

(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
2017年8月10日(10.08.2017)



(10) 国際公開番号
WO 2017/135300 A1

(51) 国際特許分類:

G02B 5/22 (2006.01) G02B 1/11 (2015.01)
C09B 11/00 (2006.01) G02B 5/20 (2006.01)
C09B 11/28 (2006.01) G03F 7/004 (2006.01)
C09B 23/00 (2006.01) G03F 7/038 (2006.01)
C09B 57/00 (2006.01) G03F 7/38 (2006.01)
C09B 57/10 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2017/003587

(22) 国際出願日: 2017年2月1日(01.02.2017)

(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 2016-019130 2016年2月3日(03.02.2016) JP

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

(72) 発明者: 尾田 和也(OOTA Kazuya); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 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). 佐々木 大輔(SASAKI Daisuke); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 松村 季彦(MATSUMURA Tokihiko); 〒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: 特許業務法人特許事務所サイクス(SIKS & CO.); 〒1040031 東京都中央区京橋一丁目8番7号 京橋日殖ビル8階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, 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.

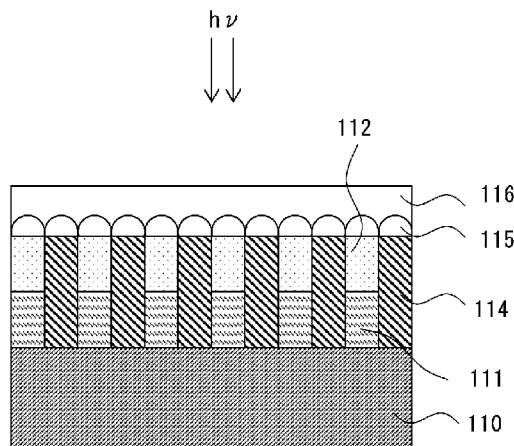
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,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

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: FILM, METHOD FOR MANUFACTURING FILM, OPTICAL FILTER, LAYERED BODY, SOLID-STATE IMAGING ELEMENT, IMAGE DISPLAY DEVICE, AND INFRARED SENSOR

(54) 発明の名称: 膜、膜の製造方法、光学フィルタ、積層体、固体撮像素子、画像表示装置、および、赤外線センサ



(57) Abstract: Provided are a film having excellent heat resistance and a method for manufacturing the film. Also provided are an optical filter, a layered body, a solid-state imaging element, an image display device, and an infrared sensor. A film including dye aggregates and a resin, the average particle diameter of the dye aggregates being 30-450 nm.

(57) 要約: 耐熱性に優れた膜および膜の製造方法を提供する。また、光学フィルタ、積層体、固体撮像素子、画像表示装置、および、赤外線センサを提供する。染料の凝集体と、樹脂とを含み、染料の凝集体の平均粒径が30~450nmである膜。

WO 2017/135300 A1

明 細 書

発明の名称：

膜、膜の製造方法、光学フィルタ、積層体、固体撮像素子、画像表示装置、および、赤外線センサ

技術分野

[0001] 本発明は、膜、膜の製造方法、光学フィルタ、積層体、固体撮像素子、画像表示装置、および、赤外線センサに関する。

背景技術

[0002] 顔料や染料などの色材を含む組成物を用いて、赤外線カットフィルタなどの膜を製造することが行われている。

[0003] 例えば、特許文献1、2には、ピロロピロール化合物を含む組成物を用いて赤外線カットフィルタなどの膜を製造することが記載されている。また、特許文献3には、シアニン化合物を含む組成物を用いて赤外線カットフィルタなどの膜を製造することが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2015-17244号公報

特許文献2：特開2009-263614号公報

特許文献3：特開2015-34261号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 膜を、赤外線カットフィルタなどの光学フィルタなどに用いる場合において、膜に求められる特性として、耐熱性が良好であることが求められている。近年において、これらの特性のさらなる向上が求められている。

一方、染料は、顔料に比べて分散などの手間を省略できるので、染料を用いた組成物は、組成物の製造の手間などが少ないなどの利点がある。また、

染料は、顔料に比べて色価が良好であるなどの利点があり、染料を用いた膜は、優れた分光が得られやすい。しかしながら、染料は顔料に比べて耐熱性が低いことがあり、染料を含む組成物を用いた膜は、顔料を用いた膜に比べて耐熱性が低下しやすい傾向にあった。

[0006] よって、本発明の目的は、染料を含み、耐熱性に優れた膜、および膜の製造方法を提供することにある。また、光学フィルタ、積層体、固体撮像素子、画像表示装置、および、赤外線センサを提供することにある。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、染料を含む膜について鋭意検討した結果、膜を製造する過程で、染料を適度に凝集させることで、上述の目的を達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。本発明は、以下を提供する。

<1> 染料の凝集体と、樹脂とを含み、染料の凝集体の平均粒径が30～450nmである、膜。

<2> 樹脂のガラス転移温度が0～100℃である、<1>に記載の膜。

<3> 樹脂の重量平均分子量が20,000～60,000である、<1>または<2>に記載の膜。

<4> 染料が、波長650～1000nmの範囲に極大吸収波長を有する化合物である、<1>～<3>のいずれか1つに記載の膜。

<5> 染料が、ピロロピロール染料、シアニン染料、スクアリリウム染料から選ばれる少なくとも1種である、<1>～<4>のいずれか1つに記載の膜。

<6> さらに、赤外領域の光の少なくとも一部を透過し、かつ、可視領域の光を遮光する色材を含有する、<1>～<5>のいずれか1つに記載の膜。

<7> <1>～<6>のいずれかに記載の膜の製造方法であって、

染料と樹脂と溶剤とを含む組成物を、支持体に適用して組成物層を形成する工程と、

組成物層に含まれる染料を凝集させる工程とを含む、膜の製造方法。

< 8 > 組成物層に含まれる染料を凝集させる工程が、樹脂のガラス転移温度より 20～80℃高い温度で加熱することにより行われる、< 7 >に記載の膜の製造方法。

< 9 > 樹脂が重合性基を有する樹脂を含み、かつ、組成物が更に光重合開始剤を含むか、あるいは、組成物が、樹脂以外の重合性化合物と光重合開始剤とを含み、

組成物層に含まれる染料を凝集させる工程の後、さらに、露光する工程を含む、< 7 >または< 8 >に記載の膜の製造方法。

< 10 > 組成物は、重合性化合物を含み、樹脂と重合性化合物との質量比が、樹脂／重合性化合物＝3～10である、< 9 >に記載の膜の製造方法。

< 11 > さらに、パターンを形成する工程を有する、< 7 >～< 10 >のいずれか1つに記載の膜の製造方法。

< 12 > < 1 >～< 6 >のいずれかに記載の膜を有する、光学フィルタ。

< 13 > 光学フィルタが、カラーフィルタ、赤外線カットフィルタまたは赤外線透過フィルタである、< 12 >に記載の光学フィルタ。

< 14 > さらに、反射防止膜を有する、< 12 >または< 13 >に記載の光学フィルタ。

< 15 > < 1 >～< 6 >のいずれかに記載の膜を用いた画素と、赤、緑、青、マゼンタ、黄、シアン、黒および無色から選ばれる画素とを有する、光学フィルタ。

< 16 > < 1 >～< 5 >のいずれかに記載の膜を用いた赤外線カットフィルタと、有彩色着色剤を含むカラーフィルタとを有する、積層体。

< 17 > < 1 >～< 6 >のいずれかに記載の膜を有する、固体撮像素子。

< 18 > < 1 >～< 6 >のいずれかに記載の膜を有する、画像表示装置。

< 19 > < 1 >～< 6 >のいずれかに記載の膜を有する、赤外線センサ。

発明の効果

[0008] 本発明によれば、耐熱性に優れた膜および膜の製造方法を提供することが可能になった。また、光学フィルタ、積層体、カラーフィルタ、固体撮像素

子、画像表示装置、および、赤外線センサを提供することが可能になった。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]赤外線センサの一実施形態を示す概略図である。

発明を実施するための形態

[0010] 以下において、本発明の内容について詳細に説明する。

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

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

本明細書において「露光」とは、特に断らない限り、光を用いた照射のみならず、電子線、イオンビーム等の粒子線を用いた描画も含む。また、露光における「光」とは、活性光線または放射線を意味する。「活性光線」または「放射線」とは、例えば、水銀灯の輝線スペクトル、エキシマレーザに代表される遠紫外線、極紫外線（EUV光）、X線、電子線等を意味する。

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を表し、「（メタ）アクリル」は、アクリルおよびメタクリルを表し、「（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を表す。

本明細書において、重量平均分子量および数平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ（GPC）により測定した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、化学式中のMeはメチル基を表し、Etはエチル基を表し、Buはブチル基を表し、Phはフェニル基を表す。

近赤外線とは、極大吸収波長領域が波長700～2500nmの光（電磁波）をいう。

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

本明細書において、「工程」との語は、独立した工程を表すだけでなく、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、染料は、溶剤に対して溶解する化合物を意味する。本発明に用いられる染料は、23℃のシクロペンタノン、シクロヘキサノン、および、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートから選ばれる少なくとも1種に対する溶解度が、1質量%以上であることが好ましく、5質量%以上であることがより好ましい。

本明細書において、顔料は、溶剤に対して溶解しにくい化合物を意味する。例えば、顔料は、23℃のシクロペンタノン、シクロヘキサノン、および、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートのいずれの溶剤に対しても、溶解度が0.1質量%以下であることが好ましく、0.01質量%以下であることがより好ましい。

[0011] <膜>

本発明の膜は、染料の凝集体と、樹脂とを含み、染料の凝集体の平均粒径が30～450nmである。本発明の膜は、平均粒径が30～450nmの染料の凝集体を含むことで、染料を含む膜でありながら、耐熱性に優れた膜とすることが可能となった。

また、凝集体の平均粒径を上述の範囲とすることで、例えば、本発明の膜に対してパターンを形成した際、凝集体のパターンからの突き出しを抑制したり、凝集体の残渣が生じにくくすることができ、欠陥の発生を抑制することができる。すなわち、欠陥の抑制されたパターンを形成することができる。

なお、膜中に存在する凝集体が染料の凝集体であるかどうかは、次のようにして測定することができる。

すなわち、凝集体が露出した膜の切断断面を、23℃のシクロペンタノン

、シクロヘキサノン、および、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートのそれぞれに浸漬し、5分間攪拌したのち、膜中の凝集体が溶剤に溶解しない、あるいは、攪拌時に膜から剥落した凝集体が溶剤中で溶解せずに粒子として存在していることが確認できれば、その凝集体は、顔料の凝集体（染料の凝集体ではない）であるといえる。一方、凝集体が溶剤に溶解することが確認できれば、凝集体は、染料の凝集体であるといえる。溶剤中に凝集体が溶解したかどうかは、膜の浸漬後の溶剤から粒子などの固形物を除去した溶剤の吸光度を測定することで確認できる。すなわち、溶剤中に凝集体が溶解している場合は、染料に起因した吸収スペクトルを確認できる。

[0012] <<染料の凝集体（染料凝集体）>>

本発明の膜において、染料凝集体の平均粒径は、30～450nmである。下限は、40nm以上が好ましく、50nm以上がより好ましい。上限は、400nm以下が好ましく、300nm以下がより好ましい。なお、本発明において、染料凝集体の平均粒径は、以下の方法で測定した値を意味する。すなわち、膜表面を走査型電子顕微鏡（SEM）（S-4800、日立ハイテクノロジーズ（株）製）で観察（倍率3万倍）した。凝集体の粒径を50個計測して平均値を算出し、凝集体の平均粒径を求めた。

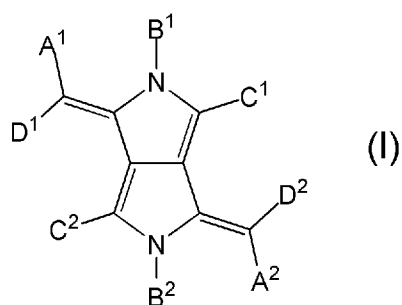
[0013] 凝集体を構成する染料の種類としては、特に制限はない。例えば、ピロロピロール染料、シアニン染料、スクアリリウム染料、トリアリールメタン染料、キサンテン染料、ピロメテン染料、アントラキノン染料、キノフタロン染料、フタロシアニン染料、サブフタロシアニン染料、アゾ染料、ピラゾロトリアゾール染料、イソインドリン染料、チアゾール染料、ベンズイミダゾロン染料、ペリノン染料、ジインモニウム染料、ナフタロシアニン染料、リレン染料、ジベンゾフラノン染料、メロシアニン染料、クロコニウム染料、オキソノール染料などが挙げられる。なかでも、ピロロピロール染料、シアニン染料、スクアリリウム染料、トリアリールメタン染料、キサンテン染料およびピロメテン染料が好ましく、ピロロピロール染料、シアニン染料およびスクアリリウム染料がより好ましい。

[0014] 染料は、可視領域に吸収を有する染料であってもよく、近赤外領域に吸収を有する染料であってもよい。近赤外領域に吸収を有する染料が好ましく、波長650～1000nmの範囲に極大吸収波長を有する染料がより好ましい。近赤外領域に吸収を有する染料は、染料自体の耐熱性が低いものが多く、熱による変質で可視透過率が低下して、分光が変動しやすい傾向にあるが、本発明によれば、このような耐熱性の低い染料を用いた場合であっても、熱による分光変動が生じにくく、耐熱性に優れた膜を製造できる。このため、染料として、近赤外領域に吸収を有する染料を用いた場合において、本発明の効果が特に顕著である。近赤外領域に吸収を有する染料としては、例えば、ピロロピロール染料、シアニン染料およびスクアリリウム染料があげられ、これらを好ましく用いることができる。

[0015] (ピロロピロール染料)

本発明において、ピロロピロール染料は、下記式(Ⅰ)で表される化合物が好ましい。下記の化合物は、近赤外領域に吸収を有する染料であることが好ましく、波長650～1000nmの範囲に極大吸収波長を有する染料であることがより好ましい。

[化1]



式(Ⅰ)中、A¹およびA²は、それぞれ独立にヘテロアリール基を表し、B¹およびB²は、それぞれ独立に—BR¹R²基を表し、R¹およびR²は、それぞれ独立に置換基を表し、R¹とR²は互いに結合して環を形成してよく、

C¹およびC²は、それぞれ独立に、アルキル基、アリール基、またはヘテロアリール基を表し、

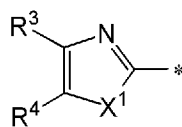
D¹およびD²は、それぞれ独立に置換基を表す。

- [0016] 式(1)において、A¹およびA²は、それぞれ独立に、ヘテロアリール基を表す。A¹とA²は、同一の基であってもよく、異なる基であってもよい。A¹とA²は、同一の基であることが好ましい。

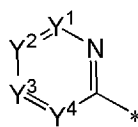
ヘテロアリール基は、単環、または、縮合環が好ましく、単環、または、縮合数が2～8の縮合環が好ましく、単環、または、縮合数が2～4の縮合環がより好ましい。ヘテロアリール基を構成するヘテロ原子の数は1～3が好ましい。ヘテロアリール基を構成するヘテロ原子は、窒素原子、酸素原子または硫黄原子が好ましい。ヘテロアリール基を構成する炭素原子の数は3～30が好ましく、3～18がより好ましく、3～12がより好ましく、3～10が特に好ましい。ヘテロアリール基は、5員環または6員環が好ましい。

- [0017] ヘテロアリール基は、下記式(A-1)で表される基および(A-2)で表される基が好ましい。

[化2]



(A-1)



(A-2)

- [0018] 式(A-1)において、X¹は、それぞれ独立に、O、S、NR^{x1}またはCR^{x2}R^{x3}を表し、R^{x1}～R^{x3}は、それぞれ独立して水素原子または置換基を表し、R³およびR⁴は、それぞれ独立に水素原子または置換基を表し、R³とR⁴は、互いに結合して環を形成してよい。*は、式(1)との結合位置を表す。

R³、R⁴およびR^{x1}～R^{x3}が表す置換基は、アルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロアリール基、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、ヘテロアリールオキシカルボニル基、アシルオキシ基、アミノ

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、ヘテロアリールオキシカルボニルアミノ基、スルホニルアミノ基、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、メルカプト基、スルホ基、カルボキシ基、ニトロ基、ヒドロキシカルボン酸基、スルフィノ基、ヒドラジノ基、イミノ基、シリル基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、シアノ基などが挙げられ、アルキル基、アリール基およびハロゲン原子が好ましい。

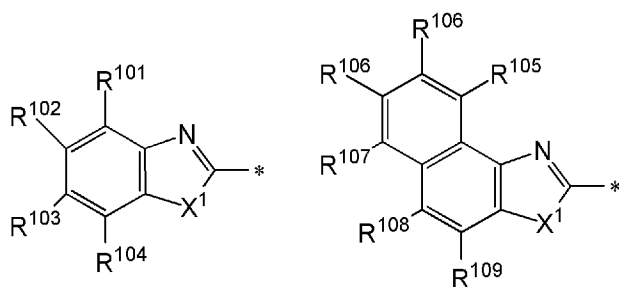
アルキル基の炭素数は、1～20が好ましく、1～15がより好ましく、1～8がさらに好ましい。アルキル基は、直鎖、分岐、環状のいずれでもよく、直鎖または分岐が好ましい。アルキル基は、置換基を有してもよく、無置換であってもよい。置換基としては、上述した基が挙げられ、例えば、ハロゲン原子、アリール基等が挙げられる。

アリール基の炭素数は、6～30が好ましく、6～20がより好ましく、6～12がさらに好ましい。アリール基は、置換基を有してもよく、無置換であってもよい。置換基としては、上述した基が挙げられ、例えば、ハロゲン原子、アルキル基等が挙げられる。

ハロゲン原子は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などが挙げられる。

[0019] R^3 と R^4 が結合して形成する環は、芳香族環が好ましい。 R^3 と R^4 とが環を形成する場合、(A-1)は下記の(A-1-1)で表される基、(A-1-2)で表される基などが挙げられる。

[化3]



(A-1-1)

(A-1-2)

式中、 X^1 は、それぞれ独立に、O、S、 NR^{X1} または $CR^{X2}R^{X3}$ を表し、 $R^{X1} \sim R^{X3}$ は、それぞれ独立して水素原子または置換基を表し、 $R^{101} \sim R^{109}$ は、それぞれ独立して水素原子または置換基を表す。 $*$ は、式(1)との結合位置を表す。

[0020] 式(A-2)において、 $Y^1 \sim Y^4$ は、それぞれ独立に、Nまたは CR^{Y1} を表し、 $Y^1 \sim Y^4$ の少なくとも2つは CR^{Y1} であり、 R^{Y1} は、水素原子または置換基を表し、隣接する R^{Y1} 同士は互いに結合して環を形成してよい。 $*$ は、式(1)との結合位置を表す。

R^{Y1} が表す置換基としては、上述した置換基が挙げられ、アルキル基、アリール基およびハロゲン原子が好ましい。アルキル基の炭素数は、1～20が好ましく、1～15がより好ましく、1～8がさらに好ましい。アルキル基は、直鎖、分岐、環状のいずれでもよく、直鎖または分岐が好ましい。アルキル基は、置換基を有してもよく、無置換であってもよい。置換基としては、上述した置換基が挙げられ、例えば、ハロゲン原子、アリール基等が挙げられる。

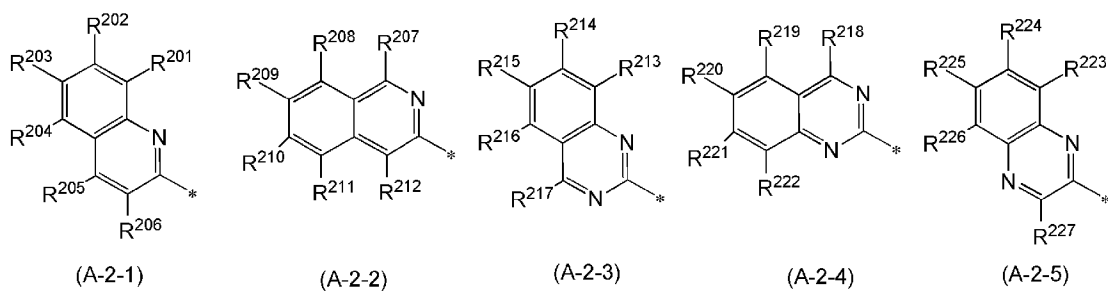
アリール基の炭素数は、6～30が好ましく、6～20がより好ましく、6～12がさらに好ましい。アリール基は、置換基を有してもよく、無置換であってもよい。置換基としては、上述した置換基が挙げられ、例えば、ハロゲン原子、アルキル基等が挙げられる。

ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子な

どが挙げられる。

[0021] $Y^1 \sim Y^4$ の少なくとも2つは CR^{Y1} であり、隣接する R^{Y1} 同士は互いに結合して環を形成してよい。隣接する R^{Y1} 同士が結合して形成する環は、芳香族環が好ましい。隣接する R^{Y1} 同士が環を形成する場合、(A-2)は、下記の(A-2-1)～(A-2-5)で表される基などが挙げられる。

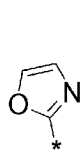
[化4]



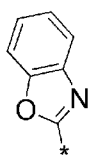
式中、 $R^{201} \sim R^{227}$ は、それぞれ独立に、水素原子または置換基を表し、
*は、式(1)との結合位置を表す。

[0022] A^1 および A^2 の具体例としては、以下が挙げられる。以下において、Buはブチル基を表す。

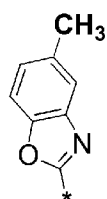
[化5]



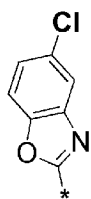
A-1



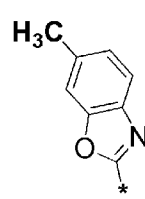
A-2



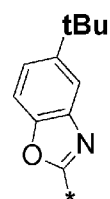
A-3



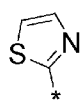
A-4



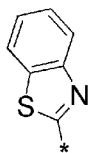
A-5



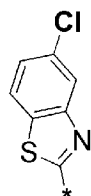
A-6



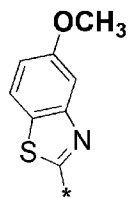
A-7



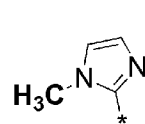
A-8



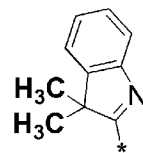
A-9



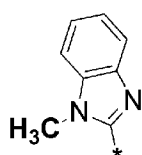
A-10



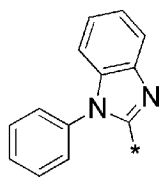
A-11



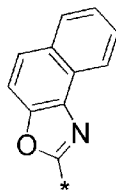
A-12



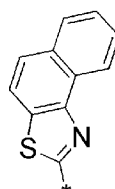
A-13



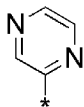
A-14



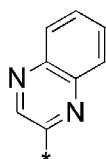
A-15



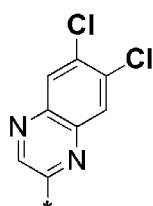
A-16



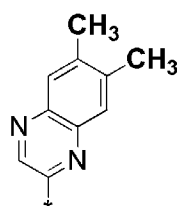
A-17



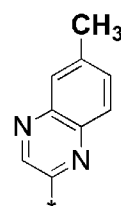
A-18



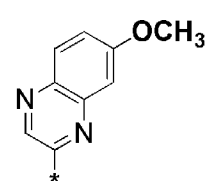
A-19



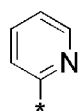
A-20



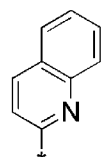
A-21



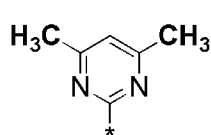
A-22



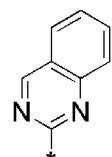
A-23



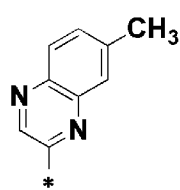
A-24



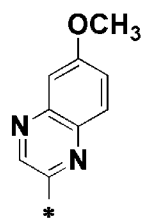
A-25



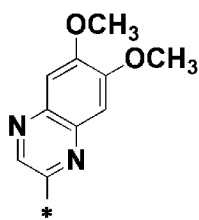
A-26



A-27



A-28



A-29

[0023] 式(1)において、 B^1 および B^2 は、それぞれ独立に $-BR^1R^2$ 基を表し、 R^1 および R^2 は、それぞれ独立に置換基を表す。 R^1 と R^2 は互いに結合して環を形成してよい。置換基としては、上述した A^1 および A^2 で説明した基が挙げられ、ハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、アリール基またはヘテロアリール基が好ましく、ハロゲン原子、アリール基またはヘテロアリール基がより好ましく、アリール基またはヘテロアリール基がさらに好ましい。 R^1 と R^2 は同一の基であってもよく、異なる基であってもよい。 R^1 と R^2 は、同一の基であることが好ましい。また、 B^1 と B^2 は同一の基であってもよく、異なる基であってもよい。 B^1 と B^2 は同一の基であることが好ましい。

