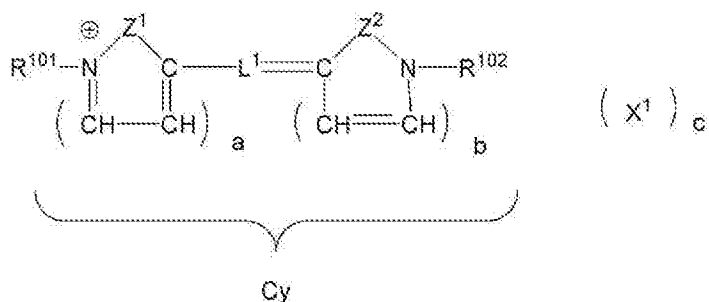
[化7]



[0037] シアニン化合物は、式（C）で表される化合物が好ましい。

式（C）

[化8]



式中、 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^{101} および R^{102} 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、奇数個のメチン基を有するメチン鎖を表し、

a および b は、それぞれ独立に、0または1であり、

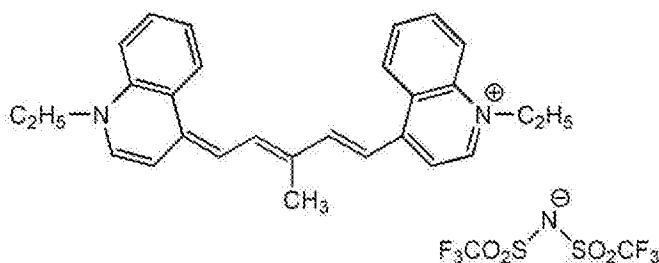
a が0の場合は、炭素原子と窒素原子とが二重結合で結合し、 b が0の場合は、炭素原子と窒素原子とが単結合で結合し、

式中のC y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 C_y 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 C_y 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。

[0038] シアニン化合物の具体例としては、以下に示す化合物が挙げられる。また、シアニン化合物としては、特開2009-108267号公報の段落番号0044～0045に記載の化合物、特開2002-194040号公報の段落番号0026～0030に記載の化合物、特開2015-172004号公報に記載の化合物及び、特開2015-172102号公報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。

[化9]



[0039] 本発明の組成物において、近赤外線吸収化合物Aの含有量は、組成物の全固形分に対して、0.01～50質量%が好ましい。上限は、40質量%以下がより好ましく、30質量%以下が更に好ましく、15質量%以下が特に好ましい。下限は、0.1質量%以上がより好ましく、0.5質量%以上が更に好ましく、1質量%以上が更に好ましく、5質量%以上が特に好ましく、10質量%以上が最も好ましい。近赤外線吸収化合物Aは1種のみでもよく、2種以上でもよい。2種以上の場合、合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0040] <<他の近赤外線吸収化合物>>

本発明の組成物において、上述した近赤外線吸収化合物A以外の近赤外線吸収化合物（他の近赤外線吸収化合物ともいう）を更に含んでもよい。他の近赤外線吸収化合物としては、無機顔料（無機粒子）が挙げられる。無機顔

料としては、赤外線遮蔽性がより優れる点で、金属酸化物粒子または金属粒子が好ましい。金属酸化物粒子としては、例えば、酸化インジウムスズ（ITO）粒子、酸化アンチモンスズ（ATO）粒子、酸化亜鉛（ZnO）粒子、Alドープ酸化亜鉛（AlドープZnO）粒子、フッ素ドープ二酸化スズ（FドープSnO₂）粒子、ニオブドープ二酸化チタン（NbドープTiO₂）粒子などが挙げられる。金属粒子としては、例えば、銀（Ag）粒子、金（Au）粒子、銅（Cu）粒子、ニッケル（Ni）粒子などが挙げられる。無機顔料としては酸化タングステン系化合物を用いることもできる。酸化タングステン系化合物は、セシウム酸化タングステンであることが好ましい。酸化タングステン系化合物の詳細については、特開2016-006476号公報の段落番号0080を参酌でき、この内容は本明細書に組み込まれる。無機顔料の形状は特に制限されず、球状、非球状を問わず、シート状、ワイヤー状、チューブ状であってもよい。

[0041] 本発明の組成物が他の近赤外線吸収化合物を含有する場合、他の近赤外線吸収化合物の含有量は、組成物の全固形分に対して、0.01～50質量%が好ましい。下限は、0.1質量%以上がより好ましく、0.5質量%以上が更に好ましい。上限は、30質量%以下がより好ましく、15質量%以下が更に好ましい。

近赤外線吸収化合物Aと他の近赤外線吸収化合物との合計の含有量は、本発明の組成物の全固形分に対して、0.01～50質量%が好ましい。下限は、0.1質量%以上がより好ましく、0.5質量%以上が更に好ましい。上限は、40質量%以下がより好ましく、30質量%以下が更に好ましく、15質量%以下が特に好ましい。

近赤外線吸収化合物Aと他の近赤外線吸収化合物との合計質量中における他の近赤外線吸収化合物の含有量は、1～99質量%が好ましい。上限は、80質量%以下がより好ましく、50質量%以下が更に好ましく、30質量%以下が特に好ましい。

本発明の組成物において、近赤外線吸収化合物Aの含有量は、他の近赤外

線吸収化合物よりも、多いことが好ましい。本発明の組成物は他の近赤外線吸収化合物を実質的に含有しないことも好ましい。他の近赤外線吸収化合物を実質的に含有しないとは、近赤外線吸収化合物Aと他の近赤外線吸収化合物との合計質量中における他の近赤外線吸収化合物の含有量が、好ましくは0.5質量%以下、より好ましくは0.1質量%以下、更に好ましくは他の近赤外線吸収化合物を含有しないことを意味する。

[0042] <<溶剤B>>

本発明の組成物は、溶剤Bを含有する。溶剤Bは、溶解度パラメータ（S P 値（S o l u b i l i t y P a r a m e t e r））が19.9 MP a^{0.5}以上22.3 MP a^{0.5}以下の範囲である溶剤B 1と、溶解度パラメータが19.9 MP a^{0.5}未満であるか、または、溶解度パラメータが22.3 MP a^{0.5}を超える溶剤B 2とを含む。なお、本明細書において、溶剤の溶解度パラメータの値は、ハンセン溶解度パラメータを用いる。ハンセン溶解度パラメータの文献としては、Charles M. Hansen: Hansen Solubility Parameters: A User's Handbook, Second Editionに従う。但し、本文献に記載の方法で測定できない特別な事情がある場合は、他の方法によって測定してもよい。

[0043] 溶剤B 1の溶解度パラメータは、19.9 MP a^{0.5}以上22.3 MP a^{0.5}以下であることが好ましく、19.9 MP a^{0.5}以上22.0 MP a^{0.5}以下であることがより好ましく、19.9 MP a^{0.5}以上21.6 MP a^{0.5}以下であることが更に好ましい。

[0044] 溶剤B 1の溶解度パラメータと溶剤B 2の溶解度パラメータとの差分の絶対値（|溶剤B 1の溶解度パラメータ－溶剤B 2の溶解度パラメータ|）は、0.1 MP a^{0.5}以上6.0 MP a^{0.5}以下であることが好ましく、0.1 MP a^{0.5}以上4.0 MP a^{0.5}以下であることがより好ましく、0.1 MP a^{0.5}以上2.0 MP a^{0.5}以下であることが更に好ましい。この態様によれば、本発明の効果がより顕著に得られる傾向にある。なお、溶剤B中に、溶剤B 1および溶剤B 2の少なくとも一方を2種類以上含む場合は、溶剤B 1の溶解度パラ

メータと溶剤B 2の溶解度パラメータの差分の絶対値が最も大きい組み合わせの値を用いることとする。

[0045] 溶剤B 1の沸点は、110～200℃が好ましく、110～190℃がより好ましく、130～190℃が更に好ましい。

[0046] 溶剤B 1としては、エーテル系溶剤、エステル系溶剤、ケトン系溶剤が挙げられ、近赤外線吸収化合物および他のレジスト素材の溶解性が高いという理由からケトン系溶剤が好ましい。溶剤B 1の具体例としては、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、3-メトキシブタノールが挙げられ、沸点が低いおよび室温での蒸気圧が高いため膜中の残存溶剤量が少ないという理由から、シクロペンタノンが好ましい。

[0047] 溶剤B 2の溶解度パラメータは、 $17.0 \text{ MP a}^{0.5}$ 以上 $19.9 \text{ MP a}^{0.5}$ 未満であるか、または、 $22.3 \text{ MP a}^{0.5}$ 超 $25.0 \text{ MP a}^{0.5}$ 以下であることが好ましく、 $17.5 \text{ MP a}^{0.5}$ 以上 $19.8 \text{ MP a}^{0.5}$ 以下であるか、または、 $22.3 \text{ MP a}^{0.5}$ 超 $24.0 \text{ MP a}^{0.5}$ 以下であることがより好ましく、 $18.0 \text{ MP a}^{0.5}$ 以上 $19.8 \text{ MP a}^{0.5}$ 以下であるか、または、 $22.3 \text{ MP a}^{0.5}$ 超 $23.5 \text{ MP a}^{0.5}$ 以下であることが更に好ましい。溶剤B 2の溶解度パラメータは、 $18.2 \text{ MP a}^{0.5}$ 以上 $19.0 \text{ MP a}^{0.5}$ 以下であることが特に好ましい。

[0048] 溶剤B 2の沸点は、110～205℃が好ましく、110～170℃がより好ましく、110～150℃が更に好ましい。

[0049] 溶剤B 2としては、エーテル系溶剤、エステル系溶剤、ケトン系溶剤が挙げられ、近赤外線吸収化合物および他のレジスト素材の溶解性が比較的高いという理由からエステル系溶剤が好ましい。溶剤B 2の具体例としては、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、塩化メチレン、酢酸ブチル、エチル-3-エトキシプロピオネート、乳酸エチル、N-メチル-2-ピロリドンが挙げられ、沸点が低く室温での蒸気圧が高いため膜中の残存溶剤量が少ないという理由から、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートであることが好まし

い。

[0050] 溶剤B中における溶剤B 2の含有量は、9質量%以下であり、0.1～9質量%であることが好ましい。下限は、0.2質量%以上がより好ましく、0.5質量%以上が更に好ましく、1質量%以上が特に好ましい。上限は、8.5質量%以下がより好ましく、8質量%以下が更に好ましく、7.5質量%以下が特に好ましい。溶剤B中における溶剤B 2の含有量が9質量%以下であることにより、組成物の塗布時の湿度変動に伴う得られる膜の近赤外領域における分光変動を効果的に抑制することができる。溶剤B 2の含有量を0.1質量%以上とすることにより、膜中において近赤外線吸収化合物Aを適度に凝集でき、優れた耐熱性が得られる。更には、良好な分光特性が得られる。

[0051] 溶剤B中における溶剤B 1と溶剤B 2との質量比は、溶剤B 1：溶剤B 2＝91：9～99.9：0.1であることが好ましく、91.5：8.5～99.5：0.5であることがより好ましく、92.5：7.5～99.0：1.0であることが更に好ましい。

[0052] 本発明の組成物中における溶剤の含有量は、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。

[0053] <<界面活性剤>>

本発明の組成物は、界面活性剤を含有してもよい。本発明の組成物が界面活性剤を含むことで、膜中での近赤外線吸収化合物Aと、樹脂などとの相溶性を適度に低下させて、近赤外線吸収化合物Aを適度に凝集させることができ、得られる膜の耐熱性を向上できる。また、界面活性剤を含むことで組成物の塗布性を高めることができる。界面活性剤としては、フッ素系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、シリコーン系界面活性剤などの各種界面活性剤を使用できる。

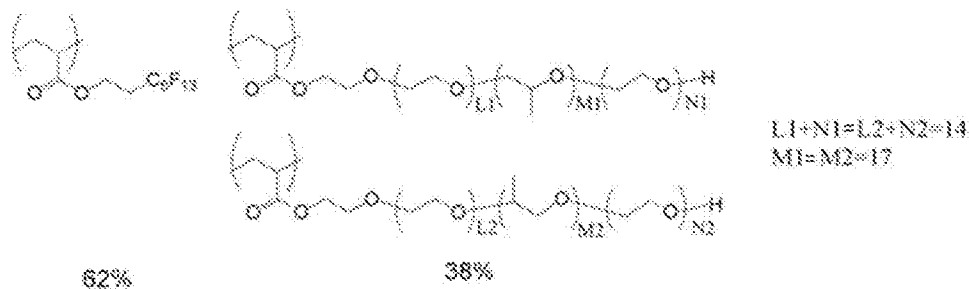
[0054] フッ素系界面活性剤として具体的には、特開2014-41318号公報の段落番号0060～0064（対応する国際公開2014/17669号

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

[0055] また、フッ素系界面活性剤は、フッ素原子を含有する官能基を持つ分子構造を有し、熱を加えるとフッ素原子を含有する官能基の部分が切断されてフッ素原子が揮発するアクリル系化合物も好適に使用できる。このようなフッ素系界面活性剤としては、DIC(株)製のメガファックDSシリーズ(化学工業日報、2016年2月22日、および、日経産業新聞、2016年2月23日を参照)、例えばメガファックDS-21が挙げられ、これらを用いることができる。

[0056] フッ素系界面活性剤としては、ブロックポリマーを用いることもできる。例えば特開2011-89090号公報に記載された化合物が挙げられる。フッ素系界面活性剤は、フッ素原子を有する(メタ)アクリレート化合物に由来する繰り返し単位と、アルキレンオキシ基(好ましくはエチレンオキシ基、プロピレンオキシ基)を2以上(好ましくは5以上)有する(メタ)アクリレート化合物に由来する繰り返し単位と、を含む含フッ素高分子化合物も好ましく用いることができる。下記化合物も本発明で用いられるフッ素系界面活性剤として例示される。

[化10]



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

[0057] フッ素系界面活性剤としては、フッ素原子および硬化性基を有する化合物（以下、含フッ素硬化性化合物ともいう）を用いることが好ましい。このような界面活性剤を用いることで、得られる膜の耐熱性をより向上できる。更には優れた耐溶剤性が得られる。含フッ素硬化性化合物を用いることで優れた耐溶剤性が得られる理由としては次によるものであると推測される。含フッ素硬化性化合物は表面自由エネルギーが低いため、例えば、基板などの支持体上に組成物を塗布して形成される塗膜においては、支持体とは反対側の塗膜表面近傍に偏在しやすい。含フッ素硬化性化合物がこのように偏在した状態で本発明の組成物を硬化することで、基板から遠い側の表面に含フッ素硬化性化合物の硬化物の割合が多い領域が形成される。このような領域が存在することにより、膜を溶剤に浸漬させても、近赤外線吸収化合物Aが膜表面から浸み出しにくくなり、優れた耐溶剤性が得られる。

[0058] 含フッ素硬化性化合物が有する硬化性基としては、（メタ）アクリロイルオキシ基、エポキシ基およびオキセタニル基が挙げられ、（メタ）アクリロイルオキシ基が好ましい。

[0059] 含フッ素硬化性化合物は、フッ素原子で置換されたアルキレン基、フッ素原子で置換されたアルキル基、及び、フッ素原子で置換されたアリール基からなる群から選択される少なくとも1つを有することが好ましい。

フッ素原子で置換されたアルキレン基としては、少なくとも1つの水素原

子がフッ素原子で置換された直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基であることが好ましい。

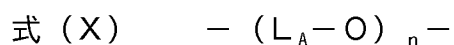
フッ素原子で置換されたアルキル基としては、少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換された直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基であることが好ましい。

フッ素原子で置換されたアルキレン基及びフッ素原子で置換されたアルキル基中の炭素数は、1～20であることが好ましく、1～10であることがより好ましく、1～5であることがさらに好ましい。

フッ素原子で置換されたアリール基は、アリール基がフッ素原子で直接に置換されているか、トリフルオロメチル基で置換されていることが好ましい。

フッ素原子で置換されたアルキレン基、フッ素原子で置換されたアルキル基、及び、フッ素原子で置換されたアリール基は、フッ素原子以外の置換基をさらに有していてもよい。これらの具体例としては、例えば、特開2011-100089号公報の段落0266～0272を参照することができ、この内容は本明細書に組み込まれる。

[0060] 含フッ素硬化性化合物は、フルオロエーテル基と硬化性基とを含む化合物であることが好ましい。フルオロエーテル基としては、フッ素原子で置換されたアルキレン基と酸素原子とが連結した基X（式（X）で表される基）が挙げられる。フルオロエーテル基は、パーフルオロアルキレンエーテル基であることが好ましい。なお、パーフルオロアルキレンエーテル基とは、下記式（X）における L_A がパーフルオロアルキレン基であることを意味する。パーフルオロアルキレン基とは、アルキレン基中の水素原子がすべてフッ素原子で置換された基を意味する。



