

(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5月24日(24.05.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/092600 A1

(51) 国際特許分類:
G02B 5/22 (2006.01) G02B 5/20 (2006.01)
G02B 3/00 (2006.01) H01L 31/0232 (2014.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2017/039719

(22) 国際出願日: 2017年11月2日(02.11.2017)

(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 2016-224928 2016年11月18日(18.11.2016) JP
特願 2017-207759 2017年10月27日(27.10.2017) 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).

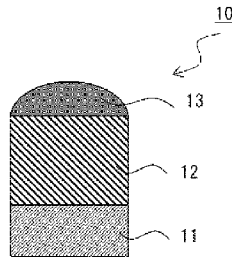
(72) 発明者: 瀧下 大貴 (TAKISHITA Hirotaka); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 深見 祐太郎 (FUKAMI Yutaro); 〒4210396 静岡県

榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 荒山 恭平 (ARAYAMA Kyohei); 〒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). 出井 宏明 (IDEI Hiroaki); 〒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). 小川 倫弘 (OGAWA Michihiro); 〒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). 金子 祐士 (KANEKO Yushi); 〒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). 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6F Kanagawa (JP).

(54) Title: STRUCTURE, SOLID-STATE IMAGING ELEMENT, INFRARED SENSOR AND COMPOSITION

(54) 発明の名称: 構造体、固体撮像素子、赤外線センサおよび組成物



(57) Abstract: Provided are: a structure used for an infrared sensor, etc. that is capable of performing highly sensitive sensing using a near-infrared ray; a solid-state imaging element; and an infrared sensor. Also provided is a composition that is used for producing the structure. This structure 10 has: a near-infrared transmission filter 12 that shields light in the visible region and transmits at least a part of the light in the near-infrared region; and a member 13 which is disposed on the light path of the near-infrared transmission filter 12 and at the incident light side of the near-infrared transmission filter 12 and/or at the outgoing light side of the near-infrared transmission filter 12, which transmits the light in the near-infrared region, and which has a refractive index of at least 1.7 with respect to the light in the near-infrared region.

(57) 要約: 近赤外線を用いたセンシングを感度よく行うことができる赤外線センサなどに用いられる構造体、固体撮像素子、および、赤外線センサを提供する。また、前述の構造体の製造に用いる組成物を提供する。この構造体10は、可視領域の光を遮光し、近赤外領域の光の少なくとも一部を透過させる近赤外線透過フィルタ12と、近赤外線透過フィルタ12の光路上であって、近赤外線透過フィルタ12への入射光側、および、近赤外線透過フィルタ12からの射出光側の少なくとも一方に設けられた、近赤外領域の光を透過させ、かつ、近赤外領域の光に対する屈折率が1.7以上である部材13と、を有する。

(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).

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：構造体、固体撮像素子、赤外線センサおよび組成物 技術分野

[0001] 本発明は、近赤外線透過フィルタを有する構造体、固体撮像素子および赤外線センサに関する。また、前述の構造体の形成に用いる組成物にも関する。

背景技術

[0002] 従来より、電荷結合素子（ＣＣＤ）イメージセンサなどの固体撮像素子においては、カラーフィルタを用いて画像のカラー化などの試みが行われている。また、カラーフィルタの光路上にマイクロレンズや光導波路を設けて、各カラーフィルタにおける画素の感度を高めることが行なわれている（例えば、特許文献１、２参照）。

[0003] マイクロレンズや、光導波路の形成に用いられる材料として、透明で、屈折率の高い材料が用いられている。このような材料として二酸化チタン、二酸化ケイ素、ジルコニア、アルミナなどが用いられている。また、特許文献３には、チタニア、アルミナ及びジルコニアからなる群から選択される金属酸化物を主成分とし、二酸化ケイ素が表面に存在する粒子を含む組成物を用いてマイクロレンズなどを製造することが記載されている。

[0004] 一方、近年において、固体撮像素子を赤外線センサとして活用することも検討されている。例えば、近赤外線は可視光線に比べて波長が長いので散乱しにくく、距離計測や、３次元計測などにも活用可能である。また、近赤外線は人間、動物などの目に見えないので、夜間に被写体を近赤外線で照らしても被写体に気付かれることなく、夜行性の野生動物を撮影する用途、防犯用途として相手を刺激せずに撮影することにも使用可能である。このように、近赤外線に感知するセンサ（赤外線センサ）は、様々な用途に展開が可能である。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2011-211000号公報

特許文献2：特開2006-351788号公報

特許文献3：特開2008-185683号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 赤外線センサにおいては、可視領域の光を遮光し、近赤外領域の光の少なくとも一部を透過させる近赤外線透過フィルタ（以下、近赤外線透過フィルタともいう）が用いられる。このような赤外線センサにおいては、近赤外線透過フィルタを透過した光（近赤外線）を固体撮像素子の受光部が検出して種々のセンシングが行なわれる。赤外線センサに要求される特性の一つとして、近赤外線に対する感度のさらなる向上が望まれている。

[0007] よって、本発明の目的は、近赤外線を用いたセンシングを感度よく行うことができる赤外線センサなどに用いられる構造体、固体撮像素子、および、赤外線センサを提供することにある。また、前述の構造体の製造に用いる組成物を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、従来よりカラーフィルタにおける画素の感度を高めるために用いられているマイクロレンズや光導波路などの部材について検討したところ、これらの部材では近赤外線の集光性が不十分であることを見出した。そして、これらの部材にかえて、近赤外線に対する屈折率の高い部材を用いることで、赤外線センサにおける近赤外線に対する感度をさらに向上できることを見出し、本発明を完成するに至った。よって、本発明は以下を提供する。

<1> 可視領域の光を遮光し、近赤外領域の光の少なくとも一部を透過させる近赤外線透過フィルタと、

近赤外線透過フィルタの光路上であって、近赤外線透過フィルタへの入射

光側、および、近赤外線透過フィルタからの射出光側の少なくとも一方に設けられた、近赤外領域の光を透過させ、かつ、近赤外領域の光に対する屈折率が1.7以上である部材と、

を有する、構造体。

<2> 近赤外線透過フィルタは、波長800nm以上2000nm以下の範囲の光の少なくとも一部を透過させるフィルタである、<1>に記載の構造体。

<3> 近赤外線透過フィルタは、少なくとも波長940nmの光を透過させるフィルタであり、

部材は、少なくとも波長940nmの光を透過させ、かつ、波長940nmの光に対する屈折率が1.7以上である、<1>または<2>に記載の構造体。

<4> 近赤外線透過フィルタは、少なくとも波長850nmの光を透過させるフィルタであり、

部材は、少なくとも波長850nmの光を透過させ、かつ、波長850nmの光に対する屈折率が1.7以上である、<1>または<2>に記載の構造体。

<5> 近赤外線透過フィルタは、少なくとも波長810nmの光を透過させるフィルタであり、

部材は、少なくとも波長810nmの光を透過させ、かつ、波長810nmの光に対する屈折率が1.7以上である、<1>または<2>に記載の構造体。

<6> 部材は、波長800nm以上2000nm以下の範囲における吸光度の最大値Aと、

波長400nm以上800nm未満の範囲における吸光度の最大値Bとの比である B/A が1.0以上である、<1>~<5>のいずれか1つに記載の構造体。

<7> 部材はレンズ形状であって、近赤外線透過フィルタへの入射光側

に設けられている、＜１＞～＜６＞のいずれか１つに記載の構造体。

＜８＞ 部材は粒子を含む、＜１＞～＜７＞のいずれか１つに記載の構造体。

＜９＞ 粒子はフタロシアニン化合物である、＜８＞に記載の構造体。

＜１０＞ 部材は樹脂を含む、＜１＞～＜９＞のいずれか１つに記載の構造体。

＜１１＞ 更に、有彩色着色剤を含むカラーフィルタを有する、＜１＞～＜１０＞のいずれか１つに記載の構造体。

＜１２＞ ＜１＞～＜１１＞のいずれか１つに記載の構造体を有する固体撮像素子。

＜１３＞ ＜１＞～＜１１＞のいずれか１つに記載の構造体を有する赤外線センサ。

＜１４＞ ＜１＞～＜１１＞のいずれか１つに記載の構造体における、上記部材を形成するための組成物であって、

樹脂および粒子から選ばれる少なくとも１種を含む組成物であり、

この組成物を用いて厚さ０．１μmの膜を形成した際に、この膜は、近赤外領域の光を透過させ、かつ、近赤外領域の光に対する屈折率が１．７以上である、組成物。

＜１５＞ 粒子はフタロシアニン化合物である、＜１４＞に記載の組成物。

＜１６＞ 組成物の全固形分中に粒子を０．０１～８０質量％含有する、＜１４＞または＜１５＞に記載の組成物。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、近赤外線を用いたセンシングを感度よく行うことができる構造体、および、固体撮像素子、赤外線センサを提供することが可能になった。また、前述の構造体の製造に用いる組成物を提供することが可能になった。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]本発明の構造体の一実施形態の構成を示す概略図である。

[図2]本発明の構造体の一実施形態の構成を示す概略図である。

[図3]光導波路の一実施形態を示す概略図である。

[図4]本発明の構造体の一実施形態の構成を示す概略図である。

[図5]本発明の構造体の一実施形態の構成を示す概略図である。

発明を実施するための形態

[0011] 本明細書において、全固形分とは、組成物の全体から溶剤を除いた成分の合計質量をいう。

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と共に置換基を有する基を包含する。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露光に含める。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）アリル」は、アリルおよびメタリルの双方、または、いずれかを表し、「（メタ）アクリル」は、アクリルおよびメタクリルの双方、または、いずれかを表し、「（メタ）アクリロイル」は、アクリロイルおよびメタクリロイルの双方、または、いずれかを表す。

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

本明細書において、重量平均分子量および数平均分子量は、ゲルパーミエ

ーシヨクロマトグラフィー（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（Mw）及び数平均分子量（Mn）は、例えば、測定装置として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、6.0mm ID（内径）×15.0cm）を用い、溶離液として10mmol/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。

[0012] <構造体>

本発明の構造体は、可視領域の光を遮光し、近赤外領域の光の少なくとも一部を透過させる近赤外線透過フィルタと、

近赤外線透過フィルタの光路上であって、近赤外線透過フィルタへの入射光側、および、近赤外線透過フィルタからの射出光側の少なくとも一方に設けられた、近赤外領域の光を透過させ、かつ、近赤外領域の光に対する屈折率が1.7以上である部材と、

を有することを特徴とする。

[0013] 本発明の構造体によれば、近赤外線透過フィルタの光路上であって、近赤外線透過フィルタへの入射光側、および、近赤外線透過フィルタからの射出光側の少なくとも一方に上記の特性を有する部材（以下、高屈折率部材IRともいう）を設けたことにより、近赤外線の集光性を高めて、近赤外線に対する感度をより高めることができる。このため、例えば、本発明の構造体を固体撮像素子や赤外線センサなどに組み込むことで、より精度の高いセンシングなどを行うことが可能な赤外線センサとすることができる。

[0014] 本発明の構造体は、固体撮像素子、赤外線センサなどに好ましく用いることができる。以下、本発明の構造体について詳細に説明する。

[0015] <<近赤外線透過フィルタ>>

本発明の構造体は、近赤外線透過フィルタを有する。本発明において、近赤外線透過フィルタが透過させる近赤外領域の光（近赤外線）は、用途により適宜選択できる。近赤外線透過フィルタは、波長800nm以上2000

n m以下の範囲の光の少なくとも一部を透過させるフィルタであることが好ましく、波長800 nm以上1500 nm以下の範囲の光の少なくとも一部を透過させるフィルタであることがより好ましく、波長800 nm以上1200 nm以下の範囲の光の少なくとも一部を透過させるフィルタであることが更に好ましい。

[0016] 近赤外線透過フィルタにおける波長400～700 nmの範囲における吸光度の最小値 $A_{\min}$ と、波長1100～1300 nmの範囲における吸光度の最大値 $B_{\max}$ との比である $A_{\min}/B_{\max}$ は、4.5以上であることが好ましく、7.5以上であることがより好ましく、15以上であることが更に好ましく、30以上であることが特に好ましい。この態様によれば、可視領域の光（以下、可視光ともいう）を遮光し、かつ、特定の波長領域の近赤外線を透過させることができる。

[0017] 近赤外線透過フィルタの一例としては、例えば以下の（１）～（４）の態様が挙げられる。

（１）：膜の厚み方向における光の透過率の、波長400～700 nmの範囲における最大値が20%以下（好ましくは15%以下、より好ましくは10%以下）であり、膜の厚み方向における光の透過率の、波長930～950 nmの範囲における最小値が50%以上（好ましくは70%以上、より好ましくは80%以上）である態様。この態様によれば、可視光由来のノイズが少ない状態で波長940 nmの近赤外線を少なくとも透過可能なフィルタとすることができる。

（２）：膜の厚み方向における光の透過率の、波長400～700 nmの範囲における最大値が20%以下（好ましくは15%以下、より好ましくは10%以下）であり、膜の厚み方向における光の透過率の、波長840～860 nmの範囲における最小値が50%以上（好ましくは70%以上、より好ましくは80%以上）である態様。この態様によれば、可視光由来のノイズが少ない状態で波長850 nmの近赤外線を少なくとも透過可能なフィルタとすることができる。

(3) : 膜の厚み方向における光の透過率の、波長400～700nmの範囲における最大値が20%以下（好ましくは15%以下、より好ましくは10%以下）であり、膜の厚み方向における光の透過率の、波長800～820nmの範囲における最小値が50%以上（好ましくは70%以上、より好ましくは80%以上）である態様。この態様によれば、可視光由来のノイズが少ない状態で波長810nmの近赤外線を少なくとも透過可能なフィルタとすることができる。

(4) : 膜の厚み方向における光の透過率の、波長400～700nmの範囲における最大値が20%以下（好ましくは15%以下、より好ましくは10%以下）であり、膜の厚み方向における光の透過率の、波長820nmを超え840nm未満の範囲における最小値が50%以上（好ましくは70%以上、より好ましくは80%以上）である態様。この態様によれば、可視光線由来のノイズが少ない状態で波長830nmの近赤外線を少なくとも透過可能なフィルタとすることができる。

[0018] 近赤外線透過フィルタは、1層の膜（単層膜）で構成されていてもよく、2層以上の膜の積層体（多層膜）で構成されていてもよい。また、近赤外線透過フィルタが多層膜で構成されている場合は、多層膜全体として、上述の分光特性を有していればよく、1層の膜自体が、それぞれ上述の分光特性を有していなくてもよい。

[0019] 近赤外線透過フィルタは、例えば、近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）を含有する組成物（近赤外線透過フィルタ形成用組成物）を用いて形成することができる。例えば、近赤外線透過フィルタ形成用組成物を塗布し、硬化して製造することができる。近赤外線透過フィルタはパターンを有していてもよく、パターンを有さない膜であってもよい。パターンの形成方法としては、フォトリソグラフィー法やドライエッチング法などの方法が挙げられる。

[0020] 可視光を遮光する色材は、波長400～700nmの範囲の光を遮光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。この態様において、更に有彩色着色剤を含有することも好ましい。

なお、本発明において、有彩色着色剤とは、白色着色剤および黒色着色剤以外の着色剤を意味する。有彩色着色剤は、波長400～700nmの範囲に極大吸収波長を有する着色剤が好ましい。また、本発明において、可視光を遮光する色材としての有機系黒色着色剤は、可視光を吸収するが、赤外線の一部は透過する材料を意味する。したがって、本発明において、可視光を遮光する色材としての有機系黒色着色剤は、可視光および赤外線の両方を吸収する黒色着色剤、例えば、カーボンブラックやチタンブラックは含まない。有機系黒色着色剤は、波長400～700nmの範囲に極大吸収波長を有する着色剤が好ましい。

[0021] 可視光を遮光する色材は、例えば、波長400～700nmの範囲における吸光度の最小値A1と、波長900～1300nmの範囲における吸光度の最大値B1との比である $A1/B1$ が4.5以上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800～2000nmの範囲の光の少なくとも一部を透過させる色材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。また、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。

[0022] (有彩色着色剤)

本発明において、有彩色着色剤は、赤色着色剤、緑色着色剤、青色着色剤、黄色着色剤、紫色着色剤およびオレンジ色着色剤から選ばれる着色剤であ

ることが好ましい。有彩色着色剤は、顔料であってもよく、染料であってもよい。好ましくは顔料である。顔料は、有機顔料であることが好ましい。有機顔料としては、以下のものを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）、

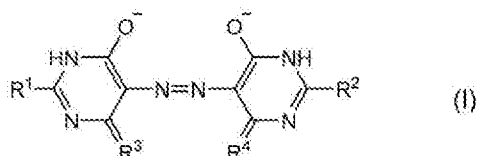
C. I. Pigment Violet 1, 19, 23, 27, 32, 37, 42等（以上、紫色顔料）、

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合せて用いることができる。

[0023] また、黄色顔料として、下記式（I）で表されるアゾ化合物およびその互変異性構造のアゾ化合物から選ばれる少なくとも1種のアニオンと、2種類以上の金属イオンと、メラミン化合物とを含む金属アゾ顔料を用いることもできる。

[化1]



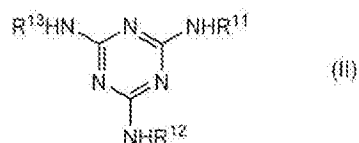
式中、 R^1 および R^2 はそれぞれ独立して、OHまたは NR^5R^6 であり、 R^3 および R^4 はそれぞれ独立して、 $=O$ または $=NR^7$ であり、 $R^5 \sim R^7$ はそれぞれ独立して、水素原子またはアルキル基である。 $R^5 \sim R^7$ が表すアルキル基の炭素数は1～10が好ましく、1～6がより好ましく、1～4が更に好ましい。アルキル基は、直鎖、分岐および環状のいずれであってもよく、直鎖または分岐が好ましく、直鎖がより好ましい。アルキル基は置換基を有していてもよい。置換基としては、後述の置換基Tが挙げられ、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、アル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

[0024] 式（I）において、 R^1 および R^2 はOHであることが好ましい。また、 R^3 および R^4 は $=O$ であることが好ましい。

[0025] 金属アゾ顔料におけるメラミン化合物は、下記式（II）で表される化合

物であることが好ましい。

[化2]



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

[0026] 上記金属アゾ顔料は、式(1)で表されるアゾ化合物およびその互変異性構造のアゾ化合物から選ばれる少なくとも1種のアニオンの1モル当たり、メラミン化合物（好ましくは式(11)で表される化合物）を0.05～4モル含有することが好ましく、0.5～2.5モル含有することがより好ましく、1.0～2.0モル含有することが更に好ましい。

[0027] 上記金属アゾ顔料の比表面積は20～200 m²/gであることが好ましい。下限は60 m²/g以上であることが好ましく、90 m²/g以上であることがより好ましい。上限は、160 m²/g以下であることが好ましく、150 m²/g以下であることがより好ましい。本明細書における金属アゾ顔料の比表面積の値は、BET (Brunauer、EmmettおよびTeller) 法に準じてDIN 66131: determination of the specific surface area of solids by gas adsorption (ガス吸着による固体の比表面積の測定) に従って測定した値である。

[0028] (置換基T)

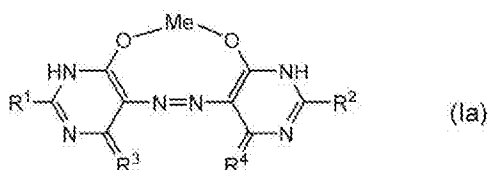
上述の置換基Tとして、次の基が挙げられる。アルキル基（好ましくは炭

素数 1～30 のアルキル基)、アルケニル基(好ましくは炭素数 2～30 のアルケニル基)、アルキニル基(好ましくは炭素数 2～30 のアルキニル基)、アリール基(好ましくは炭素数 6～30 のアリール基)、アミノ基(好ましくは炭素数 0～30 のアミノ基)、アルコキシ基(好ましくは炭素数 1～30 のアルコキシ基)、アリールオキシ基(好ましくは炭素数 6～30 のアリールオキシ基)、ヘテロアリールオキシ基、アシル基(好ましくは炭素数 1～30 のアシル基)、アルコキシカルボニル基(好ましくは炭素数 2～30 のアルコキシカルボニル基)、アリールオキシカルボニル基(好ましくは炭素数 7～30 のアリールオキシカルボニル基)、ヘテロアリールオキシカルボニル基、アシルオキシ基(好ましくは炭素数 2～30 のアシルオキシ基)、アシルアミノ基(好ましくは炭素数 2～30 のアシルアミノ基)、アルコキシカルボニルアミノ基(好ましくは炭素数 2～30 のアルコキシカルボニルアミノ基)、アリールオキシカルボニルアミノ基(好ましくは炭素数 7～30 のアリールオキシカルボニルアミノ基)、スルファモイル基(好ましくは炭素数 0～30 のスルファモイル基)、カルバモイル基(好ましくは炭素数 1～30 のカルバモイル基)、アルキルチオ基(好ましくは炭素数 1～30 のアルキルチオ基)、アリールチオ基(好ましくは炭素数 6～30 のアリールチオ基)、ヘテロアリールチオ基(好ましくは炭素数 1～30)、アルキルスルホニル基(好ましくは炭素数 1～30)、アリールスルホニル基(好ましくは炭素数 6～30)、ヘテロアリールスルホニル基(好ましくは炭素数 1～30)、アルキルスルフィニル基(好ましくは炭素数 1～30)、アリールスルフィニル基(好ましくは炭素数 6～30)、ヘテロアリールスルフィニル基(好ましくは炭素数 1～30)、ウレイド基(好ましくは炭素数 1～30)、ヒドロキシ基、カルボキシ基、スルホ基、リン酸基、カルボン酸アミド基、スルホンアミド基、イミド酸基、メルカプト基、ハロゲン原子、シアノ基、アルキルスルフィノ基、アリールスルフィノ基、ヒドラジノ基、イミノ基、ヘテロアリール基(好ましくは炭素数 1～30)。これらの基は、さらに置換可能な基である場合、さらに置換基を有してもよ

い。さらなる置換基としては、上述した置換基 T で説明した基が挙げられる。

[0029] 上記金属アゾ顔料においては、式 (1) で表されるアゾ化合物およびその互変異性構造のアゾ化合物から選ばれる少なくとも 1 種のアニオンと金属イオンとで金属錯体が形成されていることが好ましい。例えば、2 価の金属イオン Me の場合は、上記のアニオンと金属イオンとで下記式 (1a) で表される構造の金属錯体を形成することができる。また、金属イオン Me は、式 (1a) の互変異性表記における窒素原子を介して結合していてもよい。

[化3]



[0030] 上記金属アゾ顔料の好ましい態様としては、以下の (1) ~ (4) の態様の金属アゾ顔料が挙げられ、(1) の態様の金属アゾ顔料であることが好ましい。

[0031] (1) 上述した式 (1) で表されるアゾ化合物およびその互変異性構造のアゾ化合物から選ばれる少なくとも 1 種のアニオンと、 Zn^{2+} および Cu^{2+} を少なくとも含む金属イオンと、メラミン化合物とを含む態様の金属アゾ顔料。この態様においては、金属アゾ顔料の全金属イオンの 1 モルを基準として、 Zn^{2+} および Cu^{2+} を合計で 95 ~ 100 モル% 含有することが好ましく、98 ~ 100 モル% 含有することがより好ましく、99.9 ~ 100 モル% 含有することが更に好ましく、100 モル% であることが特に好ましい。また、金属アゾ顔料中の Zn^{2+} と Cu^{2+} とのモル比は、 $Zn^{2+} : Cu^{2+} = 199 : 1 \sim 1 : 15$ であることが好ましく、 $19 : 1 \sim 1 : 1$ であることがより好ましく、 $9 : 1 \sim 2 : 1$ であることが更に好ましい。また、この態様において、金属アゾ顔料は、更に Zn^{2+} および Cu^{2+} 以外の二価もしくは三価の金属イオン（以下、金属イオン Me1 ともいう）を含んでいてもよい。金属イオン Me1 としては、 Ni^{2+} 、 Al^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Co^{2+} 、 Co^{3+} 、 La^{3+}