[0024] ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が好ましく、フッ素原子が特に好ましい。

アルキル基の炭素数は、1～40が好ましい。下限は、例えば、3以上がより好ましい。上限は、例えば、30以下がより好ましく、25以下がさらに好ましい。アルキル基は、直鎖、分岐、環状のいずれでもよいが、直鎖または分岐が好ましい。

アルケニル基の炭素数は、2～40が好ましい。下限は、例えば、3以上がより好ましく、5以上がさらに好ましく、8以上が一層好ましく、10以上が特に好ましい。上限は、35以下がより好ましく、30以下がさらに好ましい。アルケニル基は直鎖、分岐、環状のいずれでもよい。

アルコキシ基の炭素数は、1～40が好ましい。下限は、例えば、3以上がより好ましい。上限は、例えば、30以下がより好ましく、25以下がさらに好ましい。アルコキシ基は、直鎖、分岐、環状のいずれでもよい。

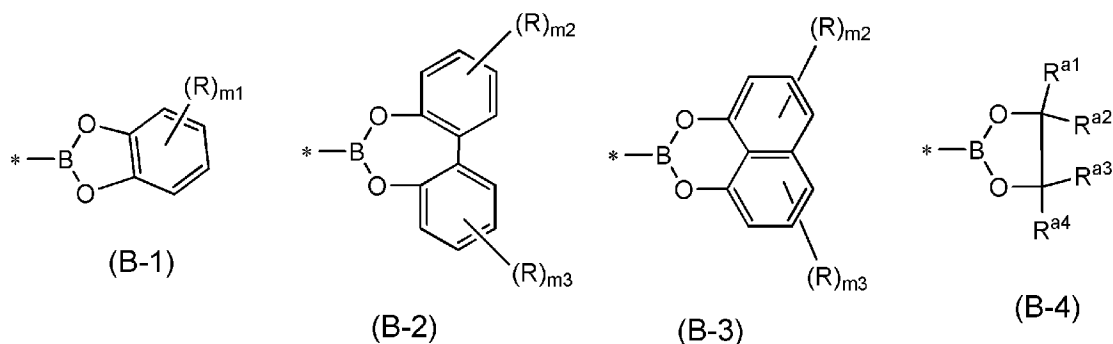
アリール基の炭素数は、6～20が好ましく、6～12がより好ましい。アリール基は、置換基を有していてもよく、無置換であってもよい。置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子などが挙げられる。これらの詳細については、前述したものが挙げられる。

ヘテロアリール基は、単環であっても多環であってもよい。ヘテロアリー

ル基を構成するヘテロ原子の数は1～3が好ましい。ヘテロアリール基を構成するヘテロ原子は、窒素原子、酸素原子または硫黄原子が好ましい。ヘテロアリール基を構成する炭素原子の数は3～30が好ましく、3～18がより好ましく、3～12がより好ましく、3～5が特に好ましい。ヘテロアリール基は、5員環または6員環が好ましい。ヘテロアリール基は、置換基を有していてもよく、無置換であってもよい。置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子などが挙げられる。これらの詳細については、前述したものが挙げられる。

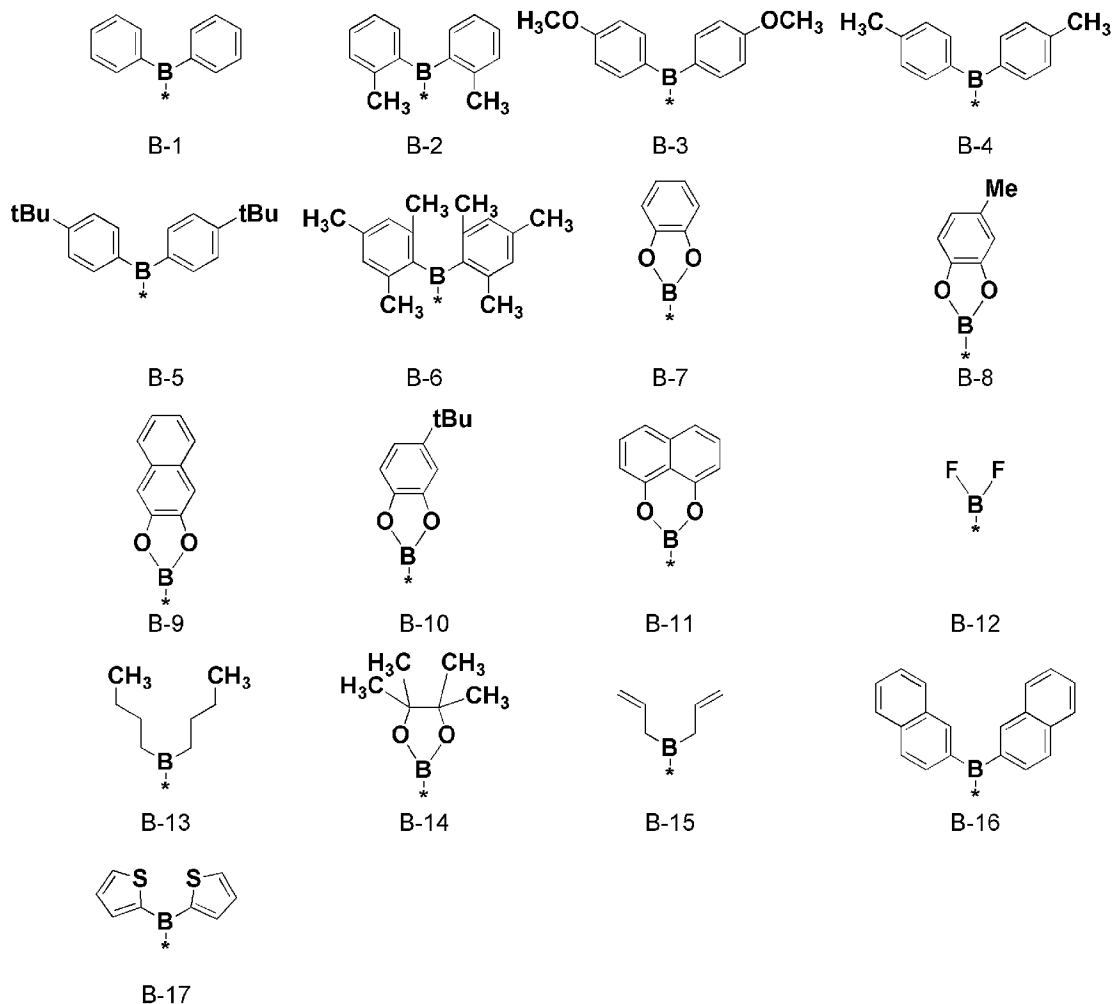
[0025] $-BR^1R^2$ 基の R^1 と R^2 は、互いに結合して環を形成していてもよい。例えば、下記(B-1)～(B-4)に示す構造などが挙げられる。以下において、 R は置換基を表し、 $R^{a1} \sim R^{a4}$ は、それぞれ独立に水素原子または置換基を表し、 $m1 \sim m3$ は、それぞれ独立に、0～4の整数を表し、*は、式(1)との結合位置を表す。 R および $R^{a1} \sim R^{a4}$ が表す置換基としては、 R^1 および R^2 で説明した置換基が挙げられ、ハロゲン原子およびアルキル基が好ましい。

[化6]



[0026] B^1 および B^2 の具体例としては、以下が挙げられる。以下において、 Me はメチル基を表し、 Bu はブチル基を表す。

[化7]



[0027] 式(1)において、 C^1 および C^2 は、それぞれ独立に、アルキル基、アリール基、またはヘテロアリール基を表す。 C^1 と C^2 は、同一の基であってもよく、異なる基であってもよい。 C^1 と C^2 は、同一の基であることが好ましい。 C^1 および C^2 は、それぞれ独立に、アリール基、またはヘテロアリール基が好ましく、アリール基がより好ましい。

アルキル基の炭素数は、1～40が好ましく、1～30がより好ましく、1～25が特に好ましい。アルキル基は直鎖、分岐、環状のいずれでもよいが、直鎖または分岐が好ましく、分岐が特に好ましい。

アリール基は、炭素数6～20のアリール基が好ましく、炭素数6～12のアリール基がより好ましい。フェニル基またはナフチル基が特に好ましい。

。

ヘテロアリール基は、単環であっても多環であってもよい。ヘテロアリール基を構成するヘテロ原子の数は1～3が好ましい。ヘテロアリール基を構成するヘテロ原子は、窒素原子、酸素原子または硫黄原子が好ましい。ヘテロアリール基を構成する炭素原子の数は3～30が好ましく、3～18がより好ましく、3～12がより好ましい。

[0028] 上述したアルキル基、アリール基およびヘテロアリール基は、置換基を有していてもよく、無置換であってもよい。置換基を有していることが好ましい。

置換基としては、酸素原子を含んでもよい炭化水素基、アミノ基、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、ヘテロアリールオキシカルボニルアミノ基、スルホニルアミノ基、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、メルカプト基、スルホ基、カルボキシ基、ニトロ基、ヒドロキシカルボン酸基、スルフィノ基、ヒドラジノ基、イミノ基、シリル基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、シアノ基等が挙げられる。

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

炭化水素基としては、アルキル基、アルケニル基、アリール基などが挙げられる。

アルキル基の炭素数は、1～40が好ましい。下限は、3以上がより好ましく、5以上がさらに好ましく、8以上が一層好ましく、10以上が特に好ましい。上限は、35以下がより好ましく、30以下がさらに好ましい。アルキル基は直鎖、分岐、環状のいずれでもよいが、直鎖または分岐が好ましく、分岐が特に好ましい。分岐のアルキル基の炭素数は、3～40が好ましい。下限は、例えば、5以上がより好ましく、8以上がさらに好ましく、1

0以上が一層好ましい。上限は、35以下がより好ましく、30以下がさらに好ましい。分岐のアルキル基の分岐数は、例えば、2～10が好ましく、2～8がより好ましい。

アルケニル基の炭素数は、2～40が好ましい。下限は、例えば、3以上がより好ましく、5以上がさらに好ましく、8以上が一層好ましく、10以上が特に好ましい。上限は、35以下がより好ましく、30以下がさらに好ましい。アルケニル基は直鎖、分岐、環状のいずれでもよいが、直鎖または分岐が好ましく、分岐が特に好ましい。分岐のアルケニル基の炭素数は、3～40が好ましい。下限は、例えば、5以上がより好ましく、8以上がさらに好ましく、10以上が一層好ましい。上限は、35以下がより好ましく、30以下がさらに好ましい。分岐のアルケニル基の分岐数は、2～10が好ましく、2～8がより好ましい。

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

酸素原子を含む炭化水素基としては、 $-L-R^{x1}$ で表される基が挙げられる。

Lは、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-(OR^{x2})_m-$ または $-(R^{x2}O)_m-$ を表す。 R^{x1} は、アルキル基、アルケニル基またはアリール基を表す。 R^{x2} は、アルキレン基またはアリーレン基を表す。mは2以上の整数を表し、m個の R^{x2} は、同一であってもよく、異なってもよい。

Lは、 $-O-$ 、 $-(OR^{x2})_m-$ または $-(R^{x2}O)_m-$ が好ましく、 $-O-$ がより好ましい。

R^{x1} が表すアルキル基、アルケニル基、アリール基は上述したものと同義であり、好ましい範囲も同様である。 R^{x1} は、アルキル基またはアルケニル基が好ましく、アルキル基がより好ましい。

R^{x2} が表すアルキレン基の炭素数は、1～20が好ましく、1～10がより好ましく、1～5がさらに好ましい。アルキレン基は直鎖、分岐、環状のいずれでもよいが、直鎖または分岐が好ましい。 R^{x2} が表すアリーレン基の

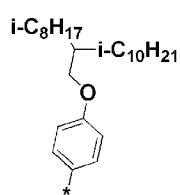
炭素数は、6～20が好ましく、6～12がより好ましい。R^{x2}はアルキレン基が好ましい。

mは2以上の整数を表し、2～20が好ましく、2～10がより好ましい。

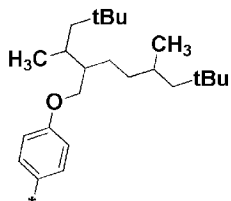
[0030] アルキル基、アリール基およびヘテロアリール基が有してもよい置換基は、分岐アルキル構造を有する基が好ましい。また、置換基は、酸素原子を含んでもよい炭化水素基が好ましく、酸素原子を含む炭化水素基がより好ましい。酸素原子を含む炭化水素基は、 $-O-R^{x1}$ で表される基が好ましい。R^{x1}は、アルキル基またはアルケニル基が好ましく、アルキル基がより好ましく、分岐のアルキル基が特に好ましい。すなわち、置換基は、アルコキシ基がより好ましく、分岐のアルコキシ基が特に好ましい。置換基が、アルコキシ基であることにより、耐熱性および耐光性にすぐれた膜が得られやすい。アルコキシ基の炭素数は、1～40が好ましい。下限は、例えば、3以上がより好ましく、5以上がさらに好ましく、8以上が一層好ましく、10以上が特に好ましい。上限は、35以下がより好ましく、30以下がさらに好ましい。アルコキシ基は直鎖、分岐、環状のいずれでもよいが、直鎖または分岐が好ましく、分岐が特に好ましい。分岐のアルコキシ基の炭素数は、3～40が好ましい。下限は、例えば、5以上がより好ましく、8以上がさらに好ましく、10以上が一層好ましい。上限は、35以下がより好ましく、30以下がさらに好ましい。分岐のアルコキシ基の分岐数は、2～10が好ましく、2～8がより好ましい。

[0031] C¹およびC²の具体例としては、以下が挙げられる。以下において、Meはメチル基を表し、Buはブチル基を表す。

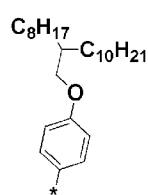
[化8]



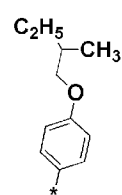
C-1



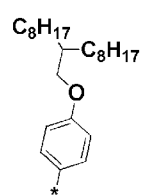
C-2



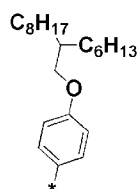
C-3



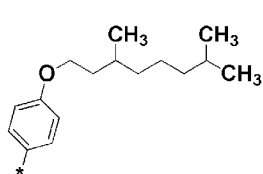
C-4



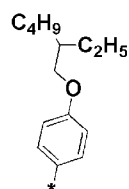
C-5



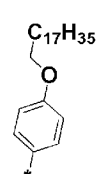
C-6



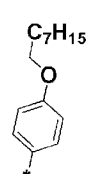
C-7



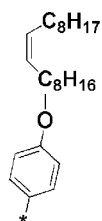
C-8



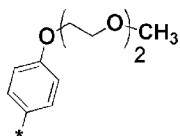
C-9



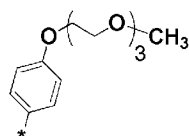
C-10



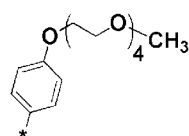
C-11



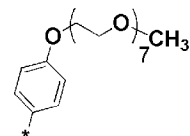
C-12



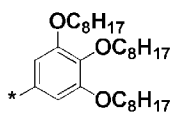
C-13



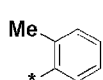
C-14



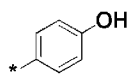
C-15



C-16

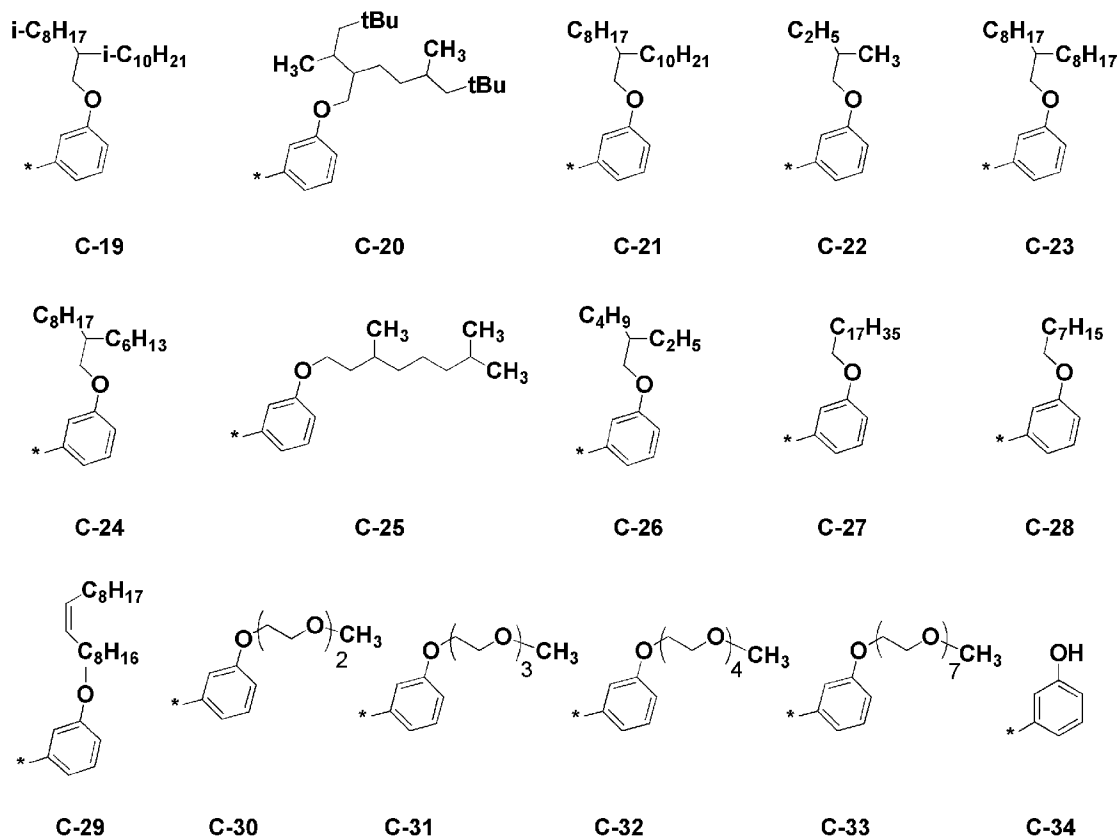


C-17



C-18

[化9]



[0032] 式(1)において、 D^1 および D^2 は、それぞれ独立に、置換基を表す。 D^1 と D^2 は、同一の基であってもよく、異なる基であってもよい。 D^1 と D^2 は、同一の基であることが好ましい。

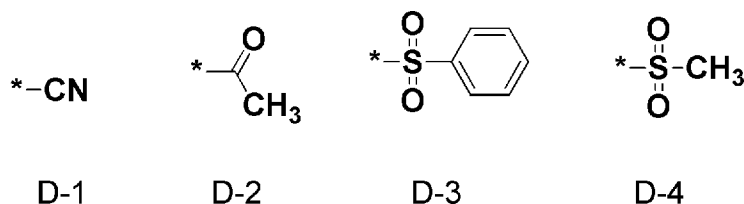
置換基としては、例えば、アルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロアリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロアリールオキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、ヘテロアリールオキシカルボニル基、アシルオキシ基、アミノ基、アシルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、ヘテロアリールオキシカルボニルアミノ基、スルホニルアミノ基、スルファモイル基、カルバモイル基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロアリールチオ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、ヘテロアリールスルホニル基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、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、メルカプト基、

スルホ基、カルボキシル基、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、シリル基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、シアノ基などが挙げられる。D¹およびD²は、電子求引性基が好ましい。

[0033] Hammettの σ_p 値（シグマパラ値）が正の置換基は、電子求引性基として作用する。本発明においては、Hammettの σ_p 値が0.2以上の置換基を電子求引性基として例示することができる。置換基の σ_p 値は、好ましくは0.25以上であり、より好ましくは0.3以上であり、特に好ましくは0.35以上である。上限は特に制限はないが、好ましくは0.80である。電子求引性基の具体例としては、シアノ基（ σ_p 値=0.66）、カルボキシル基（ $-\text{COOH}$ ： σ_p 値=0.45）、アルコキシカルボニル基（例えば、 $-\text{COOMe}$ ： σ_p 値=0.45）、アリアルオキシカルボニル基（例えば、 $-\text{COOPh}$ ： σ_p 値=0.44）、カルバモイル基（例えば、 $-\text{CONH}_2$ ： σ_p 値=0.36）、アルキルカルボニル基（例えば、 $-\text{COMe}$ ： σ_p 値=0.50）、アリアルカルボニル基（例えば、 $-\text{COPh}$ ： σ_p 値=0.43）、アルキルスルホニル基（例えば、 $-\text{SO}_2\text{Me}$ ： σ_p 値=0.72）、アリアルスルホニル基（例えば、 $-\text{SO}_2\text{Ph}$ ： σ_p 値=0.68）などが挙げられる。シアノ基、アルキルカルボニル基、アルキルスルホニル基およびアリアルスルホニル基が好ましく、シアノ基がより好ましい。ここで、Meはメチル基を、Phはフェニル基を表す。Hammettの σ_p 値については、特開2009-263614号公報の段落番号0024～0025を参酌でき、この内容は本明細書に組み込まれる。