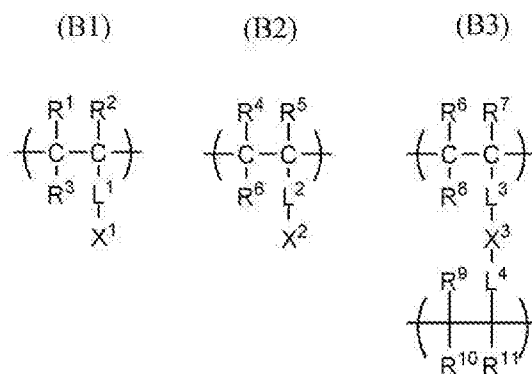
上記 L_A は、フッ素原子で置換されたアルキレン基を表す。フッ素原子で置換されたアルキレン基の炭素数は、1～20であることが好ましく、1～10であることがより好ましく、1～5であることがさらに好ましい。フッ素

原子で置換されたアルキレン基は直鎖状であっても、分岐鎖状であってもよい。 n は1以上の整数を表し、1～50が好ましく、1～20がより好ましい。なお、 n が2以上の場合、複数の $-(L_A-O)-$ 中の L_A は同一であってもよく、異なってもよい。

[0061] 含フッ素硬化性化合物は、モノマーであってもよく、ポリマーであってもよいが、ポリマーであることが好ましい。

[0062] 含フッ素硬化性化合物がポリマーである場合、ポリマーは、フルオロエーテル基を有する繰り返し単位と、硬化性基を有する繰り返し単位とを有するポリマーであることが好ましい。また、下記式(B1)で表される繰り返し単位と、下記式(B2)で表される繰り返し単位及び式(B3)で表される繰り返し単位の少なくとも一方とを有するポリマーであることが好ましく、下記式(B1)で表される繰り返し単位と、下記式(B3)で表される繰り返し単位とを有するポリマーであることがより好ましい。

[0063] [化11]



[0064] 式(B1)～(B3)中、 $R^1 \sim R^{11}$ 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。 $L^1 \sim L^4$ は、それぞれ独立に、単結合又は2価の連結基を表す。 X^1 は(メタ)アクリロイルオキシ基、エポキシ基、又はオキセタニル基を表し、 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し、 X^3 は式(X)で表される基を表す。

[0065] 式(B1)～(B3)中、 $R^1 \sim R^{11}$ 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。R¹～R¹¹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。R¹～R¹¹がハロゲン原子を表す場合、フッ素原子が好ましい。

式(B1)～(B3)中、L¹～L⁴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、 $-NR^{12}-$ 、 $-CONR^{12}-$ 、 $-CO-$ 、 $-CO_2-$ 、 $-SO_2NR^{12}-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、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 $-NR^{12}-$ 、 $-CONR^{12}-$ 、 $-CO-$ 、 $-CO_2-$ 、 $-SO_2NR^{12}-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、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R¹²は、水素原子又はメチル基を表す。

[0066] 上記式(B1)で表される繰り返し単位の含有量は、含フッ素硬化性化合物中の全繰り返し単位に対して、30～95モル%であることが好ましく、45～90モル%であることがより好ましい。

上記式(B2)で表される繰り返し単位及び式(B3)で表される繰り返し単位の合計含有量は、含フッ素硬化性化合物中の全繰り返し単位に対して、5～70モル%であることが好ましく、10～60モル%であることがより好ましい。なお、式(B2)で表される繰り返し単位が含まれず、式(B3)で表される繰り返し単位が含まれる場合は、式(B2)で表される繰り返し単位の含有量は0モル%として、式(B3)で表される繰り返し単位の含有量が上記範囲であることが好ましい。

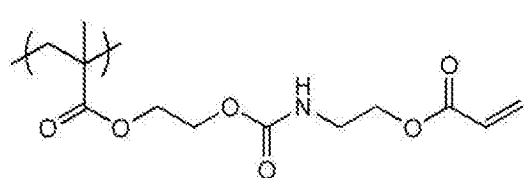
[0067] 含フッ素硬化性化合物は、上記式(B1)～(B3)で表される繰り返し単位以外の他の繰り返し単位を有していてもよい。他の繰り返し単位の含有

量は、含フッ素硬化性化合物中の全繰返し単位に対して、10モル%以下であることが好ましく、1モル%以下であることがより好ましい。

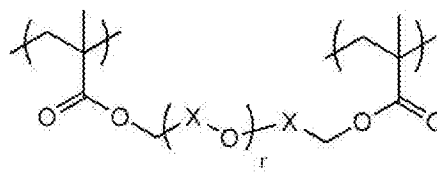
[0068] 含フッ素硬化性化合物がポリマーである場合、重量平均分子量が5,000~100,000であることが好ましく、7,000~50,000であることがより好ましい。また、分散度（重量平均分子量／数平均分子量）は、1.80~3.00であることが好ましく、2.00~2.90であることがより好ましい。

[0069] 含フッ素硬化性化合物の市販品としては、例えば、DIC社製のメガファックRS-72-K、メガファックRS-75、メガファックRS-76-E、メガファックRS-76-NS、メガファックRS-77等を利用することができる。含フッ素硬化性化合物は、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、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。また、含フッ素硬化性化合物として式(B1-1)で表される繰返し単位と、式(B3-1)で表される繰返し単位とを有するポリマーを用いることもできる。式(B3-1)中、Xは、フルオロメチレン基またはフルオロエチレン基を表し、rは繰返し単位数を表す。

[化12]



B1-1



B3-1

[0070] ノニオン系界面活性剤としては、グリセロール、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン並びにそれらのエトキシレート及びプロポキシレート（例えば、グリセロールプロポキシレート、グリセロールエトキシレート等）、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリ

ルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレート、ソルビタン脂肪酸エステル、プルロニック L 10、L 31、L 61、L 62、10R5、17R2、25R2（BASF社製）、テトロニック 304、701、704、901、904、150R1（BASF社製）、ソルスパース 20000（日本ルーブリゾール（株）製）、NCW-101、NCW-1001、NCW-1002（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 E1010、サーフィノール 104、400、440（日信化学工業（株）製）などが挙げられる。

[0071] カチオン系界面活性剤としては、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）重合体ポリフローン No. 75、No. 90、No. 95（共栄社化学（株）製）、W001（裕商（株））等が挙げられる。

[0072] アニオン系界面活性剤としては、W004、W005、W017（裕商（株））、サンデット BL（三洋化成（株）製）等が挙げられる。

[0073] シリコン系界面活性剤としては、例えば、トーレシリコン DC3PA、トーレシリコン SH7PA、トーレシリコン DC11PA、トーレシリコン SH21PA、トーレシリコン SH28PA、トーレシリコン SH29PA、トーレシリコン SH30PA、トーレシリコン 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、信越シリコン株式会社製）、BYK307、BYK323、BYK330（以上、ビッケミー社製）等が挙げられる。

[0074] 界面活性剤の含有量は、組成物の全固形分に対して、0.1～15.0 質

量％が好ましく、0.1～14.0質量％がより好ましく、0.5～13.0質量％が更に好ましい。界面活性剤の全量中におけるフッ素系界面活性剤の含有量は、0.1～100質量％が好ましく、0.5～100質量％がより好ましく、1.0～100質量％が更に好ましい。界面活性剤の全量中における含フッ素硬化性化合物の含有量は、0.1～100質量％が好ましく、0.5～100質量％がより好ましく、1.0～100質量％が更に好ましい。界面活性剤は、1種のみを用いてもよいし、2種類以上を組み合わせてもよい。

[0075] 本発明の組成物は、界面活性剤を実質的に含有しない組成とすることもできる。この態様によれば、塗布時の湿度変動に伴う、得られる膜の近赤外領域における分光特性のばらつきをより効果的に抑制できる。本明細書において、界面活性剤を実質的に含有しないとは、組成物の全固形分に対する界面活性剤の含有量が、好ましくは0.0005質量％以下、より好ましくは0.0001質量％以下、更に好ましくは含有しないことを意味する。

[0076] <<有彩色着色剤>>

本発明の組成物は、有彩色着色剤を含有することができる。本明細書において、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未満の範囲に吸収を有する着色剤が好ましい。

[0077] 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。顔料は、有機顔料であることが好ましい。有機顔料としては、以下が挙げることができる。

カラーインデックス (C. I.) Pigment Yellow 1, 2, 3, 4, 5, 6, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 20, 24, 31, 32, 34, 35, 35:1, 36, 36:1, 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み合わせて用いることができる。

[0078] 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。これらの染料の多量体を用いてもよい。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。

[0079] 本発明の組成物が、有彩色着色剤を含有する場合、有彩色着色剤の含有量は、組成物の全固形分に対して0.1～70質量%が好ましい。下限は、0.5質量%以上がより好ましく、1.0質量%以上が更に好ましい。上限は、60質量%以下がより好ましく、50質量%以下が更に好ましい。

有彩色着色剤の含有量は、近赤外線吸収化合物A（上述した近赤外線吸収化合物Aの他に、更に他の近赤外線吸収化合物を含む場合は、近赤外線吸収化合物Aと他の近赤外線吸収化合物との合計）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、有彩色着色剤と近赤外線吸収化合物Aと他の近赤外線吸収化合物との合計量は、本発明の組成物の全固形分に対して1～80質量%とすることが好ましい。下限は、5質量%以上がより好ましく、10質量%以上が更に好ましい。上限は、70質量%以下がより好ましく、60質量%以下が更に好ましい。

本発明の組成物が、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。

[0080] <<赤外線を透過させて可視光を遮光する色材>>

本発明の組成物は、赤外線を透過させて可視光を遮光する色材（以下、可視光を遮光する色材ともいう）を含有することもできる。

可視光を遮光する色材は、紫色から赤色の波長領域の光を吸収する色材であることが好ましい。可視光を遮光する色材は、波長450～650nmの

波長領域の光を遮光する色材であることが好ましい。また、可視光を遮光する色材は、波長900～1300nmの光を透過する色材であることが好ましい。

可視光を遮光する色材は、以下の(1)および(2)の少なくとも一方の要件を満たすことが好ましい。

(1)：2種類以上の有彩色着色剤を含み、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。

(2)：有機系黒色着色剤を含む。

[0081] 有彩色着色剤としては、上述したものが挙げられる。有機系黒色着色剤としては、例えば、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、アゾ系化合物などが挙げられ、ビスベンゾフラノン化合物、ペリレン化合物が好ましい。ビスベンゾフラノン化合物としては、特表2010-534726号公報、特表2012-515233号公報、特表2012-515234号公報などに記載の化合物が挙げられ、例えば、BASF社製の「Irgaphor Black」として入手可能である。ペリレン化合物としては、C. I. Pigment Black 31、32などが挙げられる。アゾメチン化合物としては、特開平1-170601号公報、特開平2-34664号公報などに記載の化合物が挙げられ、例えば、大日精化社製の「クロモファインブラックA1103」として入手できる。

[0082] 可視光を遮光する色材は、例えば、波長450～650nmの範囲における吸光度の最小値Aと、波長900～1300nmの範囲における吸光度の最小値Bとの比 A/B が、4.5以上であることが好ましい。

上記の特性は、1種類の素材で満たしていてもよく、複数の素材の組み合わせで満たしていてもよい。例えば、上記(1)の態様の場合、複数の有彩色着色剤を組み合わせで上記分光特性を満たしていることが好ましい。上記(2)の態様の場合、有機系黒色着色剤が上記分光特性を満たしていてもよい。また、有機系黒色着色剤と有彩色着色剤との組み合わせで上記の分光特性を満たしていてもよい。

[0083] 2種以上の有彩色着色剤の組み合わせで黒色を形成する場合の、有彩色着色剤の組み合わせとしては、例えば以下が挙げられる。

- (1) 黄色着色剤、青色着色剤、紫色着色剤および赤色着色剤を含有する態様。
- (2) 黄色着色剤、青色着色剤および赤色着色剤を含有する態様。
- (3) 黄色着色剤、紫色着色剤および赤色着色剤を含有する態様。
- (4) 黄色着色剤および紫色着色剤を含有する態様。
- (5) 緑色着色剤、青色着色剤、紫色着色剤および赤色着色剤を含有する態様。
- (6) 紫色着色剤およびオレンジ色着色剤を含有する態様。
- (7) 緑色着色剤、紫色着色剤および赤色着色剤を含有する態様。
- (8) 緑色着色剤および赤色着色剤を含有する態様。

[0084] 各着色剤の比率(質量比)としては例えば以下が挙げられる。

[表1]

No.	黄色着色剤	緑色着色剤	青色着色剤	紫色着色剤	赤色着色剤	オレンジ色着色剤
1	0.1~0.4		0.1~0.6	0.01~0.3	0.1~0.6	
2	0.1~0.4		0.1~0.6		0.2~0.7	
3	0.1~0.6			0.1~0.6	0.1~0.6	
4	0.2~0.8			0.2~0.8		
5		0.1~0.4	0.1~0.4	0.1~0.4	0.1~0.4	
6				0.2~0.6		0.4~0.8
7		0.1~0.5		0.2~0.7	0.1~0.4	
8		0.5~0.8			0.2~0.5	

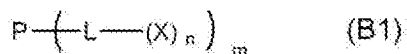
[0085] 本発明の組成物が、可視光を遮光する色材を含有する場合、可視光を遮光する色材の含有量は、組成物の全固形分に対して30質量%以下が好ましく、20質量%以下がより好ましく、15質量%以下が更に好ましい。下限は、例えば、0.01質量%以上とすることができ、0.5質量%以上とすることもできる。

[0086] <<顔料誘導体>>

本発明の組成物は、更に顔料誘導体を含有することができる。顔料誘導体としては、顔料の一部を、酸性基、塩基性基、塩構造を有する基又はフタルイミドメチル基で置換した構造を有する化合物が挙げられ、式(B1)で表

される顔料誘導体が好ましい。

[0087] [化13]



式 (B 1) 中、P は色素構造を表し、L は単結合または連結基を表し、X は酸性基、塩基性基、塩構造を有する基またはフタルイミドメチル基を表し、m は 1 以上の整数を表し、n は 1 以上の整数を表し、m が 2 以上の場合は複数の L および X は互いに異なっていてもよく、n が 2 以上の場合は複数の X は互いに異なっていてもよい。

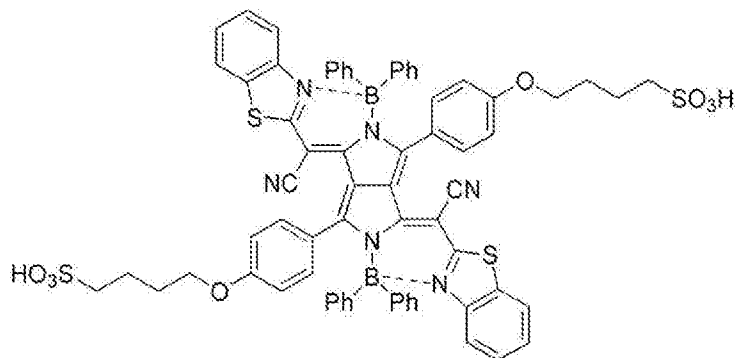
[0088] 式 (B 1) 中、P は、色素構造を表し、ピロロピロール色素構造、ジケトピロロピロール色素構造、キナクリドン色素構造、アントラキノン色素構造、ジアントラキノン色素構造、ベンゾイソインドール色素構造、チアジンインジゴ色素構造、アゾ色素構造、キノフタロン色素構造、フタロシアニン色素構造、ナフタロシアニン色素構造、ジオキサジン色素構造、ペリレン色素構造、ペリノン色素構造、ベンゾイミダゾロン色素構造、ベンゾチアゾール色素構造、ベンゾイミダゾール色素構造およびベンゾオキサゾール色素構造から選ばれる少なくとも 1 種が好ましく、ピロロピロール色素構造、ジケトピロロピロール色素構造、キナクリドン色素構造およびベンゾイミダゾロン色素構造から選ばれる少なくとも 1 種が更に好ましい。

[0089] 式 (B 1) 中、L は単結合または連結基を表す。連結基としては、1～100 個の炭素原子、0～10 個の窒素原子、0～50 個の酸素原子、1～200 個の水素原子、および 0～20 個の硫黄原子から成り立つ基が好ましい。連結基は、無置換でもよく、置換基を更に有していてもよい。

[0090] 式 (B 1) 中、X は、酸性基、塩基性基、塩構造を有する基またはフタルイミドメチル基を表す。

[0091] 顔料誘導体の具体例としては、例えば下記の化合物が挙げられる。以下の構造式中の Ph はフェニル基である。

[化14]



[0092] 本発明の組成物が顔料誘導体を含む場合、顔料誘導体の含有量は、顔料100質量部に対し、1～50質量部が好ましい。下限値は、3質量部以上がより好ましく、5質量部以上が更に好ましい。上限値は、40質量部以下がより好ましく、30質量部以下が更に好ましい。顔料誘導体の含有量が上記範囲であれば、顔料の分散性を高めて、顔料の凝集を効率よく抑制できる。顔料誘導体は1種類のみでも、2種類以上でもよい。2種類以上の場合、合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0093] <<樹脂>>