、 Ce^{3+} 、 Pr^{3+} 、 Nd^{2+} 、 Nd^{3+} 、 Sm^{2+} 、 Sm^{3+} 、 Eu^{2+} 、 Eu^{3+} 、 Gd^{3+} 、 Tb^{3+} 、 Dy^{3+} 、 Ho^{3+} 、 Yb^{2+} 、 Yb^{3+} 、 Er^{3+} 、 Tm^{3+} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Y^{3+} 、 Sc^{3+} 、 Ti^{2+} 、 Ti^{3+} 、 Nb^{3+} 、 Mo^{2+} 、 Mo^{3+} 、 V^{2+} 、 V^{3+} 、 Zr^{2+} 、 Zr^{3+} 、 Cd^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Pb^{2+} 、 Ba^{2+} が挙げられ、 Al^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Co^{2+} 、 Co^{3+} 、 La^{3+} 、 Ce^{3+} 、 Pr^{3+} 、 Nd^{3+} 、 Sm^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Gd^{3+} 、 Tb^{3+} 、 Dy^{3+} 、 Ho^{3+} 、 Yb^{3+} 、 Er^{3+} 、 Tm^{3+} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Mn^{2+} および Y^{3+} から選ばれる少なくとも1種であることが好ましく、 Al^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Co^{2+} 、 Co^{3+} 、 La^{3+} 、 Ce^{3+} 、 Pr^{3+} 、 Nd^{3+} 、 Sm^{3+} 、 Tb^{3+} 、 Ho^{3+} および Sr^{2+} から選ばれる少なくとも1種であることが更に好ましく、 Al^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Co^{2+} および Co^{3+} から選ばれる少なくとも1種であることが特に好ましい。金属イオン Me_1 の含有量は、金属アゾ顔料の全金属イオンの1モルを基準として、5モル%以下であることが好ましく、2モル%以下であることがより好ましく、0.1モル%以下であることが更に好ましい。

[0032] (2) 上述した式(1)で表されるアゾ化合物およびその互変異性構造のアゾ化合物から選ばれる少なくとも1種のアニオンと、金属イオンと、メラミン化合物とを含み、金属イオンは、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} および少なくとも1種のさらなる金属イオン Me_2 を含み、金属イオン Me_2 は、 La^{3+} 、 Ce^{3+} 、 Pr^{3+} 、 Nd^{2+} 、 Nd^{3+} 、 Sm^{2+} 、 Sm^{3+} 、 Eu^{2+} 、 Eu^{3+} 、 Gd^{3+} 、 Tb^{3+} 、 Dy^{3+} 、 Ho^{3+} 、 Er^{3+} 、 Tm^{3+} 、 Yb^{2+} 、 Yb^{3+} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Sc^{3+} 、 Y^{3+} 、 Ti^{2+} 、 Ti^{3+} 、 Zr^{2+} 、 Zr^{3+} 、 V^{2+} 、 V^{3+} 、 Nb^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Mo^{2+} 、 Mo^{3+} 、 Mn^{2+} 、 Cd^{2+} 、および Pb^{2+} から選ばれる少なくとも1種である態様の金属アゾ顔料。金属イオン Me_2 は、 La^{3+} 、 Ce^{3+} 、 Pr^{3+} 、 Nd^{3+} 、 Sm^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Gd^{3+} 、 Tb^{3+} 、 Dy^{3+} 、 Ho^{3+} 、 Er^{3+} 、 Tm^{3+} 、 Yb^{3+} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Y^{3+} 、および Mn^{2+} から選ばれる少なくとも1種であることが好ましく、 La^{3+} 、 Ce^{3+} 、 Pr^{3+} 、 Nd^{3+} 、 Sm^{3+} 、 Tb^{3+} 、 Ho^{3+} 、および Sr^{2+} から選ばれる少なくとも1種であることがより好ましい。この態様においては、金属アゾ顔料の全金属イオンの1モルを基準として、 Zn^{2+} および Ni^{2+}

+を合計で75～99.5モル%含有し、かつ、金属イオンMe₂を0.5～25モル%含有することが好ましく、Zn²⁺およびNi²⁺を合計で78～95モル%含有し、かつ、金属イオンMe₂を5～22モル%含有することがより好ましく、Zn²⁺およびNi²⁺を合計で82～90モル%含有し、かつ、金属イオンMe₂を10～18モル%含有することが更に好ましい。また、金属アゾ顔料中のZn²⁺とNi²⁺とのモル比は、Zn²⁺:Ni²⁺=90:3～3:90であることが好ましく、80:5～5:80であることがより好ましく、60:33～33:60であることが更に好ましい。

[0033] (3) 上述した式(1)で表されるアゾ化合物およびその互変異性構造のアゾ化合物から選ばれる少なくとも1種のアニオンと、金属イオンと、メラミン化合物とを含み、金属イオンは、Ni²⁺、Cu²⁺および少なくとも1種のさらなる金属イオンMe₃を含み、金属イオンMe₃がLa³⁺、Ce³⁺、Pr³⁺、Nd²⁺、Nd³⁺、Sm²⁺、Sm³⁺、Eu²⁺、Eu³⁺、Gd³⁺、Tb³⁺、Dy³⁺、Ho³⁺、Yb²⁺、Yb³⁺、Er³⁺、Tm³⁺、Mg²⁺、Ca²⁺、Sr²⁺、Mn²⁺、Y³⁺、Sc³⁺、Ti²⁺、Ti³⁺、Nb³⁺、Mo²⁺、Mo³⁺、V²⁺、V³⁺、Zr²⁺、Zr³⁺、Cd²⁺、Cr³⁺、Pb²⁺およびBa²⁺から選ばれる少なくとも1種である態様の金属アゾ顔料。金属イオンMe₃は、La³⁺、Ce³⁺、Pr³⁺、Nd³⁺、Sm³⁺、Eu³⁺、Gd³⁺、Tb³⁺、Dy³⁺、Ho³⁺、Yb³⁺、Er³⁺、Tm³⁺、Mg²⁺、Ca²⁺、Sr²⁺、Mn²⁺、およびY³⁺から選ばれる少なくとも1種であることが好ましく、La³⁺、Ce³⁺、Pr³⁺、Nd³⁺、Sm³⁺、Tb³⁺、Ho³⁺、およびSr²⁺から選ばれる少なくとも1種であることがより好ましい。この態様においては、金属アゾ顔料の全金属イオンの1モルを基準として、Cu²⁺およびNi²⁺を合計で70～99.5モル%含有し、かつ、金属イオンMe₃を0.5～30モル%含有することが好ましく、Cu²⁺およびNi²⁺を合計で75～95モル%含有し、かつ、金属イオンMe₃を5～25モル%含有することがより好ましく、Cu²⁺およびNi²⁺を合計で80～90モル%含有し、かつ、金属イオンMe₃を10～20モル%含有することが更に好ましい。また、金属アゾ顔料中のCu²⁺とNi²⁺とのモル比は、Cu²⁺:Ni²⁺=42:1～1:42で

あることが好ましく、 $10:1 \sim 1:10$ であることがより好ましく、 $3:1 \sim 1:3$ であることが更に好ましい。

[0034] (4) 上述した式(1)で表されるアゾ化合物およびその互変異性構造のアゾ化合物から選ばれる少なくとも1種のアニオンと、金属イオンと、メラミン化合物とを含み、金属イオンは、 Ni^{2+} と金属イオン Me_4a を含み、金属イオン Me_4a が La^{3+} 、 Ce^{3+} 、 Pr^{3+} 、 Nd^{2+} 、 Nd^{3+} 、 Sm^{2+} 、 Sm^{3+} 、 Eu^{2+} 、 Eu^{3+} 、 Gd^{3+} 、 Tb^{3+} 、 Dy^{3+} 、 Ho^{3+} 、 Er^{3+} 、 Tm^{3+} 、 Yb^{2+} および Yb^{3+} から選ばれる少なくとも1種である態様の金属アゾ顔料。金属イオン Me_4a は、 La^{3+} 、 Ce^{3+} 、 Pr^{3+} 、 Nd^{3+} 、 Sm^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Gd^{3+} 、 Tb^{3+} 、 Dy^{3+} 、 Ho^{3+} 、 Er^{3+} 、 Tm^{3+} および Yb^{3+} から選ばれる少なくとも1種であることが好ましく、 La^{3+} 、 Ce^{3+} 、 Pr^{3+} 、 Nd^{3+} 、 Sm^{3+} 、 Tb^{3+} および Ho^{3+} から選ばれる少なくとも1種であることがより好ましい。この態様においては、金属アゾ顔料の全金属イオンの1モルを基準として、 Ni^{2+} および金属イオン Me_4a を合計で95～100モル%含有することが好ましく、98～100モル%含有することがより好ましく、99.9～100モル%含有することが更に好ましく、100モル%であることが特に好ましい。また、金属アゾ顔料中の Ni^{2+} と金属イオン Me_4a とのモル比は、 Ni^{2+} :金属イオン $\text{Me}_4\text{a}=1:1 \sim 19:1$ であることが好ましく、 $2:1 \sim 4:1$ であることがより好ましく、 $2.3:1 \sim 3:1$ であることが更に好ましい。また、この態様において、金属アゾ顔料は、更に Ni^{2+} および金属イオン Me_4a 以外の金属イオン（以下、金属イオン Me_4b ともいう）を含んでいてもよい。金属イオン Me_4b としては、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Sc^{3+} 、 Y^{3+} 、 Ti^{2+} 、 Ti^{3+} 、 Zr^{2+} 、 Zr^{3+} 、 V^{2+} 、 V^{3+} 、 Nb^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Mo^{2+} 、 Mo^{3+} 、 Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Co^{2+} 、 Co^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Al^{3+} および Pb^{2+} が挙げられ、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Y^{3+} 、 Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Co^{2+} 、 Co^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} および Al^{3+} から選ばれる少なくとも1種であることが好ましく、 Sr^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Co^{2+} 、 Co^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} および Al^{3+} から選ばれる少なくとも1種であることがより好ましい。また、金属イ

オンMe 4 bの含有量は、金属アゾ顔料の全金属イオンの1モルを基準として、5モル%以下であることが好ましく、2モル%以下であることがより好ましく、0.1モル%以下であることが更に好ましい。

[0035] 上記金属アゾ顔料は、上述した式(1)で表されるアゾ化合物およびその互変異性構造のアゾ化合物から選ばれる少なくとも1種のアニオンと金属イオンとで構成される金属アゾ化合物と、メラミン化合物（好ましくは上記式(11)で表される化合物）とで付加体が形成されていることが好ましい。付加体とは、分子集合体を意味すると理解される。これらの分子間の結合は、例えば、分子間相互作用によるものであってもよく、ルイス酸-塩基相互作用によるものであってもよく、配位結合または鎖結合によるものであってもよい。また、付加体は、ゲスト分子がホスト分子を構成する格子に組み込まれている包接化合物（クラスレート）のような構造であっても良い。また、付加体は、複合層間結晶（格子間化合物を含む）のような構造であってもよい。複合層間結晶とは、少なくとも2つの要素からなる化学的な非化学量論的結晶化合物のことである。また、付加体は、2つの物質が共同結晶を形成し、第一の成分の規則的な格子の位置に第二の成分の原子が位置しているような混合置換結晶であってもよい。

[0036] 上記金属アゾ顔料は、物理的混合物であってもよく、化学的複合化合物であってもよい。好ましくは、物理的混合物である。

[0037] 上記の(1)の態様の金属アゾ顔料の場合における物理的混合物の好ましい例としては、以下の(1-1)、(1-2)が挙げられる。また、(1)の態様の金属アゾ顔料が化学的複合化合物である場合、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} ならびに任意のさらなる金属イオンMe 1は、共通の結晶格子に組み込まれていることが好ましい。

(1-1) 上記アニオンと Zn^{2+} とで構成される金属アゾ化合物と、メラミン化合物との付加体1aと、上記アニオンと Cu^{2+} とで構成される金属アゾ化合物と、メラミン化合物との付加体1bの物理的混合物。

(1-2) (1-1)の物理的混合物において、更に、上記アニオンと

、金属イオン Me_1 とで構成される金属アゾ化合物と、メラミン化合物との付加体 1 c を含む物理的混合物。

[0038] 上記の (2) の態様の金属アゾ顔料の場合における物理的混合物の好ましい例としては、以下の (2-1) が挙げられる。また、(2) の態様の金属アゾ顔料が化学的複合化合物である場合、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} および金属イオン Me_2 は、共通の結晶格子に組み込まれていることが好ましい。

(2-1) 上記アニオンと Ni^{2+} とで構成される金属アゾ化合物と、メラミン化合物との付加体 2 a と、上記アニオンと Zn^{2+} とで構成される金属アゾ化合物と、メラミン化合物との付加体 2 b と、上記アニオンと金属イオン Me_2 とで構成される金属アゾ化合物と、メラミン化合物との付加体 2 c を含む物理的混合物。

[0039] 上記の (3) の態様の金属アゾ顔料の場合における物理的混合物の好ましい例としては、以下の (3-1) が挙げられる。また、(3) の態様の金属アゾ顔料が化学的複合化合物である場合、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} および金属イオン Me_3 は、共通の結晶格子に組み込まれていることが好ましい。

(3-1) 上記アニオンと Ni^{2+} とで構成される金属アゾ化合物と、メラミン化合物との付加体 3 a と、上記アニオンと Cu^{2+} とで構成される金属アゾ化合物と、メラミン化合物との付加体 3 b と、上記アニオンと金属イオン Me_3 とで構成される金属アゾ化合物と、メラミン化合物との付加体 3 c を含む物理的混合物。

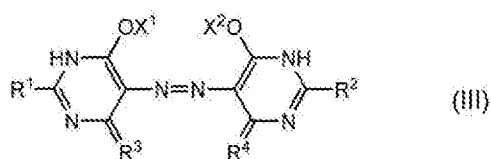
[0040] 上記の (4) の態様の金属アゾ顔料の場合における物理的混合物の好ましい例としては、以下の (4-1)、(4-2) が挙げられる。また、(4) の態様の金属アゾ顔料が化学的複合化合物である場合、 Ni^{2+} 、金属イオン $Me_4 a$ ならびに任意のさらなる金属イオン $Me_4 b$ は、共通の結晶格子に組み込まれていることが好ましい。

(4-1) 上記アニオンと Ni^{2+} とで構成される金属アゾ化合物と、メラミン化合物との付加体 4 a と、上記アニオンと金属イオン $Me_4 a$ とで構成される金属アゾ化合物と、メラミン化合物との付加体 4 b の物理的混合物。

(4-2) (4-1)の物理的混合物において、更に、上記アニオンと、金属イオンMe 4 bとで構成される金属アゾ化合物と、メラミン化合物との付加体4 cを含む物理的混合物。

[0041] 上記の(1)の態様の金属アゾ顔料は、式(III)またはその互変異性体の化合物を、メラミン化合物(好ましくは式(I)で表される化合物)の存在下で、亜鉛塩および銅塩、ならびに任意で更に、上述した金属イオンMe 1の塩と反応させることによって製造することができる。

[0042] [化4]



式中、X¹およびX²はそれぞれ独立して水素原子またはアルカリ金属イオンであり、X¹およびX²の少なくとも一方がアルカリ金属イオンである。R¹およびR²はそれぞれ独立して、OHまたはNR⁵R⁶である。R³およびR⁴はそれぞれ独立して、=Oまたは=NR⁷であり、R⁵~R⁷はそれぞれ独立して、水素原子またはアルキル基である。R¹~R⁷については、式(I)のR¹~R⁷と同義であり、好ましい範囲も同様である。X¹およびX²が表すアルカリ金属イオンとしては、Na⁺およびK⁺が好ましい。

[0043] 亜鉛塩の使用量は、式(III)またはその互変異性体の化合物の1モルに対して、0.05~0.995モルであることが好ましく、0.05~0.5モルであることがより好ましく、0.1~0.3モルであることが更に好ましい。また、銅塩の使用量は、式(III)またはその互変異性体の化合物の1モルに対して、0.005~0.95モルであることが好ましく、0.49~0.95モルであることがより好ましく、0.7~0.9モルであることが更に好ましい。また、金属イオンMe 1の塩の使用量は、式(III)またはその互変異性体の化合物の1モルに対して、0.05モル以下であることが好ましく、0.01モル以下であることがより好ましい。また、式(III)の化合物1モルに対して、亜鉛塩と銅塩と金属イオンMe 1

の塩との合計量は1モルであることが好ましい。また、メラミン化合物の使用量は、式(111)またはその互変異性体の化合物の1モルに対して、0.05～4モルであることが好ましく、0.5～2.5モルであることがより好ましく、1.0～2.0モルであることが更に好ましい。

[0044] また、上記の(1)の態様の金属アゾ顔料は、上述した付加体1aと、付加体1bと、付加体1cとを混合することによって製造することもできる。

[0045] 上記の(2)の態様の金属アゾ顔料、(3)の態様の金属アゾ顔料、および(4)の態様の金属アゾ顔料についても上述した方法等と同様の方法で製造することができる。

[0046] 上記の金属アゾ顔料については、特開2017-171912号公報の段落番号0011～0062、0137～0276、特開2017-171913号公報の段落番号0010～0062、0138～0295、特開2017-171914号公報の段落番号0011～0062、0139～0190、特開2017-171915号公報の段落番号0010～0065、0142～0222の記載を参酌でき、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

[0047] 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、アントラキノ系、アントラピリドン系、ベンジリデン系、オキシノール系、ピラゾロトリアゾールアゾ系、ピリドンアゾ系、シアニン系、フェノチアジン系、ピロロピラゾールアゾメチン系、キサンテン系、フタロシアニン系、ベンゾピラン系、インジゴ系、ピロメテン系等の染料が使用できる。また、これらの染料の多量体を用いてもよい。また、特開2015-028144号公報、特開2015-34966号公報に記載の染料を用いることもできる。

[0048] 赤外線を透過させて可視光を遮光する色材は、赤色顔料、青色顔料、黄色顔料、紫色顔料および緑色顔料から選ばれる2種以上を含むことが好ましい。すなわち、赤外線を透過させて可視光を遮光する色材は、赤色顔料、青色顔料、黄色顔料、紫色顔料および緑色顔料から選ばれる2種類以上の顔料の

組み合わせで黒色を形成していることが好ましい。好ましい組み合わせとしては、例えば以下が挙げられる。

- (1) 赤色顔料と青色顔料とを含有する態様。
- (2) 赤色顔料と青色顔料と黄色顔料とを含有する態様。
- (3) 赤色顔料と青色顔料と黄色顔料と紫色顔料とを含有する態様。
- (4) 赤色顔料と青色顔料と黄色顔料と紫色顔料と緑色顔料とを含有する態様。
- (5) 赤色顔料と青色顔料と黄色顔料と緑色顔料とを含有する態様。
- (6) 赤色顔料と青色顔料と緑色顔料とを含有する態様。

[0049] 上記(1)の態様において、赤色顔料と青色顔料との質量比は、赤色顔料：青色顔料＝20～80：20～80であることが好ましく、20～60：40～80であることがより好ましく、20～50：50～80であることが更に好ましい。

上記(2)の態様において、赤色顔料と青色顔料と黄色顔料の質量比は、赤色顔料：青色顔料：黄色顔料＝10～80：20～80：10～40であることが好ましく、10～60：30～80：10～30であることがより好ましく、10～40：40～80：10～20であることが更に好ましい。

上記(3)の態様において、赤色顔料と青色顔料と黄色顔料と紫色顔料との質量比は、赤色顔料：青色顔料：黄色顔料：紫色顔料＝10～80：20～80：5～40：5～40であることが好ましく、10～60：30～80：5～30：5～30であることがより好ましく、10～40：40～80：5～20：5～20であることが更に好ましい。

上記(4)の態様において、赤色顔料と青色顔料と黄色顔料と紫色顔料と緑色顔料の質量比は、赤色顔料：青色顔料：黄色顔料：紫色顔料：緑色顔料＝10～80：20～80：5～40：5～40：5～40であることが好ましく、10～60：30～80：5～30：5～30：5～30であることがより好ましく、10～40：40～80：5～20：5～20：5～2

0であることが更に好ましい。

上記（５）の態様において、赤色顔料と青色顔料と黄色顔料と緑色顔料の質量比は、赤色顔料：青色顔料：黄色顔料：緑色顔料＝１０～８０：２０～８０：５～４０：５～４０であることが好ましく、１０～６０：３０～８０：５～３０：５～３０であることがより好ましく、１０～４０：４０～８０：５～２０：５～２０であることが更に好ましい。

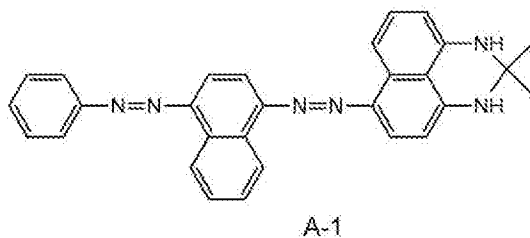
上記（６）の態様において、赤色顔料と青色顔料と緑色顔料の質量比は、赤色顔料：青色顔料：緑色顔料＝１０～８０：２０～８０：１０～４０であることが好ましく、１０～６０：３０～８０：１０～３０であることがより好ましく、１０～４０：４０～８０：１０～２０であることが更に好ましい。

[0050] （有機系黒色着色剤）

本発明において、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ものが挙げられ、例えば、大日精化社製の「クロモファインブラックＡ１１０３」として入手できる。アゾ化合物は、特に限定されないが、下記式（Ａ－１）で表される化合物等を好適に挙げるができる。

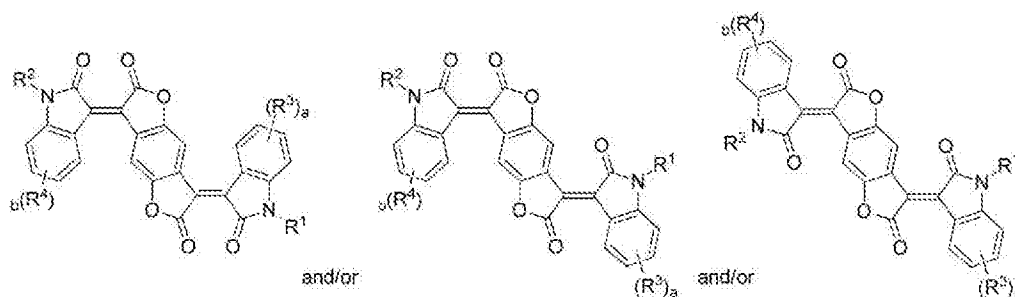
[0051]

[化5]



[0052] 本発明において、ビスベンゾフラノン化合物は、下記式で表される化合物およびこれらの混合物であることが好ましい。

[化6]



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

[0053] $R^1 \sim R^4$ が表す置換基は、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロアリール基、 $-OR^{301}$ 、 $-COR^{302}$ 、 $-COOR^{303}$ 、 $-OCOR^{304}$ 、 $-NR^{305}R^{306}$ 、 $-NHCOR^{307}$ 、 $-CONR^{308}R^{309}$ 、 $-NHCONR^{310}R^{311}$ 、 $-NHCOOR^{312}$ 、 $-SR^{313}$ 、 $-SO_2R^{314}$ 、 $-SO_2OR^{315}$ 、 $-NH-SO_2R^{316}$ または $-SO_2NR^{317}R^{318}$ を表し、 $R^{301} \sim R^{318}$ は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基またはヘテロアリール基を表す。

[0054] ビスベンゾフラノン化合物の詳細については、特表2010-53472

6号公報の段落番号0014～0037の記載を参酌でき、この内容は本明細書に組み込まれる。

- [0055] 本発明において、可視光を遮光する色材として有機系黒色着色剤を用いる場合、有彩色着色剤と組み合わせて使用することが好ましい。有機系黒色着色剤と有彩色着色剤とを併用することで、優れた分光特性が得られ易い。有機系黒色着色剤と組み合わせて用いる有彩色着色剤としては、例えば、赤色着色剤、青色着色剤、紫色着色剤などが挙げられ、赤色着色剤および青色着色剤が好ましい。これらは単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。また、有彩色着色剤と有機系黒色着色剤との混合割合は、有機系黒色着色剤100質量部に対して、有彩色着色剤が10～200質量部が好ましく、15～150質量部がより好ましい。
- [0056] 可視光を遮光する色材における顔料の含有量は、可視光を遮光する色材の全量に対して95質量%以上であることが好ましく、97質量%以上であることがより好ましく、99質量%以上であることが更に好ましい。
- [0057] 近赤外線透過フィルタ形成用組成物において、可視光を遮光する色材の含有量は、組成物の全固形分の40～75質量%であることが好ましい。上限は、70質量%以下が好ましく、65質量%以下がより好ましい。下限は、50質量%以上が好ましく、55質量%以上がより好ましい。
- [0058] 近赤外線透過フィルタ形成用組成物は、さらに赤外線吸収剤を含有することができる。近赤外線透過フィルタにおいて、赤外線吸収剤は、透過する光（近赤外線）をより長波長側に限定する役割を有している。赤外線吸収剤としては、近赤外領域（好ましくは、波長700nmを超え1300nm以下）に極大吸収波長を有する化合物を好ましく用いることができる。赤外線吸収剤は、顔料であってもよく、染料であってもよい。赤外線吸収剤としては、例えば、ピロロピロール化合物、シアニン化合物、フタロシアニン化合物、ジイミニウム化合物、遷移金属酸化物、スクアリリウム化合物、ナフタロシアニン化合物、クアテリレン化合物、ジチオール金属錯体化合物、クロコニウム化合物、オキシノール化合物等が挙げられる。ピロロピロール化合物