[0034] D¹およびD²の具体例としては、以下が挙げられる。

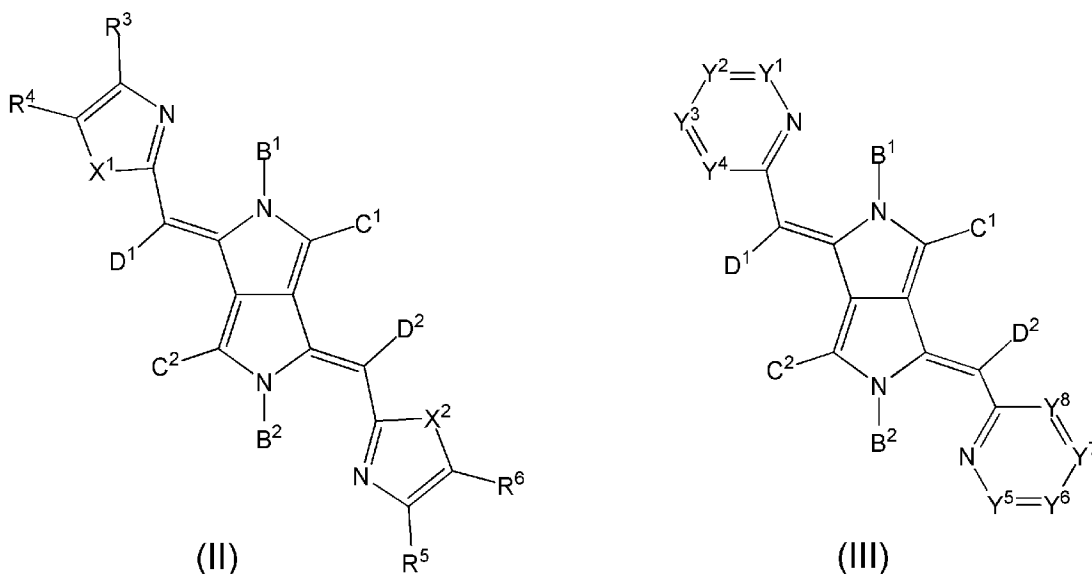
[化10]



[0035] ピロロピロール化合物は、下記式（11）で表される化合物、または、下

記式 (I I I) で表される化合物であることが好ましい。この態様によれば、赤外線遮蔽性および耐光性に優れた膜を製造しやすい。

[化11]



[0036] 式 (I I) 中、X¹およびX²は、それぞれ独立に、O、S、NR^{x1}またはCR^{x2}R^{x3}を表し、R^{x1}〜R^{x3}は、それぞれ独立して水素原子または置換基を表し、

R³〜R⁶は、それぞれ独立に水素原子または置換基を表し、

R³とR⁴、または、R⁵とR⁶は互いに結合して環を形成してよく、

B¹およびB²はそれぞれ独立に−BR¹R²基を表し、R¹およびR²は、それぞれ独立に置換基を表し、R¹とR²は互いに結合して環を形成してよく、

C¹およびC²は、それぞれ独立に、アルキル基、アリール基、またはヘテロアリール基を表し、

D¹およびD²は、それぞれ独立に置換基を表す。

[0037] 式 (I I) のB¹、B²、C¹、C²、D¹およびD²は、式 (I) のB¹、B²、C¹、C²、D¹およびD²と同義であり、好ましい範囲も同様である。式 (I I) のX¹、X²およびR³〜R⁶は、上述した式 (A-1) のX¹、R³およびR⁴と同義であり、好ましい範囲も同様である。

[0038] 式 (I I I) 中、Y¹〜Y⁸は、それぞれ独立に、NまたはCR^{y1}を表し、

$Y^1 \sim Y^4$ の少なくとも2つは CR^{Y^1} であり、 $Y^5 \sim Y^8$ の少なくとも2つは CR^{Y^1} であり、 R^{Y^1} は、水素原子または置換基を表し、隣接する R^{Y^1} 同士は互いに結合して環を形成してよく、

B^1 および B^2 はそれぞれ独立に $-BR^1R^2$ 基を表し、 R^1 および R^2 は、それぞれ独立に置換基を表し、 R^1 と R^2 は互いに結合して環を形成してよく、

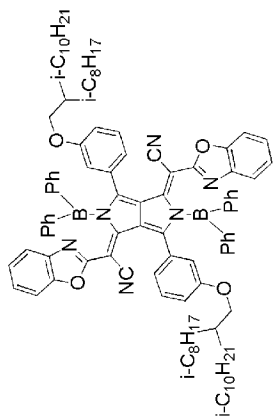
C^1 および C^2 は、それぞれ独立に、アルキル基、アリール基、またはヘテロアリール基を表し、

D^1 および D^2 は、それぞれ独立に置換基を表す。

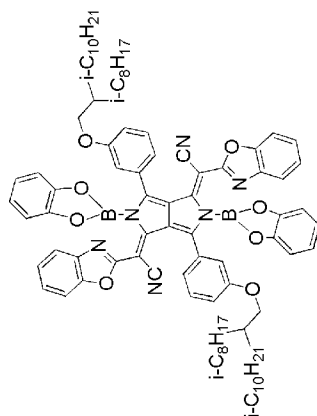
[0039] 式(111)の B^1 、 B^2 、 C^1 、 C^2 、 D^1 および D^2 は、式(1)の B^1 、 B^2 、 C^1 、 C^2 、 D^1 および D^2 と同義であり、好ましい範囲も同様である。式(111)の $Y^1 \sim Y^8$ は、上述した式(A-2)の $Y^1 \sim Y^4$ と同義であり、好ましい範囲も同様である。

[0040] ピロロピロール化合物の具体例としては、下記化合物が挙げられる。以下の構造式中、 Bu はブチル基を表し、 Ph はフェニル基を表す。

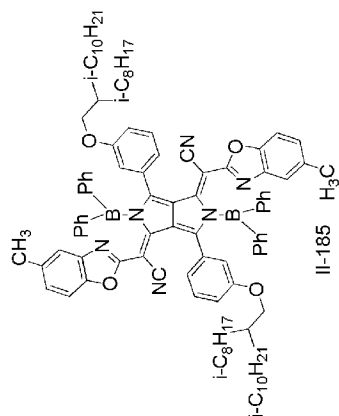
[化12]



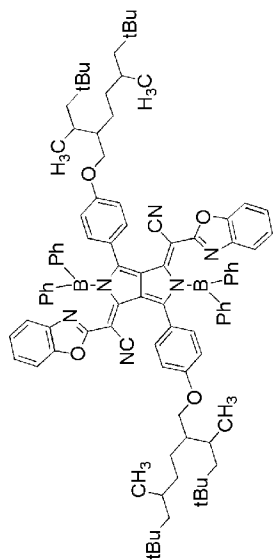
II-27



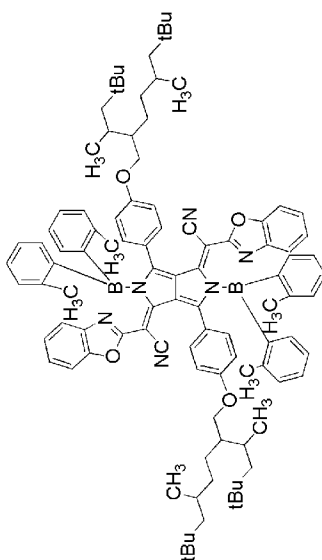
II-91



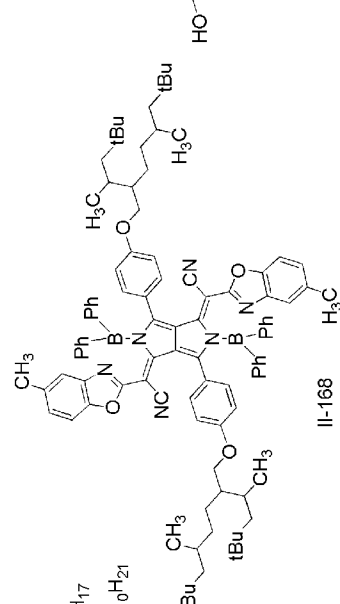
II-185



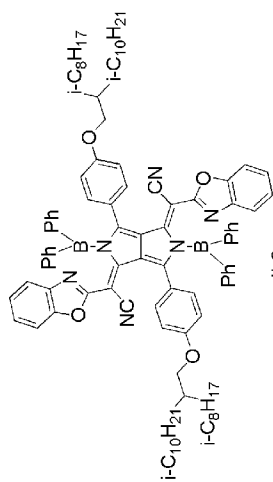
II-10



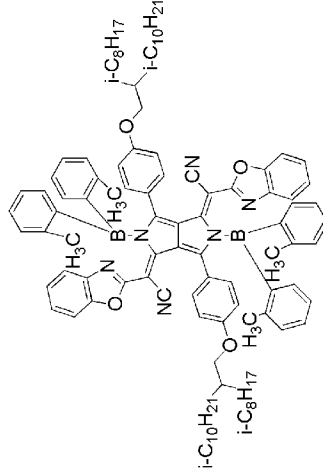
II-44



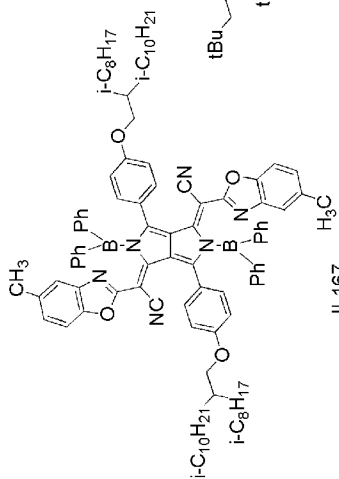
II-168



II-9

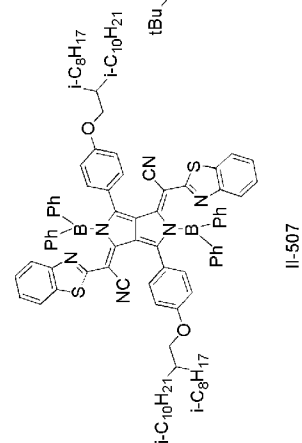
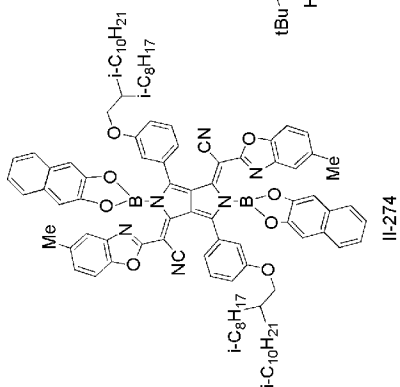
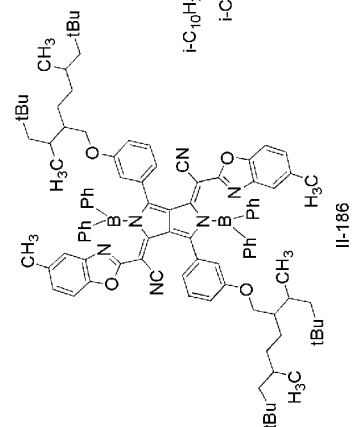
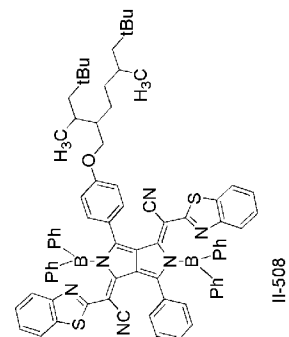
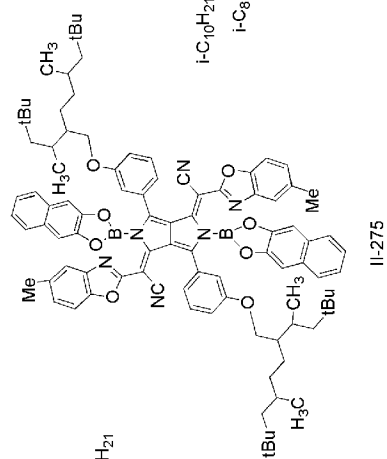
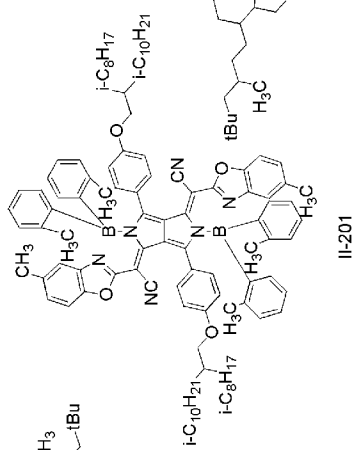
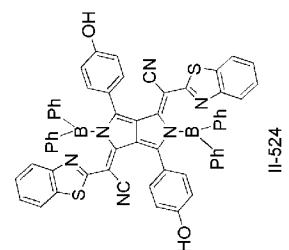
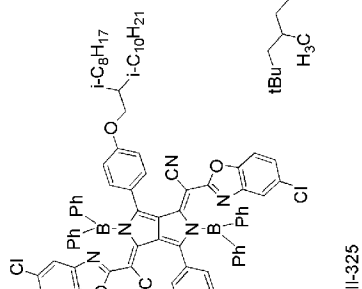
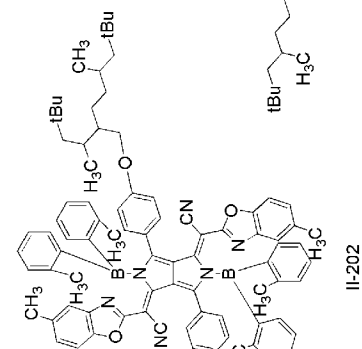
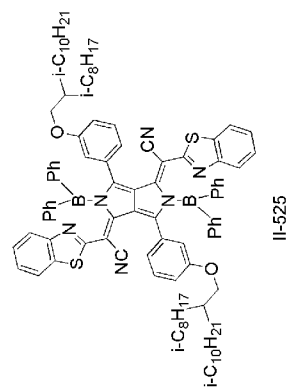
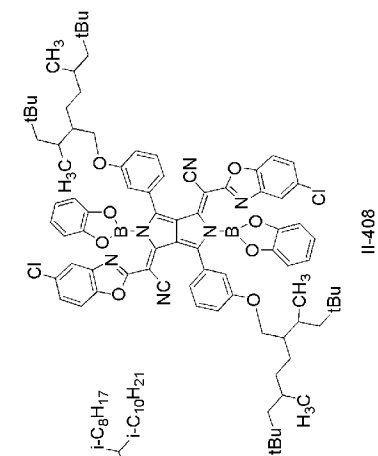
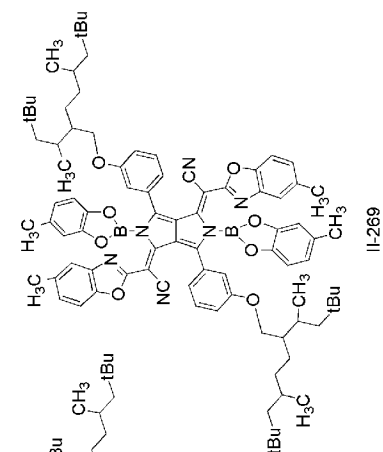


II-43

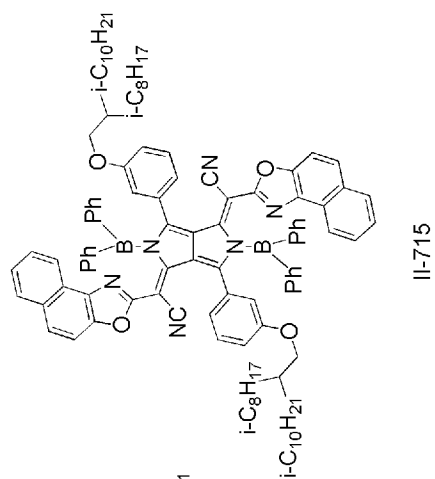
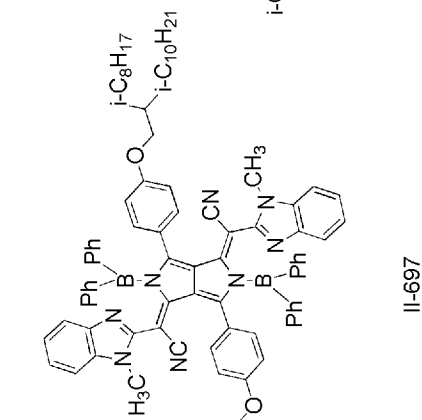
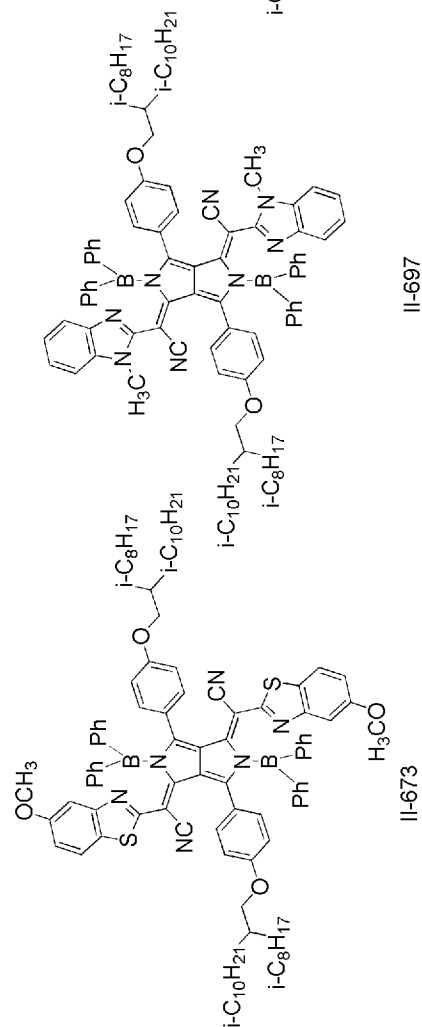
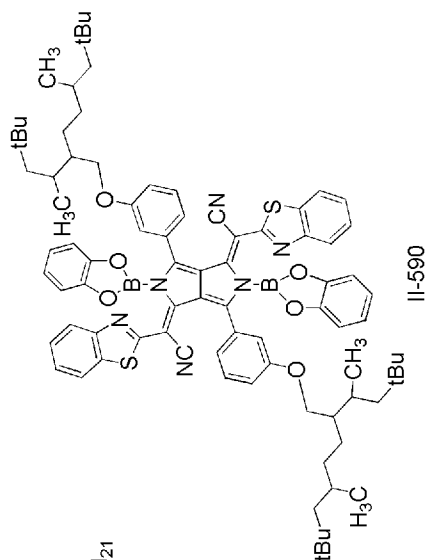
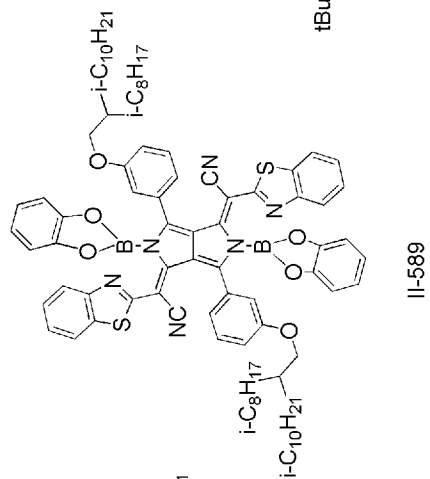
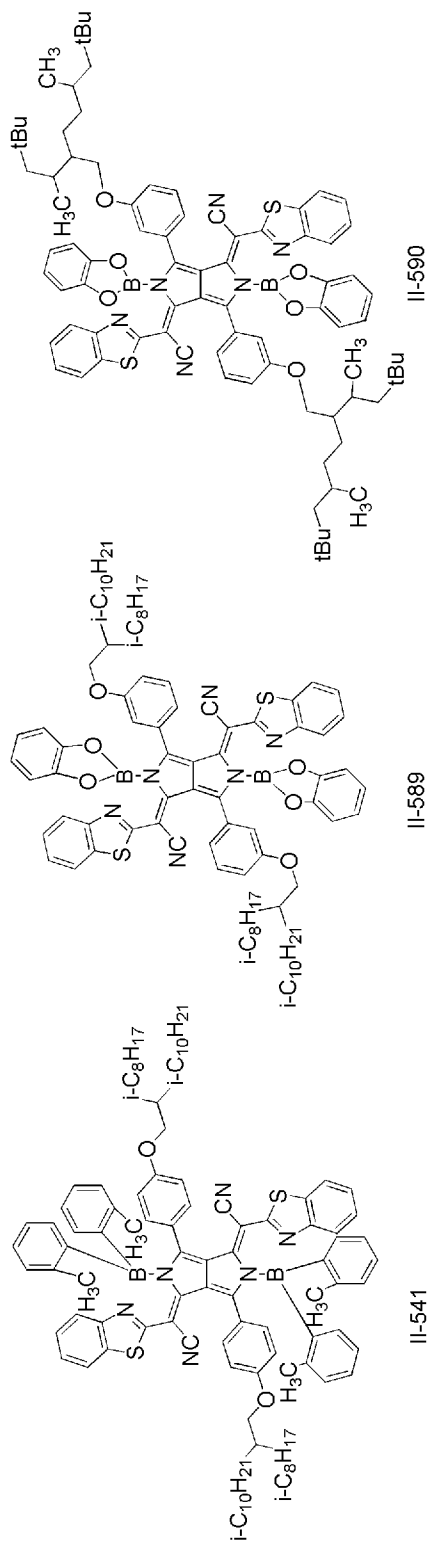


II-167

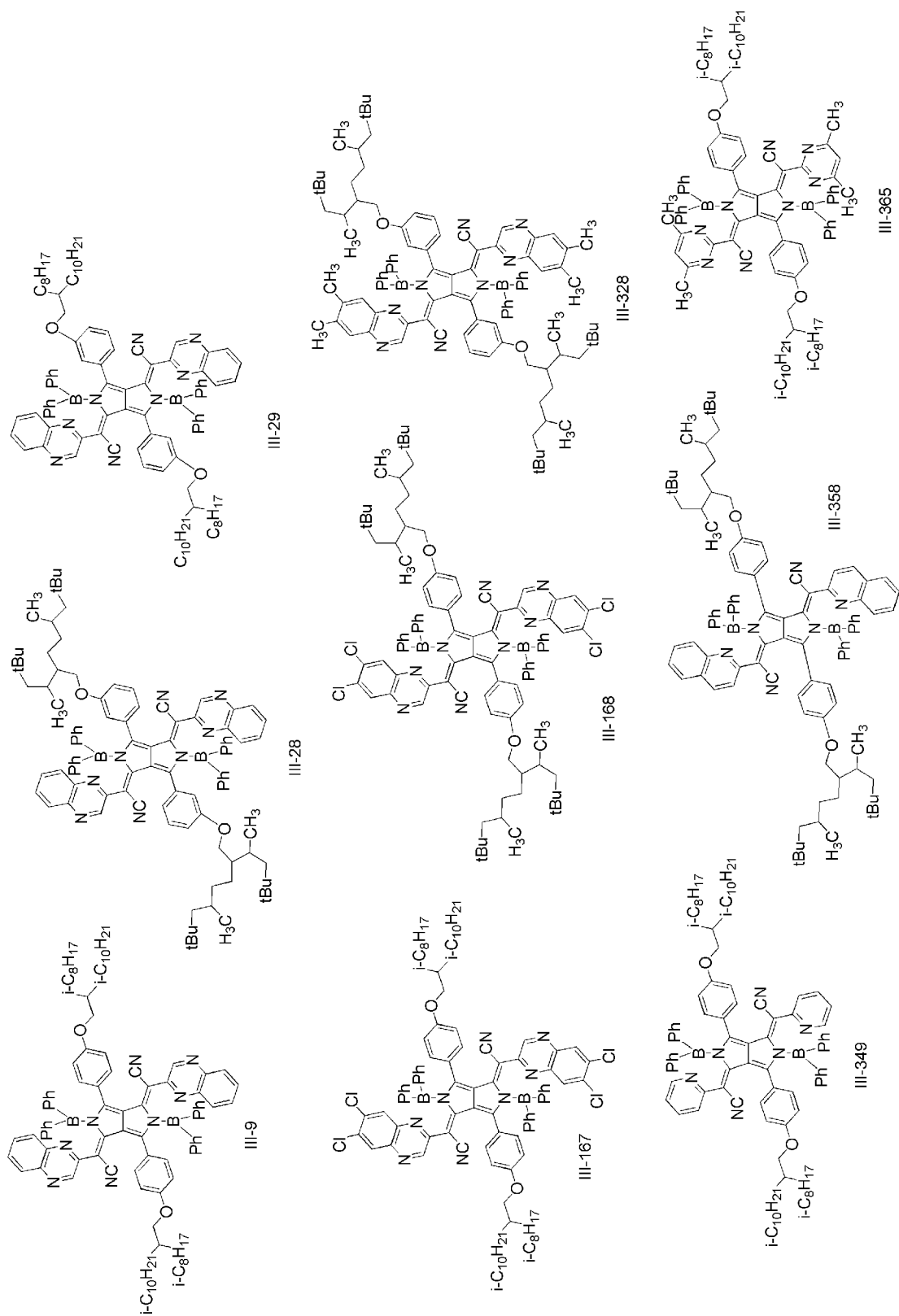
[化13]