本発明の組成物は、樹脂を含むことが好ましい。樹脂は、例えば、顔料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、主に顔料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樹脂を使用することもできる。

[0094] 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以下がより好ましく、500,000以下が更に好ましい。下限は、3,000以上がより好ましく、5,000以上が更に好ましい。樹脂がエポキシ樹脂である場合、エポキシ樹脂の重量平均分子量(Mw)は、100以上が好ましく、200～2,000,000がより好ましい。上限は、1,000,000以下がより好ましく、500,000以下が更に好ましい。下限は、100以上が好ましく、200以上がより好ましい。

- [0095] 樹脂としては、（メタ）アクリル樹脂、エポキシ樹脂、エン・チオール樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリフェニレン樹脂、ポリアリーレンエーテルフォスフィンオキシド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリオレフィン樹脂、環状オレフィン樹脂、ポリエステル樹脂、スチレン樹脂などが挙げられる。これらの樹脂から１種を単独で使用してもよく、２種以上を混合して使用してもよい。
- [0096] （メタ）アクリル樹脂としては、（メタ）アクリル酸および／またはそのエステルに由来する繰り返し単位を含む重合体が挙げられる。具体的には、（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリル酸エステル類、（メタ）アクリルアミドおよび（メタ）アクリロニトリルから選ばれる少なくとも１種を重合して得られる重合体が挙げられる。
- [0097] ポリエステル樹脂としては、ポリオール（例えば、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（例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸及びこれらの芳香族環の水素原子がメチル基、エチル基、フェニル基等で置換された芳香族ジカルボン酸、アジピン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸等の炭素数２～２０の脂肪族ジカルボン酸、及びシクロヘキサンジカルボン酸などの脂環式ジカルボン酸など）との反応により得られるポリマーや、カプロラクトンモノマー等の環状エステル化合物の開環重合により得られるポリマー（例えばポリカプロラクトン）が挙げられる。
- [0098] 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。

[0099] 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、フロログルシノール、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。

[0100] 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。

[0101] 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。

[0102] 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、マープルフ G-0150M、G-0105SA、G-0130SP、G-0250SP、G-1005S、G-1005SA、G-1010S、G-2050M、G-01100、G-01758 (以上、日油(株)製、エポキシ基含有ポリマー) 等が挙げられる。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、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。

[0103] エポキシ樹脂のエポキシ当量は、 $310 \sim 3300 \text{ g/eq}$ であることが好ましく、 $310 \sim 1700 \text{ g/eq}$ であることがより好ましく、 $310 \sim 1000 \text{ g/eq}$ であることが更に好ましい。

[0104] 本発明で用いる樹脂は、酸基を有していてもよい。酸基としては、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る。これら酸基は、1種のみであってもよいし、2種以上であってもよい。酸基を有する樹脂はアルカリ可溶性樹脂として用いることもできる。また、酸基を有する樹脂は分散剤として用いることもできる。

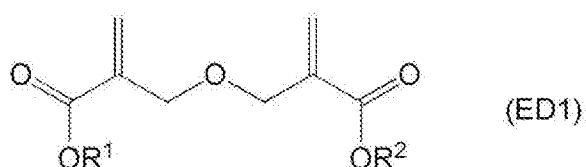
[0105] 酸基を有する樹脂としては、側鎖にカルボキシル基を有するポリマーが好ましい。具体例としては、メタクリル酸共重合体、アクリル酸共重合体、イタコン酸共重合体、クロトン酸共重合体、マレイン酸共重合体、部分エステル化マレイン酸共重合体、ノボラック樹脂などのアルカリ可溶性フェノール樹脂、側鎖にカルボキシル基を有する酸性セルロース誘導体、ヒドロキシル基を有するポリマーに酸無水物を付加させた樹脂が挙げられる。特に、（メタ）アクリル酸と、これと共重合可能な他のモノマーとの共重合体が、アルカリ可溶性樹脂として好適である。（メタ）アクリル酸と共重合可能な他のモノマーとしては、アルキル（メタ）アクリレート、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。また他のモノマーは、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用いることもできる。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。

[0106] 酸基を有する樹脂は、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。

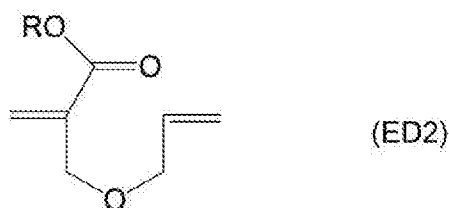
[0107] 酸基を有する樹脂は、下記式(ED1)で示される化合物および／または下記式(ED2)で表される化合物(以下、これらの化合物を「エーテルダイマー」と称することもある。)を含むモノマー成分を重合してなるポリマーを含むことも好ましい。

[0108] [化15]



[0109] 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16]



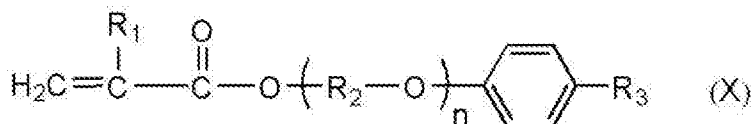
式 (ED2) 中、 R は、水素原子または炭素数 1 ～ 30 の有機基を表す。

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。

[0110] エーテルダイマーの具体例としては、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。

[0111] 酸基を有する樹脂は、下記式 (X) で示される化合物に由来する繰り返し単位を含んでいてもよい。

[化17]



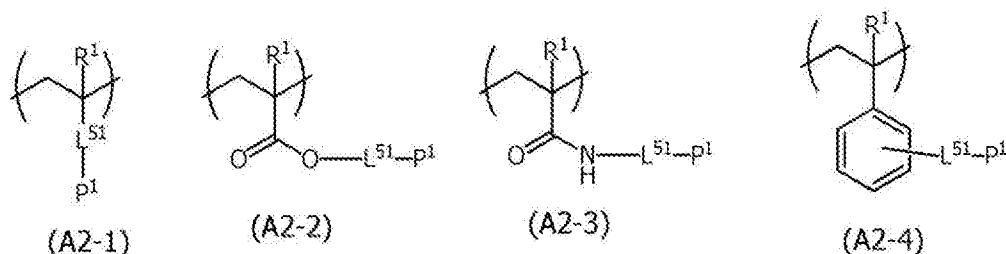
式 (X) において、 R_1 は水素原子またはメチル基を表し、 R_2 は炭素数 2 ～ 10 のアルキレン基を表し、 R_3 は水素原子またはベンゼン環を含んでもよい炭素数 1 ～ 20 のアルキル基を表す。 n は 1 ～ 15 の整数を表す。

[0112] 酸基を有する樹脂としては、特開 2012-208494 号公報の段落番号 0558 ～ 0571 (対応する米国特許出願公開第 2012/0235099 号明細書の段落番号 0685 ～ 0700) の記載、特開 2012-198408 号公報の段落番号 0076 ～ 0099 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。

[0113] 酸基を有する樹脂の酸価は、30～200 mg KOH/g が好ましい。下限は、50 mg KOH/g 以上がより好ましく、70 mg KOH/g 以上が更に好ましい。上限は、150 mg KOH/g 以下がより好ましく、120 mg KOH/g 以下が更に好ましい。

[0114] 樹脂は、硬化性基を有していてもよい。硬化性基としては、エチレン性不飽和結合を有する基、エポキシ基、メチロール基、アルコキシシリル基等が挙げられる。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。アルコキシシリル基としては、モノアルコキシシリル基、ジアルコキシシリル基、トリアルコキシシリル基が挙げられる。硬化性基を有する繰り返し単位としては、下記式(A2-1)～(A2-4)などが挙げられる。

[化18]



[0115] R¹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がより好ましく、1が特に好ましい。R¹は水素原子またはメチル基が好ましい。

[0116] L⁵¹は、単結合または2価の連結基を表す。2価の連結基としては、アルキレン基、アリーレン基、-O-、-S-、-CO-、-COO-、-OCO-、-SO₂-、-NR- (Rは水素原子又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

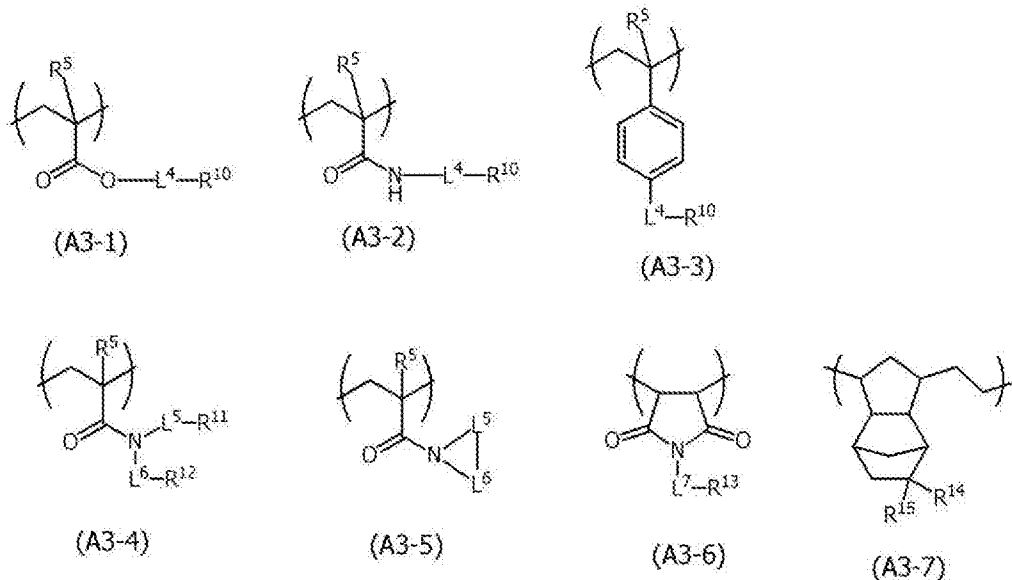
、分岐、環状のいずれであってもよい。また、環状のアルキレン基は、単環、多環のいずれであってもよい。アリーレン基の炭素数は、6～18が好ましく、6～14がより好ましく、6～10がさらに好ましい。

[0117] P¹は、硬化性基を表す。硬化性基としては、エチレン性不飽和結合を有する基、エポキシ基、メチロール基、アルコキシシリル基等が挙げられる。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。アルコキシシリル基としては、モノアルコキシシリル基、ジアルコキシシリル基、トリアルコキシシリル基が挙げられる。

[0118] 硬化性基を含有する樹脂としては、ダイヤナールNRシリーズ(三菱レイヨン株式会社製)、Photomer 6173(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)、Ebecryl 3800(ダイセルユーシービー株式会社製)、アクリキュアーRD-F8(日本触媒(株)製)などが挙げられる。また、上述したエポキシ樹脂で説明した製品なども挙げられる。

[0119] 本発明の組成物は、樹脂として、式(A3-1)～(A3-7)で表される繰り返し単位を有する樹脂を用いることも好ましい。

[化19]



式中、 R^5 は水素原子またはアルキル基を表し、 $L^4 \sim L^7$ はそれぞれ独立に単結合または2価の連結基を表し、 $R^{10} \sim R^{13}$ 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。

[0120] 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がより好ましく、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。

[0121] $L^4 \sim L^7$ はそれぞれ独立に単結合または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、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{NR}^{10}-$ (R^{10} は水素原子又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 $-\text{O}-$ 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。

[0122] 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、1～30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。

[0123] 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よく、直鎖状または分岐状が好ましい。アルキル基は置換基を有していてもよく、無置換であってもよい。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} 、 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} 、 R^{12} は、直鎖状または分岐状のアルキル基が好ましい。

[0124] 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よく、直鎖状または分岐状が好ましい。アルキル基は置換基を有していてもよく、無置換であってもよい。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。

[0125] R^{14} および R^{15} が表す置換基は、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロアリール基、アラルキル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、ヘテロアリーロキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロアリールチオ基、 $-NR^{a1}R^{a2}$ 、 $-COR^{a3}$ 、 $-COOR^{a4}$ 、 $-OCOR^{a5}$ 、 $-NHCOR^{a6}$ 、 $-CONR^{a7}R^{a8}$ 、 $-NHCONR^{a9}R^{a10}$ 、 $-NHCOOR^{a11}$ 、 $-SO_2R^{a12}$ 、 $-SO_2OR^{a13}$ 、 $-NH SO_2R^{a14}$ または $-SO_2NR^{a15}R^{a16}$ が挙げられる。 $R^{a1} \sim R^{a16}$ は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、または

、ヘテロアリール基を表す。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 $-COOR^{a4}$ を表すことが好ましい。 R^{a4} は、水素原子、アルキル基またはアリール基を表すことが好ましい。

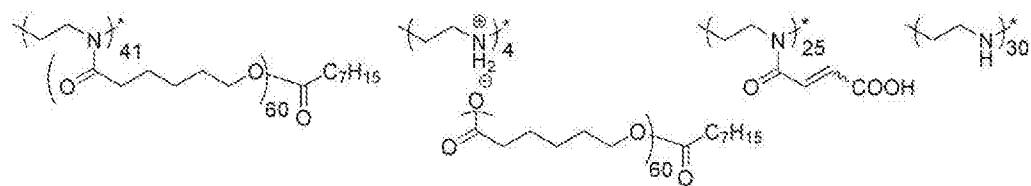
[0126] 式(A3-7)で表される繰り返し単位を有する樹脂の市販品としては、ARTON F4520(JSR(株)製)などが挙げられる。式(A3-7)で表される繰り返し単位を有する樹脂の詳細については、特開2011-100084号公報の段落番号0053~0075、0127~0130の記載を参酌でき、この内容は本明細書に組み込まれる。

[0127] 本発明の組成物が顔料を含む場合、分散剤としての樹脂を含むことが好ましい。分散剤としての樹脂は、酸性型の樹脂および／または塩基性型の樹脂が好ましい。ここで、酸性型の樹脂とは、酸基の量が塩基性基の量よりも多い樹脂を表す。酸性型の樹脂は、樹脂中の酸基の量と塩基性基の量の合計量を100モル%とした際に、酸基の量が70モル%以上を占める樹脂が好ましく、実質的に酸基のみからなる樹脂がより好ましい。酸性型の樹脂が有する酸基は、カルボキシル基が好ましい。酸性型の樹脂の酸価は、40~105mg KOH/gが好ましく、50~105mg KOH/gがより好ましく、60~105mg KOH/gがさらに好ましい。塩基性型の樹脂とは、塩基性基の量が酸基の量よりも多い樹脂を表す。塩基性型の樹脂は、樹脂中の酸基の量と塩基性基の量の合計量を100モル%とした際に、塩基性基の量が50モル%を超える樹脂が好ましい。塩基性型の樹脂が有する塩基性基は、アミンが好ましい。

[0128] 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。

- [0129] 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リン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。
- [0130] 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挙げられる。
- [0131] 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 号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の反応生成物、特開平 10-339949 号、特開 2004-37986 号公報等に記載のマクロモノマーと、窒素原子含有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。
- [0132] また、分散剤は、特開 2012-255128 号公報の段落番号 0025～0094 に記載されたグラフト共重合体や、特開 2012-255128 号公報の段落番号 0102～0174 に記載されたオリゴイミン系樹脂を用いることもでき、これらの内容は本明細書に組み込まれる。また、オリゴイミン系樹脂の具体例としては下記の樹脂が挙げられる。下記樹脂中、主鎖の繰り返し単位に付記した数値はモル比であり、側鎖の繰り返し単位に付記した数値は繰り返し単位の繰り返し数を示す。

[化20]



[0133] 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、Disperbyk-111 (BYK Chemie 社製) などが挙げられる。また、特開2014-130338号公報の段落番号0041～0130に記載された顔料分散剤を用いることもでき、この内容は本明細書に組み込まれる。上述した酸基を有する樹脂などを分散剤として用いることもできる。

[0134] 本発明の組成物において、樹脂の含有量は、組成物の全固形分に対し、1～80質量%が好ましい。下限は、5質量%以上がより好ましく、7質量%以上が更に好ましい。上限は、50質量%以下がより好ましく、30質量%以下が更に好ましい。

また、樹脂として分散剤を含有する場合、分散剤の含有量は、組成物の全固形分に対して、0.1～40質量%が好ましい。上限は、20質量%以下がより好ましく、10質量%以下がさらに好ましい。下限は、0.5質量%以上がより好ましく、1質量%以上がさらに好ましい。また、分散剤の含有量は、顔料100質量部に対して、1～100質量部が好ましい。上限は、80質量部以下がより好ましく、60質量部以下がさらに好ましい。下限は、2.5質量部以上がより好ましく、5質量部以上がさらに好ましい。