としては、例えば、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。スクアリリウム化合物としては、例えば、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。シアニン化合物としては、例えば、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に記載の化合物が挙げられ、これらの内容は本明細書に組み込まれる。ジイミニウム化合物としては、例えば、特表２００８－５２８７０６号公報に記載の化合物が挙げられ、この内容は本明細書に組み込まれる。フタロシアニン化合物としては、例えば、特開２０１２－７７１５３号公報の段落番号００９３に記載の化合物、特開２００６－３４３６３１号公報に記載のオキシチタニウムフタロシアニン、特開２０１３－１９５４８０号公報の段落番号００１３～００２９に記載の化合物が挙げられ、これらの内容は本明細書に組み込まれる。ナフタロシアニン化合物としては、例えば、特開２０１２－７７１５３号公報の段落番号００９３に記載の化合物が挙げられ、この内容は本明細書に組み込まれる。オキソノール化合物としては、特開２００６－００１８７５号公報の段落番号００３９～００６６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。また、シアニン化合物、フタロシアニン化合物、ジイミニウム化合物、スクアリリウム化合物及びクロコニウム化合物は、特開２０１０－１１１７５０号公報の段落番号００１０～００８１に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。

[0059] また、赤外線吸収剤として、無機粒子を用いることもできる。無機粒子は、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 ドーピング酸化亜鉛（ AlドーピングZnO ）粒子、フッ素ドーピング二酸化スズ（ FドーピングSnO_2 ）粒子、ニオブドーピング二酸化チタン（ NbドーピングTiO_2 ）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。また、無機粒子としては酸化タングステン系化合物が使用できる。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。無機粒子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。

[0060] 近赤外線透過フィルタ形成用組成物が赤外線吸収剤を含有する場合、赤外線吸収剤の含有量は、組成物の全固形分の1～60質量%であることが好ましく、10～40質量%であることがより好ましい。また、可視光を遮光する色材100質量部に対し、赤外線吸収剤を10～200質量部含有することが好ましく、20～150質量部がより好ましく、30～80質量部が更に好ましい。本発明の組成物においては、赤外線吸収剤は1種単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。赤外線吸収剤を2種以上併用する場合は、その合計が上記範囲であることが好ましい。

[0061] 近赤外線透過フィルタ形成用組成物は、さらに、樹脂、硬化性化合物、溶剤、界面活性剤などを含有することができる。これらの成分としては、後述する本発明の組成物の欄で説明する材料を用いることができる。また、国際公開WO2015/182277号公報に記載された組成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。

[0062] また、近赤外線透過フィルタは、低屈折率層と高屈折率層とを交互に積層して形成することもできる。この近赤外線透過フィルタは、光の干渉の効果を利用して所定の波長の近赤外線を選択的に透過させることができる。例え

ば、高屈折率層および低屈折率層の各層の厚みや積層数を調整することで、特定波長の光の遮断および／または透過をコントロールすることができる。

[0063] 高屈折率層を構成する材料としては、波長635nmにおける屈折率が1.7以上の材料（好ましくは屈折率が1.7～4.0の材料）を用いることができる。例えば、酸化チタン、酸化ジルコニウム、五酸化タンタル、五酸化ニオブ、酸化ランタン、酸化イットリウム、酸化亜鉛、硫化亜鉛、酸化インジウムなどが挙げられる。

[0064] 低屈折率層を構成する材料としては、波長635nmにおける屈折率が1.6以下の材料（好ましくは屈折率が1.0～1.6の材料）を用いることができる。例えば、シリカ、アルミナ、フッ化ランタン、フッ化マグネシウムおよび六フッ化アルミニウムナトリウムが挙げられる。

[0065] 高屈折率層の波長635nmにおける屈折率は、1.5～3.0であることが好ましく、1.7～2.3であることがより好ましい。低屈折率層の波長635nmにおける屈折率は、1.0～1.4であることが好ましく、1.0～1.3であることがより好ましい。高屈折率層の波長635nmにおける屈折率と、低屈折率層の波長635nmにおける屈折率との差は、0.5以上であることが好ましく、0.55以上であることがより好ましく、0.6以上であることが更に好ましい。上限は特に限定はないが、5以下であることが好ましい。また、低屈折率層と高屈折率層との合計積層数は、5以上であることが好ましく、8以上であることがより好ましく、10以上であることが更に好ましい。上限は、100以下が好ましく、60以下がより好ましく、40以下が更に好ましく、30以下が特に好ましい。

[0066] 低屈折率層と高屈折率層とが交互に積層された近赤外線透過フィルタは、例えば、CVD (chemical vapor deposition) 法、スパッタ法、真空蒸着法などの方法を用いて高屈折率層と低屈折率層とを交互に積層して形成することができる。また、高屈折率層形成用組成物と低屈折率層形成用組成物とを支持体上などに交互に塗布し、乾燥して形成することもできる。また、国際公開WO2015/198784号公報の記載

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。

[0067] <<高屈折率部材 I R>>

本発明の構造体は、近赤外線透過フィルタの光路上であって、近赤外線透過フィルタへの入射光側、および、近赤外線透過フィルタからの射出光側の少なくとも一方に、上記特性を有する高屈折率部材 I Rを有する。

[0068] 高屈折率部材 I Rは、近赤外領域の光（近赤外線）を透過させるものである。高屈折率部材 I Rが透過させる近赤外線の波長は、赤外線センサでの検出に用いられる波長の近赤外線を少なくとも含むものであればよく、近赤外線透過フィルタの種類に応じて適宜選択できる。例えば、高屈折率部材 I Rは、810 nm、830 nm、850 nm、および940 nmのいずれかの波長の光を少なくとも透過させるものであることが好ましい。また、高屈折率部材 I Rは、近赤外線透過フィルタが透過させる波長領域の近赤外線を透過させるものであることが好ましい。また、高屈折率部材 I Rにおける近赤外線の透過率は、高いことが好ましく、70～100%であることがより好ましく、80～100%であることが更に好ましい。

[0069] 高屈折率部材 I Rは、近赤外線に対する屈折率が1.7以上であり、1.7～4.0であることが好ましい。下限は、1.75以上であることが好ましく、1.8以上であることがより好ましく、1.85以上であることが更に好ましい。上限は、3.5以下であることが好ましく、3.0以下であることがより好ましく、2.5以下であることが更に好ましい。

上記の屈折率は、810 nm、850 nmおよび940 nmのいずれかの波長の光に対する値であることが好ましい。

また、本発明の構造体を赤外線センサに用いる場合においては、上記の屈折率の値は、同赤外線センサでの検出に用いられる波長の近赤外線に対する値であることも好ましい。例えば、波長940 nmの光（赤外線）をセンシングに用いる赤外線センサの場合においては、高屈折率部材 I Rの上記屈折率の値は、波長940 nmの光に対する屈折率の値であることが好ましい。

[0070] 高屈折率部材 I Rにおける、可視領域の光（可視光）の透過率は特に限定

はない。可視光の透過率は低くてもよく、高くてもよい。

例えば、高屈折率部材 I R における可視光の透過率が高い場合においては、可視光用（カラーフィルタ用）の高屈折率部材（マイクロレンズや光導波路等）として用いることもできる。また、高屈折率部材 I R を、可視光用（カラーフィルタ用）の高屈折率部材と併用する際には、可視光用の高屈折率部材への影響が生じにくくでき、優れた可視光のセンシング特性を維持することができる。可視光の透過率が高い高屈折率部材 I R としては、高屈折率部材 I R の波長 400～700 nm の光に対する平均透過率が 80～100%（より好ましくは 90～100%、更に好ましくは 95～100%）である態様が好ましい一例として挙げられる。

一方、近赤外線を用いたセンシングにおける感度向上の観点からは、高屈折率部材 I R の可視光の透過率は低いことが好ましい。高屈折率部材 I R における可視光の透過率が低い場合においては、可視の遮光性を高めることができるので、近赤外線を用いたセンシングにおいて、可視光由来のノイズをより低減でき、センサ感度をより高めることができる。可視光の透過率が低い高屈折率部材 I R としては、例えば、高屈折率部材 I R の波長 400～700 nm の光に対する平均透過率が 0%以上 80%未満（より好ましくは 0～50%、更に好ましくは 0～20%）である態様が好ましい一例として挙げられる。

[0071] また、高屈折率部材 I R は、波長 800 nm 以上 2000 nm 以下の範囲における吸光度の最大値 A と、波長 400 nm 以上 800 nm 未満の範囲における吸光度の最大値 B との比である B/A は、1.0 以上とすることもできる。この場合において、 B/A の値の下限値は、1.0 以上であることが好ましく、2.0 以上であることがより好ましい。 B/A の値の上限値は、7000 以下であることが好ましく、500 以下であることがより好ましい。

[0072] 高屈折率部材 I R は、樹脂および粒子から選ばれる少なくとも 1 種を含む組成物であって、その組成物を用いて部材を形成した際に、その部材が近赤

外線を透過させ、かつ、近赤外線に対する屈折率が1.7以上である特性を有する組成物（以下、高屈折率部材形成用組成物ともいう）を用いて製造することができる。高屈折率部材形成用組成物の詳細については後述する。

[0073] 高屈折率部材 I R の形状としては特に限定はない。用途に応じて適宜選択することができる。例えば、レンズ形状、板状、フィルム状、層状、柱状、球状などが挙げられる。

[0074] 高屈折率部材 I R の用途としては、マイクロレンズ、光導波路、保護膜、平坦化膜、隔壁などが挙げられる。

[0075] 本発明の構造体において、高屈折率部材 I R は近赤外線透過フィルタの光路上に設けられていればよく、近赤外線透過フィルタへの入射光側に設けられていてもよく、近赤外線透過フィルタからの射出光側に設けられていてもよく、両方に設けられていてもよい。

[0076] 高屈折率部材 I R を近赤外線透過フィルタへの入射光側に設ける場合、高屈折率部材 I R はレンズ形状であることが好ましい。このような高屈折率部材 I R は、マイクロレンズとして好ましく用いることができる。レンズ形状としては、凹レンズ、凸レンズなどが挙げられ、用途に応じて選択できる。

[0077] マイクロレンズは、従来公知の方法を用いて製造できる。例えば、転写法、インプリント法、高屈折率部材形成用組成物を熱だれさせる等の方法を用いて製造できる。なかでも、レンズ形状の制御が行いやすいという理由から転写法が好ましい。

[0078] 転写法を用いたマイクロレンズの製造方法としては、支持体上に高屈折率部材形成用組成物を適用して高屈折率部材形成用組成物層を形成し、この高屈折率部材形成用組成物層上にレジスト層を形成し、このレジスト層をレンズ形状にパターン形成し、このパターン形成されたレジスト層をマスクとして高屈折率部材形成用組成物層をドライエッチングして、レンズ形状を高屈折率部材形成用組成物層に転写して製造することができる。また、転写法を用いたマイクロレンズの製造方法については、特開2006-73605号公報、特開2006-190903号公報、特開2008-281414号

公報、特開 2014-29524 号公報などに記載された方法を用いることもでき、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

[0079] インプリント法を用いたマイクロレンズの製造方法としては、支持体上、または、パターンを有するモールド上に高屈折率部材形成用組成物を適用し、この高屈折率部材形成用組成物をモールドと支持体とで挟持し、高屈折率部材形成用組成物をモールドと支持体とで挟持した状態で高屈折率部材形成用組成物を硬化させ、その後、支持体からモールドを剥離して製造することができる。

[0080] 高屈折率部材 I R を近赤外線透過フィルタからの射出光側に設ける場合、このような高屈折率部材 I R は、光導波路、下地層、反射防止層として好ましく用いることができる。また、高屈折率部材 I R を光導波路として用いる場合、高屈折率部材 I R の周囲に、高屈折率部材 I R よりも近赤外線（例えば、810 nm、850 nm および 940 nm のいずれかの波長の光、好ましくは、赤外線センサでの検出に用いられる波長の光）に対する屈折率が小さい低屈折率部材 I R が設けられていることが好ましい。この態様によれば、近赤外線透過フィルタからの射出光（近赤外線）を効率よく受光素子へ伝送することができる。このような光導波路としては、例えば、図 3 に示すように、高屈折率部材 I R からなるコア部 1 と、コア部の外周を覆う低屈折率部材 I R からなるクラッド部 2 とを備える構造体が挙げられる。

[0081] 上記低屈折率部材 I R の近赤外線（例えば、810 nm、850 nm および 940 nm のいずれかの波長の光、好ましくは、赤外線センサでの検出に用いられる波長の光）に対する屈折率は、0.01～1.5 であることが好ましい。下限は、0.02 以上であることが好ましく、0.05 以上であることがより好ましく、0.1 以上であることが更に好ましい。上限は、1.45 以下であることが好ましく、1.4 以下であることがより好ましく、1.35 以下であることが更に好ましい。また、高屈折率部材 I R の近赤外線に対する屈折率と、低屈折率部材 I R の近赤外線に対する屈折率との差は、0.1 以上であることが好ましく、0.2 以上であることがより好ましく、

0. 3以上であることがさらに好ましい。上限は、特に限定はないが、4. 0以下であることが好ましく、3. 5以下であることがより好ましい。

[0082] 本発明の構造体の一実施形態について図1を用いて説明する。図1に示す構造体10は、支持体11上に、近赤外線透過フィルタ12が形成されている。支持体11としては、例えば、シリコン、無アルカリガラス、ソーダガラス、パイレックス（登録商標）ガラス、石英ガラスなどの材質で構成された基板が挙げられる。また、支持体11には、電荷結合素子（CCD）や相補型金属酸化膜半導体（CMOS）等の固体撮像素子が形成されていてもよい。また、支持体11には、上部の層との密着性改良、物質の拡散防止或いは基板表面の平坦化のために下塗り層が形成されていてもよい。近赤外線透過フィルタ12は、可視領域の光を遮光し、近赤外領域の光の少なくとも一部を透過させるフィルタであって、上述した分光特性を有するフィルタである。なお、固体撮像素子が形成された支持体11を用いた場合においては、近赤外線透過フィルタ12は、固体撮像素子の受光部上に形成されている。そして、近赤外線透過フィルタ12上にマイクロレンズ13が形成されている。図1に示す構造体10においては、マイクロレンズ13が上述した特性を有する高屈折率部材1Rで構成されている。

[0083] 本発明の構造体の他の実施形態について図2を用いて説明する。図2に示す構造体20は、支持体21上に光導波路22が形成されている。また、光導波路22上に近赤外線カットフィルタ23が形成されている。また、近赤外線カットフィルタ23にマイクロレンズ24が形成されている。図2に示す構造体においては、光導波路22および／またはマイクロレンズ24が上述した特性を有する高屈折率部材1Rで構成されている。なお、図2で図示していないが、光導波路22は、図3に示されるようにコア部とクラッド部とで構成されていてもよい。

[0084] 本発明の構造体における分光特性は、用途に応じて適宜選択できる。本発明の構造体の分光特性の一例としては、例えば以下の（1）～（3）に示す態様が挙げられる。

[0085] (1) 近赤外線透過フィルタが、少なくとも波長940nmの光を透過させるフィルタであり、高屈折率部材IRは、少なくとも波長940nmの光を透過させ、かつ、波長940nmの光に対する屈折率が1.7以上である構造体。この構造体は、940nmの光をセンシングに用いた赤外線センサに用いることができる。例えば、近接センサ、モーションセンサ、距離測定センサ、生体認証センサ、ヘルスケアセンサなどに好ましく用いることができる。940nmの光は可視光由来のノイズが少なく、精度のよいセンシングが可能である。

[0086] (2) 近赤外線透過フィルタが、少なくとも波長850nmの光を透過させるフィルタであり、高屈折率部材IRは、少なくとも波長850nmの光を透過させ、かつ、波長850nmの光に対する屈折率が1.7以上である構造体。この構造体は、850nmの光をセンシングに用いた赤外線センサに用いることができる。例えば、近接センサ、モーションセンサ、距離測定センサ、生体認証センサ、ヘルスケアセンサなどに好ましく用いることができる。

[0087] (3) 近赤外線透過フィルタが、少なくとも波長810nmの光を透過させるフィルタであり、高屈折率部材IRは、少なくとも波長810nmの光を透過させ、かつ、波長810nmの光に対する屈折率が1.7以上である構造体。この構造体は、810nmの光をセンシングに用いた赤外線センサに用いることができる。例えば、虹彩センサ、近接センサ、モーションセンサ、距離測定センサ、生体認証センサ、ヘルスケアセンサなどに好ましく用いることができる。

[0088] 本発明の構造体は、更に、有彩色着色剤を含むカラーフィルタを含むことも好ましい。この態様によれば、カラー画像による画像認識と、近赤外線を用いたセンシングとを同時に行うことができる。

[0089] 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、上述した有彩色着色剤が挙げられる。着色組成物には、樹脂、硬化性化合物、光重合開始剤、界面活性剤、有機溶剤、重合禁止

剤などをさらに含有させることができる。これらは、公知のカラーフィルタ用の着色組成物に用いられる材料を用いることができる。また、本発明の組成物で説明した材料を用いることもできる。

[0090] 図4、5を用いて、カラーフィルタを更に有する本発明の構造体の一実施形態について説明する。

[0091] 図4に示す構造体100において、符号110は支持体である。支持体としては、上述したものが挙げられる。以下、支持体として固体撮像素子を用いた場合を例に挙げて説明する。この構造体100は、支持体（固体撮像素子）110の受光部（図示しない）上に近赤外線カットフィルタ111と、近赤外線透過フィルタ114とが形成されている。近赤外線カットフィルタ111は、可視光（例えば、波長400～700nmの光）を透過させ、近赤外線（例えば、波長800～1300nmの光の少なくとも一部）を遮光するフィルタである。近赤外線透過フィルタ114は、可視領域の光を遮光し、近赤外領域の光の少なくとも一部を透過させるフィルタであって、上述した分光特性を有するフィルタである。

[0092] 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は、特定の波長の可視光を透過及び吸収する画素パターンが形成されたフィルタであって、例えば、赤色（R）、緑色（G）、青色（B）の画素パターンが形成されたフィルタなどが用いられる。

[0093] カラーフィルタ112および近赤外線透過フィルタ114の入射光hν側には、それぞれ、マイクロレンズ120、121が配置されている。そして、各マイクロレンズを覆うように平坦化層116が形成されている。

[0094] この構造体においては、近赤外線透過フィルタ114上に設けられたマイクロレンズ121が上述した特性を有する高屈折率部材IRで構成されている。カラーフィルタ112上に設けられたマイクロレンズ120は、上述した特性を有する高屈折率部材IRで構成されていてもよいし、従来公知のカラーフィルタ用のマイクロレンズを用いることもできる。従来公知のカラーフィルタ用のマイクロレンズとしては、特開2014-29524号公報、

特開２０１５－１９３８０９号公報、特開２０１４－１６２８３０号公報、特開２０１２－２５５１４８号公報の記載を参酌でき、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

[0095] 図５に示す構造体２００において、符号２１０は支持体である。支持体としては、上述したものが挙げられる。以下、支持体として固体撮像素子を用いた場合を例に挙げて説明する。

[0096] この構造体２００は、支持体（固体撮像素子）２１０の受光部（図示しない）上に近赤外線カットフィルタ２１１と、近赤外線透過フィルタ２１４とが形成されている。また、支持体（固体撮像素子）２１０と近赤外線カットフィルタ２１１との間、および、支持体（固体撮像素子）２１０と近赤外線透過フィルタ２１４との間には、それぞれ光導波路２３０、２３１が形成されている。

[0097] 近赤外線カットフィルタ２１１上には、カラーフィルタ２１２が積層している。また、カラーフィルタ２１２および近赤外線透過フィルタ２１４の入射光側には、それぞれ、マイクロレンズ２２０、２２１が配置されている。そして、各マイクロレンズを覆うように平坦化層２１６が形成されている。

[0098] この構造体においては、近赤外線透過フィルタ２１４上に設けられたマイクロレンズ２２１、および／または支持体（固体撮像素子）２１０と近赤外線透過フィルタ２１４との間に形成された光導波路２３１が上述した特性を有する高屈折率部材１Ｒで構成されている。カラーフィルタ２１２上に設けられたマイクロレンズ２２０は、上述した特性を有する高屈折率部材１Ｒで構成されていてもよいし、従来公知のカラーフィルタ用のマイクロレンズを用いることもできる。また、支持体（固体撮像素子）２１０と近赤外線カットフィルタ２１１との間に形成された光導波路２３０は、上述した特性を有する高屈折率部材１Ｒで構成されていてもよいし、従来公知のカラーフィルタ用の光導波路を用いることもできる。従来公知のカラーフィルタ用の光導波路としては、特開２０１５－２１５４６７号公報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。

[0099] なお、図4、5に示す実施形態では、カラーフィルタ112(212)が、近赤外線カットフィルタ111(211)よりも入射光H側(2)に設けられているが、近赤外線カットフィルタ111(211)と、カラーフィルタ112(212)との順序を入れ替えて、近赤外線カットフィルタ111(211)を、カラーフィルタ112(212)よりも入射光H側(2)に設けてもよい。

また、図4、5に示す実施形態では、近赤外線カットフィルタ111(211)とカラーフィルタ112(212)は隣接して積層しているが、両フィルタは必ずしも隣接している必要はなく、両者の間に他の層が設けられていても良い。

[0100] 本発明の構造体は、固体撮像素子、赤外線センサなどに用いることができる。本発明の構造体によれば、近赤外線の集光性を高めることができ、固体撮像素子や赤外線センサにおける近赤外線に対する感度を高めることができる。このため、より精度の高いセンシングを行うことができる。

[0101] <固体撮像素子、赤外線センサ>

次に、本発明の固体撮像素子について説明する。本発明の固体撮像素子は、本発明の構造体を有し、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。また、本発明の赤外線センサは、本発明の構造体を有し、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。例えば、以下のような構成が挙げられる。

[0102] 支持体上に、固体撮像素子(CCDイメージセンサ、CMOSイメージセンサ等)の受光エリアを構成する複数のフォトダイオードおよびポリシリコン等からなる転送電極を有し、フォトダイオードおよび転送電極上にフォトダイオードの受光部のみ開口したタングステン等からなる遮光膜を有し、遮光膜上に遮光膜全面およびフォトダイオード受光部を覆うように形成された窒化シリコン等からなるデバイス保護膜を有し、デバイス保護膜上に、本発明の構造体を有する構成が挙げられる。

[0103] <本発明の組成物（高屈折率部材形成用組成物）>

次に、本発明の組成物（高屈折率部材形成用組成物）について説明する。本発明の組成物は、上述した構造体の、上記部材を形成するための組成物であって、樹脂および粒子から選ばれる少なくとも１種を含む組成物である。そして、この組成物を用いて厚さ $0.1\text{ }\mu\text{m}$ の膜を形成した場合において、この膜は、近赤外領域の光を透過させ、かつ、近赤外領域の光に対する屈折率が 1.7 以上である特性を有する。

[0104] 上記の透過率および屈折率の評価に用いられる膜は、支持体上に高屈折率部材形成用組成物を塗布し、 200°C で５分間乾燥して形成して得られたものであることが好ましい。上記膜の屈折率、透過率などの特性については、上述した高屈折率部材ＩＲの欄にて説明した内容が挙げられ、好ましい範囲も同様である。