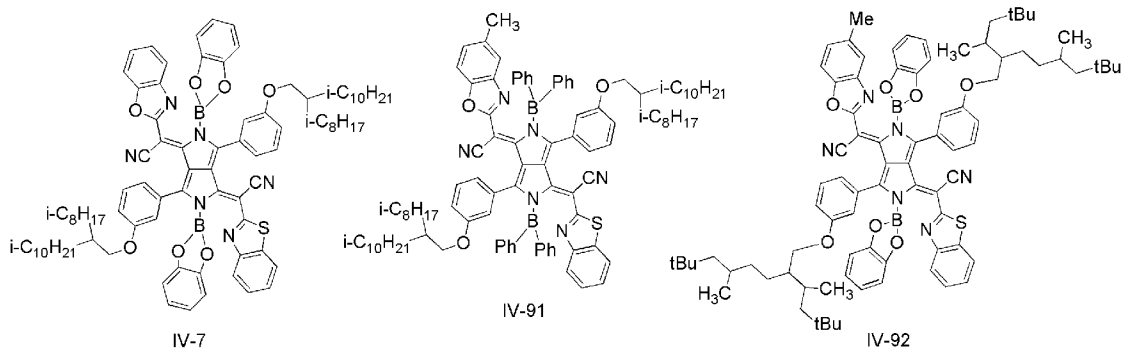
[化14]



[化15]



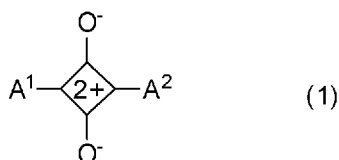
[化16]



[0041] (スクアリリウム染料)

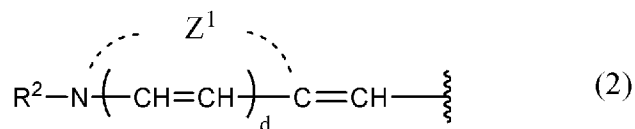
本発明において、スクアリリウム染料は、下記式(1)で表される化合物が好ましい。下記の化合物は、近赤外領域に吸収を有する染料であることが好ましく、波長650～1000nmの範囲に極大吸収波長を有する染料であることがより好ましい。

[化17]



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

[化18]



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

[0042] 式(1)における A^1 および A^2 は、それぞれ独立に、アリール基、ヘテロアリール基、または式(2)で表される基を表し、式(2)で表される基が

好ましい。

A¹およびA²が表すアリール基の炭素数は、6～48が好ましく、6～24がより好ましく、6～12が特に好ましい。具体例としては、フェニル基、ナフチル基等が挙げられる。なお、アリール基が置換基を有する場合における上記アリール基の炭素数は、置換基の炭素数を除いた数を意味する。

A¹およびA²が表すヘテロアリール基としては、5員環または6員環が好ましい。また、ヘテロアリール基は、単環または縮合環が好ましく、単環または縮合数が2～8の縮合環がより好ましく、単環または縮合数が2～4の縮合環がさらに好ましく、単環または縮合数が2または3の縮合環が一層好ましい。ヘテロ環基に含まれるヘテロ原子としては、窒素原子、酸素原子、硫黄原子が例示され、窒素原子、硫黄原子が好ましい。ヘテロ原子の数は、1～3が好ましく、1～2がより好ましい。具体的には、窒素原子、酸素原子および硫黄原子の少なくとも一つを含有する5員環または6員環等の単環、多環芳香族環から誘導されるヘテロアリール基などが挙げられる。

[0043] アリール基およびヘテロアリール基は、置換基を有していてもよい。アリール基およびヘテロアリール基が、置換基を2個以上有する場合、複数の置換基は同一であってもよく、異なってもよい。

[0044] 置換基としては、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロアリール基、アラルキル基、 $-OR^{10}$ 、 $-COR^{11}$ 、 $-COOR^{12}$ 、 $-OCOR^{13}$ 、 $-NR^{14}R^{15}$ 、 $-NHCOR^{16}$ 、 $-CONR^{17}R^{18}$ 、 $-NHCONR^{19}R^{20}$ 、 $-NHCOOR^{21}$ 、 $-SR^{22}$ 、 $-SO_2R^{23}$ 、 $-SO_2OR^{24}$ 、 $-NHSO_2R^{25}$ 、および $-SO_2NR^{26}R^{27}$ が挙げられる。R¹⁰～R²⁷は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロアリール基、またはアラルキル基を表す。なお、 $-COOR^{12}$ のR¹²が水素の場合（すなわち、カルボキシ基）は、水素原子が解離していてもよく（すなわち、カルボネート基）、塩の状態であってもよい。また、 $-SO_2OR^{24}$ のR²⁴が水素原子の場合（すなわち、スルホ基）は、水素原子が解離していてもよ

く（すなわち、スルホネート基）、塩の状態であってもよい。

[0045] ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。

[0046] アルキル基の炭素数は、1～20が好ましく、1～15がより好ましく、1～8がさらに好ましい。アルキル基は、直鎖、分岐、環状のいずれでもよく、直鎖または分岐が好ましい。

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

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

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

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

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

サジン環、インドリン環、チアゾール環、ピラジン環、チアジアジン環、ベンゾキノリン環およびチアジアゾール環が挙げられる。

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

[0047] 次に、 A^1 および A^2 が表す式(2)で表される基について説明する。

[0048] 式(2)において、 R^2 は、アルキル基、アルケニル基またはアラルキル基を表し、アルキル基が好ましい。

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

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

アルキル基およびアルケニル基は、直鎖、分岐、環状のいずれでもよく、直鎖または分岐が好ましい。

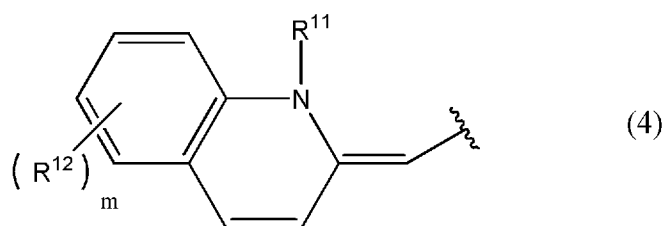
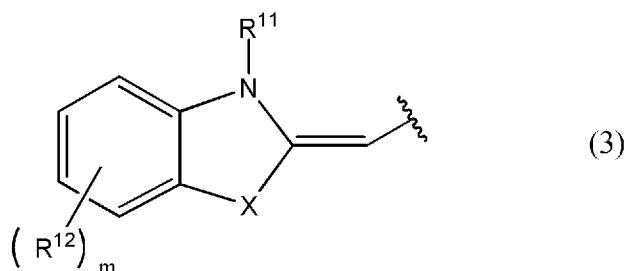
アラルキル基の炭素数は、7～30が好ましく、7～20がより好ましい。

[0049] 式(2)において、 Z^1 により形成される含窒素複素環としては、5員環または6員環が好ましい。また、含窒素複素環は、単環または縮合環が好ましく、単環または縮合数が2～8の縮合環がより好ましく、単環または縮合数が2～4の縮合環がさらに好ましく、縮合数が2または3の縮合環が一層好ましい。含窒素複素環は、窒素原子の他に、硫黄原子を含んでいてもよい。また、含窒素複素環は置換基を有していてもよい。置換基としては、上述した置換基が挙げられる。例えば、ハロゲン原子、アルキル基、ヒドロキシ基、アミノ基、アシルアミノ基が好ましく、ハロゲン原子およびアルキル基がより好ましい。ハロゲン原子は、塩素原子が好ましい。アルキル基の炭素数は、1～30が好ましく、1～20がより好ましく、1～12がさらに好ましい。アルキル基は、直鎖または分岐が好ましい。

[0050] 式(2)で表される基は、下記式(3)または式(4)で表される基であ

ることが好ましい。

[化19]



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

[0051] 式(3)および(4)における R^{11} は、式(2)における R^2 と同義であり、好ましい範囲も同様である。

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

m が2以上の場合、 R^{12} 同士は、連結して環を形成してもよい。環としては、脂環(非芳香性の炭化水素環)、芳香環、複素環などが挙げられる。環は単環であってもよく、多環であってもよい。置換基同士が連結して環を形

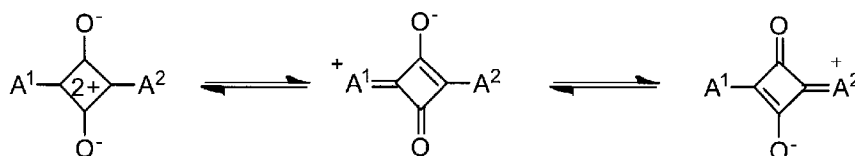
成する場合の連結基としては、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、2価の脂肪族基、2価の芳香族基およびそれらの組み合わせが挙げられる。例えば、 R^{12} 同士が連結してベンゼン環を形成していることが好ましい。

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

m は、0～4の整数を表し、0～2が好ましい。

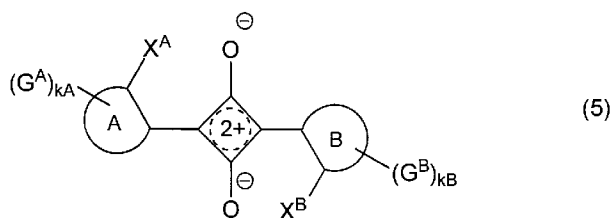
[0052] なお、式(1)において、カチオンは、以下のように非局在化して存在している。

[化20]



[0053] スクアリリウム染料は、下記式(5)で表される化合物が好ましい。

[化21]



環Aおよび環Bは、それぞれ独立に、芳香環または複素芳香環を表し、

X^{A} および X^{B} は、それぞれ独立に、置換基を表し、

G^{A} および G^{B} は、それぞれ独立に、置換基を表し、

k_{A} は0～ n_{A} 、 k_{B} は0～ n_{B} の整数を表し、

n_{A} および n_{B} は、それぞれ、環Aまたは環Bに置換可能な最大の数を表し

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

[0054] G^AおよびG^Bは、それぞれ独立に、置換基を表す。置換基としては、上述した式(1)で説明した置換基が挙げられる。

[0055] X^AおよびX^Bは、それぞれ独立に、置換基を表す。置換基は、上述した式(1)で説明した置換基が挙げられ、活性水素を有する基が好ましく、-OH、-SH、-COOH、-SO₃H、-NR^{X1}R^{X2}、-NHCO R^{X1}、-CONR^{X1}R^{X2}、-NHCONR^{X1}R^{X2}、-NHCOOR^{X1}、-NH SO₂ R^{X1}、-B(OH)₂および-PO(OH)₂がより好ましく、-OH、-SHおよび-NR^{X1}R^{X2}がさらに好ましい。

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

[0056] 環Aおよび環Bは、それぞれ独立に、芳香環または複素芳香環を表す。

芳香環および複素芳香環は、単環であってもよく、縮合環であってもよい。

芳香環および複素芳香環の具体例としては、ベンゼン環、ナフタレン環、ペントレン環、インデン環、アズレン環、ヘプタレン環、インダセン環、ペリレン環、ペンタセン環、アセナフチレン環、フェナントレン環、アントラセン環、ナフタセン環、クリセン環、トリフェニレン環、フルオレン環、ビフェニル環、ピロール環、フラン環、チオフェン環、イミダゾール環、オキサゾール環、チアゾール環、ピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、インドリジン環、インドール環、ベンゾフラン環、ベンゾチオフ

エン環、イソベンゾフラン環、キノリジン環、キノリン環、フタラジン環、ナフチリジン環、キノキサリン環、キノキサゾリン環、イソキノリン環、カルバゾール環、フェナントリジン環、アクリジン環、フェナントロリン環、チアントレン環、クロメン環、キサンテン環、フェノキサチイン環、フェノチアジン環、および、フェナジン環が挙げられ、ベンゼン環またはナフタレン環が好ましい。

芳香族環は、無置換であってもよく、置換基を有していてもよい。置換基としては、上述した式(1)で説明した置換基が挙げられる。

[0057] X^A と G^A 、 X^B と G^B は互いに結合して環を形成しても良く、 G^A および G^B がそれぞれ複数存在する場合は、互いに結合して環を形成していても良い。

環としては、5員環または6員環が好ましい。環は単環であってもよく、多環であってもよい。

X^A と G^A 、 X^B と G^B 、 G^A 同士または G^B 同士が結合して環を形成する場合、これらが直接結合して環を形成してもよく、アルキレン基、 $-CO-$ 、 $-O-$ 、 $-NH-$ 、 $-BR-$ 、またはそれらの組み合わせである2価の連結基を介して結合して環を形成してもよい。 X^A と G^A 、 X^B と G^B 、 G^A 同士または G^B 同士が、 $-BR-$ を介して結合して環を形成することが好ましい。

Rは、水素原子または置換基を表す。置換基としては、上述した式(1)で説明した置換基が挙げられ、アルキル基またはアリール基が好ましい。

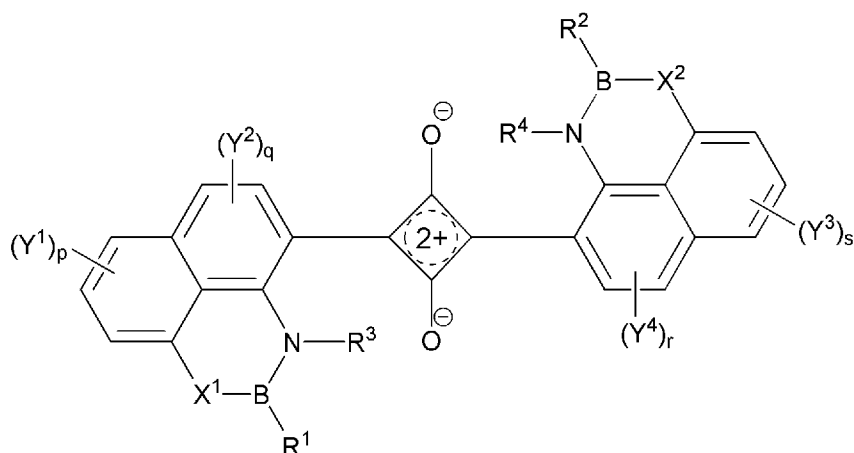
[0058] k_A は0～ n_A の整数を表し、 k_B は0～ n_B の整数を表し、 n_A は、環Aに置換可能な最大の数を表し、 n_B は、環Bに置換可能な最大の数を表す。

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

[0059] スクアリリウム染料の一実施形態として下記式(6)で表される化合物が挙げられる。この化合物は、耐熱性に優れている。

式(6)

[化22]



式中、 R^1 および R^2 は、それぞれ独立に、置換基を表し、

R^3 および R^4 は、それぞれ独立に、水素原子、または、アルキル基を表し

、

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

R^5 は、水素原子、アルキル基、アリール基またはヘテロアリール基を表し

、

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

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

p および s は、それぞれ独立に、0～3の整数を表し、

q および r は、それぞれ独立に、0～2の整数を表す。

[0060] R^1 、 R^2 、 $Y^1 \sim Y^4$ が表す置換基は、上述した式(1)で説明した置換基が挙げられる。

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

[0061] X^1 および X^2 は、それぞれ独立に、酸素原子($-O-$)、または、 $-N$ (

R⁵) -を表す。X¹とX²は同一であってもよく、異なってもよいが、同一であることが好ましい。

R⁵は、水素原子、アルキル基、アリール基またはヘテロアリール基を表す。

R⁵は、水素原子、アルキル基またはアリール基が好ましい。R⁵が表すアルキル基、アリール基およびヘテロアリール基は、無置換であってもよく、置換基を有していてもよい。置換基としては、上述した式(1)で説明した置換基が挙げられる。

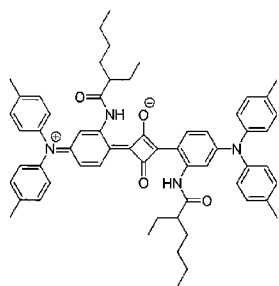
アルキル基の炭素数は、1～20が好ましく、1～10がより好ましく、1～4がさらに好ましく、1～2が特に好ましい。アルキル基は、直鎖、分岐のいずれでもよい。

アリール基の炭素数は、6～20が好ましく、6～12がより好ましい。

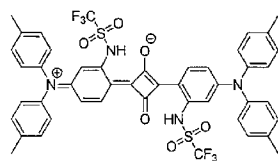
ヘテロアリール基は、単環であっても多環であってもよい。ヘテロアリール基の環を構成するヘテロ原子の数は1～3が好ましい。ヘテロアリール基の環を構成するヘテロ原子は、窒素原子、酸素原子または硫黄原子が好ましい。ヘテロアリール基の環を構成する炭素原子の数は3～30が好ましく、3～18がより好ましく、3～12がさらに好ましい。

[0062] スクアリリウム染料の具体例としては、下記に記載の化合物が挙げられる。

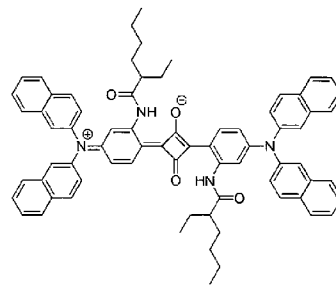
[化23]



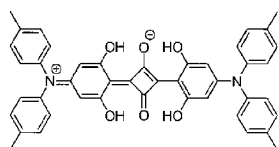
Q-3



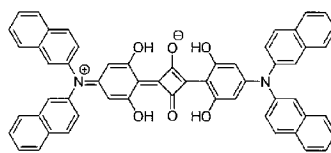
Q-11



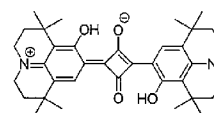
Q-17



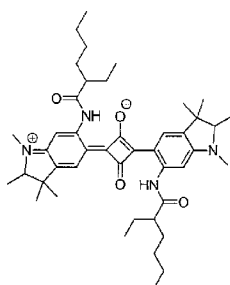
Q-24



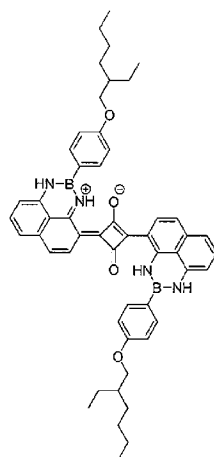
Q-26



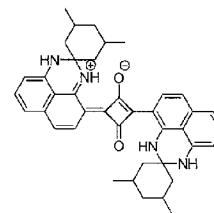
Q-28



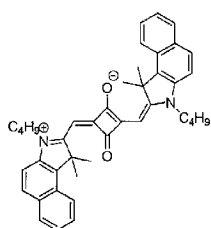
Q-36



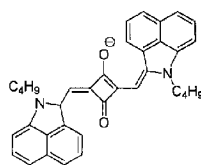
Q-39



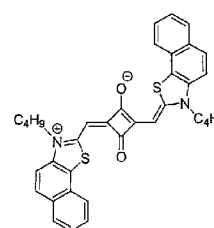
Q-42



Q-49



Q-51



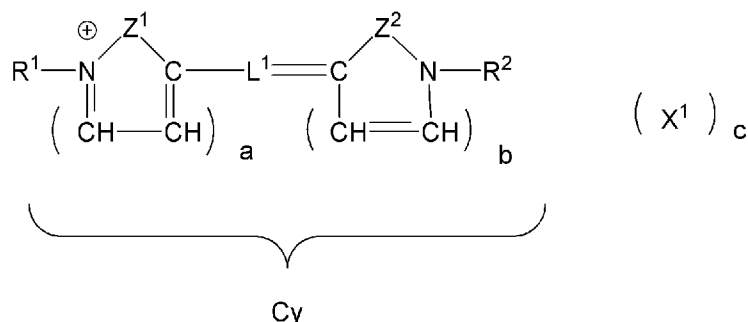
Q-54

[0063] (シアニン染料)

本発明において、シアニン染料は、下記式 (C) で表される化合物が好ましい。

式 (C)

[化24]



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

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

[0064] 式(C)において、 Z^1 および Z^2 は、それぞれ独立に、縮環してもよい5員または6員の含窒素複素環を形成する非金属原子団を表す。

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

ン環等が挙げられ、キノリン環、インドレニン環、ベンゾインドレニン環、ベンゾオキサゾール環、ベンゾチアゾール環、ベンゾイミダゾール環が好ましく、インドレニン環、ベンゾチアゾール環、ベンゾイミダゾール環が特に好ましい。

[0065] 含窒素複素環およびそれに縮合している環は、置換基を有していてもよい。置換基としては、上述した式(1)で説明した置換基が挙げられる。具体的には、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロアリール基、アラルキル基、 $-OR^{10}$ 、 $-COR^{11}$ 、 $-COOR^{12}$ 、 $-OCOR^{13}$ 、 $-NR^{14}R^{15}$ 、 $-NHCOR^{16}$ 、 $-CONR^{17}R^{18}$ 、 $-NHCONR^{19}R^{20}$ 、 $-NHCOOR^{21}$ 、 $-SR^{22}$ 、 $-SO_2R^{23}$ 、 $-SO_2OR^{24}$ 、 $-NHSO_2R^{25}$ 、および $-SO_2NR^{26}R^{27}$ が挙げられる。 $R^{10} \sim R^{27}$ は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロアリール基、またはアラルキル基を表す。なお、 $-COOR^{12}$ の R^{12} が水素の場合（すなわち、カルボキシ基）は、水素原子が解離していてもよく（すなわち、カルボネート基）、塩の状態であってもよい。また、 $-SO_2OR^{24}$ の R^{24} が水素原子の場合（すなわち、スルホ基）は、水素原子が解離していてもよく（すなわち、スルホネート基）、塩の状態であってもよい。これらの詳細については、上述した範囲と同義である。

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

[0066] 式(C)において、 R^1 および R^2 は、それぞれ独立に、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アラルキル基またはアリール基を表す。

アルキル基の炭素数は、1～20が好ましく、1～15がより好ましく、

1～8がさらに好ましい。アルキル基は、直鎖、分岐、環状のいずれでもよく、直鎖または分岐が好ましい。

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

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

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

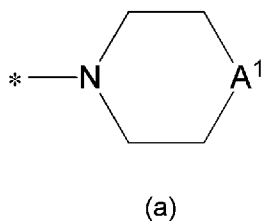
アラルキル基のアルキル部分は、上記アルキル基と同様である。アラルキル基のアリール部分は、上記アリール基と同様である。アラルキル基の炭素数は、7～40が好ましく、7～30がより好ましく、7～25がさらに好ましい。