[0135] <<重合性化合物>>

本発明の組成物は、重合性化合物を含有することが好ましい。重合性化合物は、ラジカル作用により重合可能な化合物が好ましい。すなわち、重合性化合物は、ラジカル重合性化合物であることが好ましい。重合性化合物は、エチレン性不飽和結合を有する基を1個以上有する化合物が好ましく、エチレン性不飽和結合を有する基を2個以上有する化合物がより好ましく、エ

チレン性不飽和結合を有する基を3個以上有する化合物が更に好ましい。エチレン性不飽和結合を有する基の個数の上限は、たとえば、15個以下が好ましく、6個以下がより好ましい。エチレン性不飽和結合を有する基としては、ビニル基、スチリル基、(メタ)アリル基、(メタ)アクリロイル基などが挙げられ、(メタ)アクリロイル基が好ましい。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。

[0136] 重合性化合物は、モノマー、ポリマーのいずれの形態であってもよいがモノマーが好ましい。モノマータイプの重合性化合物は、分子量が100～3000であることが好ましい。上限は、2000以下がより好ましく、1500以下が更に好ましい。下限は、150以上がより好ましく、250以上が更に好ましい。また、重合性化合物は、分子量分布を実質的に有さない化合物であることも好ましい。ここで、分子量分布を実質的に有さないとは、化合物の分散度(重量平均分子量(Mw)/数平均分子量(Mn))が、1.0～1.5であることが好ましく、1.0～1.3がより好ましい。

[0137] 重合性化合物の例としては、特開2013-253224号公報の段落番号0033～0034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。重合性化合物としては、エチレンオキシ変性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、NKエステルATM-35E;新中村化学工業(株)製)、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残基および/またはプロピレングリコール残基を介

して結合している構造が好ましい。これらのオリゴマータイプも使用できる。特開2013-253224号公報の段落番号0034～0038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。特開2012-208494号公報の段落番号0477（対応する米国特許出願公開第2012/0235099号明細書の段落番号0585）に記載の重合性モノマー等が挙げられ、これらの内容は本明細書に組み込まれる。ジグリセリンEO（エチレンオキシド）変性（メタ）アクリレート（市販品としてはM-460；東亜合成製）、ペンタエリスリトールテトラアクリレート（新中村化学工業（株）製、A-TMMT）、1,6-ヘキサンジオールジアクリレート（日本化薬（株）製、KAYARAD HDDA）も好ましい。これらのオリゴマータイプも使用できる。例えば、RP-1040（日本化薬（株）製）などが挙げられる。

[0138] 重合性化合物は、カルボキシル基、スルホ基、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などが挙げられる。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好ましく、特に好ましくは、このエステルにおいて、脂肪族ポリヒドロキシ化合物がペンタエリスリトールおよび／またはジペンタエリスリトールであるものである。市販品としては、例えば、東亜合成株式会社製の多塩基酸変性アクリルオリゴマーとして、アロニックスシリーズのM-305、M-510、M-520などが挙げられる。酸基を有する重合性化合物の酸価は、0.1～40mg KOH/gが好ましい。下限は5mg KOH/g以上がより好ましい。上限は、30mg KOH/g以下がより好ましい。

[0139] 重合性化合物は、カプロラクトン構造を有する化合物であることも好ましい態様である。カプロラクトン構造を有する重合性化合物としては、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톤をエステル化することにより得られる、 ϵ -カプロラク톤変性多官能(メタ)アクリレートを挙げることができる。カプロラク톤構造を有する重合性化合物としては、特開2013-253224号公報の段落番号0042~0045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。カプロラク톤構造を有する化合物は、例えば、日本化薬(株)からKAYARAD DPCAシリーズとして市販されている、DPCA-20、DPCA-30、DPCA-60、DPCA-120等、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、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。

[0140] 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号公報に記載されている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号公報に記載されてい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。

[0141] 本発明の組成物が重合性化合物を含有する場合、重合性化合物の含有量は、組成物の全固形分に対して、0.1~40質量%が好ましい。下限は、例

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。重合性化合物は1種単独であってもよいし、2種以上を併用してもよい。重合性化合物を2種以上併用する場合は、合計量が上記範囲となることが好ましい。

また、組成物がエポキシ樹脂と重合性化合物とを含む場合、重合性化合物とエポキシ樹脂との質量比は、重合性化合物：エポキシ樹脂＝100：1～100：400が好ましく、100：1～100：100がより好ましい。

[0142] <<光重合開始剤>>

本発明の組成物は、光重合開始剤を含有することができる。特に、本発明の組成物が、重合性化合物（好ましくはラジカル重合性化合物）を含む場合、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、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、紫外領域から可視領域の光線に対して感光性を有する化合物が好ましい。光重合開始剤は、光ラジカル重合開始剤が好ましい。

[0143] 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化合物、オキサジアゾール骨格を有する化合物など）、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、ヘキサアリアルビイミダゾール、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）、英国特許1388492号明細書、特開昭53-133428号公報、独国特許3337024号明細書、F. C. SchaeferなどによるJ. Org. Chem. ; 29、1527（1964）、特開昭62-58241号公報、特開平5-281728号公報、特開平5-34920号公報、米国特許第4212976号明細書に記載の化合物などが挙げられる。

[0144] 光重合開始剤は、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、フォ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、トリアリー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、シクロペンタジエン-ベンゼン-鉄錯体、ハロメチルオキサジアゾール化合物および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。

[0145] 光重合開始剤としては、 α -ヒドロキシケトン化合物、 α -アミノケトン化合物、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。例えば、特開平10-291969号公報に記載の α -アミノケトン化合物、特許第4225898号公報に記載のアシルホスフィン化合物も用いることができる。 α -ヒドロキシケトン化合物としては、IRGACURE-184、DAROCUR-1173、IRGACURE-500、IRGACURE-2959、IRGACURE-127（以上、BASF社製）を用いることができる。 α -アミノケトン化合物としては、IRGACURE-907、IRGACURE-369、IRGACURE-379、及び、IRGACURE-379EG（以上、BASF社製）を用いることができる。 α -アミノケトン化合物は、特開2009-191179号公報に記載の化合物を用いることができる。アシルホスフィン化合物としては、市販品であるIRGACURE-819やDAROCUR-TPO（以上、BASF社製）を用いることができる。

[0146] 光重合開始剤は、オキシム化合物を用いることが好ましい。オキシム化合物の具体例としては、特開2001-233842号公報、特開2000-80068号公報、特開2006-342166号公報、特開2016-21012号公報に記載の化合物などが挙げられる。本発明において好適に用いることが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。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2000-66385号公報、特開2000-80068号公報、特表2004-534797号公報、特開2006-342166号公報に記載の化合物等も挙げられる。

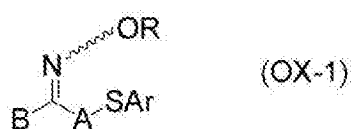
市販品ではIRGACURE-OXE01、IRGACURE-OXE02、IRGACURE-OXE03、IRGACURE-OXE04(以上、BASF社製)も好適に用いられる。TR-PBG-304(常州強力電子新材料有限公司製)、アデカアークルズNCI-831((株)ADEKA製)、アデカアークルズNCI-930((株)ADEKA製)、アデカオプトマーN-1919((株)ADEKA製)、特開2012-14052号公報に記載の光重合開始剤2)も用いることができる。

[0147] 上記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公開2009-292039号公報に記載の化合物、国際公開WO2009/131189号公報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7556910号公報に記載の化合物、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。

[0148] オキシム化合物は、下記式（OX-1）で表される化合物を好ましく用いることができる。オキシム化合物は、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よく、オキシムのN-O結合が（Z）体のオキシム化合物であってもよく、（E）体と（Z）体との混合物であってもよい。

[0149] [化21]



[0150] 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）の詳細については、特開2013-029760号公報の段落番号0276～0304の記載を参酌でき、この内容は本明細書に組み込まれる。

[0151] 光重合開始剤として、フルオレン環を有するオキシム化合物を用いることもできる。フルオレン環を有するオキシム化合物の具体例としては、特開2014-137466号公報に記載の化合物が挙げられる。この内容は本明細書に組み込まれる。

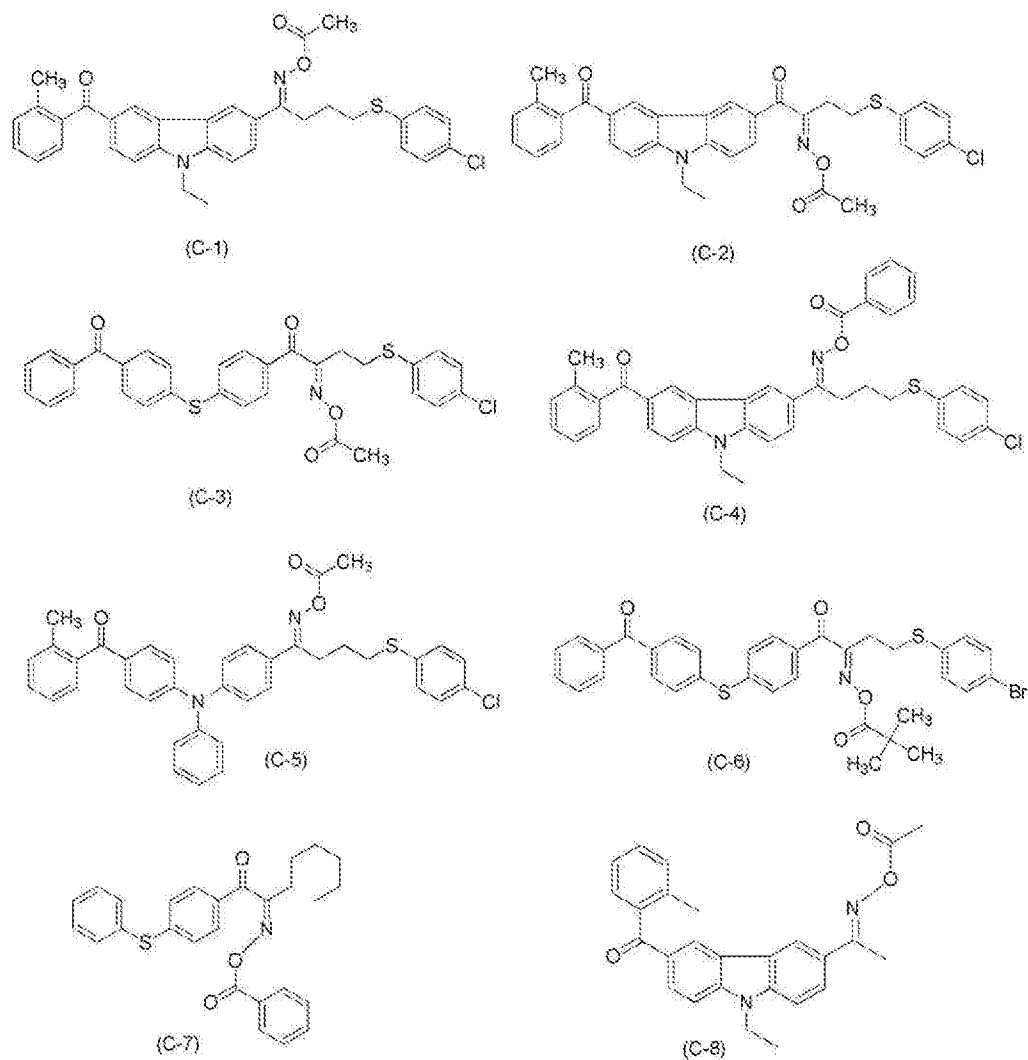
[0152] 光重合開始剤として、フッ素原子を有するオキシム化合物を用いることもできる。フッ素原子を有するオキシム化合物の具体例としては、特開2010-262028号公報に記載の化合物、特表2014-500852号公報に記載の化合物24、36～40、特開2013-164471号公報に記載の化合物（C-3）などが挙げられる。この内容は本明細書に組み込まれる。

[0153] 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もできる。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、特許4223

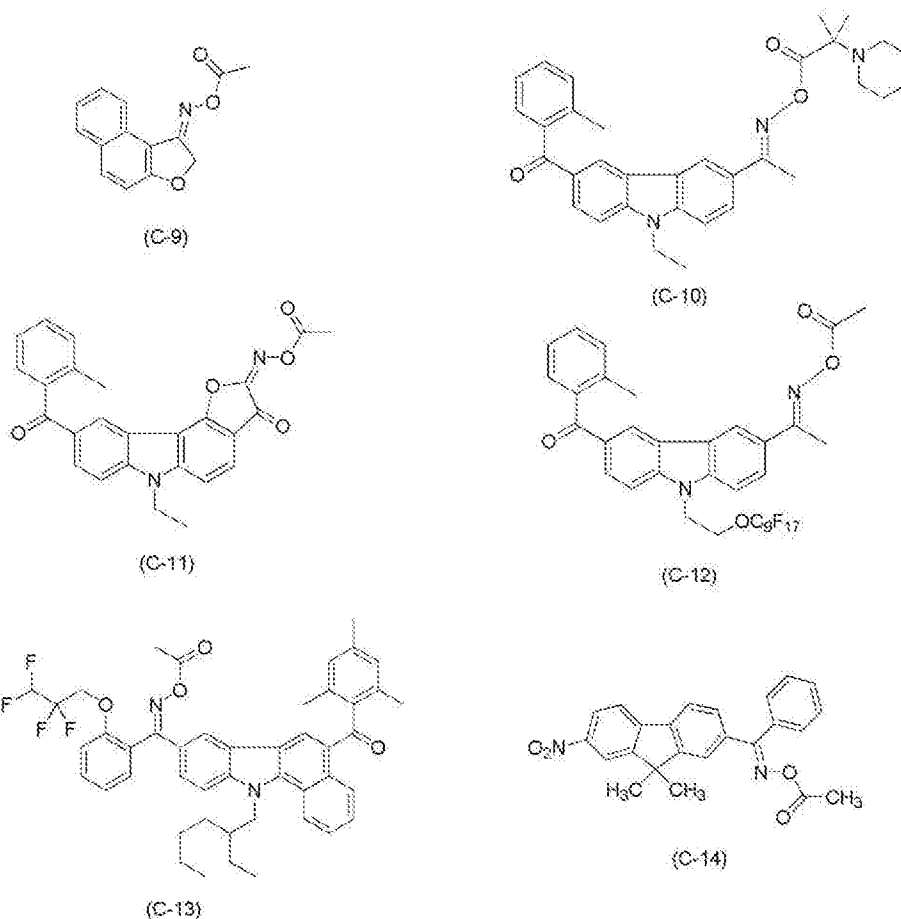
071号公報の段落番号0007～0025に記載されている化合物、アデカアークルズNCI-831（（株）ADEKA製）が挙げられる。

[0154] オキシム化合物の好ましい具体例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されない。

[0155] [化22]



[化23]



[0156] オキシム化合物は、350nm～500nmの波長領域に吸収極大を有する化合物が好ましく、360nm～480nmの波長領域に吸収極大を有する化合物がより好ましい。オキシム化合物は、365nm及び405nmの吸光度が高い化合物が好ましい。

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であることが更に好ましい。

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。

[0157] 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質量部が好ましく、150～400質量部がより好ましい。

[0158] 光重合開始剤の含有量は、組成物の全固形分に対し0.1～50質量%が好ましく、0.5～30質量%がより好ましく、1～20質量%が更に好ましい。光重合開始剤の含有量が上記範囲であれば、より良好な感度とパターン形成性が得られる。本発明の組成物は、光重合開始剤を1種類のみ含んでいてもよいし、2種類以上含んでいてもよい。光重合開始剤を2種類以上含む場合は、その合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0159] <<エポキシ硬化剤>>

本発明の組成物がエポキシ基を有する化合物を含む場合、エポキシ硬化剤をさらに含むことが好ましい。エポキシ硬化剤としては、例えばアミン系化合物、酸無水物系化合物、アミド系化合物、フェノール系化合物、多価カルボン酸、チオール化合物などが挙げられる。エポキシ硬化剤としては耐熱性、硬化物の透明性という観点から多価カルボン酸が好ましく、分子内に2つ以上のカルボン酸無水物基を有する化合物がより好ましい。エポキシ硬化剤の具体例としては、ブタン二酸などが挙げられる。エポキシ硬化剤は、特開2016-075720号公報の段落番号0072～0078に記載の化合物を用いることもでき、この内容は本明細書に組み込まれる。

[0160] エポキシ硬化剤の含有量は、エポキシ基を有する化合物100質量部に対し、0.01～20質量部が好ましく、0.01～10質量部がより好ましく、0.1～6.0質量部がさらに好ましい。

[0161] <<重合禁止剤>>

本発明の組成物は、重合禁止剤を含有してもよい。重合禁止剤としては、ハイドロキノン、p-メトキシフェノール、ジ-tert-ブチル-p-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、p-メトキシフェノールが好ましい。重合禁止剤の含有量は、組成物の全固形分に対して、0.01~5質量%が好ましい。