[0105] 本発明の組成物は、必要な光を透過し、感度等を高める目的から、近赤外領域の光に対する透過性が高いことが好ましい。具体的には、本発明の組成物を用いて膜厚 $1.0\text{ }\mu\text{m}$ の硬化膜を形成した時、硬化膜の厚み方向に対する光透過率が $700\sim 1200\text{ nm}$ の波長領域全域に渡って 90% 以上であることが好ましい。組成物に用いる各成分も上記透過率条件を満たす成分から選択されることが好ましい。

[0106] <粒子>

本発明の組成物は粒子を含有することが好ましい。粒子の近赤外線に対する屈折率は、 1.7 以上であることが好ましく、 $1.7\sim 4.0$ であることがより好ましい。下限は、 1.75 以上であることが好ましく、 1.8 以上であることがより好ましく、 1.85 以上であることが更に好ましい。上限は、 3.9 以下であることが好ましく、 3.5 以下であることがより好ましく、 3.0 以下であることが更に好ましい。上記の屈折率は、 810 nm 、 850 nm および 940 nm のいずれかの波長の光に対する値であることが好ましい。また、本発明の構造体を赤外線センサに用いる場合においては、上記の屈折率の値は、同赤外線センサでの検出に用いられる波長の近赤外線

に対する値であることも好ましい。

[0107] 粒子の屈折率は以下の方法で測定することができる。まず、粒子と、屈折率が既知である樹脂（分散剤）と、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートとを用いて分散液を作製する。その後、作製した分散液と屈折率が既知の樹脂とを混合し、塗布液の全固形分中における粒子の濃度が10質量%、20質量%、30質量%、40質量%の塗布液を作製する。これらの塗布液をシリコンウエハ上に厚さ300nmで製膜した後、得られる膜の屈折率をエリプソメトリー（ラムダエースRE-3300（商品名）、大日本スクリーン製造（株））を用いて測定する。その後、粒子の濃度と屈折率をグラフ上にプロットして、粒子の屈折率を導出する。

[0108] 粒子の平均一次粒子径は、1～1000nm以下が好ましい。上限は、900nm以下が好ましく、500nm以下がより好ましい。下限は、2nm以上が好ましく、5nm以上がより好ましい。本発明において、粒子の平均一次粒子径の値としては、粒子の一次粒子径の粒度分布から算出された一次粒子の数平均径を用いる。粒子の一次粒子径は、粒子を透過型電子顕微鏡（TEM）で観察し、粒子が凝集していない部分を観察することで求めることができる。一次粒子の粒度分布は、一次粒子を透過型電子顕微鏡で撮影した後、その写真を画像処理装置で画像処理して求めることができる。透過型電子顕微鏡としては、（株）日立製作所製電子顕微鏡（H-7000）を用いることができる。画像処理装置としては、（株）ニレコ製ルーゼックスAPを用いることができる。

[0109] 粒子としては、無機粒子、有機粒子が挙げられ、近赤外線に対する屈折率の高い部材が得られやすいという理由から有機粒子が好ましい。

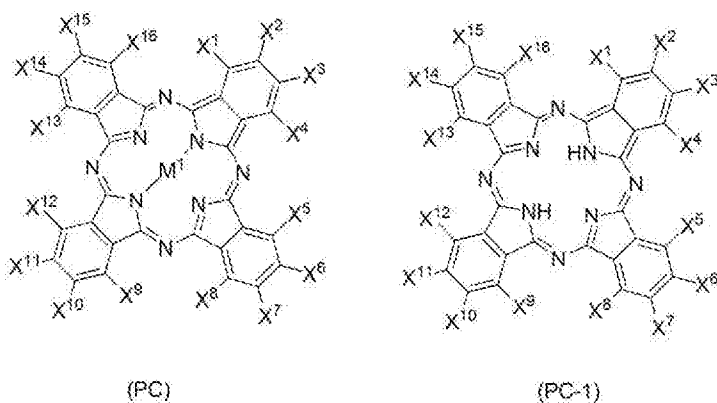
[0110] 無機粒子としては、無機化合物の粒子を用いることができる。例えば、Ge、 $\epsilon\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、BaFe、SrFe等の鉄化合物を用いることもできる。また、金属酸化物や、磁性体粒子等を用いることもできる。

[0111] 有機粒子としては、有機化合物の粒子を用いることができる。有機化合物としては、公知の顔料や染料等を用いることができる。屈折率を高めるとい

う観点から分極が大きい化合物が好ましい。また、特定の近赤外領域で高い屈折率を持つ為には、狙いの波長の近傍に吸収のピークを有することが好ましい。また、特定の近赤外波長では透明である必要があるため、シャープな吸収を持つものが好ましい。具体的な例としては、フタロシアニン化合物、ナフトロシアニン化合物などが挙げられる。

[0112] フタロシアニン化合物としては、式（PC）で表される化合物、および、式（PC-1）で表される化合物が挙げられ、式（PC）で表される化合物が好ましい。

[化7]



[0113] 式（PC）および式（PC-1）において、X¹～X¹⁶は、各々独立に、水素原子又は置換基を表す。式（PC）において、M¹は、金属原子もしくは無機化合物を表す。

[0114] X¹～X¹⁶が表す置換基としては、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロアリール基、アミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロアリールオキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルファモイル基、カルバモイル基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロアリールチオ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、ヘテロアリールスルホニル基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、ヘテロアリールスルフィニル基、ウレイド基、リン酸アミド基、ヒドロキシル基、メルカ

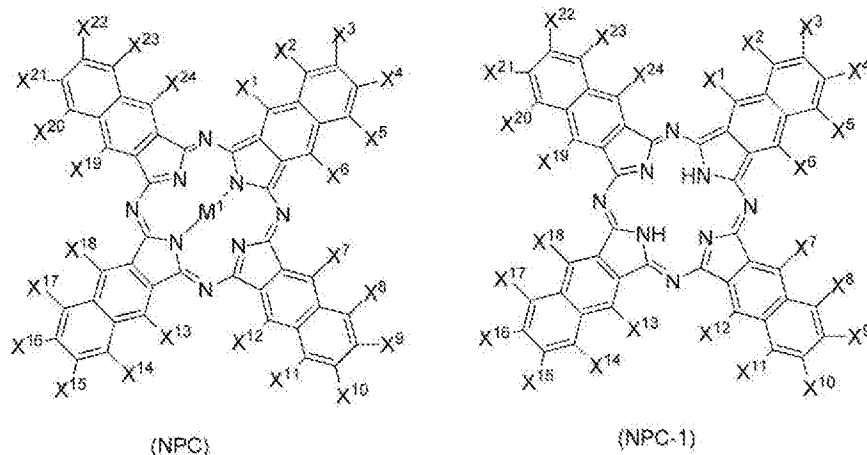
プト基、ハロゲン原子、シアノ基、スルホ基、カルボキシ基、ニトロ基、ヒドロキサム酸基、スルフィノ基、ヒドラジノ基、イミノ基などが挙げられる。例えば、ハロゲン原子、アルコキシ基、アリールアルコキシ基、ヘテロアリールアルコキシ基、アミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基及びヘテロアリールチオ基が挙げられる。近赤外線に対する屈折率を高めるという観点から分極が高い方が好ましい。置換基としては電子求引性基が好ましく、F、Cl、Br、I等のハロゲンや、ニトロ基、シアノ基等が好ましい。

M¹が表す金属原子としては、Li、Na、Mg、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Sn、PbおよびPtが挙げられる。無機化合物としては、VO、TiO、AlCl、SiCl₂、SnCl₂等が挙げられる。また、フタロシアニン環に配位するM¹は、周期表の右下に向かうほど、フタロシアニン化合物の密度を高められる。

フタロシアニン化合物としては、近赤外線に対する屈折率を高めるという観点から分極が高い方が好ましい。このような観点から、式(PC)および式(PC-1)におけるX¹~X¹⁶の少なくとも一つは、置換基であることが好ましい。また、置換基としては電子求引性基が好ましく、F、Cl、Br、I等のハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基等がより好ましい。

[0115] 本発明において、ナフタロシアニン化合物としては、式(NPC)で表される化合物、および、式(NPC-1)で表される化合物が挙げられ、式(NPC)で表される化合物が好ましい。

[化8]



式 (NPC) および式 (NPC-1) において、 $X^1 \sim X^{24}$ は、各々独立に、水素原子又は置換基を表す。式 (NPC) において、 M^1 は、金属原子もしくは無機化合物を表す。式 (NPC) および式 (NPC-1) の $X^1 \sim X^{24}$ における置換基は、式 (PC) の $X^1 \sim X^{16}$ で説明した置換基が挙げられる。式 (NPC) の M^1 における金属原子および無機化合物は、式 (PC) の M^1 で説明した金属原子および無機化合物が挙げられる。ナフトロシアニン環に配位する M^1 は、周期表の右下に向かうほど、ナフトロシアニン化合物の密度を高められる。

ナフトロシアニン化合物としては、近赤外線に対する屈折率を高めるという観点から分極が高い方が好ましい。このような観点から、式 (NPC) および式 (NPC-1) における $X^1 \sim X^{24}$ の少なくとも一つは、置換基であることが好ましい。また、置換基としては電子求引性基が好ましく、F、Cl、Br、I等のハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基等がより好ましい。

[0116] 有機粒子の具体例としては、フタロシアニン、リチウムフタロシアニン、ナトリウムフタロシアニン、マグネシウムフタロシアニン、クロロアルミニウムフタロシアニン、2塩化ケイ素フタロシアニン、チタンフタロシアニン、酸化バナジウムフタロシアニン、マンガンフタロシアニン、鉄フタロシアニン、コバルトフタロシアニン、ニッケルフタロシアニン、 α 型銅フタロシアニン、 β 型銅フタロシアニン、 ε 型銅フタロシアニン、亜鉛フタロシアニ

ン、スズフタロシアニン、スズジクロリドフタロシアニン、鉛フタロシアニン、プラチナフタロシアニン、ニトリルフタロシアニンなどのフタロシアニン化合物の粒子、ナフタロシアニンなどのナフタロシアニン化合物の粒子などが挙げられる。また、フタロシアニン化合物の粒子として、C. I. Pigment Blue 15, 15 : 1, 15 : 2, 15 : 3, 15 : 4, 15 : 6, 16、C. I. Pigment Green 7, 36, 58, 59などを用いることもできる。

[0117] 本発明の組成物において、粒子の含有量は、組成物の全固形分に対して、0.01～80質量%であることが好ましい。下限は、1質量%以上が好ましく、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、75質量%以下が好ましく、70質量%以下がより好ましく、65質量%以下が更に好ましく、60質量%以下が特に好ましい。組成物中における粒子の含有量が80質量%以下（好ましくは75質量%以下、より好ましくは70質量%以下）であれば、転写法にてレンズ形状の部材を製造する際において、部材表面の平滑性を高めることができる。

また、本発明の組成物が、粒子と樹脂とを含む場合、樹脂100質量部に対して、粒子を1～100質量部含有することが好ましく、1～50質量部含有することがより好ましく、1～30質量部含有することが更に好ましい。粒子と樹脂とを上記の割合で含有することで、転写法にてレンズ形状の部材を製造する際において、部材表面の平滑性を高めることができる。

[0118] <<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、粒子を組成物中で分散させる用途や、バインダーの用途で配合される。なお、主に粒子等を組成物中で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を目的として樹脂を使用することもできる。

[0119] 樹脂の重量平均分子量（Mw）は、2,000～2,000,000が好ましい。上限は、1,000,000以下が好ましく、500,000以下がより好

ましい。下限は、3,000以上が好ましく、5,000以上がより好ましい。

[0120] 樹脂としては、例えば、(メタ)アクリル樹脂、(メタ)アクリルアミド樹脂、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ホスフィンオキシド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリオレフィン樹脂、環状オレフィン樹脂、ポリエステル樹脂、スチレン樹脂、シロキサン樹脂などが挙げられる。

[0121] 本発明において、樹脂として、近赤外線に対する屈折率が1.7以上である樹脂（以下、高屈折率樹脂ともいう）を用いてもよい。樹脂の近赤外線に対する屈折率は、1.7～4.0であることが好ましい。下限は、1.75以上であることが好ましく、1.8以上であることがより好ましく、1.85以上であることが更に好ましい。上限は、3.9以下であることが好ましく、3.5以下であることがより好ましく、3.0以下であることが更に好ましい。上記の屈折率は、810nm、850nmおよび940nmのいずれかの波長の光に対する値であることが好ましい。また、本発明の構造体を赤外線センサに用いる場合においては、上記の屈折率の値は、同赤外線センサでの検出に用いられる波長の近赤外線に対する値であることも好ましい。高屈折率樹脂は、バインダーや分散剤として用いることができる。

[0122] 樹脂の屈折率は、以下の方法で未硬化の状態で測定することができる。具体的な測定方法は、シリコンウエハ上に測定対象となる樹脂のみからなる膜を厚さ300nmで製膜した後、得られた膜の屈折率をエリプソメトリー（ラムダエースRE-3300（商品名）、大日本スクリーン製造（株））を用いて測定する。

[0123] 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種以上であつ

てもよい。酸基を有する樹脂はアルカリ可溶性樹脂や、分散剤として用いることもできる。

[0124] 酸基を有する樹脂の重量平均分子量 (M_w) は、5000~200,000であることが好ましい。上限は、100,000以下が好ましく、20,000以下がより好ましい。また、数平均分子量 (M_n) は、1000~20,000であることが好ましい。

[0125] 酸基を有する樹脂の酸価は、30~500 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、400 mg KOH/g 以下がより好ましく、200 mg KOH/g 以下がさらに好ましく、150 mg KOH/g 以下が特に好ましく、120 mg KOH/g 以下が最も好ましい。

[0126] 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

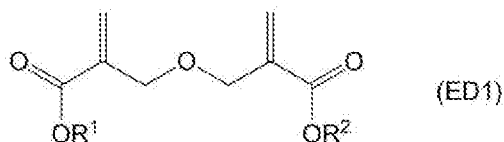
スチレン、ビニルトルエン、グリシジルメタクリレート、アクリロニトリル、ビニルアセテート、N-ビニルピロリドン、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、ポリスチレンマクロモノマー、ポリメチルメタクリレートマクロモノマー等が挙げられる。また他のモノマーは、特開平10-300922号公報に記載のN位置換マレイミドモノマー、例えば、N-フェニルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド等を用いることもできる。なお、これらの(メタ)アクリル酸と共重合可能な他のモノマーは1種のみであってもよいし、2種以上であってもよい。

[0127] 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。

[0128] 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。

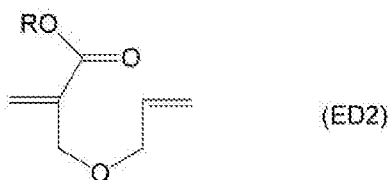
[0129]

[化9]



[0130] 式 (ED1) 中、 R^1 および R^2 は、それぞれ独立して、置換基を有していてもよい炭素数 1 ～ 25 の炭化水素基または水素原子を表す。

[化10]

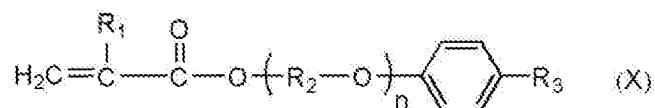


式 (ED2) 中、 R は、水素原子または炭素数 1 ～ 30 の有機基を表す。
式 (ED2) の具体例としては、特開 2010-168539 号公報の記載を参酌できる。

[0131] エーテルダイマーの具体例としては、例えば、特開 2013-29760 号公報の段落番号 0317 を参酌することができ、この内容は本明細書に組み込まれる。エーテルダイマーは、1 種のみであってもよいし、2 種以上であってもよい。

[0132] 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もよい。

[化11]



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、ベンゼン環を含んでもよい炭素数 1 ～ 20 のアルキル基または水素原子を表す。 n は 1 ～ 15 の整数を表す。

[0133] 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 2012/02350

99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。

[0134] 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、(メタ)アクリロイルオキシ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。なお、硬化性基を有する樹脂は、硬化性化合物でもある。

[0135] 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RD-F8(日本触媒(株)製)などが挙げられる。

[0136] 本発明において、樹脂は、マーブルーフG-0150M、G-0105SA、G-0130SP、G-0250SP、G-1005S、G-1005SA、G-1010S、G-2050M、G-01100、G-01758(日油(株)製、エポキシ基含有ポリマー)や、ARTON F4520(JSR(株)製)などを使用することも好ましい。

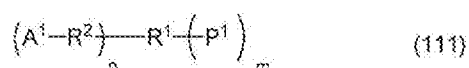
[0137] 本発明の組成物は、分散剤としての樹脂を含有することができる。分散剤としては、高分子分散剤〔例えば、アミン基を有する樹脂(ポリアミドアミンとその塩など)、オリゴイミン系樹脂、ポリカルボン酸とその塩、高分子量不飽和酸エステル、変性ポリウレタン、変性ポリエステル、変性ポリ(メ

タ) アクリレート、(メタ) アクリル系共重合体、ナフタレンスルホン酸ホルマリン重縮合物]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。

[0138] 分散剤は、粒子に対する吸着能を有する部位（以下、「吸着部位」と総称する）を有する樹脂であることが好ましい。吸着部位としては、酸基、ウレア基、ウレタン基、配位性酸素原子を有する基、塩基性窒素原子を有する基、複素環基、アルキルオキシカルボニル基、アルキルアミノカルボニル基、カルボキシル基、スルホンアミド基、アルコキシシリル基、エポキシ基、イソシアネート基及びヒドロキシル基よりなる群から選択される基を少なくとも1種類有する1価の置換基等が挙げられる。吸着部位は、酸系吸着部位であることが好ましい。酸系吸着部位としては酸基等が挙げられる。なかでも、酸系吸着部位としてはリン原子含有基またはカルボキシル基の少なくとも一方であることが好ましい。リン原子含有基としては、リン酸エステル基、ポリリン酸エステル基、リン酸基等が挙げられる。吸着部位の詳細については、特開2015-34961号公報の段落番号0073～0080を参酌でき、この内容は本明細書に組み込まれる。

[0139] 本発明において、分散剤としての樹脂は、デンドリマーを用いることができる。デンドリマーとしては、下記式(111)で表される樹脂が好ましい。

[0140] [化12]



[0141] 上記式(111)中、 R^1 は、 $(m+n)$ 価の連結基を表し、 R^2 は単結合又は2価の連結基を表す。 A^1 は、酸基、ウレア基、ウレタン基、配位性酸素原子を有する基、塩基性窒素原子を有する基、複素環基、アルキルオキシカルボニル基、アルキルアミノカルボニル基、カルボキシル基、スルホンアミド基、アルコキシシリル基、エポキシ基、イソシアネート基及びヒドロキシル

基よりなる群から選択される基を少なくとも1種類有する1価の置換基を表す。 n 個の A^1 及び R^2 は、それぞれ、同一であっても、異なってもよい。 m は8以下の正の数を表し、 n は1～9を表し、 $m+n$ は3～10である。 P^1 は1価のポリマー鎖を表す。 m 個の P^1 は、同一であっても、異なってもよい。

[0142] 式(111)において、 R^1 が表す($m+n$)価の連結基としては、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個の硫黄原子から構成される基が挙げられる。($m+n$) 価の連結基の詳細については、特開2007-277514号公報の段落番号0076～0084を参酌でき、この内容は本明細書に組み込まれる。

[0143] 式(111)において P^1 が表す1価のポリマー鎖としては、ビニル化合物由来の繰り返し単位を有する1価のポリマー鎖が好ましい。ポリマー鎖の詳細については、特開2007-277514号公報の段落番号0087～0098を参酌でき、この内容は本明細書に組み込まれる。

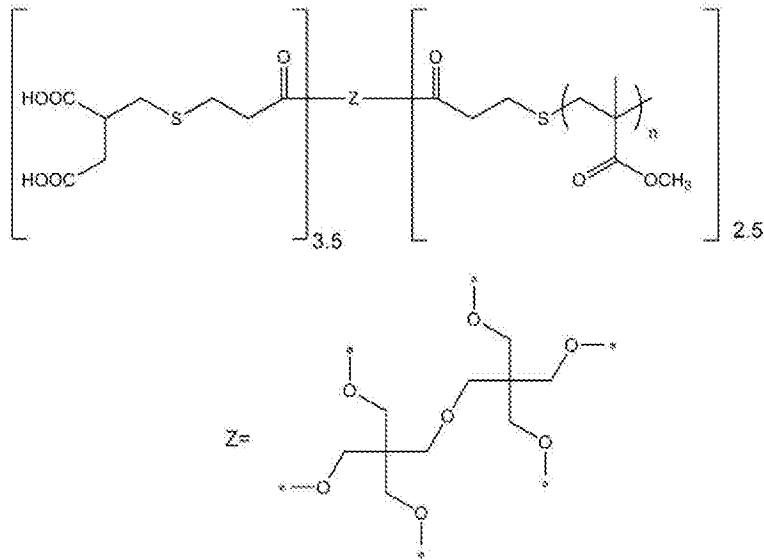
[0144] 式(111)において R^2 が表す2価の連結基としては、1～100個の炭素原子、0～10個の窒素原子、0～50個の酸素原子、1～200個の水素原子、および0～20個の硫黄原子から構成される基が挙げられる。2価の連結基の詳細については、特開2007-277514号公報の段落番号0071～0075を参酌でき、この内容は本明細書に組み込まれる。

[0145] 式(111)において A^1 が表す1価の置換基の詳細については、特開2007-277514号公報の段落番号0041～0070を参酌でき、この内容は本明細書に組み込まれる。

[0146] 上記式(111)で表される樹脂は、特開2007-277514号公報の段落番号0039(対応する米国特許出願公開第2010/023359号明細書の段落番号0053)の記載、特開2015-34961号公報の段落番号0081～0117の記載、特許5909468号公報、特許5894943号公報、および特許5894944号公報の記載を参酌でき、

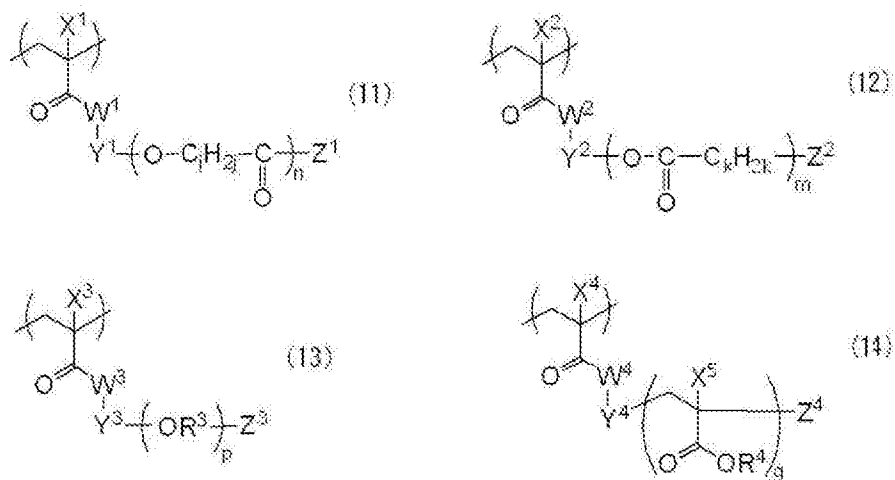
これらの内容は本明細書に組み込まれる。また、上記式（１１１）で表される樹脂の具体例としては下記の樹脂が挙げられる。

[化13]



[0147] 本発明において、分散剤としての樹脂は、下記式（１１）～式（１４）のいずれかで表される繰り返し単位を含むグラフト共重合体を用いることもできる。

[0148] [化14]

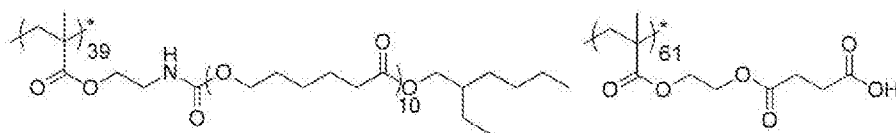


[0149] 式（１１）～式（１４）において、 W^1 、 W^2 、 W^3 、及び W^4 はそれぞれ独立に酸素原子、または、NHを表し、 X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 、及び X^5 はそれぞれ独立に水素原子又は１価の基を表し、 Y^1 、 Y^2 、 Y^3 、及び Y^4 はそれぞれ独立に