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

[0067] 式(C)において、 L^1 は、奇数個のメチン基からなるメチン鎖を表す。 L^1 は、3個、5個または7個のメチン基からなるメチン鎖が好ましく、5個または7個のメチン基からなるメチン鎖がより好ましい。

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

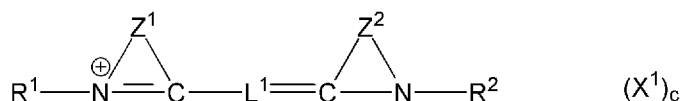
[化25]



式 (a) 中、*は、メチン鎖との連結部を表し、A¹は、酸素原子を表す。

[0068] aおよびbは、それぞれ独立に、0または1である。aが0の場合は、炭素原子と窒素原子とが二重結合で結合し、bが0の場合は、炭素原子と窒素原子とが単結合で結合する。aおよびbはともに0であることが好ましい。なお、aおよびbがともに0の場合は、式 (C) は以下のように表される。

[化26]



[0069] 式 (C) において、式中のC_yで表される部位がカチオン部である場合、X¹はアニオンを表し、cは電荷のバランスを取るために必要な数を表す。アニオンの例としては、ハライドイオン (C l⁻、B r⁻、I⁻など)、パラトルエンスルホン酸イオン、エチル硫酸イオン、P F₆⁻、B F₄⁻、C l O₄⁻、トリス (ハロゲノアルキルスルホニル) メチドアニオン (例えば、(C F₃ S O₂)₃ C⁻)、ジ (ハロゲノアルキルスルホニル) イミドアニオン (例えば (C F₃ S O₂)₂ N⁻)、テトラシアノボレートアニオンなどが挙げられる。

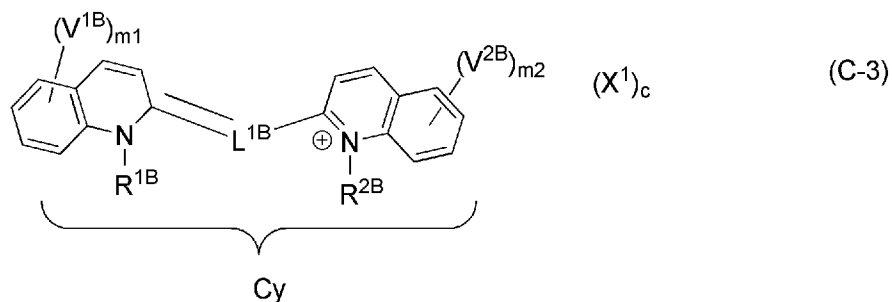
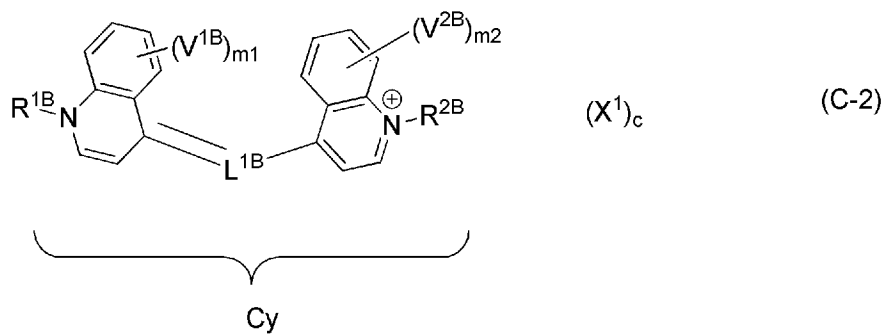
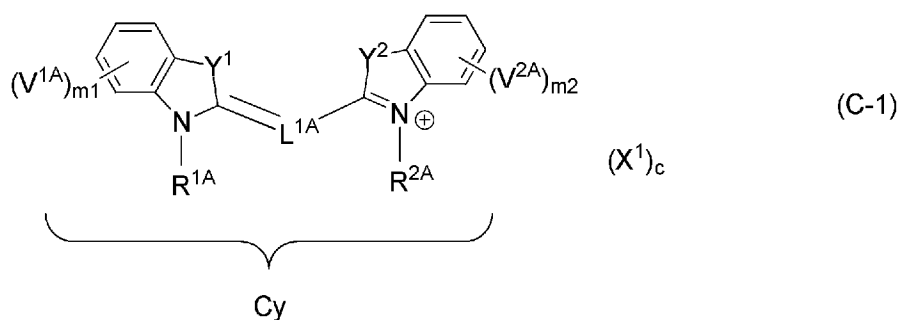
式 (C) において、式中のC_yで表される部位がアニオン部である場合、X¹はカチオンを表し、cは電荷のバランスを取るために必要な数を表す。カチオンとしては、アルカリ金属イオン (L i⁺、N a⁺、K⁺など)、アルカリ土類金属イオン (M g²⁺、C a²⁺、B a²⁺、S r²⁺など)、遷移金属イオン (A g⁺、F e²⁺、C o²⁺、N i²⁺、C u²⁺、Z n²⁺など)、その他の金属イオン (A l³⁺など)、アンモニウムイオン、トリエチルアンモニウムイオン、トリブチルアンモニウムイオン、ピリジニウムイオン、テトラブチルア

ンモニウムイオン、グアニジニウムイオン、テトラメチルグアニジニウムイオン、ジアザビスクロウンデセニウムなどが挙げられる。カチオンとしては、 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Zn^{2+} 、ジアザビスクロウンデセニウムが好ましい。

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

[0070] シアニン染料は、下記 (C-1) ~ (C-3) で表される化合物であることも好ましい。

[化27]



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

L^{1A} および L^{1B} は、それぞれ独立に、奇数個のメチン基を有するメチン鎖を表し、

Y^1 および Y^2 は、それぞれ独立に、 $-S-$ 、 $-O-$ 、 $-NR^{X1}-$ または $-CR^{X2}R^{X3}-$ を表し、

R^{X1} 、 R^{X2} および R^{X3} は、それぞれ独立に、水素原子またはアルキル基を表し、

V^{1A} 、 V^{2A} 、 V^{1B} および V^{2B} は、それぞれ独立に、置換基を表し、

m_1 および m_2 は、それぞれ独立に、 $0 \sim 4$ を表し、

式中の C_y で表される部位がカチオン部である場合、 X^1 はアニオンを表し、 c は電荷のバランスを取るために必要な数を表し、

式中の C_y で表される部位がアニオン部である場合、 X^1 はカチオンを表し、 c は電荷のバランスを取るために必要な数を表し、

式中の C_y で表される部位の電荷が分子内で中和されている場合、 X^1 は存在しない。

[0071] R^{1A} 、 R^{2A} 、 R^{1B} および R^{2B} が表す基は、式(C)の R^1 および R^2 で説明したアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アラルキル基およびアリール基と同義であり、好ましい範囲も同様である。これらの基は無置換であってもよく、置換基を有していてもよい。置換基としては、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、カルボキシ基、スルホ基、アルコキシ基、アミノ基等が挙げられ、カルボキシ基およびスルホ基が好ましく、スルホ基が特に好ましい。カルボキシ基およびスルホ基は、水素原子が解離していてもよく、塩の状態であってもよい。 R^{1A} 、 R^{2A} 、 R^{1B} および R^{2B} がアルキル基を表す場合は、直鎖のアルキル基であることがより好ましい。

[0072] Y^1 および Y^2 は、それぞれ独立に、 $-S-$ 、 $-O-$ 、 $-NR^{X1}-$ または $-CR^{X2}R^{X3}-$ を表し、 $-NR^{X1}-$ が好ましい。 R^{X1} 、 R^{X2} および R^{X3} は、それぞれ独立に、水素原子またはアルキル基を表し、アルキル基が好ましい

。アルキル基の炭素数は、1～10が好ましく、1～5がより好ましく、1～3が特に好ましい。アルキル基は直鎖、分岐、環状のいずれでもよいが、直鎖または分岐が好ましく、直鎖が特に好ましい。アルキル基は、メチル基またはエチル基が特に好ましい。

[0073] L^{1A} および L^{1B} は、式(C)の L^1 と同義であり、好ましい範囲も同様である。

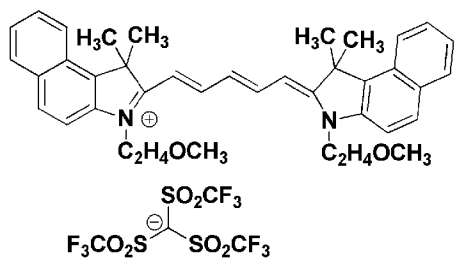
V^{1A} 、 V^{2A} 、 V^{1B} および V^{2B} が表す置換基は、式(1)で説明した置換基が挙げられ、好ましい範囲も同様である。

m_1 および m_2 は、それぞれ独立に、0～4を表し、0～2が好ましい。

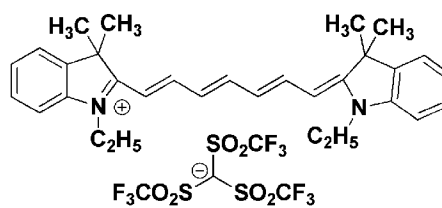
X^1 が表すアニオンおよびカチオンは、式(C)の X^1 で説明した範囲と同義であり、好ましい範囲も同様である。

[0074] シアニン染料の具体例としては、以下に示す化合物が挙げられる。

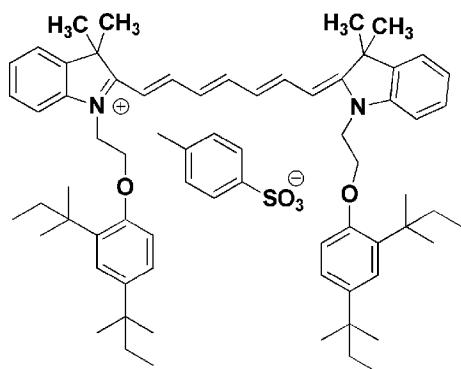
[化28]



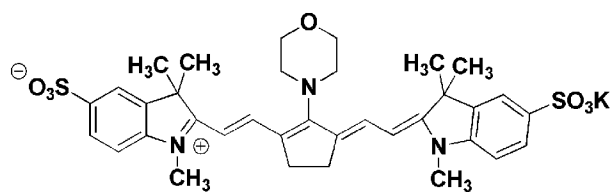
Cy-1



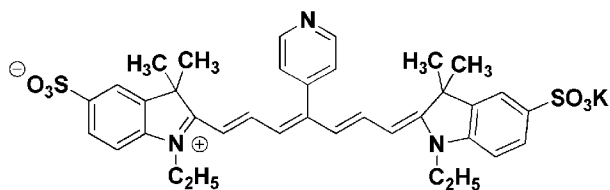
Cy-2



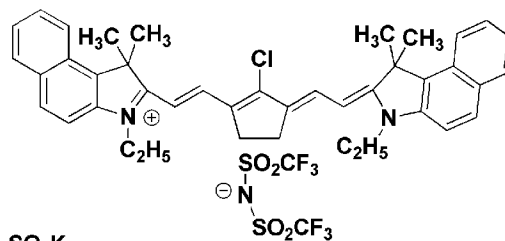
Cy-3



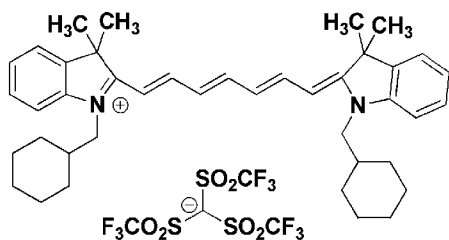
Cy-4



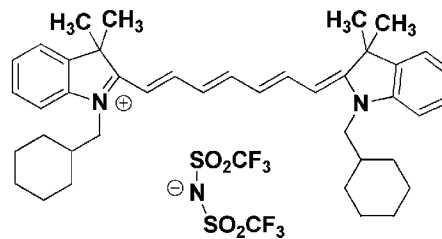
Cy-5



Cy-6

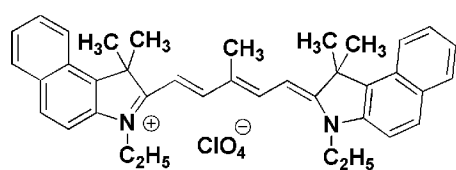


Cy-7

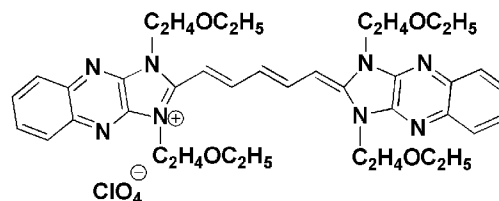


Cy-8

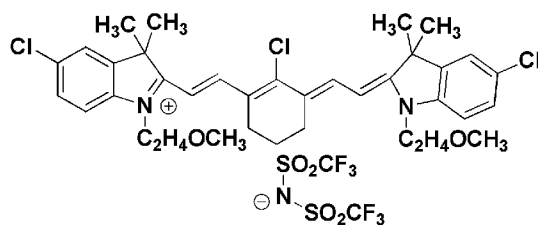
[化29]



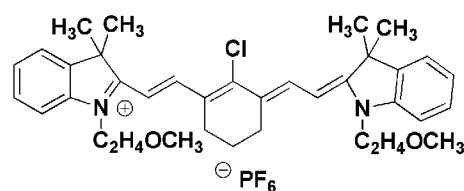
Cy-9



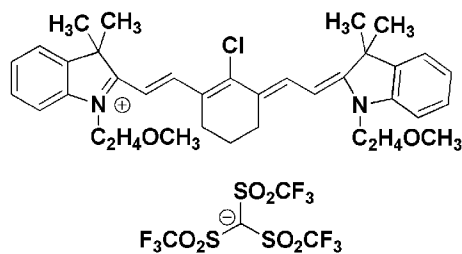
Cy-10



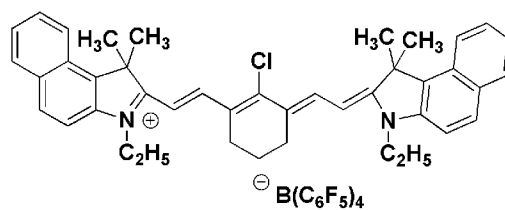
Cy-11



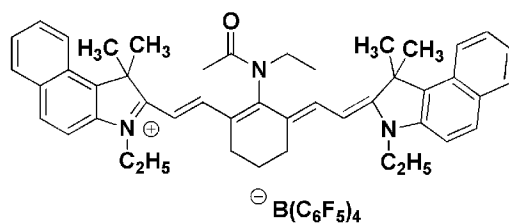
Cy-12



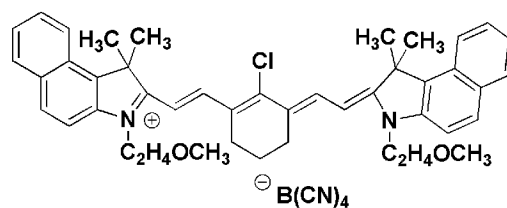
Cy-13



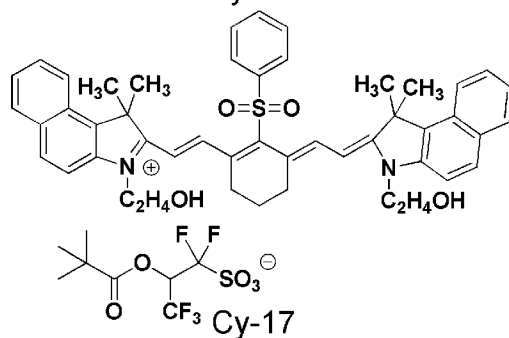
Cy-14



Cy-15



Cy-16



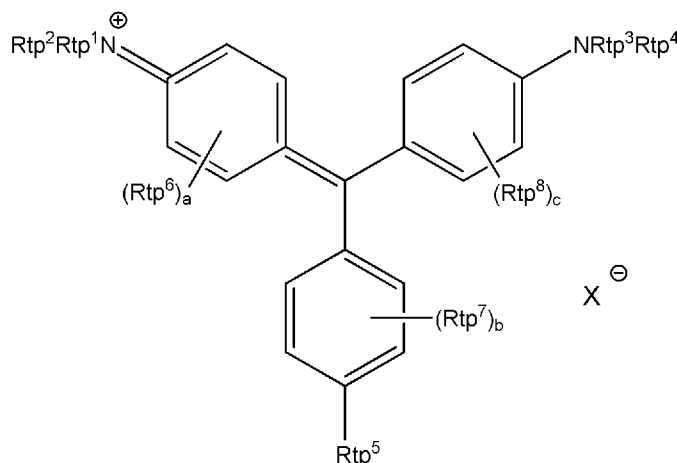
Cy-17

[0075] (トリアリールメタン染料)

トリアリールメタン染料としては、下記式（ＴＰ）で表される化合物が挙げられる。

[0076] 式（ＴＰ）

[化30]



[0077] 式（ＴＰ）中、 $Rtp^1 \sim Rtp^4$ は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基またはアリール基を表す。 Rtp^5 は、水素原子、アルキル基、アリール基または $NRtp^9Rtp^{10}$ （ Rtp^9 および Rtp^{10} は水素原子、アルキル基またはアリール基を表す）を表す。 Rtp^6 、 Rtp^7 および Rtp^8 は、置換基を表す。 a 、 b および c は、 $0 \sim 4$ の整数を表す。 a 、 b および c が2以上の場合、 Rtp^6 同士、 Rtp^7 同士および Rtp^8 同士は、それぞれ連結して環を形成してもよい。 X は対アニオンを表す。 X が存在しない場合は、 $Rtp^1 \sim Rtp^7$ の少なくとも1つがアニオンを含む。

[0078] $Rtp^1 \sim Rtp^4$ は、水素原子、炭素数 $1 \sim 5$ の直鎖または分岐のアルキル基およびフェニル基が好ましい。 Rtp^5 は、水素原子または $NRtp^9Rtp^{10}$ が好ましく、 $NRtp^9Rtp^{10}$ が特に好ましい。 Rtp^9 および Rtp^{10} は、水素原子、炭素数 $1 \sim 5$ の直鎖または分岐のアルキル基およびフェニル基が好ましい。 Rtp^6 、 Rtp^7 および Rtp^8 が表す置換基としては、上述した式（１）で説明した置換基が挙げられる。

[0079] 式（ＴＰ）において、 X は対アニオンを表す。 X が存在しない場合は、 $Rtp^1 \sim Rtp^7$ の少なくとも1つがアニオンを含む。 $Rtp^1 \sim Rtp^7$ の少

なくとも1つがアニオンを含むことが好ましい。

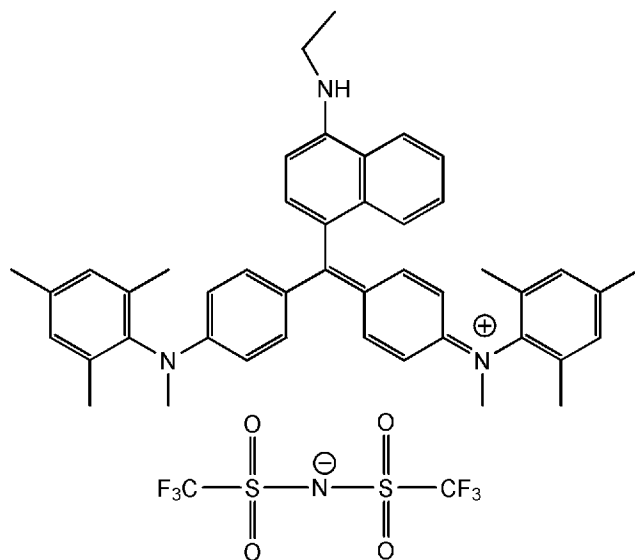
[0080] 対アニオンとしては、特に制限は無い。対アニオンは、有機アニオンであっても、無機アニオンであってもよく、有機アニオンが好ましい。対アニオンとしては、フッ素アニオン、塩素アニオン、臭素アニオン、ヨウ素アニオン、シアン化物イオン、過塩素酸アニオン、非求核性のアニオンなどが挙げられる。耐熱性の観点で非求核性のアニオンであることが好ましい。対アニオンの例として、特開2007-310315号公報の段落番号0075に記載の公知の非求核性アニオンが挙げられ、これらの内容は本明細書に組み込まれる。ここで、非求核性とは、加熱により色素を求核攻撃しない性質を意味する。対アニオンは、イミドアニオン（例えばビス（スルホニル）イミドアニオン）、トリス（スルホニル）メチルアニオン、ハウ素原子を有するアニオンが好ましく、ビス（スルホニル）イミドアニオンおよびトリス（スルホニル）メチルアニオンがより好ましく、ビス（スルホニル）イミドアニオンがより好ましい。

[0081] 式（TP）において、a、bまたはcは、それぞれ独立に0～4の整数を表す。特にaおよびcは、それぞれ、0または1が好ましく、0がより好ましい。bは0～2の整数が好ましく、0または2がより好ましい。

[0082] 式（TP）において、 $R_{tp^1} \sim R_{tp^7}$ の少なくとも1つがアニオンを含む場合、アニオンとしては、 $-SO_3^-$ 、 $-COO^-$ 、 $-PO_4^-$ 、ビス（スルホニル）イミドアニオン、トリス（スルホニル）メチドアニオンおよびテトラアリールボレートアニオンが好ましく、ビス（スルホニル）イミドアニオン、トリス（スルホニル）メチドアニオンおよびテトラアリールボレートアニオンがより好ましく、ビス（スルホニル）イミドアニオンおよびトリス（スルホニル）メチドアニオンがさらに好ましい。

[0083] トリアリールメタン染料の具体例としては、以下の化合物が挙げられる。

[化31]

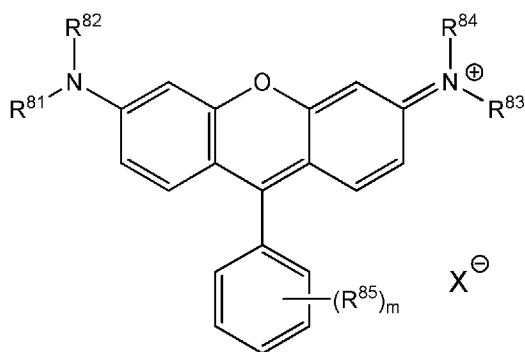


[0084] (キサントン染料)

キサントン染料としては、下記式 (J) で表される化合物が挙げられる。

(式 J)

[化32]



[0085] 式 (J) 中、 R^{81} 、 R^{82} 、 R^{83} および R^{84} は、それぞれ独立に、水素原子または置換基を表し、 R^{85} は、それぞれ独立に、1 価の置換基を表し、 m は、0～5 の整数を表す。 X は、対アニオンを表す。 X が存在しない場合は、 $\text{R}^{81} \sim \text{R}^{85}$ の少なくとも 1 つがアニオンを含む。

[0086] 式 (J) における $\text{R}^{81} \sim \text{R}^{85}$ が取りうる置換基としては、上述した式 (1) で説明した置換基が挙げられる。式 (J) 中の R^{81} と R^{82} 、 R^{83} と R^{84} 、および m が 2 以上の場合の R^{85} 同士は、それぞれ独立に、互いに結合して 5