[0162] <<紫外線吸収剤>>

本発明の組成物は、紫外線吸収剤を含有してもよい。紫外線吸収剤は、共役ジエン化合物、アミノジエン化合物、サリシレート化合物、ベンゾフェノン化合物、ベンゾトリアゾール化合物、アクリロニトリル化合物、ヒドロキシフェニルトリアジン化合物などを用いることができる。これらの詳細については、特開2012-208374号公報の段落番号0052~0072、特開2013-68814号公報の段落番号0317~0334の記載を参照でき、これらの内容は本明細書に組み込まれる。共役ジエン化合物の市販品としては、例えば、UV-503(大東化学(株)製)などが挙げられる。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。

紫外線吸収剤の含有量は、本発明の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。

[0163] <<シランカップリング剤>>

本発明の組成物は、シランカップリング剤を含有してもよい。なお、本明細書において、シランカップリング剤は、上述した硬化性化合物とは異なる成分を意味する。本明細書において、シランカップリング剤は、加水分解性基とそれ以外の官能基とを有するシラン化合物を意味する。加水分解性基とは、ケイ素原子に直結し、加水分解反応及び縮合反応の少なくともいずれかによってシロキサン結合を生じ得る置換基をいう。加水分解性基としては、例えば、ハロゲン原子、アルコキシ基、アシルオキシ基などが挙げられ、アルコキシ基が好ましい。すなわち、シランカップリング剤は、アルコキシシリル基を有する化合物が好ましい。加水分解性基以外の官能基は、樹脂との

間で相互作用もしくは結合を形成して親和性を示す基が好ましい。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、フェニル基などが挙げられ、（メタ）アクリロイル基およびエポキシ基が好ましい。シランカップリング剤は、特開2009-288703号公報の段落番号0018～0036に記載の化合物、特開2009-242604号公報の段落番号0056～0066に記載の化合物が挙げられ、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

[0164] シランカップリング剤の含有量は、組成物の全固形分に対して、0.01～15.0質量%が好ましく、0.05～10.0質量%がより好ましい。シランカップリング剤は、1種類のみでもよく、2種類以上でもよい。2種類以上の場合、合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0165] <<その他成分>>

本発明の組成物は、必要に応じて、増感剤、硬化促進剤、フィラー、熱硬化促進剤、熱重合禁止剤、可塑剤、密着促進剤及びその他の助剤類（例えば、導電性粒子、充填剤、消泡剤、難燃剤、レベリング剤、剥離促進剤、酸化防止剤、香料、表面張力調整剤、連鎖移動剤など）を含有してもよい。これらの成分は、特開2008-250074号公報の段落番号0101～0104、0107～0109等の記載を参酌でき、この内容は本明細書に組み込まれる。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などが挙げられる。酸化防止剤としては、分子量500以上のフェノール化合物、分子量500以上の亜リン酸エステル化合物又は分子量500以上のチオエーテル化合物がより好ましい。これらは2種以上を混合して使用してもよい。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、フェノール性水酸基に隣接する部位（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。酸化防止剤は、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。酸化防止剤は、リン系酸化防止剤も好適に使用することができる。リン系酸化防止剤としてはトリス〔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-*t*ert-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-*t*ert-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。これらは、市販品として入手できる。例えば、アデカスタブ AO-20、アデカスタブ AO-30、アデカスタブ AO-40、アデカスタブ AO-50、アデカスタブ AO-50F、アデカスタブ AO-60、アデカスタブ AO-60G、アデカスタブ AO-80、アデカスタブ AO-330((株)ADEKA)などが挙げられる。酸化防止剤の含有量は、組成物の全固形分に対して、0.01~20質量%であることが好ましく、0.3~15質量%であることがより好ましい。酸化防止剤は、1種類のみでもよく、2種類以上でもよい。2種類以上の場合は、合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0166] 本発明の組成物の粘度(23℃)は、例えば、塗布により膜を形成する場合、1~3000mPa・sの範囲にあることが好ましい。下限は、3mPa・s以上がより好ましく、5mPa・s以上が更に好ましい。上限は、2000mPa・s以下がより好ましく、1000mPa・s以下が更に好ましい。

[0167] 本発明の組成物は、近赤外線カットフィルタや赤外線透過フィルタなどの形成に好ましく用いることができる。

[0168] ＜組成物の調製方法＞

本発明の組成物は、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または分散した後に逐次配合してもよい。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または分散して組成物を調製してもよいし、必要に応じては、各成分を適宜配合した2つ以上の溶液または分散液をあらかじめ調製し、使用時（塗布時）にこれらを混合して組成物として調製してもよい。

[0169] 本発明の組成物が顔料などの粒子を含む場合、組成物の調製方法において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。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。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。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。粒子を分散させるプロセスにおいては、ソルトミリング工程にて粒子の微細化処理を行ってもよい。ソルトミリング工程に用いられる素材、機器、処理条件等は、例えば特開2015-194521号公報、特開2012-046629号公報の記載を参酌できる。

[0170] 組成物の調製にあたり、異物の除去又は欠陥の低減などの目的で、組成物

をフィルタでろ過することが好ましい。フィルタとしては、従来からろ過用途等に用いられているフィルタであれば特に限定されること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（例えばナイロンー6、ナイロンー6，6）等のポリアミド系樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン（PP）等のポリオレフィン樹脂（高密度、超高分子量のポリオレフィン樹脂を含む）等の素材を用いたフィルタが挙げられる。これら素材の中でもポリプロピレン（高密度ポリプロピレンを含む）およびナイロンが好ましい。

フィルタの孔径は、0.01～7.0 μm 程度が適しており、好ましくは0.01～3.0 μm 程度であり、より好ましくは0.05～0.5 μm 程度である。フィルタの孔径が上記範囲であれば、微細な異物を確実に除去できる。ファイバ状のろ材を用いることも好ましい。ファイバ状のろ材としては、例えばポリプロピレンファイバ、ナイロンファイバ、グラスファイバ等が挙げられる。具体的には、ロキテクノ社製のSBPタイプシリーズ（SBP008など）、TPRタイプシリーズ（TPR002、TPR005など）、SHPXタイプシリーズ（SHPX003など）のフィルタカートリッジが挙げられる。

[0171] フィルタを使用する際、異なるフィルタ（例えば、第1のフィルタと第2のフィルタなど）を組み合わせてもよい。その際、各フィルタでのろ過は、1回のみでもよいし、2回以上行ってもよい。

上述した範囲内で異なる孔径のフィルタを組み合わせてもよい。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（DFA4201NXY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、第1のフィルタと同様の素材等で形成されたものを使用することができる。

第1のフィルタでのろ過は、分散液のみに対して行い、他の成分を混合した後で、第2のフィルタでろ過を行ってもよい。

[0172] <膜>

本発明の組成物を用いて得られる膜は、近赤外線カットフィルタとして好ましく用いることができる。熱線遮蔽フィルタや赤外線透過フィルタとして用いることもできる。本発明の組成物を用いて得られる膜は、支持体上に積層して用いてもよく、支持体から剥離して用いてもよい。膜は、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。

[0173] 膜の厚さは、目的に応じて適宜調整できる。膜厚は、 $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下がさらに好ましい。膜厚の下限は、 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $0.2\text{ }\mu\text{m}$ 以上がより好ましく、 $0.3\text{ }\mu\text{m}$ 以上が更に好ましい。

[0174] 膜は、波長 $700\sim 1000\text{ nm}$ の範囲に極大吸収波長を有することが好ましく、波長 $720\sim 980\text{ nm}$ の範囲に極大吸収波長を有することがより好ましく、波長 $740\sim 960\text{ nm}$ の範囲に極大吸収波長を有することがさらに好ましい。

[0175] 膜を近赤外線カットフィルタとして用いる場合は、本発明における膜は以下の(1)～(4)のうちの少なくとも1つの条件を満たすことが好ましく、(1)～(4)のすべての条件を満たすことがより好ましい。

(1) 波長 400 nm での透過率は 70% 以上が好ましく、 80% 以上がより好ましく、 85% 以上がさらに好ましく、 90% 以上が特に好ましい。

(2) 波長 500 nm での透過率は 70% 以上が好ましく、 80% 以上がより好ましく、 90% 以上がさらに好ましく、 95% 以上が特に好ましい。

(3) 波長 600 nm での透過率は 70% 以上が好ましく、 80% 以上がより好ましく、 90% 以上がさらに好ましく、 95% 以上が特に好ましい。

(4) 波長 650 nm での透過率は 70% 以上が好ましく、 80% 以上がより好ましく、 90% 以上がさらに好ましく、 95% 以上が特に好ましい。

[0176] 本発明における膜は、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、重合性化合物、光重合開始剤、界面活性剤、溶剤、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、本発明の組成物で説明した材料が挙げられ、これらを用いることができる。

[0177] 本発明における膜とカラーフィルタとを組み合わせる場合、膜とカラーフィルタとを積層して、積層体として用いることができる。積層体においては、本発明における膜とカラーフィルタとが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。本発明における膜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支持体とは別の支持体に、本発明における膜が形成されていてもよく、本発明における膜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。

[0178] なお、本明細書において、近赤外線カットフィルタとは、可視領域の波長の光（可視光）を透過させ、近赤外領域の波長の光（近赤外線）の少なくとも一部を遮光するフィルタを意味する。近赤外線カットフィルタは、可視領域の波長の光をすべて透過するものであってもよく、可視領域の波長の光のうち、特定の波長領域の光を透過させ、特定の波長領域の光を遮光するものであってもよい。本明細書において、カラーフィルタとは、可視領域の波長の光のうち、特定の波長領域の光を透過させ、特定の波長領域の光を遮光するフィルタを意味する。本明細書において、赤外線透過フィルタとは、可視光を遮光し、近赤外線の少なくとも一部を透過させるフィルタを意味する。

[0179] 本発明における膜は、CCD（電荷結合素子）やCMOS（相補型金属酸化膜半導体）などの固体撮像素子や、赤外線センサ、画像表示装置などの各種装置に用いることができる。

[0180] ＜膜の製造方法＞

次に、本発明の膜の製造方法について説明する。本発明の膜の製造方法は

、本発明の組成物を塗布する工程を含む。

[0181] 本発明の膜の製造方法において、組成物は支持体上に塗布することが好ましい。支持体としては、例えば、シリコン、無アルカリガラス、ソーダガラス、パイレックス（登録商標）ガラス、石英ガラスなどの材質で構成された基板が挙げられる。支持体には、電荷結合素子（CCD）、相補型金属酸化膜半導体（CMOS）、透明導電膜などが形成されていてもよい。支持体には、各画素を隔離するブラックマトリクスが形成されている場合もある。支持体には、必要により、上部の層との密着性改良、物質の拡散防止或いは基板表面の平坦化のために下塗り層を設けてもよい。

[0182] 組成物の塗布方法としては、公知の方法を用いることができる。例えば、滴下法（ドロップキャスト）；スリットコート法；スプレー法；ロールコート法；回転塗布法（スピンコーティング）；流延塗布法；スリットアンドスピン法；プリウエット法（たとえば、特開2009-145395号公報に記載されている方法）；インクジェット（例えばオンデマンド方式、ピエゾ方式、サーマル方式）、ノズルジェット等の吐出系印刷、フレキソ印刷、スクリーン印刷、グラビア印刷、反転オフセット印刷、メタルマスク印刷法などの各種印刷法；金型等を用いた転写法；ナノインプリント法などが挙げられる。インクジェットでの適用方法としては、特に限定されず、例えば「広がる・使えるインクジェットー特許に見る無限の可能性ー、2005年2月発行、住ベテクノリサーチ」に示された特許公報に記載の方法（特に115ページ～133ページ）や、特開2003-262716号公報、特開2003-185831号公報、特開2003-261827号公報、特開2012-126830号公報、特開2006-169325号公報などに記載の方法が挙げられる。

[0183] 組成物の塗布時に湿度条件は特に限定されない。本発明によれば、湿度が異なる条件で塗布しても、近赤外領域における分光特性のばらつきが抑制された膜を製造することができる。例えば、相対湿度35～55%の範囲で行うことができる。

[0184] 組成物を塗布して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～3000秒が好ましく、40～2500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、オープン等で行うことができる。

[0185] 本発明の膜の製造方法は、更にパターンを形成する工程を有していてもよい。パターン形成方法としては、フォトリソグラフィ法を用いたパターン形成方法や、ドライエッチング法を用いたパターン形成方法が挙げられる。なお、本発明の膜の製造方法により得られた膜を平坦膜として用いる場合には、パターンを形成する工程を行わなくてもよい。以下、パターンを形成する工程について詳細に説明する。

[0186] （フォトリソグラフィ法でパターン形成する場合）

フォトリソグラフィ法でのパターン形成方法は、本発明の組成物を塗布して形成した組成物層に対しパターン状に露光する工程（露光工程）と、未露光部の組成物層を現像除去してパターンを形成する工程（現像工程）と、を含むことが好ましい。必要に応じて、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。以下、各工程について説明する。

[0187] <<露光工程>>

露光工程では組成物層をパターン状に露光する。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、組成物層を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、i線がより好ましい。照射量（露光量）は、例えば、 $0.03 \sim 2.5 \text{ J/cm}^2$ が好ましく、 $0.05 \sim 1.0 \text{ J/cm}^2$ がより好ましく、 $0.08 \sim 0.5 \text{ J/cm}^2$ が更に好ましい。露光時における酸素濃度については適宜選択することができ、大気下で行う他に、例えば酸素濃度が19体積%以下の低酸素雰囲気下（例えば、15体積%、5体積%、実質的に無酸素）で露光してもよく、酸素濃度が21体積%を超える高酸素雰囲気下（例えば、22体積%、30体積%、50体積%）で露光してもよい。露光照度は適宜設定することが可能であり、通常 $1000 \text{ W/m}^2 \sim 100000 \text{ W/m}^2$ （例えば、 5000 W/m^2 、 15000 W/m^2 、 35000 W/m^2 ）の範囲から選択することができる。酸素濃度と露光照度は適宜条件を組み合わせるとよく、例えば、酸素濃度10体積%で照度 10000 W/m^2 、酸素濃度35体積%で照度 20000 W/m^2 などとすることができる。

[0188] <<現像工程>>

次に、露光後の組成物層における未露光部の組成物層を現像除去してパターンを形成する。未露光部の組成物層の現像除去は、現像液を用いて行うことができる。これにより、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支持体上に残る。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、アルカリ現像液が望ましい。現像液の温度は、例えば、 $20 \sim 30^\circ\text{C}$ が好ましい。現像時間は、 $20 \sim 180$ 秒が好ましい。残渣除去性を向上するため、現像液を60秒ごとに振り切り、更に新たに現像液を供給する工程を数回繰り返してもよい。

[0189] 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、ジグリコールアミン、ジエタノールアミン、ヒドロキシアミン、エチレンジアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド、ベンジルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、ジメチルビス（2-ヒ

ドロキシエチル) アンモニウムヒドロキシド、コリン、ピロール、ピペリジン、1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]-7-ウンデセンなどの有機アルカリ性化合物や、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウムなどの無機アルカリ性化合物が挙げられる。現像液は、これらのアルカリ剤を純水で希釈したアルカリ性水溶液が好ましく使用される。アルカリ性水溶液のアルカリ剤の濃度は、0. 001~10質量%が好ましく、0. 01~1質量%がより好ましい。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。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、現像後純水で洗浄(リンス)することが好ましい。

[0190] 現像後、乾燥を施した後に加熱処理(ポストバーク)を行うこともできる。ポストバークは、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。ポストバークを行う場合、ポストバーク温度は、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。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、ポストバーク温度は、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。ポストバークは、現像後の膜に対して、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)、又は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。低温プロセスによりパターンを形成する場合は、ポストバークは行わなくてもよい。

[0191] (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、組成物層を支持体上などに塗布して形成した組成物層を硬化して硬化物層を形成し、次いで、得られた硬化物層に対して、パターニングされたフォトリ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。フォトリソ層の形成においては、更にプリベーク処理を施すことが好ましい。特に、フォトリソ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。ドライエッチング法でのパターン形成については、特開2013-064993号公報の段落番号0010～0067の記載を参酌でき、この内容は本明細書に組み込まれる。

[0192] <近赤外線カットフィルタの製造方法>

次に、本発明の近赤外線カットフィルタの製造方法について説明する。本発明の近赤外線カットフィルタの製造方法は、本発明の膜の製造方法を含む。本発明の製造方法によって得られる近赤外線カットフィルタの製造方法の詳細は、上述した本発明の膜の製造方法で説明した方法を用いることができる。