2価の連結基を表し、 Z^1 、 Z^2 、 Z^3 、及び Z^4 はそれぞれ独立に1価の基を表し、 R^3 はアルキレン基を表し、 R^4 は水素原子又は1価の基を表し、 n 、 m 、 p 、及び q はそれぞれ独立に1～500の整数を表し、 j 及び k はそれぞれ独立に2～8の整数を表す。式(13)において、 p が2～500のとき、複数存在する R^3 は互いに同じであっても異なってもよく、式(14)において、 q が2～500のとき、複数存在する X^5 及び R^4 は互いに同じであっても異なってもよい。

[0150] 上記グラフト共重合体については、特開2012-255128号公報の段落番号0025～0094の記載を参酌でき、本明細書には上記内容が組み込まれる。上記グラフト共重合体の具体例としては、例えば、以下の樹脂が挙げられる。下記樹脂中、主鎖に付記した数値はモル比を表し、側鎖に付記した数値は繰り返し数を表す。また、特開2012-255128号公報の段落番号0072～0094に記載の樹脂が挙げられ、この内容は本明細書に組み込まれる。

[化15]



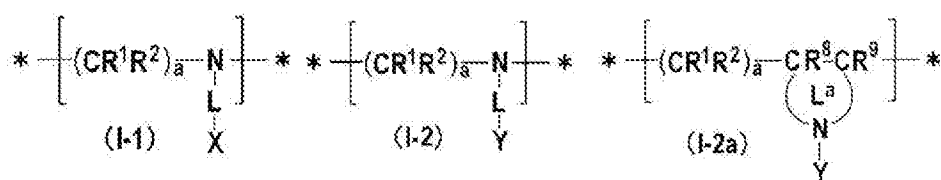
[0151] 本発明において、分散剤としての樹脂は、主鎖及び側鎖の少なくとも一方に塩基性窒素原子を含むオリゴイミン系分散剤を用いることもできる。オリゴイミン系分散剤としては、 pK_a 14以下の官能基を有する部分構造 X を有する繰り返し単位と、原子数40～10,000のオリゴマー鎖又はポリマー鎖 Y を含む側鎖とを有し、かつ主鎖及び側鎖の少なくとも一方に塩基性窒素原子を有する樹脂が好ましい。

[0152] ここで、塩基性窒素原子とは、塩基性を呈する窒素原子であれば特に制限はないが、樹脂が pK_b 14以下の窒素原子を有する構造を含有することが好ましく、 pK_b 10以下の窒素原子を有する構造を含有することがより好ましい。本発明において pK_b （塩基強度）とは、水温25℃での pK_b を

いい、塩基の強さを定量的に表すための指標のひとつであり、塩基性度定数と同義である。塩基強度 pK_b と、酸強度 pK_a とは、 $pK_b = 14 - pK_a$ の関係にある。

[0153] オリゴイミン系分散剤は、例えば、式 (1-1) で表される繰り返し単位と、式 (1-2) で表される繰り返し単位および式 (1-2a) で表される繰り返し単位の少なくとも一方を含む樹脂などが挙げられる。

[0154] [化16]



R^1 、 R^2 、 R^8 および R^9 は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子又はアルキル基（炭素数1～6が好ましい）を表す。

a は、各々独立に、1～5の整数を表す。

$*$ は繰り返し単位間の連結部を表す。

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

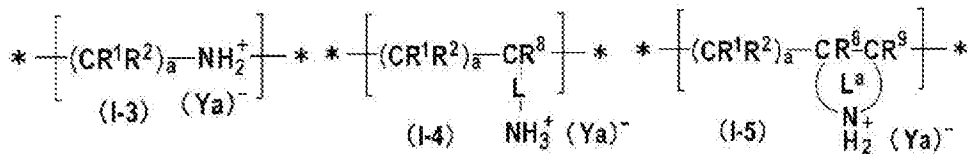
L^a は CR^8CR^9 と N とともに環構造を形成する構造部位であり、 CR^8CR^9 の炭素原子と合わせて炭素数3～7の非芳香族複素環を形成する構造部位であることが好ましい。

X は pK_a 14以下の官能基を有する基を表す。

Y は原子数40～10,000のオリゴマー鎖又はポリマー鎖を表す。

[0155] 上記分散剤（オリゴイミン系分散剤）は、さらに式（1-3）、式（1-4）、および、式（1-5）で表される繰り返し単位から選ばれる1種類以上を共重合成分として含有していてもよい。上記分散剤が、このような繰り返し単位を含むことで、粒子の分散性を更に向上させることができる。

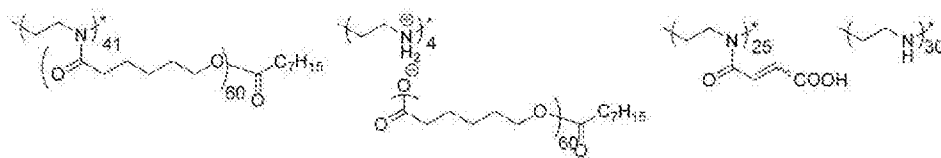
[化17]



[0156] R^1 、 R^2 、 R^8 、 R^9 、 L 、 L^a 、 a 及び*は、式（1-1）、（1-2）、（1-2a）における R^1 、 R^2 、 R^8 、 R^9 、 L 、 L^a 、 a 及び*と同義である。 Ya はアニオン基を有する原子数40～10,000の側鎖を表す。

[0157] オリゴイミン系分散剤については、特開2015-34961号公報の段落番号0118～0190の記載を参酌でき、この内容は本明細書に組み込まれる。オリゴイミン系分散剤の具体例としては、例えば、下記の樹脂や、特開2015-34961号公報の段落番号0169～0190に記載の樹脂を用いることができる。下記式中、主鎖に付記した数値はモル比を表し、側鎖に付記した数値は繰り返し数を表す。

[化18]



[0158] また、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、BYK Chemie社製のDISPERBYKシリーズ（例えば、DISPERBYK 103、111）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。また、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。

[0159] 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て 1 ～ 99.9 質量%であることが好ましい。下限は、20 質量%以上が好ましく、30 質量%以上がより好ましい。上限は、90 質量%以下が好ましく、80 質量%以下がより好ましい。

樹脂として、上記高屈折率樹脂を用いる場合、樹脂として高屈折率樹脂のみを用いてもよく、高屈折率樹脂と近赤外線に対する屈折率が 1.7 未満の樹脂を併用してもよい。また、樹脂全量中における高屈折率樹脂の含有量は、1 ～ 100 質量%であることが好ましく、10 ～ 100 質量%であることがより好ましい。

本発明の組成物において、分散剤の含有量は、組成物の全固形分に対して、1 ～ 80 質量%が好ましい。上限は、70 質量%以下が好ましく、60 質量%以下がさらに好ましい。下限は、3 質量%以上が好ましく、5 質量%以上がさらに好ましい。また、分散剤の含有量は、粒子 100 質量部に対して、1 ～ 200 質量部が好ましい。上限は、100 質量部以下が好ましく、50 質量部以下がさらに好ましい。下限は、3 質量部以上が好ましく、5 質量部以上がさらに好ましい。

樹脂は 1 種類のみを含んでいてもよいし、2 種類以上含んでいてもよい。

[0160] <<溶剤>>

本発明の組成物は溶剤を含有することが好ましい。溶剤は種々の有機溶剤を用いて構成することができる。有機溶剤としては、エステル類、エーテル類、ケトン類、芳香族炭化水素類などが挙げられる。具体例としては、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、エチルセロソルブアセテート、乳酸エチル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、酢酸ブチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、2-ヘプタノン、シクロヘキサノン、エチルカルビトールアセテート、ブチルカルビトールアセテート、プロピレングリコールメチルエーテル、及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートなどが挙げられる。有機溶剤の詳細は、国際公開 WO 2015/166779 号公報の段落番号 0223 の記載を参酌でき、

この内容は本明細書に組み込まれる。ただし溶剤としての芳香族炭化水素類（ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等）は、環境面等の理由により低減したほうがよい場合がある（例えば、有機溶剤全量に対して、50質量ppm（parts per million）以下とすることもでき、10質量ppm以下とすることもでき、1質量ppm以下とすることもできる）。

[0161] 有機溶剤は、1種単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。有機溶剤を2種以上組み合わせ用いる場合、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、エチルセロソルブアセテート、乳酸エチル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、酢酸ブチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、2-ヘプタノン、シクロヘキサノン、エチルカルビトールアセテート、ブチルカルビトールアセテート、プロピレングリコールメチルエーテル、及びプロピレングリコールメチルエーテルアセテートから選択される2種以上で構成される混合溶液が好ましい。

[0162] 本発明において、金属含有量の少ない溶剤を用いることが好ましく、溶剤の金属含有量は、例えば10質量ppb（parts per billion）以下であることが好ましい。必要に応じて質量ppt（parts per trillion）レベルの溶剤を用いてもよく、そのような高純度溶剤は例えば東洋合成社が提供している（化学工業日報、2015年11月13日）。

[0163] 溶剤から金属等の不純物を除去する方法としては、例えば、蒸留（分子蒸留や薄膜蒸留等）やフィルタを用いたろ過を挙げることができる。ろ過に用いるフィルタのフィルタ孔径としては、10nm以下が好ましく、5nm以下がより好ましく、3nm以下が更に好ましい。フィルタの材質は、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレンまたはナイロンが好ましい。

[0164] 溶剤は、異性体（同じ原子数で異なる構造の化合物）が含まれていてもよい。また、異性体は、1種のみが含まれていてもよいし、複数種含まれていてもよい。

[0165] 本発明において、有機溶剤は、過酸化物の含有率が0.8 mmol/L以下であることが好ましく、過酸化物を実質的に含まないことがより好ましい。

[0166] 溶剤の含有量は、組成物の固形分濃度が、1～90質量%となる量が好ましい。上限は、80質量%以下がより好ましい。下限は、10質量%以上がより好ましい。

また、本発明の組成物（高屈折率部材形成用組成物）を用いて、転写法にてレンズ形状の高屈折率部材IRを製造する場合においては、溶剤の含有量は、組成物の固形分濃度が、10～70質量%となる量が好ましい。上限は、60質量%以下がより好ましい。下限は、15質量%以上がより好ましい。

[0167] <<硬化性化合物>>

本発明の組成物は、硬化性化合物を含有することが好ましい。硬化性化合物としては、ラジカル、酸、熱により硬化可能な公知の化合物を用いることができる。例えば、エチレン性不飽和結合を有する基を有する化合物、エポキシ基を有する化合物、メチロール基を有する化合物等が挙げられる。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、（メタ）アクリロイルオキシ基などが挙げられ、（メタ）アクリロイル基、（メタ）アクリロイルオキシ基が好ましい。硬化性化合物は、重合性化合物であることが好ましく、ラジカル重合性化合物であることがより好ましい。重合性化合物としては、エチレン性不飽和結合を有する基を有する化合物などが挙げられる。

[0168] 硬化性化合物の含有量は、組成物の全固形分に対し、1～80質量%が好ましい。下限は、3質量%以上が好ましく、5質量%以上がより好ましい。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。硬化性化合物は、1種単独であってもよいし、2種以上を併用してもよい。2種以上を併用する場合は、合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0169] （エチレン性不飽和結合を有する基を有する化合物（重合性化合物））

本発明において、硬化性化合物として、エチレン性不飽和結合を有する基を有する化合物（以下、重合性化合物ともいう）を用いることができる。重合性化合物は、モノマーであることが好ましい。重合性化合物の分子量は、100～3000が好ましい。上限は、2000以下が好ましく、1500以下が更に好ましい。下限は、150以上が好ましく、250以上が更に好ましい。重合性化合物は、3～15官能の（メタ）アクリレート化合物であることが好ましく、3～6官能の（メタ）アクリレート化合物であることがより好ましい。

[0170] 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。またこれらのオリゴマータイプも使用できる。また、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。また、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。また、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。

[0171] 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、0.1～40 mg KOH/g が好ましい。下限は5 mg KOH/g 以上が好ましい。上限は、30 mg KOH/g 以下が好ましい。

[0172] 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-カプロラクトン変性多官能（メタ）アクリレートを挙げることができる。カプロラクトン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。カプロラクトン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。

[0173] 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。

[0174] 重合性化合物の含有量は、組成物の全固形分に対して、1～80質量％が好ましい。下限は、3質量％以上が好ましく、5質量％以上がより好ましい。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。

[0175] （エポキシ基を有する化合物）

本発明では、硬化性化合物として、エポキシ基を有する化合物を用いることもできる。エポキシ基を有する化合物は、1分子内にエポキシ基を1つ以上有する化合物が挙げられ、1分子内にエポキシ基を2つ以上有する化合物が好ましい。エポキシ基は1分子内に1～100個有することが好ましい。

上限は、例えば、10個以下とすることもでき、5個以下とすることもできる。下限は、2個以上が好ましい。

[0176] エポキシ基を有する化合物は、エポキシ当量（＝エポキシ基を有する化合物の分子量／エポキシ基の数）が500g／当量以下であることが好ましく、100～400g／当量であることがより好ましく、100～300g／当量であることがさらに好ましい。

[0177] エポキシ基を有する化合物は、低分子化合物（例えば、分子量1000未満）でもよいし、高分子化合物（*macromolecule*）（例えば、分子量1000以上、ポリマーの場合は、重量平均分子量が1000以上）のいずれでもよい。エポキシ基を有する化合物の重量平均分子量は、200～100000が好ましく、500～50000がより好ましい。重量平均分子量の上限は、10000以下が好ましく、5000以下がより好ましく、3000以下が更に好ましい。

[0178] エポキシ基を有する化合物は、市販品を用いることもできる。例えば、E H P E 3 1 5 0（（株）ダイセル製）、E P I C L O N N-695（D I C（株）製）などが挙げられる。また、エポキシ基を有する化合物は、特開2013-011869号公報の段落番号0034～0036、特開2014-043556号公報の段落番号0147～0156、特開2014-089408号公報の段落番号0085～0092に記載された化合物を用いることもできる。これらの内容は、本明細書に組み込まれる。

[0179] エポキシ基を有する化合物の含有量は、組成物の全固形分に対して、1～80質量%が好ましい。下限は、3質量%以上が好ましく、5質量%以上がより好ましい。上限は、70質量%以下が好ましく、60質量%以下がより好ましい。エポキシ基を有する化合物は、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。

[0180] <<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、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。

[0181] 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。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、ホスフィンオキサイド化合物、メタロセン化合物、オキシム化合物、トリアリ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-アリア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く、オキシム化合物、 α -ヒドロキシケトン化合物、 α -アミノケトン化合物、および、アシルホスフィン化合物から選ばれる化合物がより好ましく、オキシム化合物が更に好ましい。光重合開始剤としては、特開2014-130173号公報の段落0065~0111の記載を参酌でき、この内容は本明細書に組み込まれる。

[0182] 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の市販品としては、IRGACURE-184、DAROCUR-1173、IRGACURE-500、IRG

ACURE-2959、IRGACURE-127（以上、BASF社製）が挙げられる。 α -アミノケトン化合物の市販品としては、IRGACURE-907、IRGACURE-369、IRGACURE-379、及び、IRGACURE-379EG（以上、BASF社製）が挙げられる。アシルホスフィン化合物の市販品としては、市販品であるIRGACURE-819やDAROCUR-TPO（以上、BASF社製）が挙げられる。オキシム化合物の市販品としては、IRGACURE-OXE01、IRGACURE-OXE02、IRGACURE-OXE03、IRGACURE-OXE04（以上、BASF社製）、TR-PBG-304（常州強力電子新材料有限公司製）、アデカアークルズ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）などが挙げられる。

[0183] 本発明においては、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。

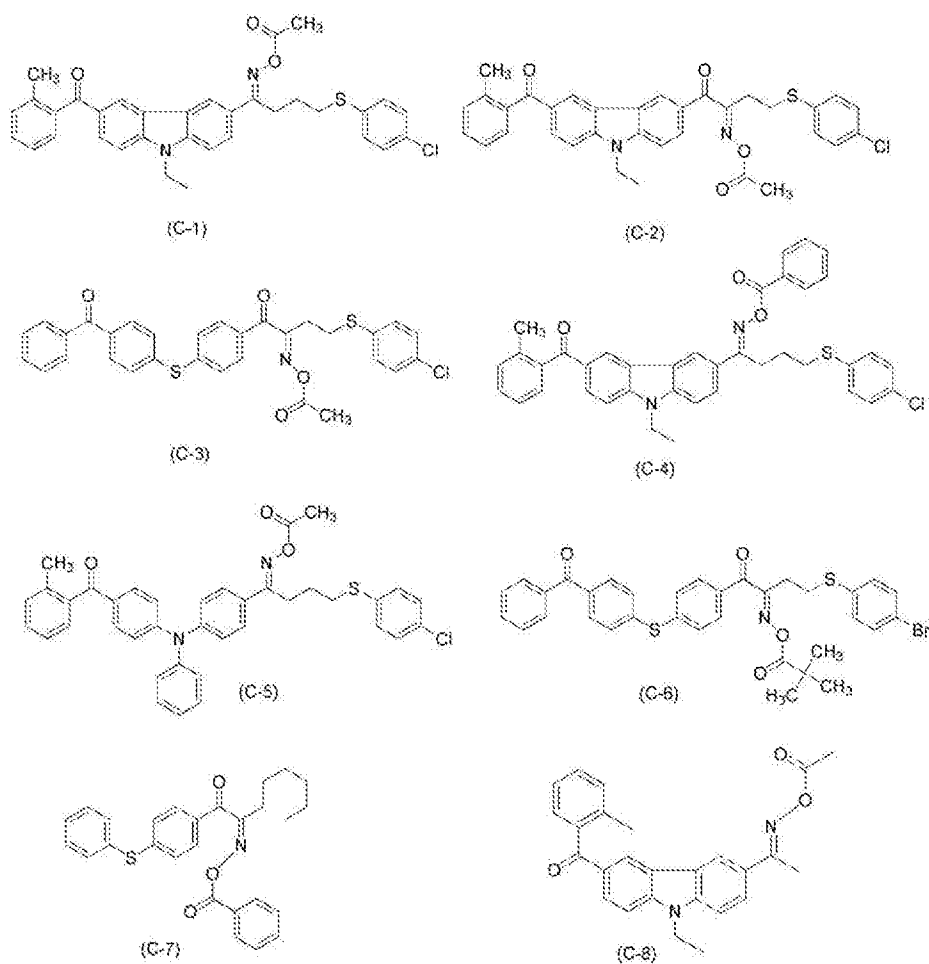
[0184] 本発明においては、光重合開始剤としてフッ素原子を有するオキシム化合物を用いることもできる。フッ素原子を有するオキシム化合物の具体例としては、特開2010-262028号公報に記載の化合物、特表2014-500852号公報に記載の化合物24、36～40、特開2013-164471号公報に記載の化合物（C-3）などが挙げられる。これらの内容は本明細書に組み込まれる。

[0185] 本発明においては、光重合開始剤としてニトロ基を有するオキシム化合物を用いることができる。ニトロ基を有するオキシム化合物は、二量体とすることも好ましい。ニトロ基を有するオキシム化合物の具体例としては、特開2013-114249号公報の段落番号0031～0047、特開2014-137466号公報の段落番号0008～0012、0070～007

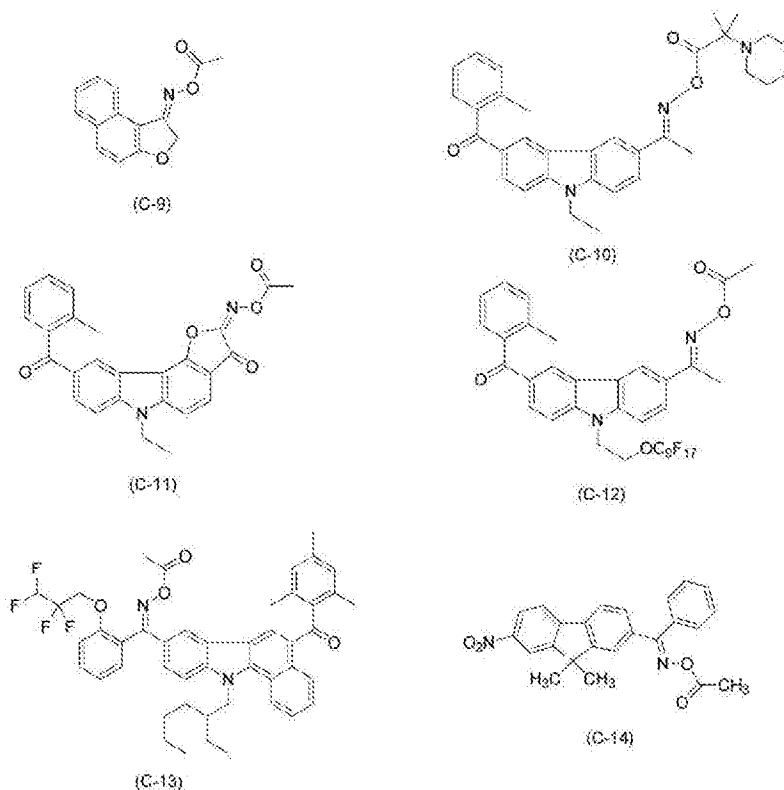
9に記載されている化合物、特許4223071号公報の段落番号0007
～0025に記載されている化合物、アデカアークルズNCI-831（（株）ADEKA製）が挙げられる。

[0186] 本発明において好ましく使用されるオキシム化合物の具体例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0187] [1719]



[化20]



[0188] オキシム化合物は、350 nm～500 nmの波長領域に極大吸収を有する化合物が好ましく、360 nm～480 nmの波長領域に極大吸収を有する化合物がより好ましい。また、オキシム化合物は、365 nm及び405 nmの吸光度が高い化合物が好ましい。

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

化合物のモル吸光係数は、公知の方法を用いて測定することができる。例えば、紫外可視分光光度計（Varian社製Cary-5 spectrophotometer）にて、酢酸エチル溶媒を用い、0.01 g/Lの濃度で測定することが好ましい。

[0189] 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を50～600質量部含むことが好ましく、150～400質量部がより好ましい。

[0190] 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。

[0191] <<酸化防止剤>>

本発明の組成物は、酸化防止剤を含有することができる。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、多置換フェノール系化合物が好ましい。多置換フェノール系化合物は、大きく分けてその置換位置および構造の異なる3種類（ヒンダードタイプ、セミヒンダードタイプ、レスヒンダードタイプ）がある。また、酸化防止剤としては、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を好ましく用いることができる。また、酸化防止剤としては、リン系酸化防止剤も好適に使用することができる。酸化防止剤は市販品を用いることもできる。酸化防止剤の市販品としては、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。また、酸化防止剤としては、特開 2014-032380 号公報の段落番号 0033~0043 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] 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%が好ましく、0.3~15 質量%がより好ましい。酸化防止剤は、1 種類のみでもよく、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。

[0193] <<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することができる。本発明において、シランカップリング剤は、加水分解性基とそれ以外の官能基とを有するシラン化合物を意味する。また、加水分解性基とは、ケイ素原子に直結し、加水分解反応及び縮合反応の少なくともいずれかによってシロキサン結合を生じ得る置換基をいう。加水分解性基としては、例えば、ハロゲン原子、アルコキシ基、アシルオキシ基などが挙げられ、アルコキシ基が好ましい。すなわち、シランカップリング剤は、アルコキシシリル基を有する化合物が好ましい。また、加水分解性基以外の官能基は、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、スチレン基、(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。

[0194] シランカップリング剤の具体例としては、例えば、3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシランなどが挙げられる。また、シランカップリング剤としては、特開 2009-288703 号公報の段落番号 0018~0036 に記載の化合物、特開 2009-242604 号公報の段落番号 0056~0066 に記載の化合物が挙げられ、これらの内容は本明細書に組み込まれる。シランカップリング剤は市販品を用いることもできる。シランカップリング剤の市販品としては、信越シリコーン(株)製の KBM-13、