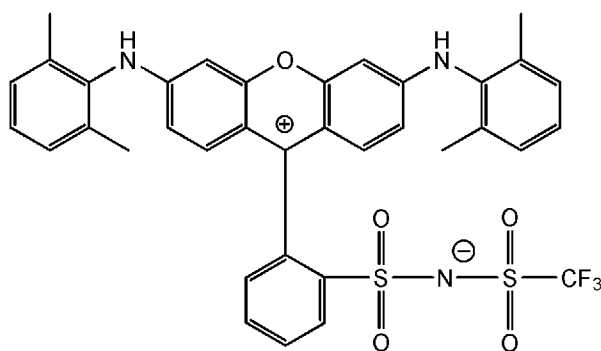
員、6員もしくは7員の飽和環、または5員、6員もしくは7員の不飽和環を形成していてもよい。形成する環としては、例えば、ピロール環、フラン環、チオフェン環、ピラゾール環、イミダゾール環、トリアゾール環、オキサゾール環、チアゾール環、ピロリジン環、ピペリジン環、シクロペンテン環、シクロヘキセン環、ベンゼン環、ピリジン環、ピラジン環、ピリダジン環が挙げられ、好ましくは、ベンゼン環、ピリジン環が挙げられる。

形成される環が、さらに置換可能な基である場合には、 $R^{81} \sim R^{85}$ で説明した置換基で置換されていてもよく、2個以上の置換基で置換されている場合には、それらの置換基は同一であっても異なってもよい。

[0087] 式(J)において、Xは、対アニオンを表す。対アニオンとしては、上述した式(TP)で説明した対アニオンが挙げられる。Xが存在しない場合は、 $R^{81} \sim R^{85}$ の少なくとも1つがアニオンを含む。式(J)において、 $R^{81} \sim R^{85}$ の少なくとも1つがアニオンを含む場合、アニオンとしては、上述した式(TP)で説明したアニオンが挙げられる。

[0088] キサンテン染料の具体例としては、以下の化合物が挙げられる。

[化33]

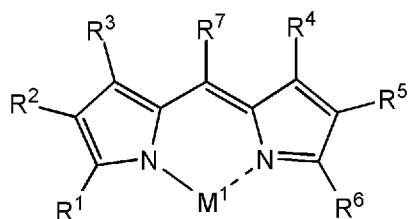


[0089] (ピロメテン染料)

ピロメテン染料としては、下記式(PM)で表される化合物が好ましい。

式(PM)

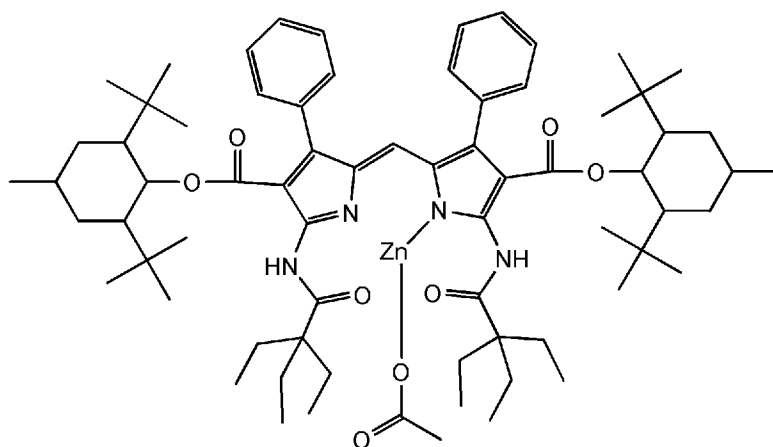
[化34]



式(1)中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、および R^6 は、それぞれ独立に、水素原子、または置換基を表し、 R^7 は、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、またはヘテロ環基を表す。置換基としては、上述した式(1)で説明した置換基が挙げられる。 M^1 は、Fe、Zn、Mg、Si、Pt、Pd、Mo、Mn、Cu、Ni、Co、TiO、B、またはVOを表す。

[0090] ピロメテン染料の具体例としては、以下の化合物が挙げられる。

[化35]



[0091] <<樹脂>>

本発明の膜は、樹脂を含む。樹脂のガラス転移温度は、 $0 \sim 100^\circ\text{C}$ が好ましい。下限は、 10°C 以上がより好ましく、 20°C 以上がさらに好ましい。上限は、 95°C 以下がより好ましく、 90°C 以下がさらに好ましい。なお、本発明において、樹脂のガラス転移温度は、下記式で表される理論値である。

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

n)

上記式中、 T_g は樹脂のガラス転移温度（単位：K）を表し、 T_{gi} はモノマー i のホモポリマーのガラス転移温度（単位：K）を表し、 W_i はモノマー i の全モノマー成分中の質量分率を表す（ $i = 1, 2, \dots, n$ ）。なお、上記は、樹脂が、モノマー 1、モノマー 2、 $\dots$ 、モノマー n の n 種類のモノマー成分から構成される場合の計算式である。

[0092] 樹脂の重量平均分子量（ M_w ）は、20,000～60,000が好ましい。下限は、25,000以上がより好ましい。上限は、55,000以下がより好ましい。

樹脂の分散度（ M_w/M_n ）は、1.1～10.0が好ましい。下限は、1.3以上がより好ましく、1.5以上がさらに好ましい。上限は、8.0以下がより好ましく、6.0以下がさらに好ましい。

[0093] 樹脂の詳細については、後述する組成物の欄にて説明する。

[0094] <<顔料>>

本発明の膜は、顔料を含有することができる。顔料としては、従来公知の種々の顔料を挙げることができる。顔料は、無機顔料であってもよく、有機顔料であってもよい。また、顔料は、有彩色顔料であってもよく、黒色顔料であってもよく、白色顔料であってもよい。なお、本発明において、有彩色顔料とは、白色顔料および黒色顔料以外の顔料を意味する。有彩色顔料は、波長400nm以上650nm未満の範囲に吸収極大を有する顔料が好ましい。また、本発明において、白色顔料は、純白色のみならず、白に近い明るい灰色（例えば灰白色、薄灰色など）なども含む。

[0095] 有彩色顔料としては、特に限定されず、公知の有彩色顔料を用いることができる。例えば、以下が挙げられる。

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

[0096] 無機顔料としては、金属、金属酸化物、金属錯塩等の金属化合物などを挙げることができる、具体的には、鉄、コバルト、アルミニウム、カドミウム、鉛、銅、チタン、マグネシウム、クロム、亜鉛、アンチモン等の金属酸化物、および上記金属の複合酸化物を挙げることができる。また、酸化チタン、チタン酸ストロンチウム、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、酸化アルミニウム、硫酸バリウム、シリカ、タルク、マイカ、水酸化アルミニウム、ケイ酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム、中空樹脂粒子、硫化亜鉛などの白色顔料、カーボンブラック、チタンブラック、グラファイト等の黒色顔料、酸化タングステン系化合物などを用いることもできる。酸化タングステン系化合物は、下記式（組成式）（W-1）で表される化合物が好ましい。



Mは金属、Wはタングステン、Oは酸素を表す。

$$0.001 \leq x/y \leq 1.1$$

$$2.2 \leq z/y \leq 3.0$$

Mが表す金属としては、アルカリ金属、アルカリ土類金属、Mg、Zr、Cr、Mn、Fe、Ru、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Al、Ga、In、Tl、Sn、Pb、Ti、Nb、V、Mo、Ta、Re、Be、Hf、Os、Biが挙げられ、アルカリ金属が好ましく、RbまたはCsがより好ましく、Csが特に好ましい。Mが表す金属は1種でも2種以上でも良い。

[0097] 酸化タングステン系化合物の具体例としては、Cs_{0.33}WO₃、Rb_{0.33}WO₃、K_{0.33}WO₃、Ba_{0.33}WO₃などを挙げることができる、Cs_{0.33}WO₃またはRb_{0.33}WO₃であることが好ましく、Cs_{0.33}WO₃であることがより好ましい。酸化タングステン系化合物は、例えば、住友金属鉱山（株）製のYMF-02などのタングステン微粒子の分散物として入手可能である。

[0098] <<赤外領域の光の少なくとも一部を透過し、かつ、可視領域の光を遮光する色材（可視光を遮光する色材）>>

本発明の膜は、赤外領域の光の少なくとも一部を透過し、かつ、可視領域の光を遮光する色材（以下、可視光を遮光する色材ともいう）を含有することもできる。可視光を遮光する色材を含有する膜は、例えば、赤外線透過フィルタとして好ましく用いることができる。可視光を遮光する色材の含有量は、顔料の含有量が、可視光を遮光する色材の全質量に対して、90質量%以上となる量が好ましく、95質量%以上がより好ましく、99質量%以上がさらに好ましい。可視光を遮光する色材は、複数の色材の組み合わせにより、黒色、灰色、またはそれらに近い色を呈することが好ましい。また、可視光を遮光する色材は、紫色から赤色の波長域の光を吸収する材料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450～650nmの波長域の光を遮光する色材であることが好ましい。なお、可視光を遮光する色材が染料である場合は、上述した染料凝集体が、可視光を遮光する色材であってもよい。

[0099] 本発明において、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く、（1）の要件を満たしていることがより好ましい。

（1）：2種類以上の有彩色着色剤を含む態様。

（2）：有機系黒色着色剤を含む態様。

なお、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、可視領域の光を吸収するが、赤外領域の光の少なくとも一部を透過する材料を意味する。したがって、本発明において、可視光を遮光する色材としての有機系黒色着色剤は、赤外領域の光および可視領域の光の両方を吸収する黒色着色剤である、カーボンブラックやチタンブラックは含まない。

[0100] 有彩色着色剤としては、上述した有彩色顔料や、可視領域に吸収を有する染料などが挙げられる。有機系黒色着色剤としては、例えば、ビスベンゾフラノン化合物、アゾメチン化合物、ペリレン化合物、アゾ系化合物などが挙

げられ、ビスベンゾフラノン化合物、ペリレン化合物が好ましい。ビスベンゾフラノン化合物としては、特表2010-534726号公報、特表2012-515233号公報、特表2012-515234号公報などに記載のものが挙げられ、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、大日精化工業（株）製の「クロモファインブラックA1103」として入手できる。

[0101] 本発明において、可視光を遮光する色材は、例えば、波長450～650nmの範囲における吸光度の最小値Aと、波長900～1300nmの範囲における吸光度の最小値Bとの比である A/B が4.5以上であることが好ましい。

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

[0102] 可視光を遮光する色材として2種以上の有彩色着色剤を含む場合、有彩色着色剤は、赤色着色剤、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。

[0103] 2種以上の有彩色着色剤の組み合わせで可視光を遮光する色材を形成する場合の、有彩色着色剤の組み合わせとしては、例えば以下が挙げられる。

（1）黄色着色剤、青色着色剤、紫色着色剤および赤色着色剤を含有する態様。

（2）黄色着色剤、青色着色剤および赤色着色剤を含有する態様

（3）黄色着色剤、紫色着色剤および赤色着色剤を含有する態様

（4）黄色着色剤および紫色着色剤を含有する態様

（5）緑色着色剤、青色着色剤、紫色着色剤および赤色着色剤を含有する態様

(6) 紫色着色剤およびオレンジ色着色剤を含有する態様

(7) 緑色着色剤、紫色着色剤および赤色着色剤を含有する態様

(8) 緑色着色剤および赤色着色剤を含有する態様

[0104] 各着色剤の比率(質量比)としては例えば以下が挙げられる。

[表1]

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

[0105] <<その他の成分>>

本発明の膜は、さらに、後述する本発明の膜の製造方法で用いることができる組成物の欄で説明した材料や、それらの材料に由来する成分を含んでもよい。例えば、重合性化合物を含む組成物を用いた場合は、未反応の重合性化合物や、重合性化合物の重合物などを含んでもよい。

[0106] 本発明の膜は、カラーフィルタ、赤外線カットフィルタ、赤外線透過フィルタなどに好ましく用いることができる。本発明の膜をカラーフィルタとして用いる場合は、本発明の膜は、有彩色着色剤を含むことが好ましい。また、本発明の膜を赤外線カットフィルタとして用いる場合は、本発明の膜は、波長650~1000nmの範囲に極大吸収波長を有する化合物を含むことが好ましい。また、本発明の膜を、赤外線透過フィルタとして用いる場合は、本発明の膜は、可視光を遮光する色材を含むことが好ましい。

[0107] <膜の製造方法>

次に、本発明の膜の製造について説明する。本発明の膜の製造方法は、上述した膜の製造方法であって、染料と樹脂と溶剤とを含む組成物を、支持体に適用して組成物層を形成する工程と、

組成物層に含まれる染料を凝集させる工程とを含む。まず、本発明の膜の製造方法で用いる組成物について説明する。

[0108] <<組成物>>

<<<染料>>>

本発明の膜の製造方法で用いる組成物は、染料を含む。染料は、上述した膜で説明した材料が挙げられる。組成物中における染料の含有量は、組成物の全固形分に対して、1～50質量%であることが好ましい。上限は、40質量%以下がより好ましく、30質量%以下がさらに好ましい。下限は、5質量%以上がより好ましく、10質量%以上がさらに好ましい。染料の含有量が上記範囲であれば、耐熱性に優れた膜を製造しやすい。

[0109] <<<樹脂>>>

本発明の膜の製造方法で用いる組成物は、樹脂を含む。樹脂は、例えば、顔料などを組成物中で分散させる用途、バインダーの用途で配合される。なお、主に顔料などを分散させるために用いられる樹脂を分散剤ともいう。ただし、樹脂のこのような用途は一例であって、このような用途以外を目的で使用することもできる。

[0110] 樹脂のガラス転移温度は、0～100℃が好ましい。下限は、10℃以上がより好ましく、20℃以上がさらに好ましい。上限は、95℃以下がより好ましく、90℃以下がさらに好ましい。

樹脂の重量平均分子量（M_w）は、20,000～60,000が好ましい。下限は、25,000以上がより好ましい。上限は、55,000以下がより好ましい。

樹脂の分散度（M_w/M_n）は、1.1～10.0が好ましい。下限は、1.3以上がより好ましく、1.5以上がさらに好ましい。上限は、8.0以下がより好ましく、6.0以下がさらに好ましい。

[0111] 樹脂としては、（メタ）アクリル樹脂、エポキシ樹脂、エン・チオール樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリパラフェニレン樹脂、ポリアリーレンエーテルフォスフィンオキシド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリオレフィン樹脂、環状オレフィン樹脂、ポリエステル樹

脂が挙げられる。これらの樹脂から1種を単独で使用してもよく、2種以上を混合して使用してもよい。

[0112] (メタ) アクリル樹脂としては、(メタ) アクリル酸および／またはそのエステルに由来する構成単位を含む重合体が挙げられる。具体的には、(メタ) アクリル酸、(メタ) アクリル酸エステル類、(メタ) アクリルアミドおよび(メタ) アクリロニトリルから選ばれる少なくとも1種を重合して得られる重合体が挙げられる。

[0113] ポリエステル樹脂としては、ポリオール（例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン）と、多塩基酸（例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸およびこれらの芳香環に結合する水素原子がメチル基、エチル基、フェニル基等で置換された芳香族ジカルボン酸、アジピン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸等の炭素数2～20の脂肪族ジカルボン酸、およびシクロヘキサンジカルボン酸などの脂環式ジカルボン酸など）との反応により得られるポリマーや、カプロラクトンモノマー等の環状エステル化合物の開環重合により得られるポリマー（例えばポリカプロラクトン）が挙げられる。

[0114] また、樹脂は、酸基を有していてもよい。酸基としては、例えば、カルボキシル基、リン酸基、スルホン酸基、フェノール性ヒドロキシル基などが挙げられる。これらの酸基は、1種のみであってもよいし、2種以上であってもよい。酸基を有する樹脂はアルカリ可溶性樹脂として用いることもできる。

[0115] 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く、例えば、メタクリル酸共重合体、アクリル酸共重合体、イタコン酸共重合体、クロトン酸共重合体、マレイン酸共重合体、部分エステル化マレイン酸共重合体、ノボラック型樹脂などのアルカリ可溶性フェノール樹脂等、ならびに側鎖にカルボキシル基を有する酸性セルロース誘導体、ヒドロキシル基を有するポリマーに酸無水物を付加させたものが挙げられる。特に、

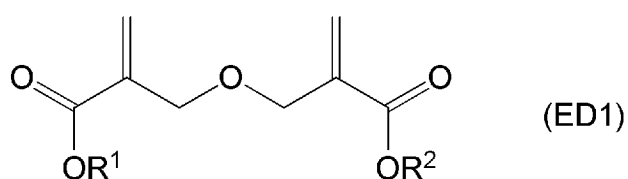
(メタ) アクリル酸と、これと共重合可能な他のモノマーとの共重合体が好適である。(メタ) アクリル酸と共重合可能な他のモノマーとしては、アルキル(メタ) アクリレート、アリール(メタ) アクリレート、ビニル化合物などが挙げられる。アルキル(メタ) アクリレートおよびアリール(メタ) アクリレートとしては、メチル(メタ) アクリレート、エチル(メタ) アクリレート、プロピル(メタ) アクリレート、ブチル(メタ) アクリレート、イソブチル(メタ) アクリレート、ペンチル(メタ) アクリレート、ヘキシル(メタ) アクリレート、オクチル(メタ) アクリレート、フェニル(メタ) アクリレート、ベンジル(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、グリシジルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート等が挙げられ、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、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、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。また、他のモノマーとしては、N-フェニルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド等の特開平10-300922号公報に記載されたN位置換マレイミドモノマー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。

[0116] 酸基を有する樹脂としては、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を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。

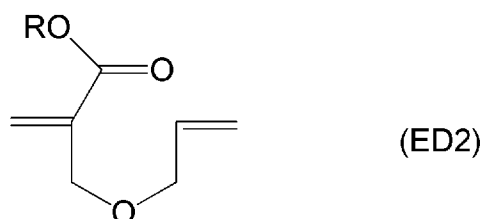
[0117] 酸基を有する樹脂は、下記式（ED1）で示される化合物および／または下記式（ED2）で表される化合物（以下、これらの化合物を「エーテルダイマー」と称することもある。）を含むモノマー成分を重合してなるポリマーを含むことも好ましい。

[0118] [化36]



[0119] 式（ED1）中、R¹およびR²は、それぞれ独立に、水素原子または置換基を有していてもよい炭素数１～２５の炭化水素基を表す。

[化37]



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。

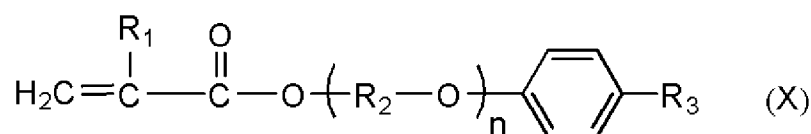
[0120] 式（ED1）中、R¹およびR²で表される置換基を有していてもよい炭素数１～２５の炭化水素基としては、特に制限はないが、例えば、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、tert-ブチル、tert-アミル、ステアリル、ラウリル、２-エチルヘキシル等

の直鎖状または分岐状のアルキル基；フェニル等のアリール基；シクロヘキシル、*tert*-ブチルシクロヘキシル、ジシクロペンタジエニル、トリシクロデカニル、イソボルニル、アダマンチル、2-メチル-2-アダマンチル等の脂環式基；1-メトキシエチル、1-エトキシエチル等のアルコキシで置換されたアルキル基；ベンジル等のアリール基で置換されたアルキル基；等が挙げられる。これらの中でも特に、メチル、エチル、シクロヘキシル、ベンジル等の酸や熱で脱離しにくい1級または2級炭素の置換基が耐熱性の点で好ましい。

[0121] 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。エーテルダイマー由来の構造体は、その他のモノマーを共重合させてもよい。

[0122] 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構造単位を含んでいてもよい。

[化38]



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

[0123] 上記式(X)において、 R_2 のアルキレン基の炭素数は、2～3が好ましい。また、 R_3 のアルキル基の炭素数は1～20であるが、好ましくは1～10であり、 R_3 のアルキル基はベンゼン環を含んでもよい。 R_3 で表されるベンゼン環を含むアルキル基としては、ベンジル基、2-フェニル(イソ)プロピル基等を挙げることができる。

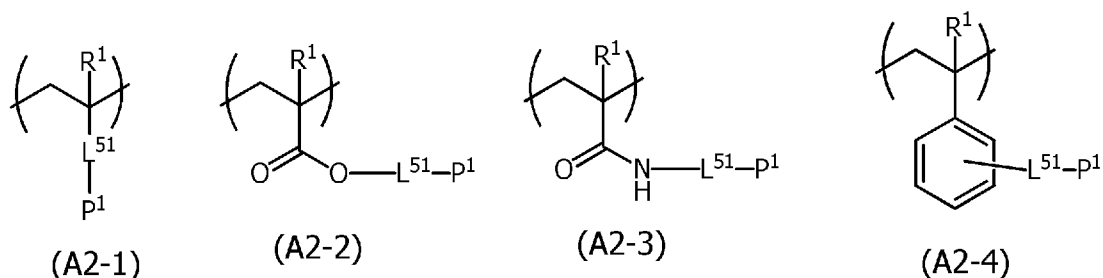
[0124] 酸基を有する樹脂としては、特開2012-208494号公報の段落番

号 0558～0571（対応する米国特許出願公開第 2012/0235099 号明細書の [0685]～[0700]）、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。

[0125] 酸基を有する樹脂の酸価は、30～200 mg KOH/g が好ましい。下限は、50 mg KOH/g 以上がより好ましく、70 mg KOH/g 以上がさらに好ましい。上限は、150 mg KOH/g 以下がより好ましく、120 mg KOH/g 以下がさらに好ましい。

[0126] 樹脂は、重合性基を有していてもよい。重合性基を有する樹脂を用いることで、凝集工程時における染料の凝集を調整しやすく、膜中に存在する染料凝集体の平均粒径を調整しやすい。重合性基としては、エチレン性不飽和結合を有する基が挙げられる。重合性基を有する構成単位としては、下記式（A2-1）～（A2-4）などが挙げられる。

[化39]



[0127] R¹は、水素原子またはアルキル基を表す。アルキル基の炭素数は、1～5 が好ましく、1～3 がより好ましく、1 が特に好ましい。R¹は、水素原子またはメチル基が好ましい。

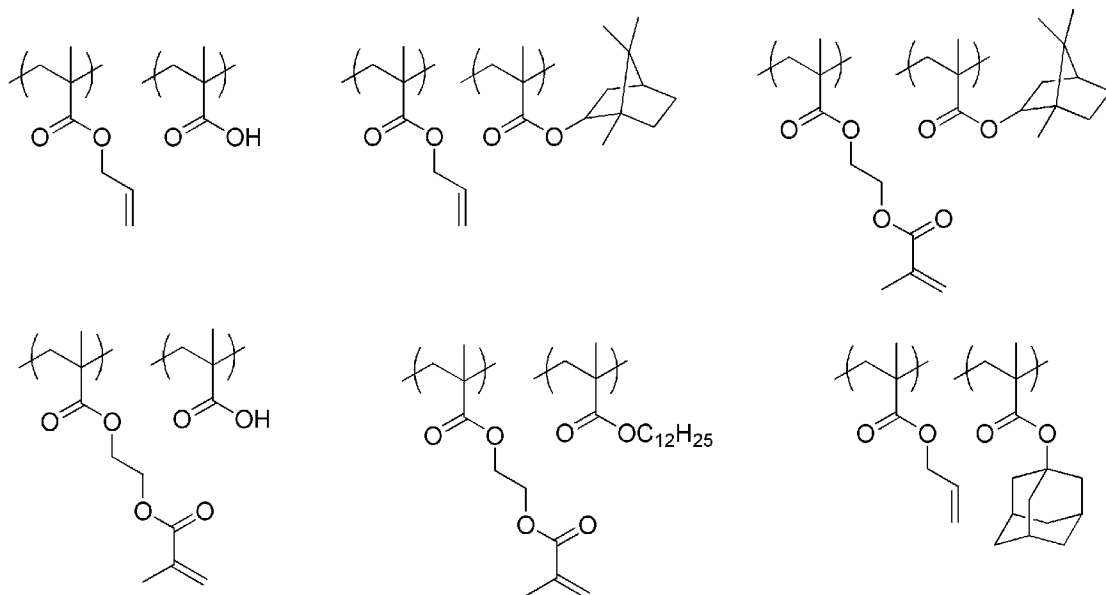
[0128] L⁵¹は、単結合または2価の連結基を表す。2価の連結基としては、アルキレン基、アリーレン基、-O-、-S-、-CO-、-COO-、-OCO-、-SO₂-、-NR¹⁰-（R¹⁰は、水素原子またはアルキル基を表し、水素原子が好ましい）、または、これらの組み合わせからなる基が挙げられ、アルキレン基、アリーレン基およびアルキレン基の少なくとも1つと-O-との組み合わせからなる基が好ましい。アルキレン基の炭素数は、1～3