[0193] 本発明における近赤外線カットフィルタは、本発明の組成物を用いて得られる膜の他に、更に、銅を含有する層、誘電体多層膜、紫外線吸収層などを有していてもよい。近赤外線カットフィルタが、更に、銅を含有する層および／または誘電体多層膜を有することで、視野角が広く、赤外線遮蔽性に優れた近赤外線カットフィルタが得られ易い。近赤外線カットフィルタが、更に、紫外線吸収層を有することで、紫外線遮蔽性に優れた近赤外線カットフィルタとすることができる。紫外線吸収層としては、例えば、国際公開WO 2015/099060号公報の段落番号0040～0070、0119～0145に記載の吸収層を参酌でき、この内容は本明細書に組み込まれる。誘電体多層膜としては、特開2014-41318号公報の段落番号0255～0259の記載を参酌でき、この内容は本明細書に組み込まれる。銅を含有する層としては、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。銅含有ガラス基材としては、銅を含有する燐酸塩ガラス、銅を含有する弗燐酸塩ガラスなどが挙げられる。銅含有ガラスの市販品としては、NF-50（AGCテクノグラス（株）製）、BG-60、BG-61（以上、ショッ

ト社製)、CD5000(HOYA(株)製)等が挙げられる。

[0194] 本発明における近赤外線カットフィルタは、CCD(電荷結合素子)やCMOS(相補型金属酸化膜半導体)などの固体撮像素子や、赤外線センサ、画像表示装置などの各種装置に用いることができる。

[0195] 本発明における近赤外線カットフィルタは、本発明の組成物を用いて得られる膜の画素(パターン)と、赤、緑、青、マゼンタ、黄、シアン、黒および無色から選ばれる画素(パターン)とを有する態様も好ましい態様である。

[0196] <固体撮像素子の製造方法>

本発明の固体撮像素子の製造方法は、上述した本発明の膜の製造方法を含む。固体撮像素子の構成としては、本発明の組成物を用いて得られた膜を有し、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。例えば、以下のような構成が挙げられる。

[0197] 支持体上に、固体撮像素子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、本発明における膜を有する構成である。さらに、デバイス保護膜上であって、本発明における膜の下(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、本発明における膜上に集光手段を有する構成等であってもよい。また、カラーフィルタは、隔壁により例えば格子状に仕切られた空間に、各画素を形成する硬化膜が埋め込まれた構造を有していてもよい。この場合の隔壁は各画素に対して低屈折率であることが好ましい。このような構造を有する撮像装置の例としては、特開2012-227478号公報、特開2014-179577号公報に記載の装置が挙げられる。

[0198] <画像表示装置の製造方法>

本発明の画像表示装置の製造方法は、本発明の膜の製造方法を含む。画像表示装置としては、液晶表示装置や有機エレクトロルミネッセンス（有機ＥＬ）表示装置などが挙げられる。画像表示装置の定義や詳細については、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。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」に記載されている色々な方式の液晶表示装置に適用できる。画像表示装置は、白色有機ＥＬ素子を有するものであってもよい。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ものが好ましい。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ものがより好ましい。

[0199] ＜赤外線センサの製造方法＞

本発明の赤外線センサの製造方法は、上述した本発明の膜の製造方法を含む。赤外線センサの構成としては、本発明における膜を有し、赤外線センサとして機能する構成であれば特に限定はない。

[0200] 以下、本発明の赤外線センサの一実施形態について、図面を用いて説明する。

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、近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、近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。

[0201] 近赤外線カットフィルタ 111 は、可視領域の光を透過し、近赤外領域の光を遮蔽するフィルタである。近赤外線カットフィルタ 111 の分光特性は、使用する赤外発光ダイオード（赤外 LED）の発光波長により選択される。近赤外線カットフィルタ 111 は本発明の組成物を用いて形成することができる。

[0202] カラーフィルタ 112 は、可視領域における特定波長の光を透過及び吸収する画素が形成されたカラーフィルタであって、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。

[0203] 赤外線透過フィルタ 114 は、使用する赤外 LED の発光波長によりその特性は選択される。例えば、赤外 LED の発光波長が 850 nm 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透過率の、波長 400～650 nm 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、1% 以下であることが特に好ましい。この透過率は、波長 400～650 nm の範囲の全域で上記の条件を満たすことが好ましい。膜の厚み方向における光透過率の、波長 400～650 nm の範囲における最大値は、通常、0.1% 以上である。

[0204] 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 800 nm 以上（好ましくは 800～1300 nm）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小値は、通常、99.9%以下である。

[0205] 赤外線透過フィルタ114の膜厚は、100 μ m以下が好ましく、15 μ m以下がより好ましく、5 μ m以下がさらに好ましく、1 μ m以下が特に好ましい。下限値は、0.1 μ m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）を用いて測定することができる。

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を用いることができる。

[0206] 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。

実施例

[0207] 以下に実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り、適宜、変更することができる。従って、本発明の範囲は以下に示す具体例に限定されるものではない。なお、特に断りのない限り、「部」、「%」は、質量基準である。また、構造式中における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、Phはフェニル基を表す

。

[0208] <組成物の調製>

下記の表に示す原料を、下記の表に示す割合（質量部）で混合および攪拌した後、孔径0.45 μm のナイロン製フィルタ（日本ポール（株）製）でろ過して、各組成物を調製した。

[表2]

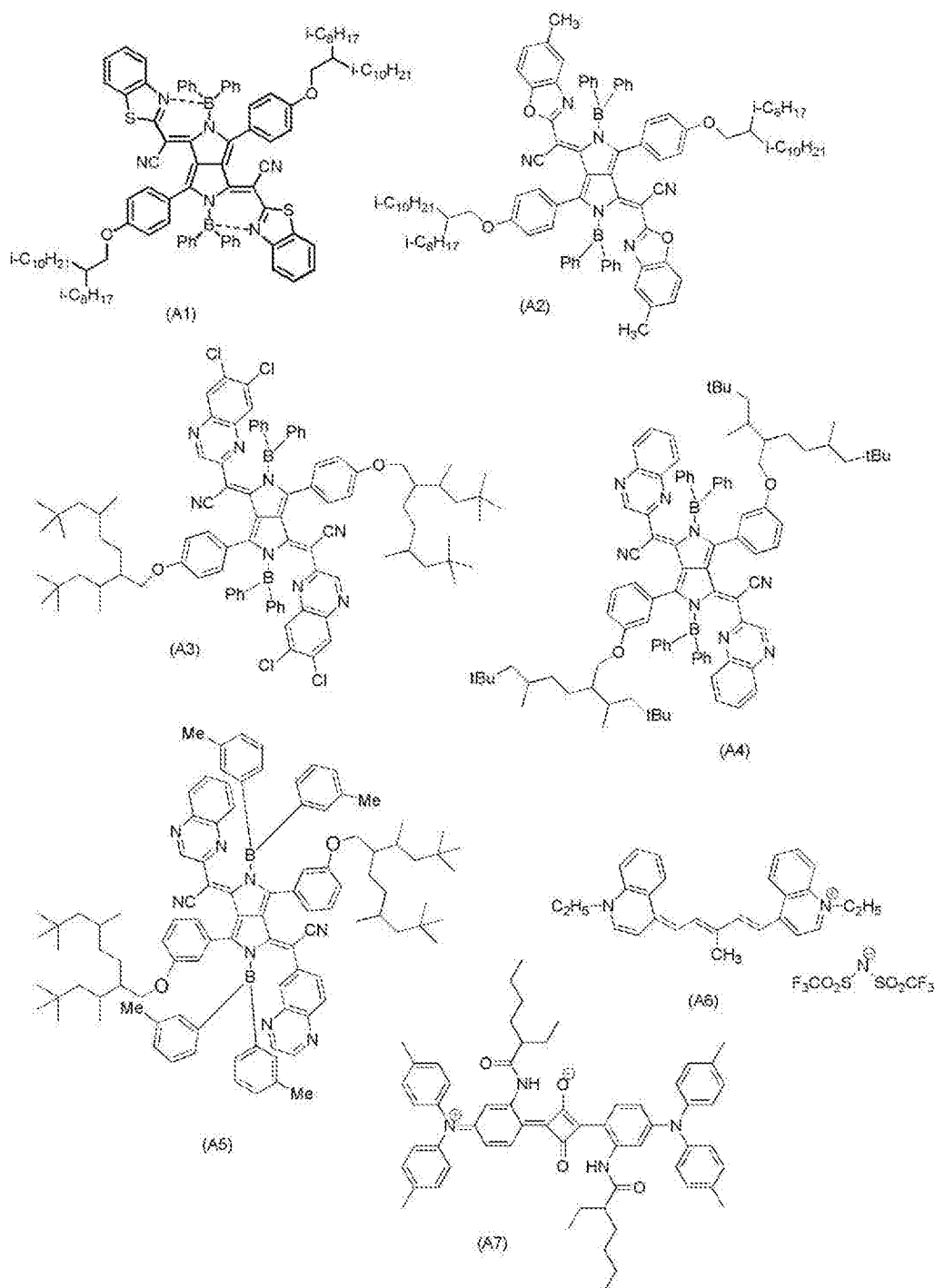
	実価別1	実価別2	実価別3	実価別4	実価別5	実価別6	実価別7	実価別8	実価別9	実価別10	実価別11	実価別12	実価別13	実価別14	実価別15	実価別16	実価別17	実価別18	実価別19	実価別20	実価別21	実価別22	実価別23	実価別24	実価別25	実価別26	実価別27	実価別28	実価別29	実価別30	実価別31	実価別32	実価別33	実価別34	実価別35	実価別36	実価別37	実価別38	実価別39	実価別40	実価別41	実価別42	実価別43	実価別44	実価別45	実価別46	実価別47	実価別48	実価別49	実価別50	実価別51	実価別52	実価別53	実価別54	実価別55	実価別56	実価別57	実価別58	実価別59	実価別60	実価別61	実価別62	実価別63	実価別64	実価別65	実価別66	実価別67	実価別68	実価別69	実価別70	実価別71	実価別72	実価別73	実価別74	実価別75	実価別76	実価別77	実価別78	実価別79	実価別80	実価別81	実価別82	実価別83	実価別84	実価別85	実価別86	実価別87	実価別88	実価別89	実価別90	実価別91	実価別92	実価別93	実価別94	実価別95	実価別96	実価別97	実価別98	実価別99	実価別100	実価別101	実価別102	実価別103	実価別104	実価別105	実価別106	実価別107	実価別108	実価別109	実価別110	実価別111	実価別112	実価別113	実価別114	実価別115	実価別116	実価別117	実価別118	実価別119	実価別120	実価別121	実価別122	実価別123	実価別124	実価別125	実価別126	実価別127	実価別128	実価別129	実価別130	実価別131	実価別132	実価別133	実価別134	実価別135	実価別136	実価別137	実価別138	実価別139	実価別140	実価別141	実価別142	実価別143	実価別144	実価別145	実価別146	実価別147	実価別148	実価別149	実価別150	実価別151	実価別152	実価別153	実価別154	実価別155	実価別156	実価別157	実価別158	実価別159	実価別160	実価別161	実価別162	実価別163	実価別164	実価別165	実価別166	実価別167	実価別168	実価別169	実価別170	実価別171	実価別172	実価別173	実価別174	実価別175	実価別176	実価別177	実価別178	実価別179	実価別180	実価別181	実価別182	実価別183	実価別184	実価別185	実価別186	実価別187	実価別188	実価別189	実価別190	実価別191	実価別192	実価別193	実価別194	実価別195	実価別196	実価別197	実価別198	実価別199	実価別200	実価別201	実価別202	実価別203	実価別204	実価別205	実価別206	実価別207	実価別208	実価別209	実価別210	実価別211	実価別212	実価別213	実価別214	実価別215	実価別216	実価別217	実価別218	実価別219	実価別220	実価別221	実価別222	実価別223	実価別224	実価別225	実価別226	実価別227	実価別228	実価別229	実価別230	実価別231	実価別232	実価別233	実価別234	実価別235	実価別236	実価別237	実価別238	実価別239	実価別240	実価別241	実価別242	実価別243	実価別244	実価別245	実価別246	実価別247	実価別248	実価別249	実価別250	実価別251	実価別252	実価別253	実価別254	実価別255	実価別256	実価別257	実価別258	実価別259	実価別260	実価別261	実価別262	実価別263	実価別264	実価別265	実価別266	実価別267	実価別268	実価別269	実価別270	実価別271	実価別272	実価別273	実価別274	実価別275	実価別276	実価別277	実価別278	実価別279	実価別280	実価別281	実価別282	実価別283	実価別284	実価別285	実価別286	実価別287	実価別288	実価別289	実価別290	実価別291	実価別292	実価別293	実価別294	実価別295	実価別296	実価別297	実価別298	実価別299	実価別300	実価別301	実価別302	実価別303	実価別304	実価別305	実価別306	実価別307	実価別308	実価別309	実価別310	実価別311	実価別312	実価別313	実価別314	実価別315	実価別316	実価別317	実価別318	実価別319	実価別320	実価別321	実価別322	実価別323	実価別324	実価別325	実価別326	実価別327	実価別328	実価別329	実価別330	実価別331	実価別332	実価別333	実価別334	実価別335	実価別336	実価別337	実価別338	実価別339	実価別340	実価別341	実価別342	実価別343	実価別344	実価別345	実価別346	実価別347	実価別348	実価別349	実価別350	実価別351	実価別352	実価別353	実価別354	実価別355	実価別356	実価別357	実価別358	実価別359	実価別360	実価別361	実価別362	実価別363	実価別364	実価別365	実価別366	実価別367	実価別368	実価別369	実価別370	実価別371	実価別372	実価別373	実価別374	実価別375	実価別376	実価別377	実価別378	実価別379	実価別380	実価別381	実価別382	実価別383	実価別384	実価別385	実価別386	実価別387	実価別388	実価別389	実価別390	実価別391	実価別392	実価別393	実価別394	実価別395	実価別396	実価別397	実価別398	実価別399	実価別400	実価別401	実価別402	実価別403	実価別404	実価別405	実価別406	実価別407	実価別408	実価別409	実価別410	実価別411	実価別412	実価別413	実価別414	実価別415	実価別416	実価別417	実価別418	実価別419	実価別420	実価別421	実価別422	実価別423	実価別424	実価別425	実価別426	実価別427	実価別428	実価別429	実価別430	実価別431	実価別432	実価別433	実価別434	実価別435	実価別436	実価別437	実価別438	実価別439	実価別440	実価別441	実価別442	実価別443	実価別444	実価別445	実価別446	実価別447	実価別448	実価別449	実価別450	実価別451	実価別452	実価別453	実価別454	実価別455	実価別456	実価別457	実価別458	実価別459	実価別460	実価別461	実価別462	実価別463	実価別464	実価別465	実価別466	実価別467	実価別468	実価別469	実価別470	実価別471	実価別472	実価別473	実価別474	実価別475	実価別476	実価別477	実価別478	実価別479	実価別480	実価別481	実価別482	実価別483	実価別484	実価別485	実価別486	実価別487	実価別488	実価別489	実価別490	実価別491	実価別492	実価別493	実価別494	実価別495	実価別496	実価別497	実価別498	実価別499	実価別500	実価別501	実価別502	実価別503	実価別504	実価別505	実価別506	実価別507	実価別508	実価別509	実価別510	実価別511	実価別512	実価別513	実価別514	実価別515	実価別516	実価別517	実価別518	実価別519	実価別520	実価別521	実価別522	実価別523	実価別524	実価別525	実価別526	実価別527	実価別528	実価別529	実価別530	実価別531	実価別532	実価別533	実価別534	実価別535	実価別536	実価別537	実価別538	実価別539	実価別540	実価別541	実価別542	実価別543	実価別544	実価別545	実価別546	実価別547	実価別548	実価別549	実価別550	実価別551	実価別552	実価別553	実価別554	実価別555	実価別556	実価別557	実価別558	実価別559	実価別560	実価別561	実価別562	実価別563	実価別564	実価別565	実価別566	実価別567	実価別568	実価別569	実価別570	実価別571	実価別572	実価別573	実価別574	実価別575	実価別576	実価別577	実価別578	実価別579	実価別580	実価別581	実価別582	実価別583	実価別584	実価別585	実価別586	実価別587	実価別588	実価別589	実価別590	実価別591	実価別592	実価別593	実価別594	実価別595	実価別596	実価別597	実価別598	実価別599	実価別600	実価別601	実価別602	実価別603	実価別604	実価別605	実価別606	実価別607	実価別608	実価別609	実価別610	実価別611	実価別612	実価別613	実価別614	実価別615	実価別616	実価別617	実価別618	実価別619	実価別620	実価別621	実価別622	実価別623	実価別624	実価別625	実価別626	実価別627	実価別628	実価別629	実価別630	実価別631	実価別632	実価別633	実価別634	実価別635	実価別636	実価別637	実価別638	実価別639	実価別640	実価別641	実価別642	実価別643	実価別644	実価別645	実価別646	実価別647	実価別648	実価別649	実価別650	実価別651	実価別652	実価別653	実価別654	実価別655	実価別656	実価別657	実価別658	実価別659	実価別660	実価別661	実価別662	実価別663	実価別664	実価別665	実価別666	実価別667	実価別668	実価別669	実価別670	実価別671	実価別672	実価別673	実価別674	実価別675	実価別676	実価別677	実価別678	実価別679	実価別680	実価別681	実価別682	実価別683	実価別684	実価別685	実価別686	実価別687	実価別688	実価別689	実価別690	実価別691	実価別692	実価別693	実価別694	実価別695	実価別696	実価別697	実価別698	実価別699	実価別700	実価別701	実価別702	実価別703	実価別704	実価別705	実価別706	実価別707	実価別708	実価別709	実価別710	実価別711	実価別712	実価別713	実価別714	実価別715	実価別716	実価別717	実価別718	実価別719	実価別720	実価別721	実価別722	実価別723	実価別724	実価別725	実価別726	実価別727	実価別728	実価別729	実価別730	実価別731	実価別732	実価別733	実価別734	実価別735	実価別736	実価別737	実価別738	実価別739	実価別740	実価別741	実価別742	実価別743	実価別744	実価別745	実価別746	実価別747	実価別748	実価別749	実価別750	実価別751	実価別752	実価別753	実価別754	実価別755	実価別756	実価別757	実価別758	実価別759	実価別760	実価別761	実価別762	実価別763	実価別764	実価別765	実価別766	実価別767	実価別768	実価別769	実価別770	実価別771	実価別772	実価別773	実価別774	実価別775	実価別776	実価別777	実価別778	実価別779	実価別780	実価別781	実価別782	実価別783	実価別784	実価別785	実価別786	実価別787	実価別788	実価別789	実価別790	実価別791	実価別792	実価別793	実価別794	実価別795	実価別796	実価別797	実価別798	実価別799	実価別800	実価別801	実価別802	実価別803	実価別804	実価別805	実価別806	実価別807	実価別808	実価別809	実価別810	実価別811	実価別812	実価別813	実価別814	実価別815	実価別816	実価別817	実価別818	実価別819	実価別820	実価別821	実価別822	実価別823	実価別824	実価別825	実価別826	実価別827	実価別828	実価別829	実価別830	実価別831	実価別832	実価別833	実価別834	実価別835	実価別836	実価別837	実価別838	実価別839	実価別840	実価別841	実価別842	実価別843	実価別844	実価別845	実価別846	実価別847	実価別848	実価別849	実価別850	実価別851	実価別852	実価別853	実価別854	実価別855	実価別856	実価別857	実価別858	実価別859	実価別860	実価別861	実価別862	実価別863	実価別864	実価別865	実価別866	実価別867	実価別868	実価別869	実価別870	実価別871	実価別872	実価別873	実価別874	実価別875	実価別876	実価別877	実価別878	実価別879	実価別880	実価別881	実価別882	実価別883	実価別884	実価別885	実価別886	実価別887	実価別888	実価別889	実価別890	実価別891	実価
--	------	------	------	------	------	------	------	------	------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	----