KBM-22、KBM-103、KBE-13、KBE-22、KBE-103、KBM-3033、KBE-3033、KBM-3063、KBM-3066、KBM-3086、KBE-3063、KBE-3083、KBM-3103、KBM-3066、KBM-7103、SZ-31、KPN-3504、KBM-1003、KBE-1003、KBM-303、KBM-402、KBM-403、KBE-402、KBE-403、KBM-1403、KBM-502、KBM-503、KBE-502、KBE-503、KBM-5103、KBM-602、KBM-603、KBM-903、KBE-903、KBE-9103、KBM-573、KBM-575、KBM-9659、KBE-585、KBM-802、KBM-803、KBE-846、KBE-9007、X-40-1053、X-41-1059A、X-41-1056、X-41-1805、X-41-1818、X-41-1810、X-40-2651、X-40-2655A、KR-513、KC-89S、KR-500、KR-516、KR-517、X-40-9296、X-40-9225、X-40-9246、X-40-9250、KR-401N、X-40-9227、X-40-9247、KR-510、KR-9218、KR-213、X-40-2308、X-40-9238などが挙げられる。

[0195] 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。

[0196] <<重合禁止剤>>

本発明の組成物は、重合禁止剤を含有することができる。重合禁止剤は、ヒドロキノン、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。なお、重合禁止剤は、酸化防止剤として機能することもある。

[0197] 重合禁止剤の含有量は、光重合開始剤 100 質量部に対して、0.01 質量部～10 質量部が好ましく、0.01～8 質量部がより好ましく、0.01～5 質量部が最も好ましい。

[0198] <<界面活性剤>>

本発明の組成物は、塗布性をより向上させる観点から、各種の界面活性剤を含有させてもよい。界面活性剤としては、フッ素系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、シリコーン系界面活性剤などの各種界面活性剤を使用できる。界面活性剤は、国際公開 WO 2015/166779 号公報の段落番号 0238～0245 を参酌でき、この内容は本明細書に組み込まれる。

[0199] 本発明の組成物にフッ素系界面活性剤を含有させることで、塗布液として調製したときの液特性（特に、流動性）がより向上し、塗布厚の均一性や省液性をより改善することができる。フッ素系界面活性剤を含有する組成物を適用した塗布液を用いて膜形成する場合においては、被塗布面と塗布液との界面張力が低下して、被塗布面への濡れ性が改善され、被塗布面への塗布性が向上する。このため、厚みムラの小さい均一厚の膜形成をより好適に行うことができる。

[0200] フッ素系界面活性剤中のフッ素含有率は、3～40 質量%が好適であり、より好ましくは 5～30 質量%であり、特に好ましくは 7～25 質量%である。フッ素含有率がこの範囲内であるフッ素系界面活性剤は、塗布膜の厚さの均一性や省液性の点で効果的であり、組成物中における溶解性も良好である。

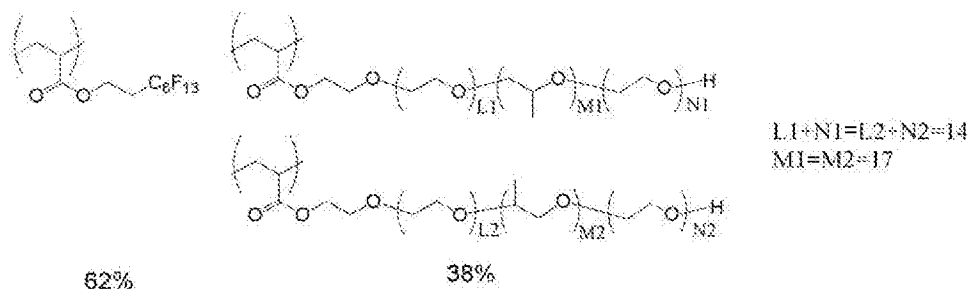
[0201] フッ素系界面活性剤として具体的には、特開 2014-41318 号公報の段落番号 0060～0064（対応する国際公開 2014/17669 号公報の段落番号 0060～0064）等に記載の界面活性剤、特開 2011

ー 1 3 2 5 0 3 号公報の段落番号 0 1 1 7 ～ 0 1 3 2 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 F 1 7 1、同 F 1 7 2、同 F 1 7 3、同 F 1 7 6、同 F 1 7 7、同 F 1 4 1、同 F 1 4 2、同 F 1 4 3、同 F 1 4 4、同 R 3 0、同 F 4 3 7、同 F 4 7 5、同 F 4 7 9、同 F 4 8 2、同 F 5 5 4、同 F 7 8 0（以上、D I C（株）製）、フロラード F C 4 3 0、同 F C 4 3 1、同 F C 1 7 1（以上、住友スリーエム（株）製）、サーフロン S-3 8 2、同 S C-1 0 1、同 S C-1 0 3、同 S C-1 0 4、同 S C-1 0 5、同 S C-1 0 6 8、同 S C-3 8 1、同 S C-3 8 3、同 S-3 9 3、同 K H-4 0（以上、旭硝子（株）製）、P o l y F o x P F 6 3 6、P F 6 5 6、P F 6 3 2 0、P F 6 5 2 0、P F 7 0 0 2（以上、O M N O V A 社製）等が挙げられる。

[0202] また、フッ素系界面活性剤は、フッ素原子を含有する官能基を持つ分子構造で、熱を加えるとフッ素原子を含有する官能基の部分が切断されてフッ素原子が揮発するアクリル系化合物も好適に使用できる。このようなフッ素系界面活性剤としては、D I C（株）製のメガファック D S シリーズ（化学工業日報、2 0 1 6 年 2 月 2 2 日）（日経産業新聞、2 0 1 6 年 2 月 2 3 日）、例えばメガファック D S-2 1 が挙げられる。

[0203] フッ素系界面活性剤は、ブロックポリマーを用いることもできる。例えば特開 2 0 1 1-8 9 0 9 0 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21]



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。

[0204] また、フッ素系界面活性剤は、エチレン性不飽和基を側鎖に有する含フッ素重合体を用いることもできる。具体例としては、特開2010-164965号公報の段落番号0050～0090および段落番号0289～0295に記載された化合物、例えばD I C（株）製のメガファックRS-101、RS-102、RS-718K、RS-72-K等が挙げられる。フッ素系界面活性剤は、特開2015-117327号公報の段落番号0015～0158に記載の化合物を用いることもできる。

[0205] ノニオン系界面活性剤としては、グリセロール、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン並びにそれらのエトキシレート及びプロポキシレート（例えば、グリセロールプロポキシレート、グリセロールエトキシレート等）、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレート、ソルビタン脂肪酸エステル、プルロニックL10、L31、L61、L62、10R5、17R2、25R2（BASF社製）、テトロニック304、701、704、901、904、150R1（BASF社製）、ソルスパース20000（日本ルーブリゾール（株）製）、NCW-101、NCW-1001、NCW-1002（和光純薬工業（株）製）、パイオニン

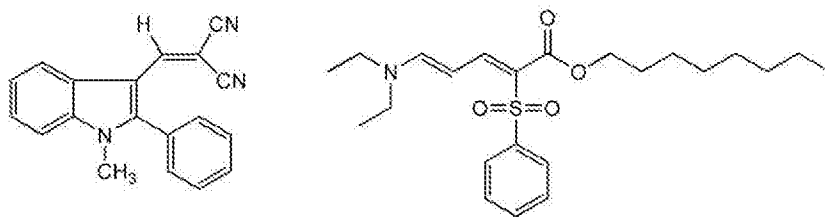
D-6112、D-6112-W、D-6315（竹本油脂（株）製）、オルフィンE1010、サーフィノール104、400、440（日信化学工業（株）製）などが挙げられる。

[0206] 界面活性剤の含有量は、組成物の全固形分に対して、0.001質量%～5.0質量%が好ましく、0.005～3.0質量%がより好ましい。界面活性剤は、1種類のみでもよく、2種類以上でもよい。2種類以上の場合には、合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0207] <<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、インドール化合物、トリアジン化合物などを用いることができる。これらの詳細については、特開2012-208374号公報の段落番号0052～0072、特開2013-68814号公報の段落番号0317～0334、特開2016-162946号公報の段落番号0061～0080の記載を参酌でき、これらの内容は本明細書に組み込まれる。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。また、ベンゾトリアゾール化合物としてはミヨシ油脂製のMYUAシリーズ（化学工業日報、2016年2月1日）を用いてもよい。紫外線吸収剤の具体例としては、下記構造の化合物が挙げられる。

[化22]



紫外線吸収剤の含有量は、組成物の全固形分に対して、0.1～10質量%が好ましく、0.1～5質量%がより好ましく、0.1～3質量%が特に

好ましい。また、紫外線吸収剤は、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。

[0208] <<その他成分>>

本発明の組成物は、熱重合開始剤、熱重合成分、可塑剤、低分子量有機カルボン酸などの現像性向上剤、充填剤、凝集防止剤などの各種添加剤を含有することができる。

[0209] <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。例えば、全成分を同時に有機溶剤に溶解または分散して組成物を調製してもよい。また、粒子を溶剤および樹脂中で分散させて分散液を調製し、得られた分散液と他の成分（例えば、バインダー、硬化性化合物など）とを混合して組成物を調製することもできる。

[0210] 本発明の組成物が粒子を含む場合、組成物の調製方法において、粒子を分散させるプロセスを含むことが好ましい。粒子を分散させるプロセスにおいて、粒子の分散に用いる機械力としては、圧縮、圧搾、衝撃、剪断、キャビテーションなどが挙げられる。これらプロセスの具体例としては、ビーズミル、サンドミル、ロールミル、ボールミル、ペイントシェーカー、マイクロフルイダイザー、高速インペラー、サンドグライnder、フロージェットミキサー、高圧湿式微粒化、超音波分散などが挙げられる。またサンドミル（ビーズミル）における粒子の粉砕においては、径の小さいビーズを使用する、ビーズの充填率を大きくする事等により粉砕効率を高めた条件で処理することが好ましい。また、粉砕処理後にろ過、遠心分離などで粗粒子を除去することが好ましい。また、粒子を分散させるプロセスおよび分散機としては、「分散技術大全、株式会社情報機構発行、2005年7月15日」や「サスペンション（固／液分散系）を中心とした分散技術と工業的応用の実際総合資料集、経営開発センター出版部発行、1978年10月10日」、特開2015-157893号公報の段落番号0022に記載のプロセス及び

分散機を好適に使用出来る。また粒子を分散させるプロセスにおいては、ソルトミリング工程にて粒子の微細化処理を行ってもよい。ソルトミリング工程に用いられる素材、機器、処理条件等は、例えば特開2015-194521号公報、特開2012-046629号公報の記載を参酌できる。

[0211] 組成物の調製にあたり、異物の除去や欠陥の低減などの目的で、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-6、ナイロン-6, 6）等のポリアミド系樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン（PP）等のポリオレフィン樹脂（高密度、超高分子量のポリオレフィン樹脂を含む）等の素材を用いたフィルタが挙げられる。これら素材の中でもポリプロピレン（高密度ポリプロピレンを含む）およびナイロンが好ましい。

フィルタの孔径は、0.01~7.0 μm 程度が適しており、好ましくは0.01~3.0 μm 程度であり、更に好ましくは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。また、ファイバ状のろ材を用いることも好ましい。ファイバ状のろ材としては、例えばポリプロピレンファイバ、ナイロンファイバ、グラスファイバ等が挙げられる。具体的には、ロキテクノ社製のSBPタイプシリーズ（SBP008など）、TPRタイプシリーズ（TPR002、TPR005など）、SHPXタイプシリーズ（SHPX003など）のフィルタカートリッジが挙げられる。

[0212] フィルタを使用する際、異なるフィルタ（例えば、第1のフィルタと第2のフィルタなど）を組み合わせてもよい。その際、各フィルタでのろ過は、1回のみでもよいし、2回以上行ってもよい。また、上述した範囲内で異なる孔径のフィルタを組み合わせてもよい。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。また、第1のフィルタでのろ過は、分散液のみに対して行い、他の成分を混合した後で、第2のフィルタでろ過を行ってもよい。

実施例

[0213] 以下、本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明はその主旨を越えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。なお、特に断りがない限り、「部」、「%」は、質量基準である。

[0214] <酸価の測定方法>

測定サンプルをテトラヒドロフラン／水＝9／1（質量比）混合溶媒に溶解して測定溶液を調製した。得られた測定溶液を、電位差滴定装置（商品名：AT-510、京都電子工業製）を用いて、25℃にて、0.1mol／L水酸化ナトリウム水溶液で中和滴定した。滴定pH曲線の変曲点を滴定終点として、次式により酸価を算出した。

$$A = 56.11 \times V_s \times 0.5 \times f / w$$

A：酸価（mg KOH／g）

V_s ：滴定に要した0.1mol／L水酸化ナトリウム水溶液の使用量（mL）

f：0.1mol／L水酸化ナトリウム水溶液の力価

w：測定サンプルの質量（g）（固形分換算）

[0215] <重量平均分子量の測定方法>

重量平均分子量の測定は、測定装置としてHPC-8220GPC（東ソー製）、ガードカラムとしてTSK guard column SuperHZ-L、カラムとしてTSK gel SuperHZM-M、TSK gel SuperHZ4000、TSK gel SuperHZ3000およびTSK gel SuperHZ2000を直結したカラムを用い、カラム温

度を40℃にして、試料濃度0.1質量%のテトラヒドロフラン溶液を10μL注入し、溶出溶媒としてテトラヒドロフランを毎分0.35mLの流量でフローし、RI（示差屈折率）検出装置にて試料ピークを検出し、標準ポリスチレンを用いて作製した検量線を用いて、重量平均分子量を算出した。

[0216] <分散液1の調製>

循環型分散装置（ビーズミル）として寿工業株式会社製ウルトラアペックスミルを用い、以下の組成の混合液を分散処理して分散液1を得た。

（混合液の組成）

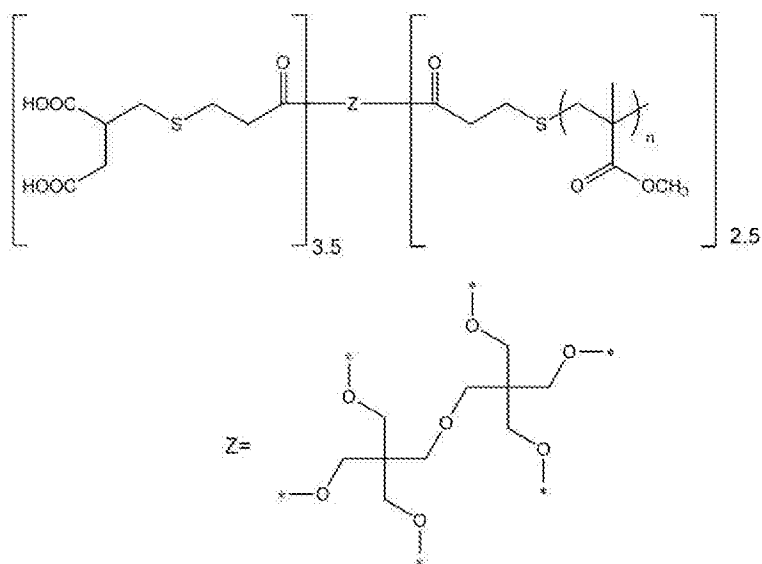
フタロシアニン顔料（上記式（PC-1）におけるX¹～X¹⁶が水素原子である構造の化合物。平均一次粒子径50nm）・・・18質量部

樹脂A・・・6.7質量部

シクロヘキサノン・・・75.3質量部

[0217] 樹脂A：下記構造の樹脂（式中、nは14であり、重量平均分子量は6400であり、酸価は80mg KOH/gである。下記構造の樹脂は、特開2007-277514号公報の段落0114～0140および0266～0348に記載の合成方法に準じて合成した。）の30質量%プロピレングリコールメチルエーテルアセテート溶液。

[化23]



[0218] 分散装置は以下の条件で運転した。

- ・ビーズ径：直径 0.05 mm
- ・ビーズ充填率：75 体積%
- ・周速：10 m/秒
- ・ポンプ供給量：10 kg/時間
- ・冷却水：水道水
- ・ビーズミル環状通路内容積：0.15 L
- ・分散処理する混合液量：0.7 kg

[0219] <分散液 2 の調製>

以下に示す混合液を用いた以外は、分散液 1 と同様の方法で、分散液 2 を調製した。

(混合液の組成)

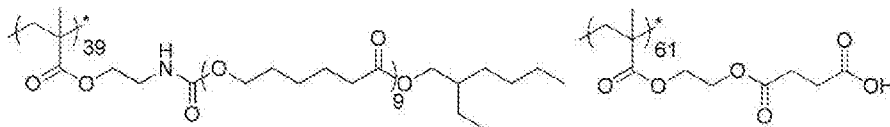
フタロシアニン顔料（平均一次粒子径 50 nm）・・・18 質量部

樹脂 B・・・6.7 質量部

プロピレングリコールメチルエーテルアセテート（PGMEA）・・・75.3 質量部

[0220] 樹脂 B：下記構造の樹脂（重量平均分子量は 24000 であり、酸価は 53 mg KOH/g であり、繰り返し単位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。）の 30 質量% PGMEA 溶液。

[化 24]



[0221] <分散液 3～36 の調製>

粒子および樹脂の種類を以下の通りに変更した以外は、分散液 1 と同様にして分散液 3～36 を調製した。

[0222]

[表1]

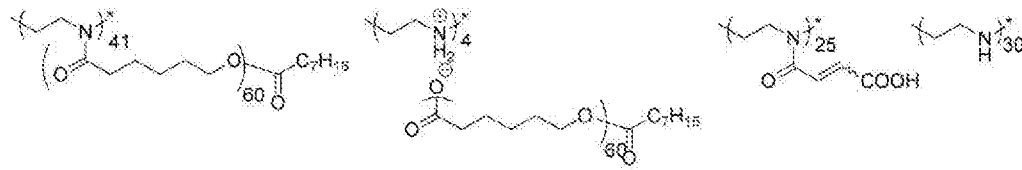
分散液	粒子		樹脂
	種類	平均一次粒子径 (nm)	
3	フタロシアニン	50	樹脂C
4	フタロシアニン	50	樹脂D
5	フタロシアニン	50	樹脂E
6	フタロシアニン	50	樹脂F
7	フタロシアニン	50	樹脂A/樹脂B=1/1(質量比)
8	リチウムフタロシアニン	70	樹脂C
9	ナトリウムフタロシアニン	50	樹脂C
10	マグネシウムフタロシアニン	50	樹脂C
11	クロロアルミニウムフタロシアニン	50	樹脂C
12	2塩化ケイ素フタロシアニン	50	樹脂C
13	チタンフタロシアニン	50	樹脂C
14	酸化バナジウムフタロシアニン	50	樹脂C
15	マンガンフタロシアニン	50	樹脂C
16	鉄フタロシアニン	50	樹脂C
17	コバルトフタロシアニン	50	樹脂C
18	ニッケルフタロシアニン	70	樹脂C
19	α 型銅フタロシアニン	50	樹脂C
20	β 型銅フタロシアニン	50	樹脂C
21	ϵ 型銅フタロシアニン	50	樹脂C
22	亜鉛フタロシアニン	50	樹脂C
23	スズフタロシアニン	50	樹脂C
24	スズジクロリドフタロシアニン	50	樹脂C
25	鉛フタロシアニン	50	樹脂C
26	プラチナフタロシアニン	50	樹脂C
27	PB15:6	50	樹脂C
28	PG7	50	樹脂C
29	PG36	50	樹脂C
30	PG58	50	樹脂C
31	ニトリルフタロシアニン	50	樹脂C
32	ナフタロシアニン	50	樹脂C
33	ϵ -Fe ₂ O ₃	50	樹脂C
34	BaFe	50	樹脂C
35	SrFe	50	樹脂C
36	TiO ₂	50	樹脂C

[0223] 上記表中、PB15:6は、C. I. Pigment Blue 15:6である。また、PG7は、C. I. Pigment Green 7である。また、PG36は、C. I. Pigment Green 36である。また、PG58は、C. I. Pigment Green 58である。

[0224] 樹脂Cは、DISPERBYK 103 (BYK Chemie (株) 製) を用いた。

樹脂Dは、下記構造の樹脂の30質量%PGMEA溶液を用いた。下記構造の樹脂の重量平均分子量は23000である。繰り返し単位に付記した数値はモル比であり、側鎖に付記した数値は繰り返し単位の数である。

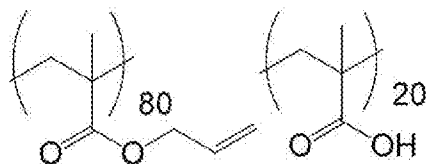
[化25]



樹脂Eは、DISPERBYK 111 (BYK Chemie (株) 製) を用いた。

樹脂Fは、下記構造の樹脂の44質量%PGMEA溶液を用いた。下記構造の樹脂の重量平均分子量は40000である。繰り返し単位に付記した数値はモル比である。

[化26]



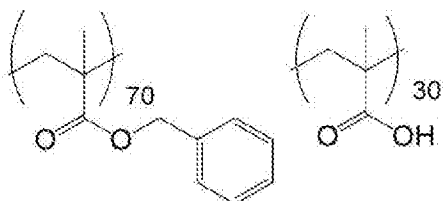
[0225] <組成物の調製>

(実施例1)

下記の成分を混合して、実施例1の組成物を調製した。

- ・分散液1・・・50質量部
- ・アルカリ可溶性樹脂1（下記構造の樹脂の44質量%PGMEA溶液。下記構造の樹脂の重量平均分子量は5000である。繰り返し単位に付記した数値はモル比である。）・・・11質量部

[化27]

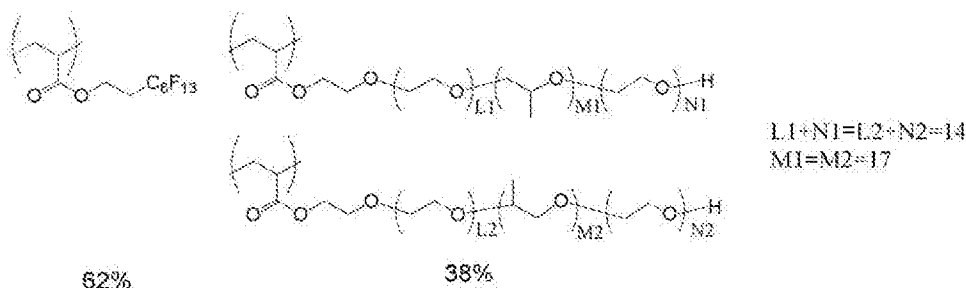


- ・重合性化合物（アロニックスM-510、東亜合成(株)製）・・・3質量部

・光重合開始剤（IRGACURE-OXE01、BASF社製）・・・1
質量部

・界面活性剤（下記混合物、重量平均分子量＝14000、繰り返し単位の
割合を示す%はモル%である。）・・・0.04質量部

[化28]



・重合禁止剤（p-メトキシフェノール）・・・0.005質量部
 ・紫外線吸収剤（UV-503、大東化学（株）製）・・・0.4質量部
 ・シランカップリング剤（KBM-502、信越シリコン（株）製）・・・
 0.2質量部
 ・PGMEA・・・34.6質量部

[0226]（実施例2～35）

実施例1において、分散液1を分散液2～35に変えた以外は実施例1と同様にして実施例2～35の組成物を調製した。

[0227]（実施例36）

実施例1において、分散液1の50質量部に代えて、分散液1の25質量部と分散液2の25質量部とを用いた以外は実施例1と同様にして実施例36の組成物を調製した。

[0228]（実施例37）

実施例1において、アルカリ可溶性樹脂1の11質量部に代えて、アルカリ可溶性樹脂1の5.5質量部と上記樹脂Fの5.5質量部とを用いた以外は実施例1と同様にして実施例37の組成物を調製した。

[0229]（実施例38）

実施例1において、重合性化合物として、アロニックスM-510（東亞

合成（株）製） 1.5 質量部と KAYARAD DPHA（日本化薬（株）製） 1.5 質量部とを併用した以外は実施例 1 と同様にして実施例 38 の組成物を調製した。

[0230]（実施例 39）

実施例 1 において、光重合開始剤として、IRGACURE-OXE01（BASF 社製） 0.34 質量部と、IRGACURE-OXE03（BASF 社製） 0.33 質量部と、IRGACURE-369（BASF 社製） 0.33 質量部とを併用した以外は実施例 1 と同様にして実施例 39 の組成物を調製した。

[0231]（実施例 40）

実施例 1 において、アルカリ可溶性樹脂 1 の 1.1 質量部に代えて、アルカリ可溶性樹脂 1 の 5.5 質量部と、上記樹脂 F の 5.5 質量部とを用いた以外は実施例 1 と同様にして実施例 40 の組成物を調製した。