0が好ましく、1～15がより好ましく、1～10がさらに好ましい。アルキレン基は、置換基を有していてもよいが、無置換が好ましい。アルキレン基は、直鎖、分岐、環状のいずれであってもよい。また、環状のアルキレン基は、単環、多環のいずれであってもよい。アリーレン基の炭素数は、6～18が好ましく、6～14がより好ましく、6～10がさらに好ましい。

[0129] P¹は、重合性基を表す。重合性基としては、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のエチレン性不飽和結合を有する基が挙げられる。

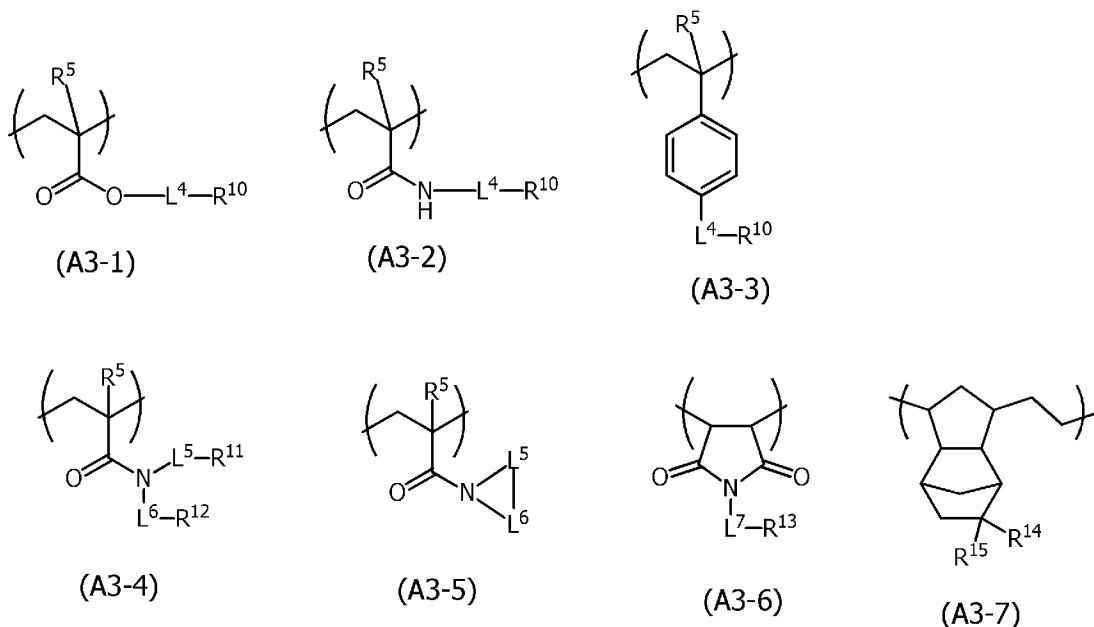
[0130] 重合性基を含有する樹脂としては、ダイヤナールNRシリーズ(三菱レイヨン(株)製)、Photomer 6173(COOH含有 polyurethane acrylic oligomer, Diamond Shamrock Co., Ltd. 製)、ビスコートR-264、KSレジスト106(いずれも大阪有機化学工業(株)製)、サイクロマーPシリーズ(例えば、ACA230AA)、プラクセルCF200シリーズ(いずれも(株)ダイセル製)、Ebecryl 3800(ダイセル・ユーシービー(株)製)、アクリキュアーRD-F8((株)日本触媒製)などが挙げられる。重合性基を含有する樹脂の具体例としては、下記化合物が挙げられる。

[化40]



[0131] 樹脂は、下記式 (A3-1) ~ (A3-7) で表される構成単位を有することも好ましい。

[化41]



式中、 R^5 は、水素原子またはアルキル基を表し、 $L^4 \sim L^7$ は、それぞれ独立に、単結合または2価の連結基を表し、 $R^{10} \sim R^{13}$ は、それぞれ独立に、炭化水素基を表す。 R^{14} および R^{15} は、それぞれ独立に、水素原子または置換基を表す。

[0132] R^5 は、式 (A2-1) ~ (A2-4) の R^1 と同義であり、好ましい範囲も同様である。

$L^4 \sim L^7$ は、式 (A2-1) ~ (A2-4) の L^{51} と同義であり、好ましい範囲も同様である。

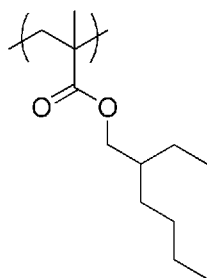
[0133] $R^{10} \sim R^{13}$ が表す炭化水素基としては、特に制限はないが、例えば、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*tert*-ブチル、*tert*-アミル、ステアリル、ラウリル、2-エチルヘキシル等の直鎖状または分岐状のアルキル基；フェニル等のアリール基；シクロヘキシル、*tert*-ブチルシクロヘキシル、ジシクロペンタジエニル、トリシクロデカニル、イソボルニル、アダマンチル、2-メチル-2-アダ

マンチル等の脂環式炭化水素基；１－メトキシエチル、１－エトキシエチル等のアルコキシで置換されたアルキル基；ベンジル等のアリール基で置換されたアルキル基（アラルキル基）；等が挙げられる。特に重合性基を有する構成単位と共重合させ、 T_g を調整する観点で、イソボルニル、アダマンチルなどの脂環式炭化水素基が好ましい。

[0134] R^{14} および R^{15} が表す置換基は、上述した式（SQ）の G^A および G^B で説明した基が挙げられる。なかでも、 R^{14} および R^{15} の少なくとも一方は、シアノ基または、 $-COOR_a$ を表すことが好ましい。 R_a は、水素原子または置換基を表す。この置換基としては、上述した式（SQ）の G^A および G^B で説明した基が挙げられ、アルキル基、アリール基が好ましい。

[0135] 上記の構成単位を有する樹脂は、上述した重合性基を含有する樹脂の具体例で挙げた樹脂や、下記の樹脂などが挙げられる。また、上記の（A3-7）で表される構成単位を有する樹脂の市販品としては、ARTON F4520（JSR（株）製）などが挙げられる。

[化42]



[0136] また、樹脂として、マープルーフG-0150M、G-0105SA、G-0130SP、G-0250SP、G-1005S、G-1005SA、G-1010S、G-2050M、G-01100、G-01758（日油（株）製、エポキシ基含有ポリマー）を使用することも好ましい。

[0137] 本発明の膜の製造方法で用いる組成物において、樹脂の含有量は、組成物の全固形分に対し、１～８０質量%であることが好ましい。下限は、１０質量%以上がより好ましく、２０質量%以上がさらに好ましい。上限は、７０質量%以下がより好ましく、６０質量%以下がさらに好ましい。

<<溶剤>>

本発明の膜の製造方法で用いる組成物は、溶剤を含有する。溶剤としては、有機溶剤が挙げられる。溶剤は、各成分の溶解性や組成物の塗布性を満足すれば基本的には特に制限はないが、組成物の塗布性、安全性を考慮して選ばれることが好ましい。

[0138] 有機溶剤の例としては、例えば、以下のものが挙げられる。

エステル類として、例えば、酢酸エチル、酢酸－*n*－ブチル、酢酸イソブチル、酢酸シクロヘキシル、ギ酸アミル、酢酸イソアミル、プロピオン酸ブチル、酪酸イソプロピル、酪酸エチル、酪酸ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、アルコキシ酢酸アルキル（例えば、アルコキシ酢酸メチル、アルコキシ酢酸エチル、アルコキシ酢酸ブチル（例えば、メトキシ酢酸メチル、メトキシ酢酸エチル、メトキシ酢酸ブチル、エトキシ酢酸メチル、エトキシ酢酸エチル等））、3－アルコキシプロピオン酸アルキル（例えば、3－アルコキシプロピオン酸メチル、3－アルコキシプロピオン酸エチル等（例えば、3－メトキシプロピオン酸メチル、3－メトキシプロピオン酸エチル、3－エトキシプロピオン酸メチル、3－エトキシプロピオン酸エチル等））、2－アルコキシプロピオン酸アルキル（例えば、2－アルコキシプロピオン酸メチル、2－アルコキシプロピオン酸エチル、2－アルコキシプロピオン酸プロピル等（例えば、2－メトキシプロピオン酸メチル、2－メトキシプロピオン酸エチル、2－メトキシプロピオン酸プロピル、2－エトキシプロピオン酸メチル、2－エトキシプロピオン酸エチル））、2－アルコキシ－2－メチルプロピオン酸メチルおよび2－アルコキシ－2－メチルプロピオン酸エチル（例えば、2－メトキシ－2－メチルプロピオン酸メチル、2－エトキシ－2－メチルプロピオン酸エチル等）、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、ピルビン酸プロピル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、2－オキソブタン酸メチル、2－オキソブタン酸エチル等、ならびに、エーテル類として、例えば、ジエチレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフラン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノ

エチルエーテル、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート等、ならびに、ケトン類として、例えば、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン等、ならびに、芳香族炭化水素類として、例えば、トルエン、キシレン等が好適に挙げられる。

[0139] 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種以上組みあわせて用いる場合、特に好ましくは、上記の3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、エチルセロソルブアセテート、乳酸エチル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、酢酸ブチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、2-ヘプタノン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、エチルカルビトールアセテート、ブチルカルビトールアセテート、プロピレングリコールメチルエーテル、およ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である。

[0140] 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10ppb以下であることが好ましい。必要に応じてppt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、東洋合成工業（株）が提供している。

[0141] 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濾過を挙げることができる。フィルタを用いたろ過におけるフィルタ孔径としては、ポアサイズ10nm以下が好ましく、5nm以下がより好ましく、3nm以下がさらに好ましい。フィルタの材質としては、ポリテトラフルオロエチレン製、ポリエチレン製、ナイロン製のフィルタが好ましい。

[0142] 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。

[0143] 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。

[0144] 本発明の膜の製造方法で用いる組成物において、溶剤の含有量は、組成物の全量に対し、50～95質量%であることが好ましく、60～90質量%であることがより好ましく、70～90質量%であることがさらに好ましい。

[0145] <<重合性化合物>>

本発明の膜の製造方法で用いる組成物は、重合性化合物を含有することが好ましい。重合性化合物としては、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。

[0146] 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としては、100～3000であることが好ましい。上限は、2000以下がより好ましく、1500以下がさらに好ましい。下限は、150以上がより好ましく、250以上がさらに好ましい。また、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。

[0147] 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。上記化合物としては、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、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の重合性化合物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[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（株）製）が好ましい。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。

[0148] 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。酸基を有する上記化合物としては、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）製の多塩基酸変性アクリルオリゴマーである、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。酸基を有する化合物の酸価は、0.1～40mg KOH/gが好ましい。下限は5mg KOH/g以上がより好ましい。上限は、30mg KOH/g以下がより好ましい。

[0149] 重合性化合物としては、カプロラクトン構造を有する化合物も好ましい態様である。カプロラクトン構造を有する化合物としては、分子内にカプロラクトン構造を有する限り特に限定されるものではないが、例えば、トリメチロールエタン、ジトリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ジトリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、グリセリン、ジグリセロール、トリメチロールメラミン等の多価アルコールと、(メタ)アクリル酸およびε-カプロラクトン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。

[0150] 重合性化合物は、特公昭48-41708号公報、特開昭51-37193号公報、特公平2-32293号公報、特公平2-16765号公報に記載されているようなウレタンアクリレート類や、特公昭58-49860号公報、特公昭56-17654号公報、特公昭62-39417号公報、特公昭62-39418号公報に記載のエチレンオキサイド系骨格を有するウレタン化合物類も好適である。また、特開昭63-277653号公報、特開昭63-260909号公報、特開平1-105238号公報に記載され

る、分子内にアミノ構造やスルフィド構造を有する付加重合性化合物類を用いることができる。

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（株）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、ライトアクリレートDCP-A（共栄社化学（株）製）などが挙げられる。

また、重合性化合物は、アロニックスM-215、M-313、M-315（東亜合成（株）製）、SR-368（サートマー社製）、A-9300（新中村化学工業（株）製）などのイソシアヌル酸エチレンオキシ（EO）変性モノマーを好ましく用いることができる。

[0151] 本発明の膜の製造方法で用いる組成物が重合性化合物を含有する場合、重合性化合物の含有量は、組成物の全固形分に対して、0.1～40質量%であることが好ましい。下限は、例えば0.5質量%以上がより好ましく、1質量%以上がさらに好ましい。上限は、例えば、30質量%以下がより好ましく、20質量%以下がさらに好ましい。重合性化合物は、1種のみを用いてもよいし、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。

また、樹脂と重合性化合物との質量比は、樹脂／重合性化合物＝0.5～1.5であることが好ましく、2～10がより好ましい。樹脂と重合性化合物との質量比が上記範囲であれば、製造される膜中における染料凝集体の粒径を調整しやすい。

[0152] <<光重合開始剤>>

本発明の膜の製造方法で用いる組成物は、光重合開始剤を含有することができる。特に、組成物が、重合性基を有する樹脂や重合性化合物など、ラジカル重合性成分を含む場合、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、紫外線領域から可視領域の光線に対して感光性

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

[0153] 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もの、オキサジアゾール骨格を有するものなど）、アシルホスフィンオキサイド等のアシルホスフィン化合物、ヘキサアリアルビイミダゾール、オキシム誘導体等のオキシム化合物、有機過酸化物、チオ化合物、ケトン化合物、芳香族オニウム塩、ケトオキシムエーテル、アミノアセトフェノン化合物、ヒドロキシアセトフェノンなどが挙げられる。トリアジン骨格を有するハロゲン化炭化水素誘導体としては、例えば、若林ら著、Bull. Chem. Soc. Japan, 42, 2924 (1969)に記載の化合物、英国特許1388492号明細書に記載の化合物、特開昭53-133428号公報に記載の化合物、独国特許3337024号明細書に記載の化合物、F. C. SchaeferなどによるJ. Org. Chem. ; 29, 1527 (1964)に記載の化合物、特開昭62-58241号公報に記載の化合物、特開平5-281728号公報に記載の化合物、特開平5-34920号公報に記載の化合物、米国特許第4212976号明細書に記載の化合物などが挙げられる。

[0154] また、露光感度の観点から、トリハロメチルトリアジン化合物、ベンジルジメチルケタール化合物、 α -ヒドロキシケトン化合物、 α -アミノケトン化合物、アシルホスフィン化合物、ホスフィンオキサイド化合物、メタロセン化合物、オキシム化合物、トリアリア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およびその誘導体、シクロペンタジエン-ベンゼン-鉄錯体およびその塩、ハロメチルオキサジアゾール化合物、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い。

[0155] 光重合開始剤としては、ヒドロキシアセトフェノン化合物、アミノアセト

フェノン化合物、および、アシルホスフィン化合物も好適に用いることができる。より具体的には、例えば、特開平10-291969号公報に記載のアミノアセトフェノン系開始剤、特許第4225898号公報に記載のアシルホスフィン系開始剤も用いることができる。

ヒドロキシアセトフェノン系開始剤としては、IRGACURE-184、DAROCUR-1173、IRGACURE-500、IRGACURE-2959、IRGACURE-127（商品名：いずれもBASF社製）を用いることができる。アミノアセトフェノン系開始剤としては、市販品であるIRGACURE 907、IRGACURE 369、および、IRGACURE-379EG（商品名：いずれもBASF社製）を用いることができる。

アミノアセトフェノン系開始剤は、365nmまたは405nm等の波長の光源に吸収波長がマッチングされた特開2009-191179号公報に記載の化合物も用いることができる。

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

[0156] 光重合開始剤として、より好ましくはオキシム化合物が挙げられる。オキシム化合物の具体例としては、特開2001-233842号公報に記載の化合物、特開2000-80068号公報に記載の化合物、特開2006-342166号公報に記載の化合物を用いることができる。

[0157] 本発明において、好適に用いることのできるオキシム化合物としては、例えば、3-ベンゾイルオキシイミノブタン-2-オン、3-アセトキシイミノブタン-2-オン、3-プロピオニルオキシイミノブタン-2-オン、2-アセトキシイミノペンタン-3-オン、2-アセトキシイミノ-1-フェニルプロパン-1-オン、2-ベンゾイルオキシイミノ-1-フェニルプロパン-1-オン、3-(4-トルエンスルホニルオキシ)イミノブタン-2-オン、および2-エトキシカルボニルオキシイミノ-1-フェニルプロパ

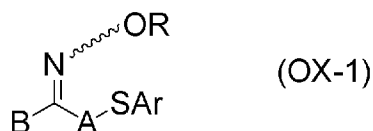
ン-1-オンなどが挙げられる。また、J. C. S. Perkin II (1979年) pp. 1653-1660、J. C. S. Perkin II (1979年) pp. 156-162、Journal of Photopolymer Science and Technology (1995年) pp. 202-232、特開2000-66385号公報、特開2000-80068号公報、特表2004-534797号公報、特開2006-342166号公報の各公報に記載の化合物等も挙げられる。市販品ではIRGACURE OXE01 (BASF社製)、IRGACURE OXE02 (BASF社製) も好適に用いられる。また、TR-PBG-304 (常州強力電子新材料有限公司製)、アデカアークルズNCI-930 (ADEKA社製) も用いることができる。

[0158] また上記記載以外のオキシム化合物として、カルバゾール環のN位にオキシムが連結した特表2009-519904号公報に記載の化合物、ベンゾフェノン部位にヘテロ置換基が導入された米国特許第7626957号公報に記載の化合物、色素部位にニトロ基が導入された特開2010-15025号公報および米国特許公開2009-292039号明細書に記載の化合物、国際公開WO2009/131189号公報に記載のケトオキシム化合物、トリアジン骨格とオキシム骨格を同一分子内に含有する米国特許7556910号公報に記載の化合物、405nmに吸収極大を有しg線光源に対して良好な感度を有する、特開2009-221114号公報に記載の化合物、特開2014-137466号公報の段落番号0076-0079に記載された化合物などを用いてもよい。

好ましくは、例えば、特開2013-29760号公報の段落番号0274-0275を参酌することができ、この内容は本明細書に組み込まれる。

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

[0159] [化43]



[0160] 式 (OX-1) 中、R および B は、それぞれ独立に、一価の置換基を表し、A は二価の有機基を表し、Ar はアリール基を表す。

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

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

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

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

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

[0161] 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。

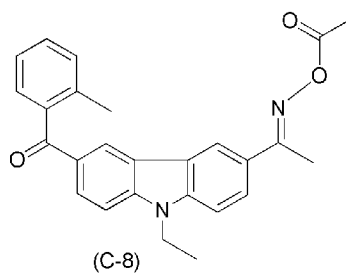
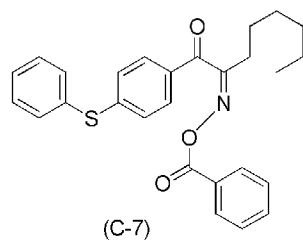
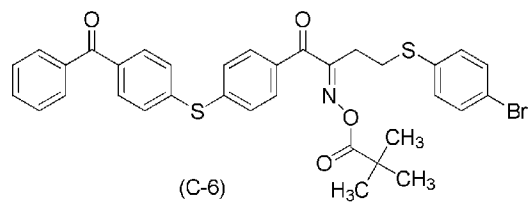
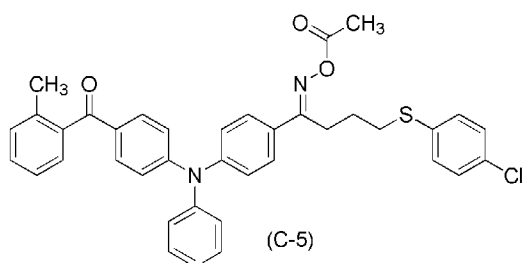
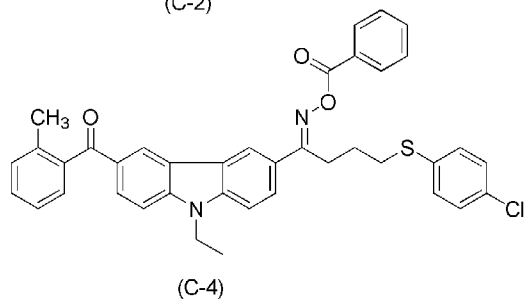
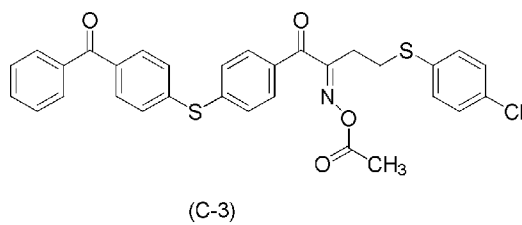
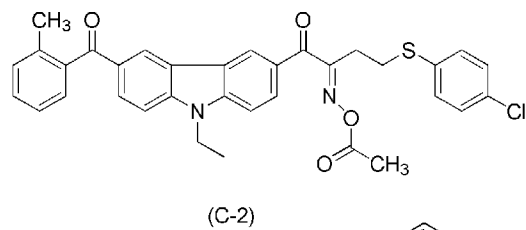
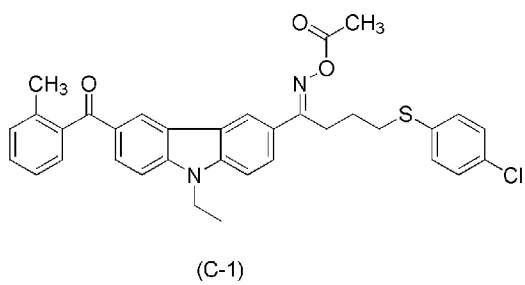
[0162] 本発明においては、光重合開始剤として、フッ素原子を有するオキシム化合物を用いることもできる。フッ素原子を有するオキシム化合物の具体例としては、特開2010-262028号公報に記載の化合物、特表2014-500852号公報に記載の化合物24、36～40、特開2013-164471号公報に記載の化合物（C-3）などが挙げられる。この内容は本明細書に組み込まれる。

[0163] 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および0070～0079、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。