[0209] 上記表に記載の原料は以下の通りである。なお、上記表における、溶剤 B 2 とは、溶解度パラメータ (SP 値) が $19.9 \text{ MP a}^{0.5}$ 未満の溶剤または溶解度パラメータ (SP 値) が $22.3 \text{ MP a}^{0.5}$ を超える溶剤のことである。

[0210] (近赤外線吸収化合物)

A 1 ~ A 7 : 下記構造の化合物。

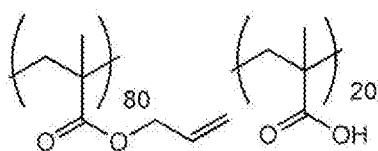
[化24]



[0211] (樹脂)

- ・樹脂 1：下記構造の樹脂（重量平均分子量 41400、繰り返し単位に付記した数値はモル比である）のシクロヘキサノン 30 質量％溶液。
- ・樹脂 2：下記構造の樹脂のシクロペンタノン 30 質量％溶液。
- ・樹脂 3：下記構造の樹脂のジプロピレングリコールモノメチルエーテル 30 質量％溶液。
- ・樹脂 4：ARTON F4520（JSR（株）製）のシクロヘキサノン 30 質量％溶液。
- ・樹脂 5：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）のシクロヘキサノン 30 質量％溶液。
- ・樹脂 6：下記構造の樹脂の 3-メトキシブタノール 30 質量％溶液。

[化25]



[0212] (溶剤)

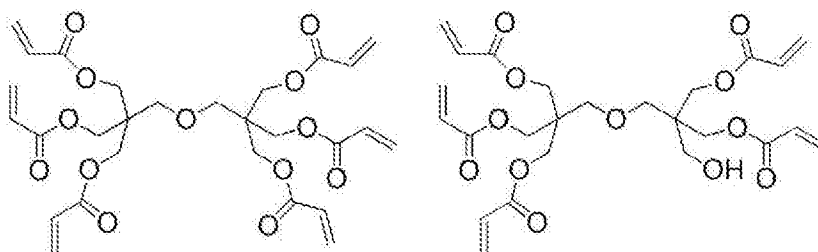
- ・溶剤 1：シクロヘキサノン（SP 値 = 20.0 MP a^{0.5}）
- ・溶剤 2：プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（SP 値 = 18.2 MP a^{0.5}）
- ・溶剤 3：シクロペンタノン（SP 値 = 20.1 MP a^{0.5}）
- ・溶剤 4：ジプロピレングリコールモノメチルエーテル（SP 値 = 20.3 MP a^{0.5}）
- ・溶剤 5：塩化メチレン（SP 値 = 19.8 MP a^{0.5}）
- ・溶剤 6：プロピレングリコールモノメチルエーテル（SP 値 = 22.4 MP a^{0.5}）
- ・溶剤 7：3-メトキシブタノール（SP 値 = 21.6 MP a^{0.5}）
- ・溶剤 8：酢酸ブチル（SP 値 = 17.4 MP a^{0.5}）

- ・ 溶剤 9 : エチル-3-エトキシプロピオネート (SP 値 = 18.0 MP a^{0.5})
- ・ 溶剤 10 : N-メチル-2-ピロリドン (SP 値 = 23.0 MP a^{0.5})
- ・ 溶剤 11 : 乳酸エチル (SP 値 = 23.3 MP a^{0.5})

[0213] (重合性化合物)

重合性化合物 1 : 下記化合物の混合物 (左側化合物と右側化合物とのモル比が 7 : 3 の混合物)

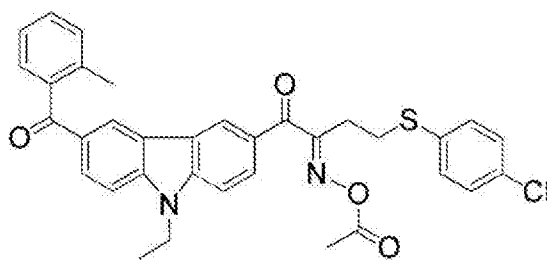
[化26]



[0214] (光重合開始剤)

- ・光重合開始剤 1 : 下記構造の化合物

[化27]



[0215] ・添加剤：ブタン二酸

- ・重合禁止剤：p-ヒドロキシフェノール

- ・界面活性剤：式（B 1－1）で表される繰り返し単位と、式（B 3－1）

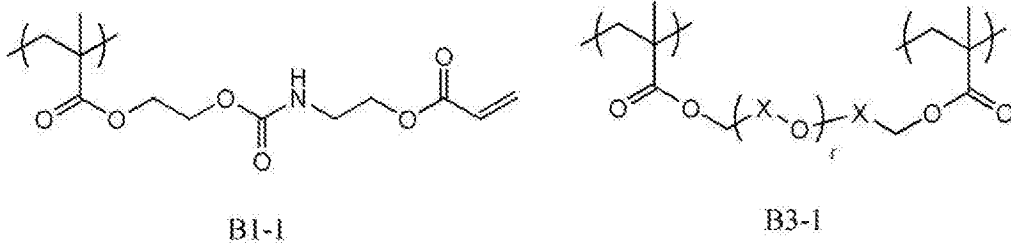
で表される繰り返し単位とを有するポリマー（重量平均分子量＝7400 g / mol、B1-1 : B3-1 = 92.5 : 7.5（モル比））。式（B3

－１）中、Xは、パーフルオロメチレン基またはフルオロエチレン基を表し

、 r は繰り返し単位数を表す。Xについては、 $-CF_2-CF_2-$ と、 $-CF_2-$

と、 $-\text{CH}_2-\text{CF}_2-$ との個数の割合が、 $-\text{CF}_2-\text{CF}_2- : -\text{CF}_2- : -\text{CH}_2-\text{CF}_2- = 4.2 : 1.9 : 1.0$ である。

[化28]



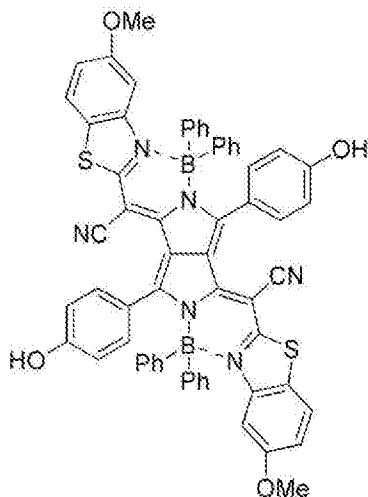
[0216] (分散液1)

下記組成の原料を、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、2時間かけて分散し、分散液1を調製した。

—分散液1の組成—

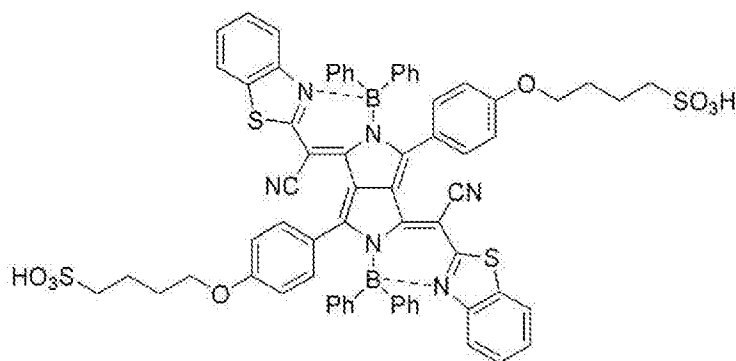
・下記構造の近赤外線吸収化合物(平均一次粒子径200nm)・・・11.6質量部

[化29]



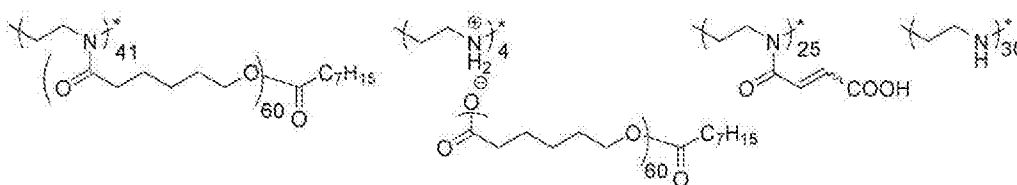
・下記構造の顔料誘導体・・・3.5質量部

[化30]



・分散剤（下記構造の樹脂。重量平均分子量 22900、主鎖の繰り返し単位に付記した数値はモル比であり、側鎖の繰り返し単位に付記した数値は繰り返し単位の繰り返し数を示す。）・・・7. 2 質量部

[化31]



・シクロヘキサノン・・・77. 77 質量部

[0217] <膜の製造>

各組成物をガラス基板上にスピコート塗布し、i 線ステッパー露光装置 FPA-3000i5+（Canon（株）製）を用い、1000mJ/cm²の露光量で全面露光した。次いで、ホットプレートを用いて、220℃で5分間加熱し、膜を製造した。なお、組成物の塗布時における相対湿度を30%、40%、50%、60%、70%、80%に調整し、それぞれの湿度条件下にて、各組成物をガラス基板上にスピコート塗布した。

[0218] [湿度依存性の評価]

塗布時の湿度条件を上記の範囲で変化させて製造した各膜について、紫外可視近赤外分光光度計U-4100（日立ハイテクノロジーズ社製）を用いて、波長400～1300nmの範囲における光透過率を測定した。塗布時の湿度条件を変化させて製造した膜についての近赤外領域（700～1300

0 nm) において吸光度変化が大きい波長における吸光度 λ_x と、近赤外領域 (700 ~ 1300 nm) にて吸光度が最も大きい波長における吸光度 λ_{max} との比率 ($\lambda_x / \lambda_{max}$) について、横軸を塗布時の相対湿度、縦軸を $\lambda_x / \lambda_{max}$ とするグラフにプロットした。相対湿度 40 ~ 60 % での直線近似したときの傾き A と、相対湿度 60 ~ 80 % での直線近似したときの傾き B を算出し、A の値、および B の値と A の値との比 B / A を用いて、湿度依存性を評価した。なお、A の値および B / A が小さいほど湿度依存性が良好であり、判定基準は以下の通りである。なお判定基準で 2 以上であれば実用可能である。

—判定基準—

3 : $A < 0.1$ かつ $(B / A) \leq 2.3$

2 : $A < 0.1$ かつ $(B / A) > 2.3$

1 : $A > 0.1$

[0219] [耐熱性の評価]

相対湿度 45 % の条件で塗布して製造した膜について、紫外可視近赤外分光光度計 U-4100 (日立ハイテクノロジーズ社製) を用いて、波長 400 ~ 1300 nm の範囲における光透過率を測定した。次に、上記の膜をホットプレートで 240 °C、300 秒間加熱した。240 °C、300 秒間加熱した後の膜について、波長 400 ~ 1300 nm の範囲における光透過率を測定し、測定波長域全体での透過率変化 (ΔT) が最も大きい値に基づき、以下の基準で耐熱性を評価した。 ΔT の値が小さいほうが耐熱性が良好である。

透過率変化 (ΔT) = | 加熱前の膜の透過率 - 加熱後の膜の透過率 |

—判定基準—

3 : $\Delta T \% < 1$

2 : $1 \leq \Delta T \% < 5$

1 : $5 \leq \Delta T \%$

[0220]

[表3]

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10
湿度依存性	3	3	3	3	3	3	2	2	3	3
耐熱性	3	3	3	3	3	3	3	2	3	3

[表4]

	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20
湿度依存性	3	3	3	2	2	2	2	3	2	2
耐熱性	3	3	3	2	3	3	3	3	3	3

[表5]

	実施例21	実施例22	実施例23	実施例24	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
湿度依存性	2	2	3	3	1	1	1	3
耐熱性	3	3	3	3	3	3	3	1

[0221] 上記表に示す通り、実施例はいずれも湿度依存性および耐熱性が2以上の評価であり、耐熱性が良好で、かつ、塗布時の湿度が変動しても、近赤外領域における分光特性のばらつきが抑制された膜を製造することができた。

[0222] <試験例1>

実施例3の組成物を、製膜後の膜厚が1.0 μm になるように、シリコンウェハ上にスピコート法で塗布した。次いで、ホットプレートを用いて、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/cm²の露光量にて、2 μm 四方のBayerパターンの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2 μm 四方のBayerパターン（近赤外線カットフィルタ）を形成した。

次に、近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1.0 μm になるようにスピコート法で塗布した。次いで、ホットプレートを用い、100℃で2分間加熱した。次いで、i線ステッパー露光装置FPA-3000i5+（Canon（株）製）を用い、1000mJ/cm²の露光量にて、2 μm 四方のBayerパターンのマスク

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、近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、緑および青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/cm²の露光量にて、2μm四方のBayerパターンの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、近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。得られた積層体を公知の方法に従い固体撮像素子に組み込んだ。得られた固体撮像素子に、低照度の環境下（0.001Lux）で940nmの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、画像性能を評価した。画像性能評価の結果、画像上で被写体をはっきりと認識できた。また、この固体撮像素子は、入射角依存性が良好であり、赤外線センシングとカラー認識機能を有していた。

[0223] 試験例1で使用した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は以下の通りである。

[0224] （Red組成物）

下記成分を混合し、攪拌した後、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。

R e d 顔料分散液 . . . 5 1 . 7 質量部

樹脂 1 4 (4 0 質量% P G M E A 溶液) . . . 0 . 6 質量部

重合性化合物 1 4 . . . 0 . 6 質量部

光重合開始剤 1 1 . . . 0 . 3 質量部

界面活性剤 1 1 . . . 4 . 2 質量部

P G M E A (プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート) . .
. 4 2 . 6 質量部

[0225] (G r e e n 組成物)

下記成分を混合し、攪拌した後、孔径 0 . 4 5 μ m のナイロン製フィルタ
(日本ポール (株) 製) でろ過して、G r e e n 組成物を調製した。

G r e e n 顔料分散液 . . . 7 3 . 7 質量部

樹脂 1 4 (4 0 質量% P G M E A 溶液) . . . 0 . 3 質量部

重合性化合物 1 1 . . . 1 . 2 質量部

光重合開始剤 1 1 . . . 0 . 6 質量部

界面活性剤 1 1 . . . 4 . 2 質量部

紫外線吸収剤 (U V - 5 0 3 、大東化学 (株) 製) . . . 0 . 5 質量部

P G M E A . . . 1 9 . 5 質量部

[0226] (B l u e 組成物)