[0232]（比較例 1）

実施例 1 において、分散液 1 を分散液 36 に変えた以外は実施例 1 と同様にして比較例 1 の組成物を調製した。

[0233]＜分光特性の評価＞

各組成物を、加熱処理後の膜厚が 1.0 μm となるようにガラス基板上にスピンコートし、ホットプレートを用いて、100℃で120秒間乾燥した後、さらに、200℃で300秒間加熱処理を行って膜を作製した。

上記の膜を有するガラス基板の波長 300～2500 nm における吸光度を、U-4150（（株）日立ハイテクノロジーズ製）を用いて測定した。なお、リファレンスとしてガラス基板を用いた。波長 800 nm 以上 2000 nm 以下の範囲における吸光度の最大値 A と、波長 400 nm 以上 800 nm 未満の範囲における吸光度の最大値 B とを測定し、吸光度比（B/A）を算出した。

A：吸光度比（B/A）が 1.0 以上である。

B：吸光度比（B/A）が 1.0 未満である。

[0234] <屈折率の測定>

各組成物を、シリコンウエハ上に塗布し、 200°C で5分間加熱処理を行い、厚さ $0.1\text{ }\mu\text{m}$ の膜を形成して測定サンプルを作製した。作製した測定サンプルについて、J. A. Woollam社製VASEを用いて波長 $300\sim 1500\text{ nm}$ の屈折率を測定し、波長 810 nm における屈折率 n_{810} 、波長 850 nm における屈折率 n_{850} 、波長 940 nm における屈折率 n_{940} を求めた。

A：屈折率が 1.9 以上である。

B：屈折率が 1.8 以上 1.9 未満である。

C：屈折率が 1.7 以上 1.8 未満である。

D：屈折率が 1.7 未満である。

[0235]

[表2]

	吸光度比 (B/A)	n810	n850	n940
実施例1	A	C	C	C
実施例2	A	C	C	C
実施例3	A	C	C	C
実施例4	A	C	C	C
実施例5	A	C	C	C
実施例6	A	C	C	C
実施例7	A	C	C	C
実施例8	A	A	A	A
実施例9	A	A	A	A
実施例10	A	A	A	A
実施例11	A	A	A	A
実施例12	A	A	A	A
実施例13	A	A	A	A
実施例14	A	A	A	A
実施例15	A	A	A	A
実施例16	A	A	A	A
実施例17	A	A	A	A
実施例18	A	A	A	A
実施例19	A	B	B	B
実施例20	A	B	B	B
実施例21	A	B	B	B
実施例22	A	B	B	B
実施例23	A	A	A	A
実施例24	A	A	A	A
実施例25	A	A	A	A
実施例26	A	A	A	A
実施例27	A	B	B	B
実施例28	A	C	C	C
実施例29	A	C	C	C
実施例30	A	C	C	C
実施例31	A	B	B	B
実施例32	A	B	B	B
実施例33	A	B	B	B
実施例34	A	B	B	B
実施例35	A	B	B	B
実施例36	A	C	C	C
実施例37	A	C	C	C
実施例38	A	C	C	C
実施例39	A	C	C	C
実施例40	A	C	C	C
比較例1	A	D	D	D

[0236] 上記表に示す通り、実施例は、近赤外線透過性が高く、かつ、近赤外線に対する屈折率が1.7以上である特性を有していた。

[0237] (実施例101)

近赤外線透過フィルタ形成用組成物1をシリコンウエハ上にスピンコート法で塗布した。その後ホットプレートを用いて、100℃で2分間加熱して1.7μmの硬化物層を形成した。次いで、この硬化物層に対し、ドライエッチング法を用いて2μm四方のIslandパターン（近赤外線透過フィルタ）を形成した。

次に、近赤外線カットフィルタ形成用組成物1をポストバーク後の膜厚が

0.85 μm 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の露光量でマスクを介して前述の近赤外線透過フィルタ以外の領域を露光した。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（ポストベーク）することでパターン（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上に、Red組成物1をポストベーク後の膜厚が0.85 μm 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の露光量で2 μm 四方のBayerパターンを有する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（ポストベーク）することで、近赤外線カットフィルタ上に、Red組成物をパターンニングした。同様にGreen組成物1、Blue組成物1を順次パターンニングして、各着色画素のカラーフィルタを形成した。

次に、近赤外線透過フィルタ上に、実施例1の組成物を塗布し、上述の転写法でマイクロレンズを形成した。

そして、カラーフィルタ上に公知の高屈折率樹脂を用いて、上記と同様の方法でマイクロレンズを形成し実施例101の構造体を製造した。

[0238]（実施例102～140）

実施例101において、実施例1の組成物に代えて、実施例2～40の組成物を用いてマイクロレンズを形成した以外は実施例101と同様にして実

施例 102～140 の構造体を製造した。

[0239] (比較例 101)

実施例 101 において、実施例 1 の組成物に代えて、比較例 1 の組成物を用いてマイクロレンズを形成した以外は実施例 101 と同様にして比較例 101 の構造体を製造した。

[0240] <評価>

実施例 101～140、および、比較例 101 の構造体を公知の方法に従い固体撮像素子に組み込んで赤外線センサを製造した。この赤外線センサについて、低照度 (0.001 Lux) の環境下で赤外発光ダイオード (赤外 LED) 光源から光を照射し、画像の取り込みを行い、画像性能を評価した。実施例 101～140 の構造体を用いた赤外線センサは、比較例 101 の構造体を用いた赤外線センサよりも画像上で被写体をはっきりと認識できた。

[0241] 実施例 101 で使用した近赤外線透過フィルタ形成用組成物 1、近赤外線カットフィルタ形成用組成物 1、Red 組成物 1、Green 組成物 1 および Blue 組成物 1 は以下の通りである。

[0242] [近赤外線透過フィルタ形成用組成物 1]

顔料分散液 1 . . . 28 質量部

顔料分散液 2 . . . 38 質量部

顔料分散液 3 . . . 15 質量部

顔料分散液 4 . . . 5 質量部

顔料分散液 5 . . . 10 質量部

重合性化合物 (KAYARAD DPHA、日本化薬 (株) 製) . . .
. 0.4 質量部

[0243] 顔料分散液 1～5 は下記表に示す成分をビーズミルを用いて 15 時間混合および分散して調製した。

[表3]

	顔料		樹脂				溶剤	
	種類	質量%	種類	質量%	種類	質量%	種類	質量%
顔料分散液1	PR254	13.5	樹脂2	2	樹脂5	2	PGMEA	82.5
顔料分散液2	PB15:6	13.5	樹脂3	2	樹脂6	2	PGMEA	82.5
顔料分散液3	PY139	14.8	樹脂1	3	樹脂5	2.2	PGMEA	80
顔料分散液4	PV23	14.8	樹脂1	3	樹脂5	2.2	PGMEA	80
顔料分散液5	PG36	14.8	樹脂4	5.2			PGMEA	80

[0244] (顔料)

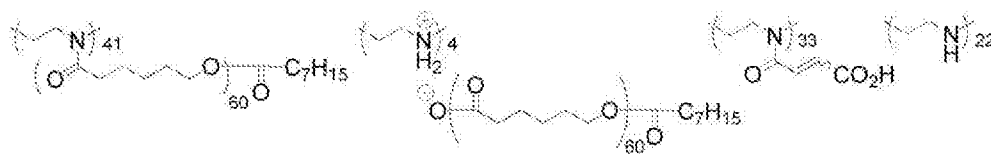
- ・ PR 2 5 4 : C. I. Pigment Red 254
- ・ PB 1 5 : 6 : C. I. Pigment Blue 15 : 6
- ・ PY 1 3 9 : C. I. Pigment Yellow 139
- ・ PV 2 3 : C. I. Pigment Violet 23
- ・ PG 3 6 : C. I. Pigment Green 36

(樹脂)

以下に示す樹脂において、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。なお、樹脂5における架橋性基価は、エチレン性不飽和結合基価を架橋性基価として算出した。

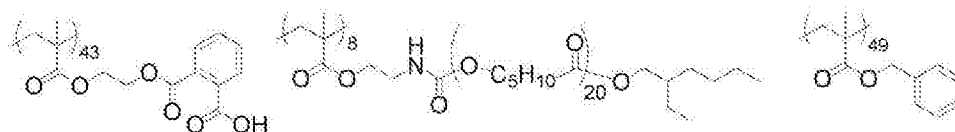
- ・ 樹脂 1 : Disperbyk-111 (BYK Chemie 社製)
- ・ 樹脂 2 : 下記構造 (Mw : 7950、酸価 = 34 mg KOH / g)

[化29]



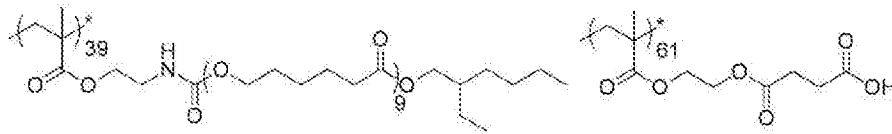
- ・ 樹脂 3 : 下記構造 (Mw : 30000、酸価 = 56 mg KOH / g)

[化30]



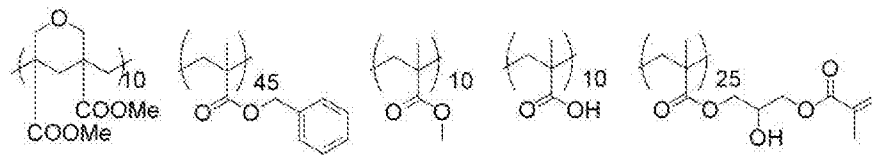
- ・ 樹脂 4 : 下記構造 (Mw : 24000、酸価 = 50 mg KOH / g)

[化31]



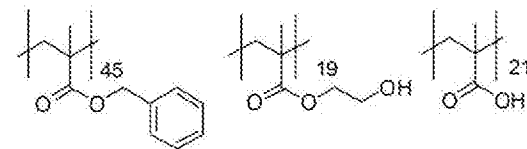
・樹脂5：下記構造（Mw：12000、酸価＝34mg KOH/g、架橋性基価＝1.4mmol/g）

[化32]



・樹脂6：下記構造（Mw：19000、酸価＝78mg KOH/g）

[化33]



(溶剤)

・PGMEA：プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

[0245] [近赤外線カットフィルタ形成用組成物1]

赤外線吸収剤分散液・・・43.8質量部

樹脂103・・・5.5質量部

重合性化合物（アロニックス TO-2349、東亜合成（株）製）

・・・3.2質量部

重合性化合物（NKエステル A-TMMT、新中村化学工業（株）製）

・・・3.2質量部

光重合開始剤101・・・1質量部

紫外線吸収剤（UV-503、大東化学（株）製）・・・1.6質量部

量部

界面活性剤101・・・0.025質量部

重合禁止剤（p-メトキシフェノール） 0.003質量部
着色防止剤（アデカスタブ AO-80（（株）ADEKA製）） 0
.2質量部
PGMEA . . . 41.47質量部

[0246] [Red組成物1]

下記成分を混合し、攪拌した後、孔径0.45 μ mのナイロン製フィルタ（日本ポール（株）製）でろ過して、Red組成物を調製した。

Red顔料分散液 . . . 51.7質量部
樹脂104（40質量%PGMEA溶液） . . . 0.6質量部
重合性化合物104 . . . 0.6質量部
光重合開始剤101 . . . 0.3質量部
界面活性剤101 . . . 4.2質量部
PGMEA . . . 42.6質量部

[0247] [Green組成物1]

下記成分を混合し、攪拌した後、孔径0.45 μ mのナイロン製フィルタ（日本ポール（株）製）でろ過して、Green組成物を調製した。

Green顔料分散液 . . . 73.7質量部
樹脂104（40質量%PGMEA溶液） . . . 0.3質量部
重合性化合物101 . . . 1.2質量部
光重合開始剤101 . . . 0.6質量部
界面活性剤101 . . . 4.2質量部
紫外線吸収剤（UV-503、大東化学（株）製） . . . 0.5質量部
部
PGMEA . . . 19.5質量部

[0248] [Blue組成物1]

下記成分を混合し、攪拌した後、孔径0.45 μ mのナイロン製フィルタ（日本ポール（株）製）でろ過して、Blue組成物を調製した。

Blue顔料分散液 44.9質量部

樹脂 104 (40質量%PGMEA溶液) . . . 2.1質量部
重合性化合物 101 . . . 1.5質量部
重合性化合物 104 . . . 0.7質量部
光重合開始剤 101 . . . 0.8質量部
界面活性剤 101 . . . 4.2質量部
PGMEA . . . 45.8質量部

[0249] Red組成物1、Green組成物1、Blue組成物1および近赤外線カットフィルタ形成用組成物1に使用した原料は以下の通りである。

[0250] ・赤外線吸収剤分散液

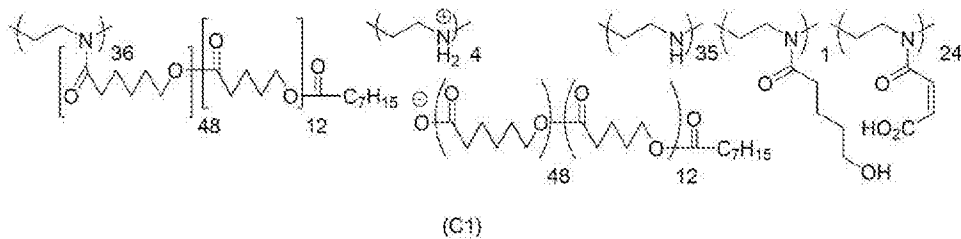
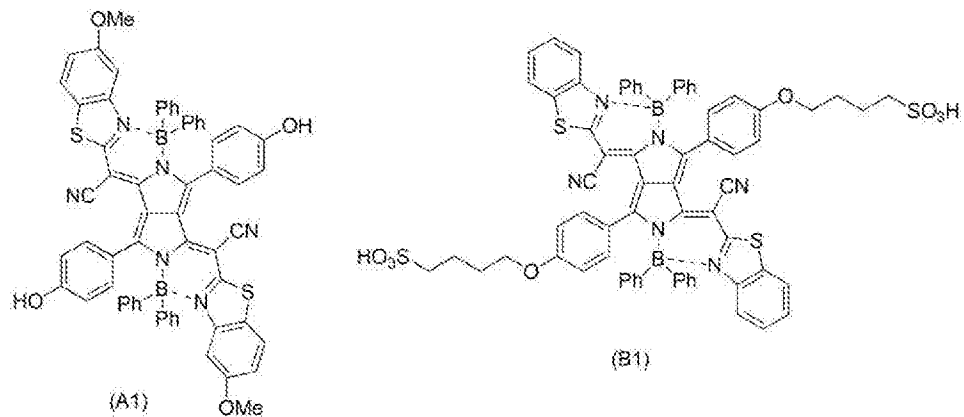
赤外線吸収剤A1を2.5質量部と、顔料誘導体B1を0.5質量部と、分散剤C1を1.8質量部と、PGMEAを79.3質量部とからなる混合液に、直径0.3mmのジルコニアビーズ230質量部を加えて、ペイントシェーカーを用いて5時間分散処理を行い、ビーズをろ過で分離して赤外線吸収剤分散液を製造した。

赤外線吸収剤A1：：下記構造の化合物(A1)。

顔料誘導体B1：下記構造の化合物(B1)。

分散剤C1：下記構造の樹脂(C1)($M_w = 20,000$ 、酸価 $= 105 \text{ mg KOH/g}$)。主鎖に付記した数値はモル比であり、側鎖に付記した数値は繰り返し単位の数である。

[化34]



[0251] ・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、および、PGMEAを79.3質量部とからなる混合液に、直径0.3mmのジルコニアビーズ230質量部を加えて、ペイントシェーカーを用いて3時間分散処理を行い、ビーズをろ過で分離してRed顔料分散液を製造した。

[0252] ・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、および、PGMEAを83.1質量部とからなる混合液に、直径0.3mmのジルコニアビーズ230質量部を加えて、ペイントシェーカーを用いて3時間分散処理を行い、ビーズをろ過で分離してGreen顔料分散液を製造した。

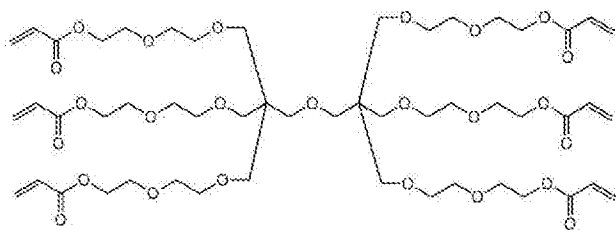
[0253] ・Blue顔料分散液

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質量部、および、PGMEAを82.4質量部からなる混合液に、直径0.3mmのジルコニアビーズ230質量部を加えて、ペイントシェーカーを用いて3時間分散処理を行い、ビーズをろ過で分離してBlue顔料分散液を製造した。

[0254] ・重合性化合物101 : KAYARAD DPHA (日本化薬(株)製)

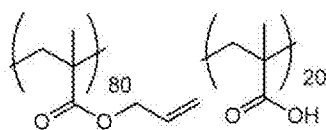
・重合性化合物104 : 下記構造

[化35]



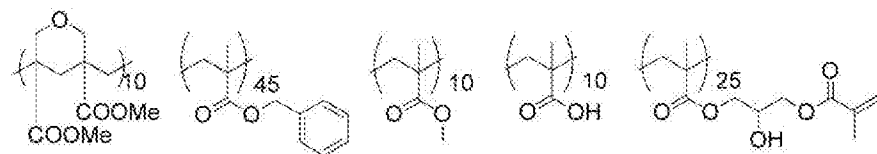
[0255] ・樹脂103 : 下記構造の樹脂。(主鎖に付記した数値はモル比である。M_w = 40,000、酸価 = 100 mg KOH / g)

[化36]



・樹脂104 : 下記構造 (M_w = 11000、主鎖に付記した数値はモル比である)

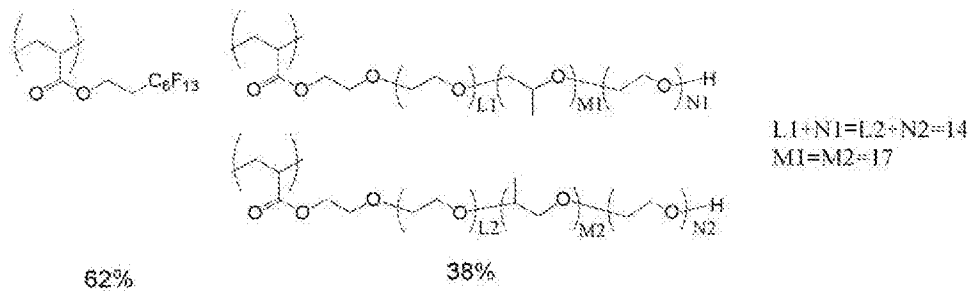
[化37]



[0256] ・光重合開始剤101 : IRGACURE-0XE01 (BASF社製)

[0257] ・界面活性剤101 : 下記混合物 (M_w = 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%は質量%である。

[化38]



[0258] (実施例 201～210)

実施例 101 で使用した近赤外線透過フィルタ形成用組成物 1 を、下記表 5 に記載の近赤外線透過フィルタ形成用組成物 101～110 に変更した以外は、実施例 101 と同様の方法で実施例 201～210 の構造体を製造した。これらの構造体を公知の方法に従い固体撮像素子に組み込んで赤外線センサを製造した。これらの赤外線センサについて、低照度 (0.001 Lux) の環境下で赤外発光ダイオード (赤外 LED) 光源から光を照射し、画像の取り込みを行い、画像性能を評価した。実施例 201～210 の構造体を用いた赤外線センサは、比較例 101 の構造体を用いた赤外線センサよりも画像上で被写体をはっきりと認識できた。

また、各実施例において、近赤外線透過フィルタ、近赤外線カットフィルタおよびカラーフィルタの形成時において、リンス時にリンス液を吐出するノズルをシリコンウエハ中心部からシリコンウエハ周縁部に動かし、かつ、そのノズルの移動速度をシリコンウエハ周縁部に向かうに当たって低下させてリンスを行っても各実施例と同様の効果が得られた。また、リンス時にリンス液を吐出するノズルをシリコンウエハ周縁部に移動させながら、シリコンウエハの回転速度を低下させてリンスを行っても各実施例と同様の効果が得られた。

[0259] [分散液の調製]

下記の表 4 に記載の成分を混合し、そこへ更に直径 0.3 mm のジルコニアビーズ 230 質量部を加えて、ペイントシェーカーを用いて 5 時間分散処理を行った。次いで、ジルコニアビーズをろ過により分離して分散液を調製

した。

[表4]

	着色剤、赤外線吸収剤		分散助剤 (顔料誘導体、樹脂)		分散剤		溶剤	
	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部
分散液R-2	PR254 PY139	8.3 3.7	B1	2.3	C2	4.4	J1	81.30
分散液Y-1	PY139	11.00	B1	1.59	C2	4.4	J1	83.01
分散液Y-3	Yellow顔料1	11.00	B1	1.59	C2	4.4	J1	83.01
分散液Y-4	Yellow顔料2	11.00	B1	1.59	C2	4.4	J1	83.01
分散液Y-5	Yellow顔料3	11.00	B1	1.59	C2	4.4	J1	83.01
分散液V-1	PV23	14.20	P1	2	C2	3.8	J1 J2	70.00 10.00
分散液B-1	PB15.6	12.59			C2	4.4	J1	83.01
分散液B-2	PB15.6 PV23	10.00 2.59			C2	4.4	J1	83.01
分散液B-3	PB16	12.59			C2	4.4	J1	83.01
分散液Bk-1	IB	12.59			C1	4.4	J1	83.01
分散液Bk-2	PBk 32	12.59			C2	4.4	J1	83.01
分散液Bk-4	IB PB15.6	11.3 3.75			C4	5.63	J1	79.32
分散液IR-3	K2	6.7	K4	0.8	C3	6	J1	86.5

[0260] [近赤外線透過フィルタ形成用組成物101～110の調製]

下記の表5に記載の成分を混合して、近赤外線透過フィルタ形成用組成物101～110を調製した。表に記載の数値は質量部である。

[0261]

PB16 : C. I. Pigment Blue 16

PY139 : C. I. Pigment Yellow 139

Yellow顔料1 : 特開2017-171914号公報の段落番号0144に記載の試料3

Yellow顔料2 : 特開2017-171914号公報の段落番号0144に記載の試料17

Yellow顔料3 : 特開2017-171914号公報の段落番号0144に記載の試料30

PV23 : C. I. Pigment Violet 23

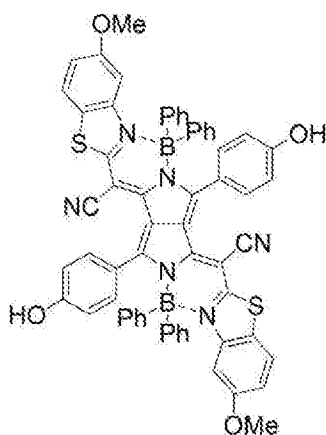
PBk32 : C. I. Pigment Black 32

IB : Irgaphor Black (BASF社製)

[0263] (赤外線吸収剤)

K2 : 下記構造の化合物。以下の構造式中、Meはメチル基を表し、Phはフェニル基を表す。

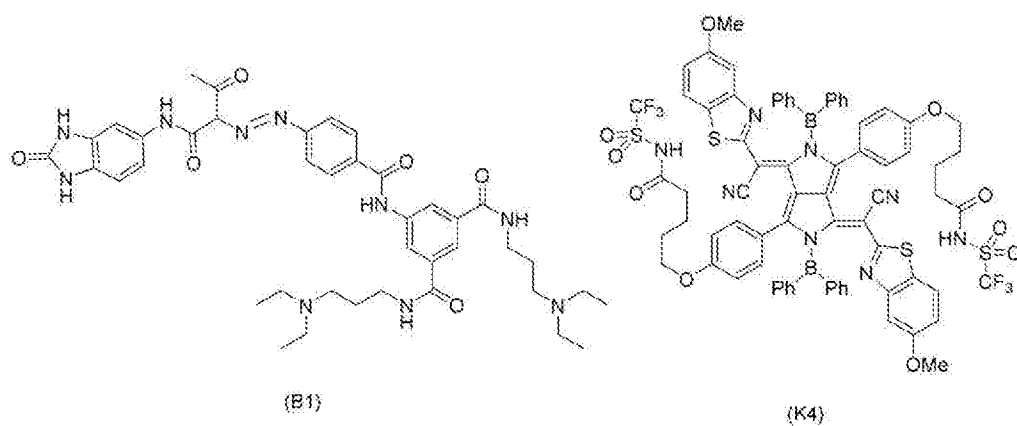
[化39]



[0264] (顔料誘導体)

B1、K4 : 下記構造の化合物。以下の構造式中、Meはエチル基を表し、Phはフェニル基を表す。

[化40]



[0265] (分散剤)

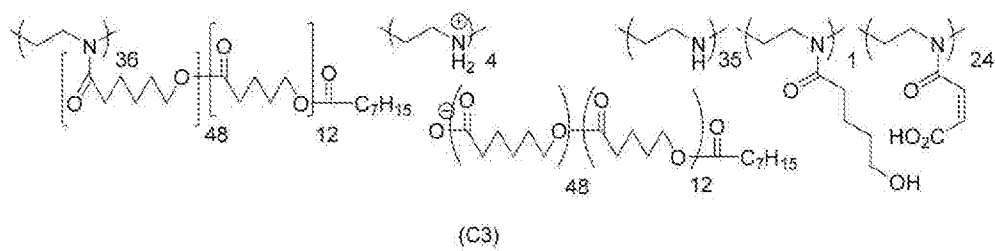
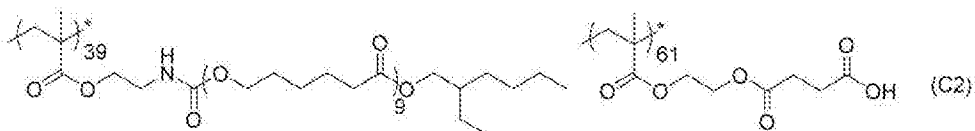
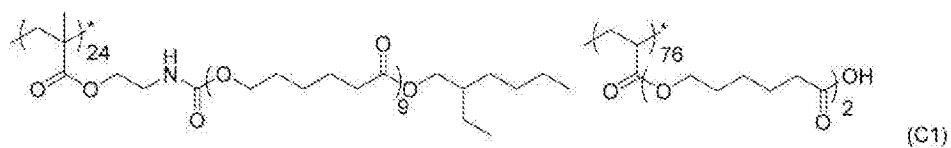
C 1 : 下記構造の樹脂。主鎖に付記した数値はモル比であり、側鎖に付記した数値は繰り返し単位の数である。Mw = 20,000。

C 2 : 下記構造の樹脂。(主鎖に付記した数値はモル比であり、側鎖に付記した数値は繰り返し単位の数である。Mw = 26000)

C 3 : 下記構造の樹脂。(主鎖に付記した数値はモル比であり、側鎖に付記した数値は繰り返し単位の数である。Mw = 21000)

C 4 : DISPERSBYK2000 (樹脂濃度40質量%、ビックケミー
ジャパン(株)製)

[化41]

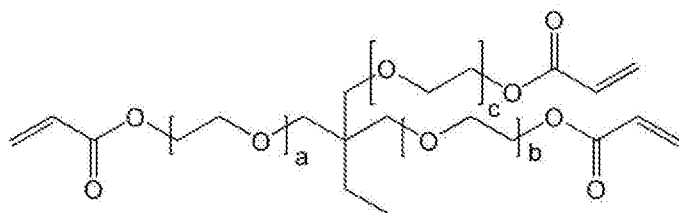


[0266] (重合性化合物)

D 1 : 下記構造の化合物 ($a + b + c = 3$)D 2 : 下記構造の化合物 ($a + b + c = 4$)

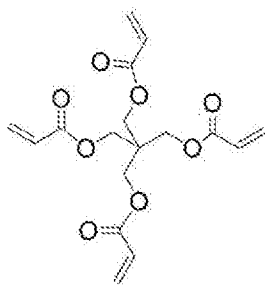
D 3 : 下記構造の化合物の混合物 ($a + b + c = 5$ の化合物 : $a + b + c = 6$ の化合物 = 3 : 1 (モル比))

[化42]



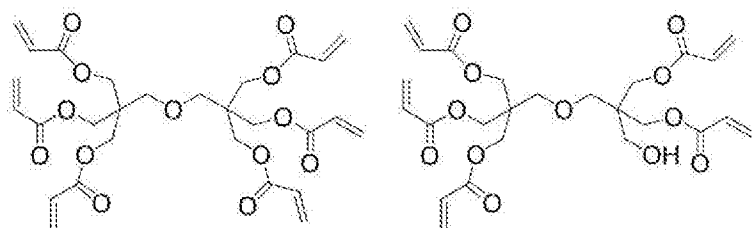
D 4 : 下記構造の化合物

[化43]



D 5 : 下記化合物の混合物（左側の化合物：右側の化合物＝7：3（質量比））

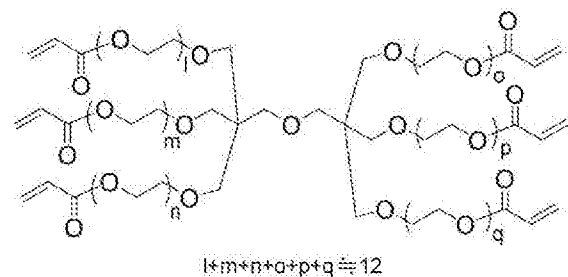
[化44]



D 7 : アロニックスM-520（東亜合成（株）製）

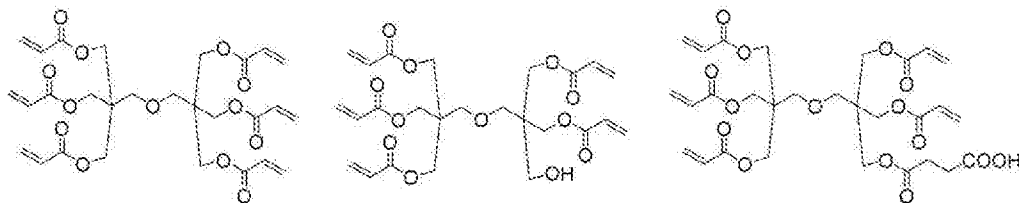
D 8 : 下記構造の化合物

[化45]



D 9 : 下記構造の化合物の混合物（左側の化合物：中央の化合物：右側の化合物＝44：16：40（高速液体クロマトグラフィーの面積比））

[化46]

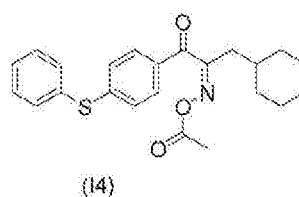
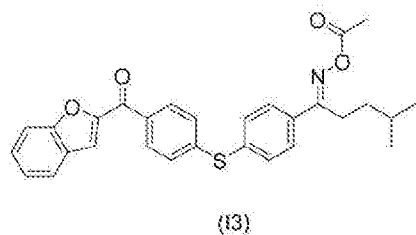
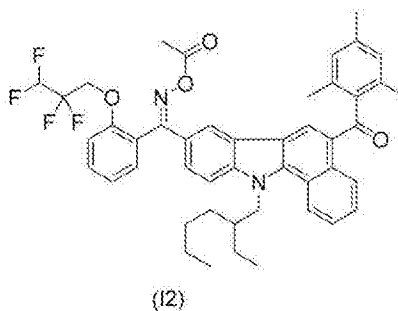
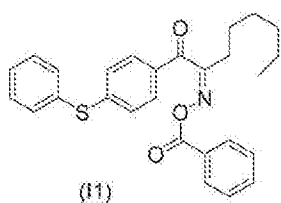


[0267] (光重合開始剤)

I 1 ~ I 4 : 下記構造の化合物

I 6 : アデカアークルズNCI-831 ((株) ADEKA製)

[化47]



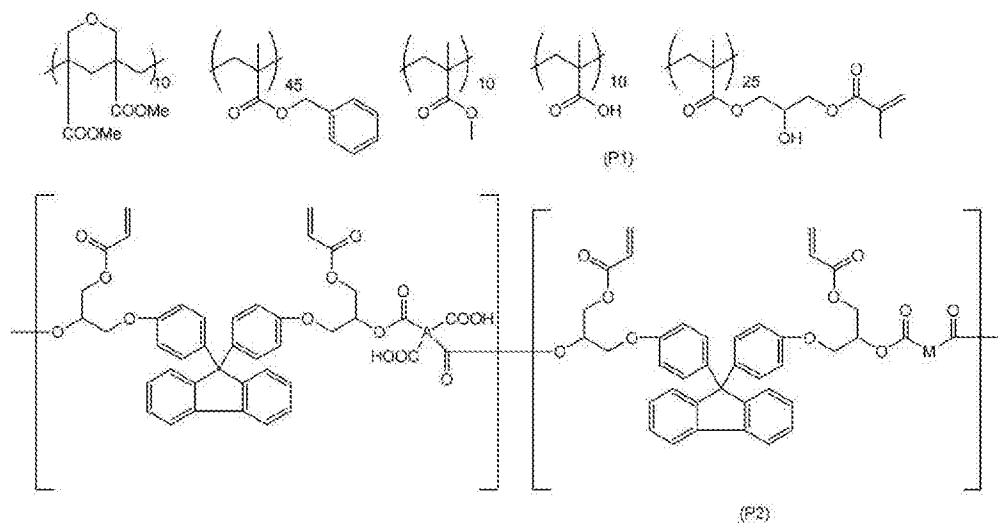
[0268] (樹脂)

P 1 : 下記構造の樹脂。(主鎖に付記した数値はモル比である。Mw = 11000)

P 2 : 下記構造の樹脂。(Mw = 4400、酸価 = 95 mg KOH / g、以下の構造式中、Mはフェニル基であり、Aはビフェニルテトラカルボン酸無水物残基である。)

P 3 : ACA250 (樹脂濃度 45 質量%、(株) ダイセル製)

[化48]



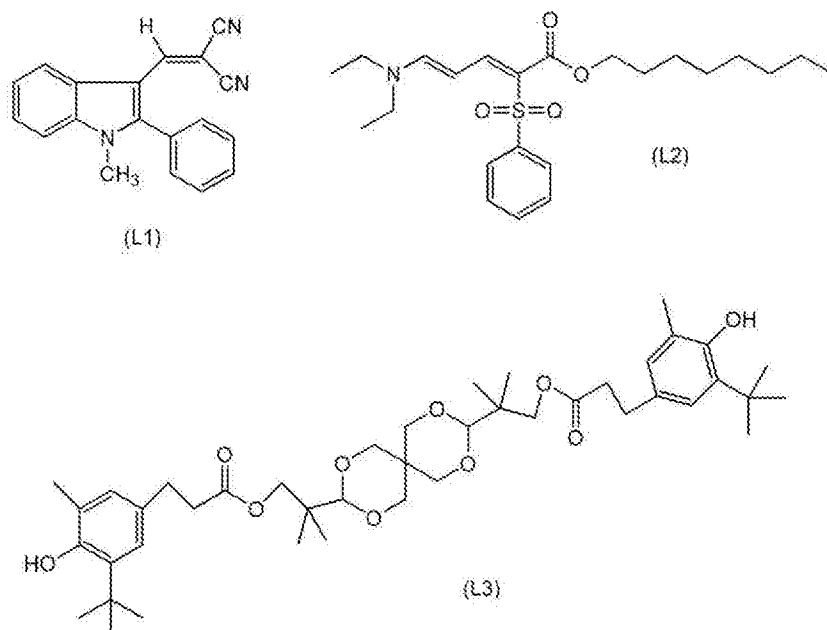
[0269] (多官能チオール)

M1 : トリメチロールプロパントリス (3-メルカプトブチレート)

[0270] (添加剤)

L1 ~ L3 : 下記構造の化合物

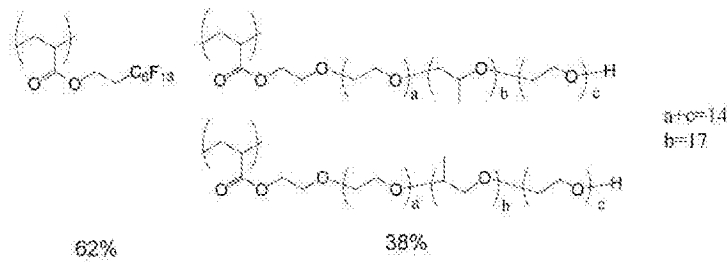
[化49]



[0271] (界面活性剤)

F1 : 下記混合物 ($M_w = 14000$)。下記の式中、繰り返し単位の割合を示す%はモル%である。

[化50]



[0272] (重合禁止剤)

G 1 : p-メトキシフェノール

[0273] (溶剤)

J 1 : プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (P G M E A)

J 2 : シクロヘキサノン

J 4 : 3-ブトキシ-N, N-ジメチルプロパンアミド

[0274] (実施例 3 0 1)

実施例 1 0 1 において、近赤外線透過フィルタ形成用組成物 1 を用いて近赤外線透過フィルタを形成するかわりに、R e d 組成物 1 と B l u e 組成物 1 とをこの順で塗布して R e d 組成物 1 からなる膜の $0.85 \mu\text{m}$ と B l u e 組成物 1 からなる膜の $0.85 \mu\text{m}$ との積層体からなる近赤外線透過フィルタを形成した以外は実施例 1 0 1 と同様の方法で実施例 3 0 1 の構造体を製造した。この構造体を公知の方法に従い固体撮像素子に組み込んで赤外線センサを製造した。この赤外線センサについて、低照度 (0.001Lux) の環境下で赤外発光ダイオード (赤外 L E D) 光源から光を照射し、画像の取り込みを行い、画像性能を評価した。実施例 3 0 1 の構造体を用いた赤外線センサは、比較例 1 0 1 の構造体を用いた赤外線センサよりも画像上で被写体をはっきりと認識できた。

[0275] (実施例 1 0 0 1 ~ 1 0 4 0)

特開 2 0 0 5 - 2 5 9 8 2 4 号公報の図 1 の符号 3 6 の光導波路を、実施例 1 ~ 4 0 の組成物を用いて形成し、同公報の図 1 に記載の固体撮像素子を

製造した。この固体撮像素子は、近赤外光を損失少なく導波することができた。

符号の説明

- [0276] 1 : コア部
 2 : クラッド部
 10、20 : 構造体
 11、21 : 支持体
 12、23 : 近赤外線透過フィルタ
 13、24 : マイクロレンズ
 22 : 光導波路
 100、200 : 構造体
 110、210 : 支持体
 111、211 : 近赤外線カットフィルタ
 112、212 : カラーフィルタ
 114、214 : 近赤外線透過フィルタ
 116、216 : 平坦化層
 120、121、220、221 : マイクロレンズ
 230、231 : 光導波路
 h ν : 入射光

請求の範囲

- [請求項1] 可視領域の光を遮光し、近赤外領域の光の少なくとも一部を透過させる近赤外線透過フィルタと、
- 前記近赤外線透過フィルタの光路上であって、前記近赤外線透過フィルタへの入射光側、および、近赤外線透過フィルタからの射出光側の少なくとも一方に設けられた、近赤外領域の光を透過させ、かつ、前記近赤外領域の光に対する屈折率が1.7以上である部材と、
- を有する、構造体。
- [請求項2] 前記近赤外線透過フィルタは、波長800nm以上2000nm以下の範囲の光の少なくとも一部を透過させるフィルタである、請求項1に記載の構造体。
- [請求項3] 前記近赤外線透過フィルタは、少なくとも波長940nmの光を透過させるフィルタであり、
- 前記部材は、少なくとも波長940nmの光を透過させ、かつ、波長940nmの光に対する屈折率が1.7以上である、請求項1または2に記載の構造体。
- [請求項4] 前記近赤外線透過フィルタは、少なくとも波長850nmの光を透過させるフィルタであり、
- 前記部材は、少なくとも波長850nmの光を透過させ、かつ、波長850nmの光に対する屈折率が1.7以上である、請求項1または2に記載の構造体。
- [請求項5] 前記近赤外線透過フィルタは、少なくとも波長810nmの光を透過させるフィルタであり、
- 前記部材は、少なくとも波長810nmの光を透過させ、かつ、波長810nmの光に対する屈折率が1.7以上である、請求項1または2に記載の構造体。
- [請求項6] 前記部材は、波長800nm以上2000nm以下の範囲における吸光度の最大値Aと、

波長400nm以上800nm未満の範囲における吸光度の最大値Bとの比である B/A が1.0以上である、請求項1～5のいずれか1項に記載の構造体。

[請求項7] 前記部材はレンズ形状であって、前記近赤外線透過フィルタへの入射光側に設けられている、請求項1～6のいずれか1項に記載の構造体。

[請求項8] 前記部材は粒子を含む、請求項1～7のいずれか1項に記載の構造体。

[請求項9] 前記粒子はフタロシアニン化合物である、請求項8に記載の構造体。

[請求項10] 前記部材は樹脂を含む、請求項1～9のいずれか1項に記載の構造体。

[請求項11] 更に、有彩色着色剤を含むカラーフィルタを有する、請求項1～10のいずれか1項に記載の構造体。

[請求項12] 請求項1～11のいずれか1項に記載の構造体を有する固体撮像素子。

[請求項13] 請求項1～11のいずれか1項に記載の構造体を有する赤外線センサ。

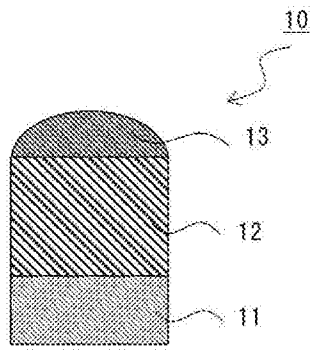
[請求項14] 請求項1～11のいずれか1項に記載の構造体における、前記部材を形成するための組成物であって、

樹脂および粒子から選ばれる少なくとも1種を含む組成物であり、
前記組成物を用いて厚さ0.1 μ mの膜を形成した際に、前記膜は、近赤外領域の光を透過させ、かつ、前記近赤外領域の光に対する屈折率が1.7以上である、組成物。

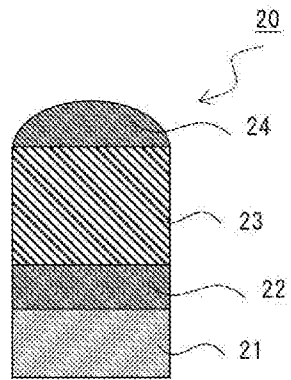
[請求項15] 前記粒子はフタロシアニン化合物である、請求項14に記載の組成物。

[請求項16] 前記組成物の全固形分中に前記粒子を0.01～80質量%含有する、請求項14または15に記載の組成物。

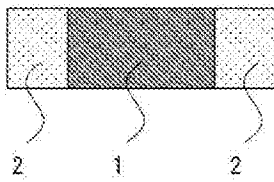
[図1]



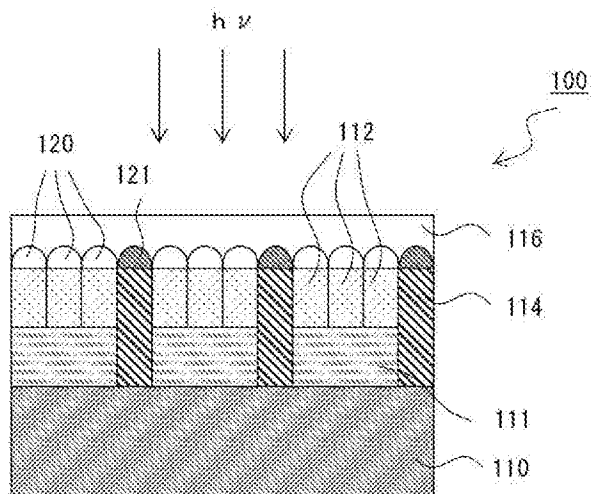
[図2]



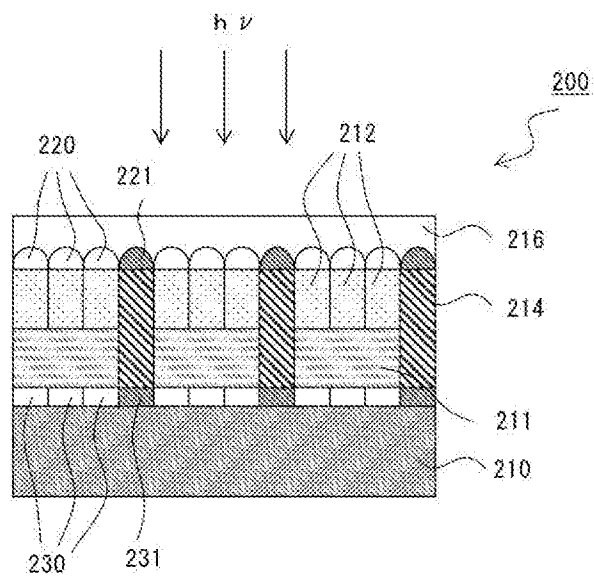
[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/039719

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. G02B5/22 (2006.01) i, G02B3/00 (2006.01) i, G02B5/20 (2006.01) i,
H01L31/0232 (2014.01) i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. G02B5/22, G02B3/00, G02B5/20, H01L31/0232

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2017
Registered utility model specifications of Japan	1996-2017
Published registered utility model applications of Japan	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.
X A	JP 2004-198617 A (NISSAN MOTOR CO., LTD.) 15 July 2004, paragraphs [0015], [0043]-[0044], [0049]-[0050], [0057], [0062]-[0063], examples 1-5, 7 (Family: none)	1-6, 13 7-12, 14-16
X Y A	JP 2008-502938 A (CORNELL RESEARCH FOUNDATION, INC.) 31 January 2008, paragraphs [0049], [0051]-[0055], examples 1-4 & US 2008/0038665 A1 paragraphs [0052], [0054]-[0058], examples 1-3 & WO 2006/009526 A1	14, 16 1-5, 7-8, 10-13 6, 9, 15
Y A	WO 2015/182278 A1 (FUJIFILM CORP.) 03 December 2015, paragraphs [0183], fig. 1 & US 2017/0023858 A1 paragraphs [0419]-[0425], fig. 1 & KR 10-2016-0132913 A & TW 201544901 A	1-5, 7-8, 10-13 6, 9, 14-16



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
28 December 2017 (28.12.2017)

Date of mailing of the international search report
16 January 2018 (16.01.2018)

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/JP2017/039719

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	WO 2017/110939 A1 (ASAHI GLASS CO., LTD.) 29 June 2017, fig. 3 (Family: none)	1-16
A	JP 2003-171680 A (EIWA DENKI K.K., JAPAN SCIENCE & TECHNOLOGY CORP.) 20 June 2003, paragraph [0016], fig. 9 (Family: none)	1-16

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. G02B5/22 (2006.01)i, G02B3/00 (2006.01)i, G02B5/20 (2006.01)i, H01L31/0232 (2014.01)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 (I P C))

Int.Cl. G02B5/22, G02B3/00, G02B5/20, H01L31/0232

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 7 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 7 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 7 年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	JP 2004-198617 A (日産自動車株式会社) 2004.07.15, [0015], [0043] - [0044], [0049] - [0050], [0057], [0062] - [0063], 実施例1-5, 7 (ファミリーなし)	1-6, 13 7-12, 14-16
X Y A	JP 2008-502938 A (コーネル・リサーチ・ファンデーション・インコーポレイテッド) 2008.01.31, [0049], [0051] - [0055], 実施例1-4 & US 2008/0038665 A1 [0052], [0054]-[0058], Examples 1-3 & WO 2006/009526 A1	14, 16 1-5, 7-8, 10-13 6, 9, 15

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

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

の日の後に公表された文献

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

国際調査を完了した日

2 8 . 1 2 . 2 0 1 7

国際調査報告の発送日

1 6 . 0 1 . 2 0 1 8

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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)

本田 博幸

2 0

8 3 5 9

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 7 1

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
Y A	WO 2015/182278 A1 (富士フイルム株式会社) 2015.12.03, [0183], [図1] & US 2017/0023858 A1 [0419]-[0425], FIG.1 & KR 10-2016-0132913 A & TW 201544901 A	1-5, 7-8, 10-13 6, 9, 14-16
P, A	WO 2017/110939 A1 (旭硝子株式会社) 2017.06.29, 図3 (ファミリーなし)	1-16
A	JP 2003-171680 A (栄和電機株式会社、科学技術振興事業団) 2003.06.20, [0016], [図9] (ファミリーなし)	1-16