下記成分を混合し、攪拌した後、孔径 0 . 4 5 μ m のナイロン製フィルタ
(日本ポール (株) 製) でろ過して、B l u e 組成物を調製した。

B l u e 顔料分散液 . . . 4 4 . 9 質量部

樹脂 1 4 (4 0 質量% P G M E A 溶液) . . . 2 . 1 質量部

重合性化合物 1 1 . . . 1 . 5 質量部

重合性化合物 1 4 . . . 0 . 7 質量部

光重合開始剤 1 1 . . . 0 . 8 質量部

界面活性剤 1 1 . . . 4 . 2 質量部

P G M E A . . . 4 5 . 8 質量部

[0227] (赤外線透過フィルタ形成用組成物)

下記成分を混合し、攪拌した後、孔径 $0.45\mu\text{m}$ 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。

顔料分散液 100・・・95.04 質量部

重合性化合物 16・・・1.84 質量部

樹脂 14・・・1.02 質量部

光重合開始剤 11・・・0.883 質量部

界面活性剤 11・・・0.04 質量部

重合禁止剤（p-メトキシフェノール）・・・0.001 質量部

PGMEA・・・1.18 質量部

[0228] 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。

[0229] ・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（Disperbyk-161、BYK Chemie社製）を6.8質量部、及びPGMEAを79.3質量部を混合し、この混合液をビーズミル（ジルコニアビーズ 0.3mm 径）により3時間混合および分散して、顔料分散液を調製した。その後さらに、減圧機構付き高压分散機NANO-3000-10（日本ビーイーイー（株）製）を用いて、 $2000\text{kg}/\text{cm}^3$ の圧力下で流量 $500\text{g}/\text{min}$ 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。

[0230] ・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（Disperbyk-161、BYK Chemie社製）を5.2質量部、及びPGMEAを83.1質量部を混合し、この混合液をビーズミル（ジルコニアビーズ 0.3mm 径）により3時間混合および分散して、顔料分散液を調製した

。その後さらに、減圧機構付き高压分散機NANO-3000-10（日本ビーイーイー（株）製）を用いて、 2000 kg/cm^3 の圧力下で流量 500 g/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。

[0231] ・Blue顔料分散液

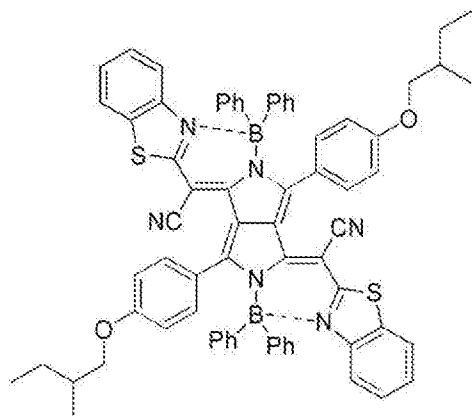
C. I. Pigment Blue 15:6を9.7質量部、C. I. Pigment Violet 23を2.4質量部、分散剤（Disperbyk-161、BYK Chemie社製）を5.5部、及びPGMEAを82.4部を混合し、この混合液をビーズミル（ジルコニアビーズ 0.3 mm 径）により3時間混合および分散して、顔料分散液を調製した。その後さらに、減圧機構付き高压分散機NANO-3000-10（日本ビーイーイー（株）製）を用いて、 2000 kg/cm^3 の圧力下で流量 500 g/min として分散処理を行なった。この分散処理を10回繰り返し、Blue顔料分散液を得た。

[0232] ・顔料分散液100

下記組成の混合液を、 0.3 mm 径のジルコニアビーズを使用して、ビーズミル（減圧機構付き高压分散機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 75 nm 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。

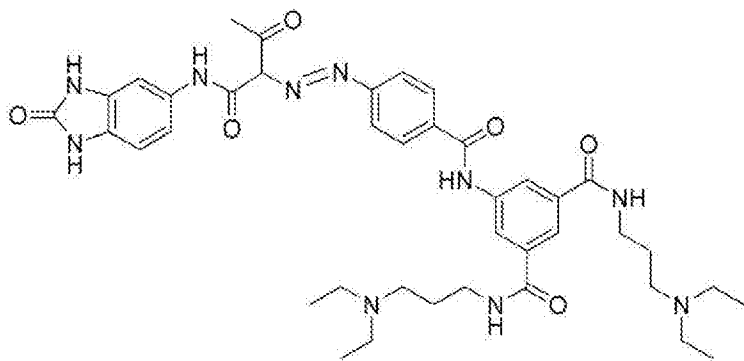
・ピロロピロール顔料（下記化合物）・・・2.1質量部

[化32]



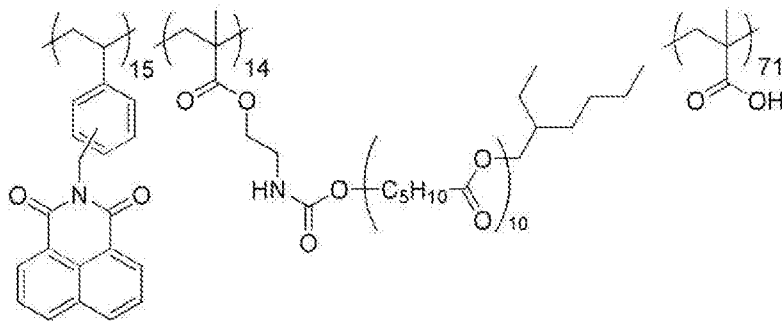
- ・ C. I. Pigment Red 254 . . . 2.1 質量部
- ・ C. I. Pigment Blue 15:6 . . . 2.1 質量部
- ・ C. I. Pigment Yellow 139 . . . 1.2 質量部
- ・ 顔料誘導体（下記化合物） . . . 1.9 質量部

[化33]



- ・ 下記構造の樹脂（重量平均分子量 8500、主鎖に付記した数値はモル比であり、側鎖に付記した数値は繰り返し単位の数である） . . . 6.8 質量部

[化34]

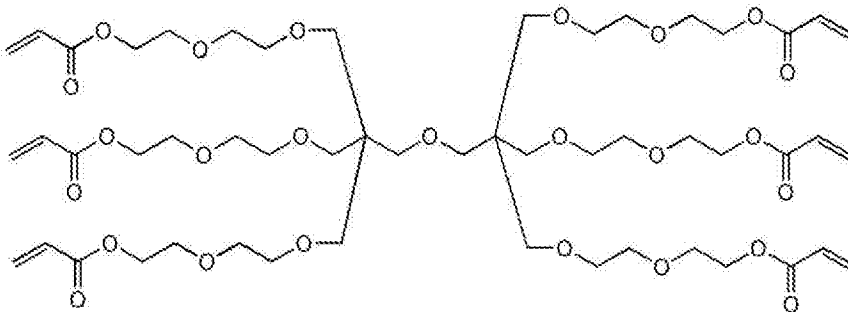


・PGMEA・・・83.8質量部

[0233] ・重合性化合物11：KAYARAD DPHA（日本化薬（株）製）

・重合性化合物14：下記構造

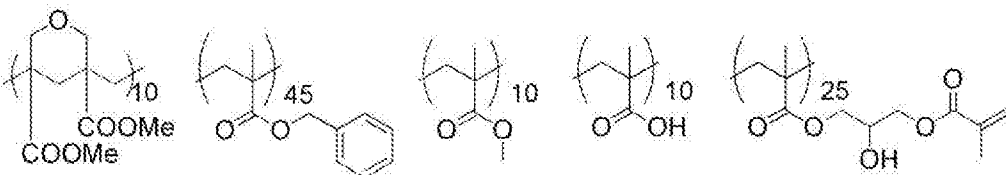
[化35]



・重合性化合物16：M-305（トリアクリレートが55～63質量%、東亜合成（株）製）

[0234] ・樹脂14：下記構造（酸価：70mg KOH/g、Mw=11000、構造単位における比はモル比である）

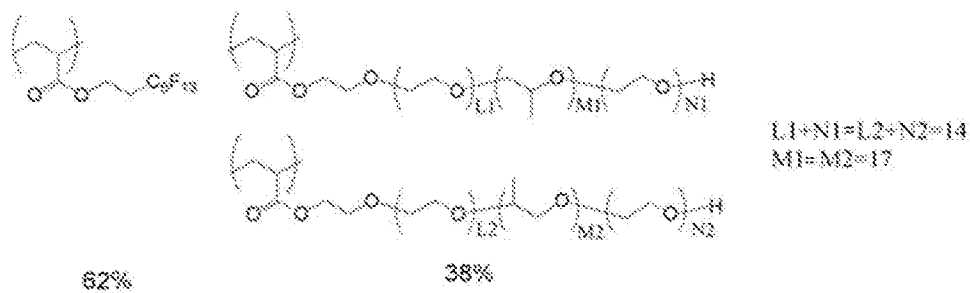
[化36]



[0235] ・光重合開始剤11：IRGACURE-OXE01（BASF社製）

[0236] ・界面活性剤11：下記混合物（Mw=14000）の1質量%PGMEA溶液。下記の式中、繰り返し単位の割合を示す%はモル%である。

[化37]



符号の説明

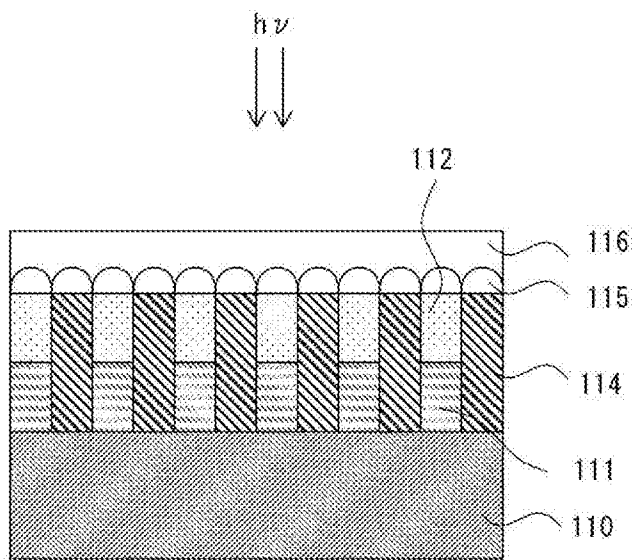
[0237] 110: 固体撮像素子、111: 近赤外線カットフィルタ、112: カラーフィルタ、114: 赤外線透過フィルタ、115: マイクロレンズ、116: 平坦化層

請求の範囲

- [請求項1] 単環または縮合環の芳香族環を含む π 共役平面を有する近赤外線吸収化合物Aと、溶剤Bを含み、
- 前記溶剤Bは、溶解度パラメータが $19.9 \text{ MP a}^{0.5}$ 以上 $22.3 \text{ MP a}^{0.5}$ 以下の範囲である溶剤B1と、溶解度パラメータが $19.9 \text{ MP a}^{0.5}$ 未満であるか、または、溶解度パラメータが $22.3 \text{ MP a}^{0.5}$ を超える溶剤B2とを含み、
- 前記溶剤B中における前記溶剤B2の含有量が9質量%以下である、組成物。
- [請求項2] 前記溶剤B1が、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルおよび3-メトキシブタノールから選ばれる少なくとも1種である、請求項1に記載の組成物。
- [請求項3] 前記溶剤B2が、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、塩化メチレン、エチル-3-エトキシプロピオネート、N-メチル-2-ピロリドン、酢酸ブチルおよび乳酸エチルから選ばれる少なくとも1種である、請求項1または2に記載の組成物。
- [請求項4] 更に、界面活性剤を含有する、請求項1～3のいずれか1項に記載の組成物。
- [請求項5] 前記界面活性剤は、フッ素原子および硬化性を有する化合物である、請求項4に記載の組成物。
- [請求項6] 前記界面活性剤は、フルオロエーテル基および硬化性を有する化合物である、請求項4に記載の組成物。
- [請求項7] 前記界面活性剤は、フルオロエーテル基を有する繰り返し単位と、硬化性を有する繰り返し単位とを有するポリマーである、請求項4に記載の組成物。
- [請求項8] 前記界面活性剤を組成物の全固形分中に $0.1 \sim 12$ 質量%含有する、請求項4～7のいずれか1項に記載の組成物。

- [請求項9] 更に、樹脂を含有する、請求項 1 ～ 8 のいずれか 1 項に記載の組成物。
- [請求項10] 更に、重合性化合物および光重合開始剤を含有する、請求項 1 ～ 9 のいずれか 1 項に記載の組成物。
- [請求項11] 請求項 1 ～ 1 0 のいずれか 1 項に記載の組成物を支持体上に塗布する工程を含む、膜の製造方法。
- [請求項12] 更にパターンを形成する工程を含む、請求項 1 1 に記載の膜の製造方法。
- [請求項13] 請求項 1 1 または 1 2 に記載の膜の製造方法を含む、近赤外線カットフィルタの製造方法。
- [請求項14] 請求項 1 1 または 1 2 に記載の膜の製造方法を含む、固体撮像素子の製造方法。
- [請求項15] 請求項 1 1 または 1 2 に記載の膜の製造方法を含む、画像表示装置の製造方法。
- [請求項16] 請求項 1 1 または 1 2 に記載の膜の製造方法を含む、赤外線センサの製造方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/029339

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G02B5/22(2006.01)i, C09K3/00(2006.01)i, G03F7/004(2006.01)i, G03F7/027(2006.01)i, H01L27/144(2006.01)i, H01L27/146(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, C09K3/00, G03F7/004, G03F7/027, H01L27/144, H01L27/146

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	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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.
A	WO 2016/136784 A1 (Fujifilm Corp.), 01 September 2016 (01.09.2016), paragraphs [0001], [0008], [0013], [0095] & TW 201634463 A	1-16
A	JP 2008-138194 A (Fujifilm Corp.), 19 June 2008 (19.06.2008), paragraphs [0008], [0012], [0014] (Family: none)	1-16
A	JP 2016-20496 A (JSR Corp.), 04 February 2016 (04.02.2016), entire text; all drawings & CN 101930177 A & KR 10-2010-0138767 A & TW 201114843 A & KR 10-2016-0128267 A	1-16

☒ 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
29 September 2017 (29.09.17)

Date of mailing of the international search report
10 October 2017 (10.10.17)

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

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/029339

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2014-149506 A (Toyo Ink SC Holdings Co., Ltd.), 21 August 2014 (21.08.2014), paragraphs [0293], [0301] to [0302] (Family: none)	1-16
A	JP 2015-227466 A (Fujifilm Corp.), 17 December 2015 (17.12.2015), paragraph [0357] (Family: none)	1-16
A	JP 2015-200881 A (Nippon Steel & Sumikin Chemical Co., Ltd.), 12 November 2015 (12.11.2015), paragraphs [0063] to [0064] & CN 104950577 A & KR 10-2015-0113863 A & TW 201537299 A	1-16
A	JP 2015-11095 A (Toppan Printing Co., Ltd.), 19 January 2015 (19.01.2015), paragraphs [0049] to [0050] (Family: none)	1-16
A	US 2016/0178818 A1 (KONICA MINOLTA, INC.), 23 June 2016 (23.06.2016), entire text; all drawings & JP 15-5199 A1 & WO 2015/005199 A1	1-16

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, C09K3/00(2006.01)i, G03F7/004(2006.01)i, G03F7/027(2006.01)i, H01L27/144(2006.01)i, H01L27/146(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, C09K3/00, G03F7/004, G03F7/027, H01L27/144, H01L27/146

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	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017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
A	WO 2016/136784 A1（富士フイルム株式会社）2016.09.01, [0001], [0008], [0013], [0095] & TW 201634463 A	1-16
A	JP 2008-138194 A（富士フイルム株式会社）2008.06.19, [0008], [0012], [0014]（ファミリーなし）	1-16
A	JP 2016-20496 A（JSR株式会社）2016.02.04, 全文全図 & CN 101930177 A & KR 10-2010-0138767 A & TW 201114843 A & KR 10-2016-0128267 A	1-16

☑ 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

29.09.2017

国際調査報告の発送日

10.10.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

野尻 悠平

20

5554

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
A	JP 2014-149506 A (東洋インキ S C ホールディングス株式会社) 2014.08.21, [0293], [0301]-[0302] (ファミリーなし)	1-16
A	JP 2015-227466 A (富士フイルム株式会社) 2015.12.17, [0357] (ファミリーなし)	1-16
A	JP 2015-200881 A (新日鉄住金化学株式会社) 2015.11.12, [0063]-[0064] & CN 104950577 A & KR 10-2015-0113863 A & TW 201537299 A	1-16
A	JP 2015-11095 A (凸版印刷株式会社) 2015.01.19, [0049]-[0050] (ファミリーなし)	1-16
A	US 2016/0178818 A1 (KONICA MINOLTA, INC.) 2016.06.23, 全文全図 & JP 15-5199 A1 & WO 2015/005199 A1	1-16