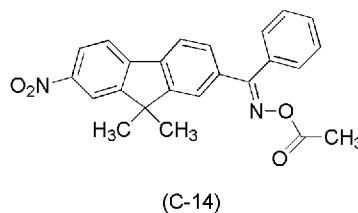
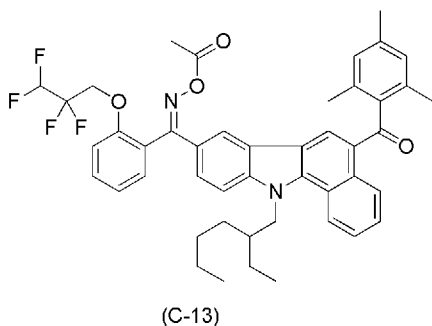
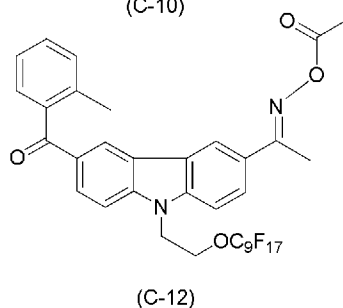
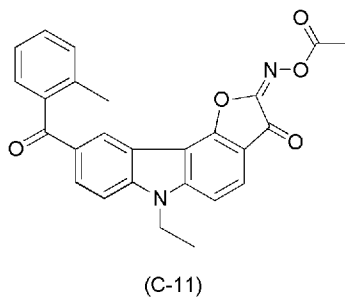
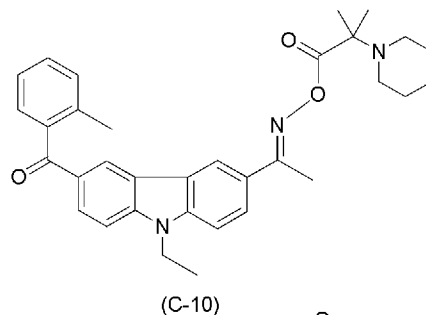
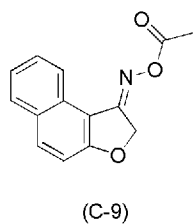
[0164] 本発明において好ましく使用されるオキシム化合物の具体例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0165]

[化44]



[化45]



[0166] オキシム化合物は、350nm～500nmの波長領域に極大吸収波長を有する化合物が好ましく、360nm～480nmの波長領域に吸収波長を有する化合物がより好ましく、365nmおよび405nmの吸光度が高い化合物が特に好ましい。

[0167] オキシム化合物は、365nmまたは405nmにおけるモル吸光係数が、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が、具体的には、例えば、紫外可視分光光度計（Varian社製Cary-5 spectrophotometer）にて、酢酸エチル溶媒を用い、0.01g/Lの濃度で測定することが好

ましい。

[0168] 光重合開始剤は、オキシム化合物とアセトフェノン化合物とを併用することも好ましい。この態様によれば、パターン形成後の残渣を抑制しやすい。オキシム化合物とアセトフェノ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、アセトフェノン化合物が 10～1000 質量部が好ましく、20～500 質量部がより好ましい。

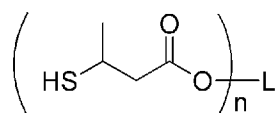
[0169] 光重合開始剤の含有量は、本発明の膜の製造方法で用いる組成物の全固形分に対し 0.1～50 質量%であることが好ましく、より好ましくは 0.5～30 質量%であり、さらに好ましくは 1～20 質量%である。この範囲で、より良好な感度とパターン形成性が得られる。本発明の組成物は、光重合開始剤を、1 種類のみ含んでいてもよいし、2 種類以上含んでいてもよい。2 種類以上含む場合は、その合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0170] <<硬化促進剤>>

本発明の膜の製造方法で用いる組成物には、重合性化合物の反応を促進したり、硬化温度を下げる目的で、硬化促進剤を添加してもよい。硬化促進剤としては、分子内に 2 個以上のメルカプト基を有する多官能チオール化合物（多官能メルカプト化合物）などが挙げられる。多官能チオール化合物は、安定性、臭気、解像性、現像性、密着性等の改良を目的として添加してもよい。多官能チオール化合物は、2 級のアルカンチオール類であることが好ましく、下記式（T1）で表される構造を有する化合物がより好ましい。

式（T1）

[化46]

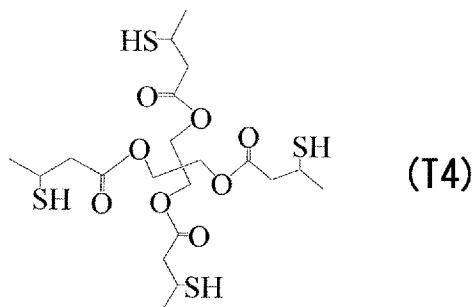
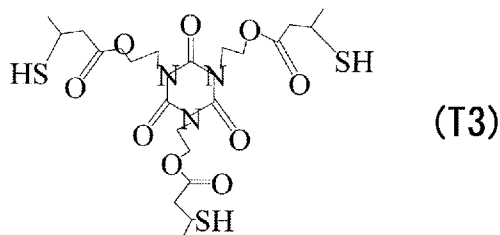
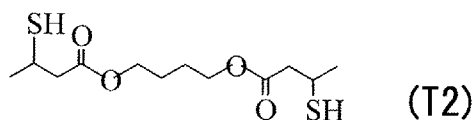


（式（T1）中、n は 2～4 の整数を表し、L は 2～4 価の連結基を表す。）

[0171] 上記式（T1）において、連結基 L は炭素数 2～12 の脂肪族基であるこ

とが好ましく、 n が2であり、 L が炭素数2～12のアルキレン基であることが特に好ましい。多官能チオール化合物の具体例としては、下記の構造式(T2)～(T4)で表される化合物が挙げられ、式(T2)で表される化合物が特に好ましい。これらの多官能チオール化合物は1種または複数組み合わせて使用することが可能である。

[0172] [化47]



[0173] また、硬化促進剤は、メチロール系化合物（例えば特開2015-34963号公報の段落番号0246において、架橋剤として例示されている化合物）、アミン類、ホスホニウム塩、アミジン塩、アミド化合物（以上、例えば特開2013-41165号公報の段落番号0186に記載の硬化剤）、塩基発生剤（例えば、特開2014-55114号公報に記載のイオン性化合物）、シアネート化合物（例えば、特開2012-150180号公報の段落番号0071に記載の化合物）、アルコキシシラン化合物（例えば、特開2011-253054号公報に記載のエポキシ基を有するアルコキシシ

ラン化合物)、オニウム塩化合物(例えば、特開2015-34963号公報の段落番号0216に酸発生剤として例示されている化合物、特開2009-180949号公報に記載の化合物)などを用いることもできる。

[0174] 硬化促進剤の含有量は、本発明の膜の製造方法で用いる組成物の全固形分に対して0.3~8.9質量%であることが好ましく、0.8~6.4質量%がより好ましい。

[0175] <<エポキシ基を有する化合物>>

本発明の膜の製造方法で用いる組成物は、エポキシ基を有する化合物を含有することも好ましい。

エポキシ基を有する化合物としては、1分子内にエポキシ基を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2~10個が好ましく、2~5個がより好ましく、3個が特に好ましい。

[0176] エポキシ基を有する化合物は、2つのベンゼン環が炭化水素基で連結した構造を有する化合物を用いることもできる。炭化水素基は、炭素数1~6のアルキレン基が好ましい。

また、エポキシ基は、連結基を介して連結していることが好ましい。連結基としては、アルキレン基、アリーレン基、-O-、-NR'- (R'は、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基または置換基を有していてもよいアリール基を表し、水素原子が好ましい)で表される構造、-SO₂-、-CO-、-O-および-S-から選ばれる少なくとも一つを含む基が挙げられる。

[0177] 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/eq以下であることが好ましく、100~400g/eqであることがより好ましく、100~300g/eqであることがさらに好ましい。

[0178] エポキシ基を有する化合物は、低分子化合物(例えば、分子量2000未満、さらには、分子量1000未満)でもよいし、高分子化合物(macromolecule)(例えば、分子量1000以上、ポリマーの場合は、重量平均分子量

が1000以上)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、200~100,000が好ましく、500~50,000がより好ましい。

エポキシ基を有する化合物として、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。

市販品としては、例えば、EHPE3150((株)ダイセル製)、EPICLON N660(DIC(株)製)などが挙げられる。

[0179] エポキシ基を有する化合物の含有量は、本発明の膜の製造方法で用いる組成物の全固形分に対し、0.1~40質量%であることが好ましい。下限は、例えば0.5質量%以上がより好ましく、1質量%以上がさらに好ましい。上限は、例えば、30質量%以下がより好ましく、20質量%以下がさらに好ましい。エポキシ基を有する化合物は、1種単独で用いてもよいし、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。

[0180] <<<顔料>>>

本発明の膜の製造方法で用いる組成物は、顔料を含有してもよい。顔料としては、上述した膜で説明した材料が挙げられる。組成物中における顔料の含有量は、組成物の全固形分に対して、1~50質量%であることが好ましい。上限は、45質量%以下がより好ましく、40質量%以下がさらに好ましい。下限は、5質量%以上がより好ましく、10質量%以上がさらに好ましい。

また、染料100質量部に対して、顔料を1~1000質量部含むことが好ましく、10~500質量部含むことがより好ましい。また、組成物は、顔料を実質的に含まない組成とすることもできる。なお、本発明において、顔料を実質的に含有しないとは、顔料の含有量が組成物の全固形分に対して

、0.1質量%以下が好ましく、0.01質量%以下がより好ましく、含有しないことがさらに好ましい。

[0181] <<<可視光を遮光する色材>>>

本発明の膜の製造方法で用いる組成物は、可視光を遮光する色材を含有してもよい。可視光を遮光する色材としては、上述した膜で説明した材料が挙げられる。組成物における可視光を遮光する色材の含有量は、組成物の全固形分に対して、1～50質量%であることが好ましい。上限は、45質量%以下がより好ましく、40質量%以下がさらに好ましい。下限は、5質量%以上がより好ましく、10質量%以上がさらに好ましい。

[0182] <<重合禁止剤>>

本発明の膜の製造方法で用いる組成物は、重合禁止剤を含有してもよい。重合禁止剤としては、例えばフェノール系水酸基含有化合物類、N-オキシド化合物類、ピペリジン1-オキシルフリーラジカル化合物類、ピロリジン1-オキシルフリーラジカル化合物類、N-ニトロソフェニルヒドロキシルアミン類、ジアゾニウム化合物類、カチオン染料類、スルフィド基含有化合物類、ニトロ基含有化合物類、リン系化合物類、ラクトン系化合物類、遷移金属化合物類（ FeCl_3 、 CuCl_2 等）が挙げられる。また、これらの化合物類においては、フェノール骨格やリン含有骨格などの重合禁止機能を発現する構造が同一分子内に複数存在する複合系化合物であってもよい。例えば特開平10-46035号公報に記載の化合物なども好適に用いられる。重合禁止剤の具体例としては、ハイドロキノン、パラメトキシフェノール、ジ-tert-ブチル-パラクレゾール、ピロガロール、tert-ブチルカテコール、ベンゾキノン、4,4'-チオビス（3-メチル-6-tert-ブチルフェノール）、2,2'-メチレンビス（4-メチル-6-tert-ブチルフェノール）、N-ニトロソフェニルヒドロキシアミン塩（アンモニウム塩、第一セリウム塩等）が挙げられる。中でも、パラメトキシフェノールが好ましい。重合禁止剤の含有量は、本発明の膜の製造方法で用いる組成物の全固形分に対して、0.01～5質量%であることが好ましい。

[0183] <<界面活性剤>>

本発明の膜の製造方法で用いる組成物は、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してもよい。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、シリコン系界面活性剤などの各種界面活性剤を使用できる。

[0184] 上記組成物にフッ素系界面活性剤を含有させることで、塗布液として調製したときの液特性（特に、流動性）がより向上し、塗布厚の均一性や省液性をより改善することができる。即ち、フッ素系界面活性剤を含有する組成物を適用した塗布液を用いて膜を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、厚さのムラが小さい均一な厚さの膜をより好適に形成することができる。

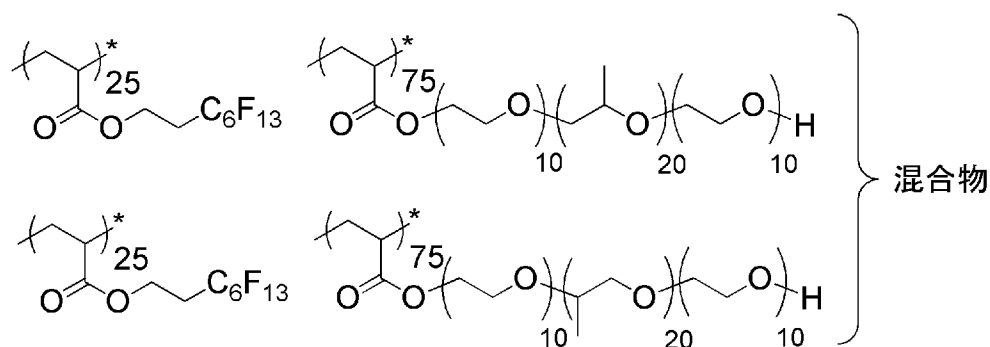
[0185] フッ素系界面活性剤中のフッ素含有率は、3～40質量%であることが好適であり、より好ましくは5～30質量%であり、特に好ましくは7～25質量%である。フッ素含有率がこの範囲内であるフッ素系界面活性剤は、塗布膜の厚さの均一性や省液性の点で効果的であり、組成物中における溶解性も良好である。

[0186] 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WO2014/17669号公報の段落番号0060～0064）等に記載の界面活性剤、特開2011-132503号公報の段落番号0117～0132に記載の界面活性剤が挙げられ、これらの内容は本明細書に組み込まれる。フッ素系界面活性剤の市販品としては、例えば、メガファックF171、同F172、同F173、同F176、同F177、同F141、同F142、同F143、同F144、同R30、同F437、同F475、同F479、同F482、同F554、同F780（以上、DIC（株）製）、フロラードFC430、同FC431、同FC171（以上、住友スリーエム（株）製）、サーフロンS-382、同SC-101、同SC-103、同SC-104、同S

C-105、同SC1068、同SC-381、同SC-383、同S393、同KH-40（以上、旭硝子（株）製）、PolyFox PF636、PF656、PF6320、PF6520、PF7002（以上、OMNOVA社製）等が挙げられる。

[0187] フッ素系界面活性剤として、ブロックポリマーを用いることもでき、具体例としては、例えば特開2011-89090号公報に記載された化合物が挙げられる。フッ素系界面活性剤として、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、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48]



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。

[0188] また、エチレン性不飽和基を側鎖に有する含フッ素重合体をフッ素系界面活性剤として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0289～0295に記載された化合物、例えばDIC（株）製のメガファックRS-101、RS-102、RS-718K、RS-72-K等が挙げられる。フッ素系界面活性剤は、特開2015-117327号公報の段落番号0015～0158に記載の化合物を用いることもできる。

[0189] ノニオン系界面活性剤として具体的には、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ならびにそれらのエトキシレートおよ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（BASF社製のプルロニックL10、L31、L61、L62、10R5、17R2、25R2、テトロニック304、701、704、901、904、150R1）、ソルスパース20000（日本ルーブリゾール（株）製）等が挙げられる。また、和光純薬工業（株）製の、NCW-101、NCW-1001、NCW-1002を使用することもできる。

[0190] カチオン系界面活性剤として具体的には、フタロシアニン誘導体（商品名：EFKA-745、森下産業（株）製）、オルガノシロキサンポリマーKP341（信越化学工業（株）製）、（メタ）アクリル酸系（共）重合体ポリフローノ. 75、No. 90、No. 95（共栄社化学（株）製）、W001（裕商（株）製）等が挙げられる。

[0191] アニオン系界面活性剤として具体的には、W004、W005、W017（裕商（株）製）、サンデットBL（三洋化成（株）製）等が挙げられる。

[0192] シリコーン系界面活性剤としては、例えば、トーレシリコーンDC3PA、トーレシリコーンSH7PA、トーレシリコーンDC11PA、トーレシリコーンSH21PA、トーレシリコーンSH28PA、トーレシリコーンSH29PA、トーレシリコーンSH30PA、トーレシリコーンSH8400（以上、東レ・ダウコーニング（株）製）、TSF-4440、TSF-4300、TSF-4445、TSF-4460、TSF-4452（以上、モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ社製）、KP341、KF6001、KF6002（以上、信越シリコーン株式会社製）、BYK3

07、BYK323、BYK330（以上、ビッケミー社製）等が挙げられる。

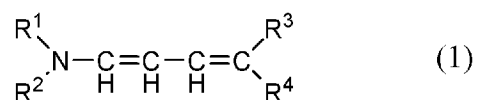
[0193] 界面活性剤は、1種のみを用いてもよいし、2種類以上を組み合わせてもよい。

界面活性剤の含有量は、本発明の膜の製造方法で用いる組成物の全固形分に対して、0.001～2.0質量%であることが好ましく、0.005～1.0質量%がより好ましい。

[0194] <<紫外線吸収剤>>

本発明の膜の製造方法で用いる組成物は、紫外線吸収剤を含有してもよい。紫外線吸収剤としては、共役ジエン系化合物が好ましく、下記式（1）で表される化合物がより好ましい。

[化49]



式（1）において、R¹およびR²は、それぞれ独立に、水素原子、炭素原子数1～20のアルキル基、または炭素原子数6～20のアリール基を表し、R¹とR²とは互いに同一でも異なってもよいが、同時に水素原子を表すことはない。

R¹およびR²は、R¹およびR²が結合する窒素原子と共に、環状アミノ基を形成してもよい。環状アミノ基としては、例えば、ピペリジノ基、モルホリノ基、ピロリジノ基、ヘキサヒドロアゼピノ基、ピペラジノ基等が挙げられる。

R¹およびR²は、それぞれ独立に、炭素原子数1～20のアルキル基が好ましく、炭素原子数1～10のアルキル基がより好ましく、炭素原子数1～5のアルキル基がさらに好ましい。

R³およびR⁴は、電子求引基を表す。ここで電子求引基とは、置換基のハメットの置換基定数σ_p値（以下、単に「σ_p値」という。）が、0.20以上1.0以下の置換基である。好ましくは、σ_p値が0.30以上0.8以下

の置換基である。R³およびR⁴は互いに結合して環を形成してもよい。R³およびR⁴は、アシル基、カルバモイル基、アルキルオキシカルボニル基、アリーールオキシカルボニル基、シアノ基、ニトロ基、アルキルスルホニル基、アリーールスルホニル基、スルホニルオキシ基、スルファモイル基が好ましく、アシル基、カルバモイル基、アルキルオキシカルボニル基、アリーールオキシカルボニル基、シアノ基、アルキルスルホニル基、アリーールスルホニル基、スルホニルオキシ基、スルファモイル基がより好ましい。

上記のR¹、R²、R³、およびR⁴の少なくとも1つは、連結基を介して、ビニル基と結合したモノマーより導かれるポリマーの形になっていてもよい。他のモノマーとの共重合体であっても良い。上記式(1)の詳細については、特開2010-049029号公報の段落番号0148~0158の記載を参酌でき、この内容は本明細書に組み込まれる。上記式(1)で表される化合物の具体例としては、特開2010-049029号公報の段落番号0160~0162に記載の化合物が挙げられ、この内容は本明細書に組み込まれる。

紫外線吸収剤の市販品としては、例えば、UV503（大東化学（株）製）などが挙げられる。

紫外線吸収剤の含有量は、本発明の膜の製造方法で使用する組成物の全固形分に対して、0.01~10質量%であることが好ましく、0.01~5質量%がより好ましい。

[0195] <<シランカップリング剤>>

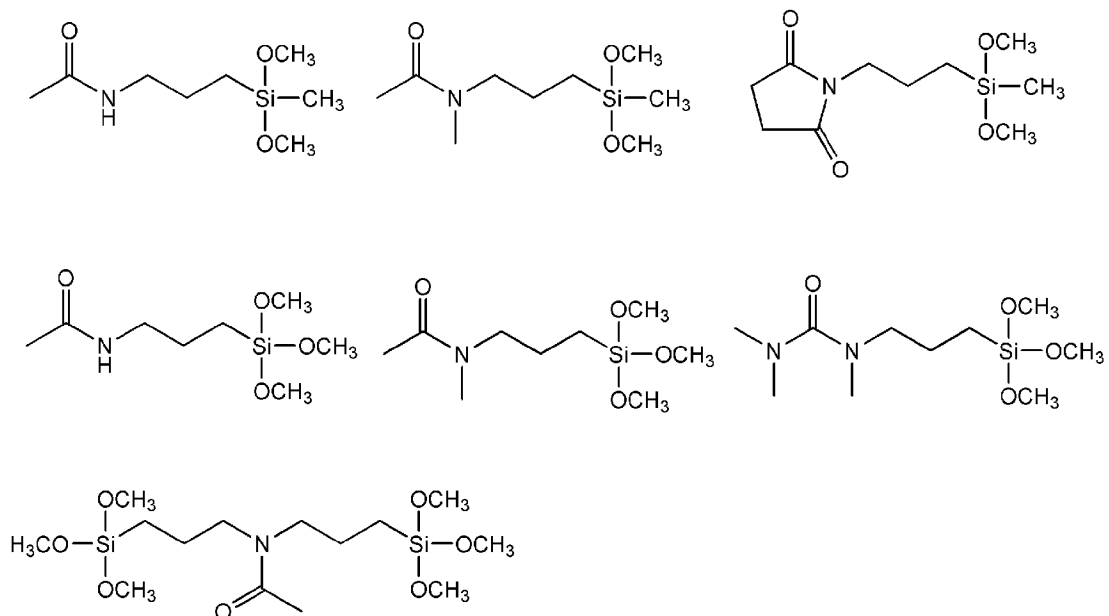
本発明の膜の製造方法で使用する組成物は、上述した重合性化合物の他に、さらに、シランカップリング剤を含有することができる。なお、本発明において、シランカップリング剤は、上述した重合性化合物とは異なる成分である。本発明において、シランカップリング剤とは、加水分解性基とそれ以外の官能基とを有するシラン化合物を意味する。また、加水分解性基とは、ケイ素原子に直結し、加水分解反応および／または縮合反応によってシロキサン結合を生じ得る置換基をいう。加水分解性基としては、例えば、ハロゲ

ン原子、アルコキシ基、アシルオキシ基などが挙げられ、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を有することが好ましい。例えば、（メタ）アクリロイル基、フェニル基、メルカプト基、エポキシ基、オキセタニル基が挙げられ、（メタ）アクリロイル基およびエポキシ基が好ましい。即ち、シランカップリング剤は、アルコキシシリル基と、（メタ）アクリロイル基および／またはエポキシ基とを有する化合物が好ましい。

[0196] シランカップリング剤の具体例としては、例えば、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、*n*-プロピルトリメトキシシラン、*n*-プロピルトリエトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、ヘキシルトリエトキシシラン、オクチルトリエトキシシラン、デシルトリメトキシシラン、1, 6-ビス（トリメトキシシリル）ヘキサン、トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、ヘキサメチルジシラザン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、2-（3, 4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、*p*-スチリルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、N-2-（アミノエチル）-3-アミノプロピ

ルメチルジメトキシシラン、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-トリエトキシシリル-N-(1,3-ジメチル-2-ブチリデン)プロピルアミン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(ビニルベンジル)-2-アミノエチル-3-アミノプロピルトリメトキシシランの塩酸塩、トリス-(トリメトキシシリルプロピル)イソシアヌレート、3-ウレイドプロピルトリエトキシシラン、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、ビス(トリエトキシシリルプロピル)テトラスルフィド、3-イソシアネートプロピルトリエトキシシランなどが挙げられる。また、上記以外にアルコキシオリゴマーを用いることができる。また、下記化合物を用いることもできる。

[化50]



[0197] 市販品としては、信越シリコン社製の、KBM-13、KBM-22、KBM-103、KBE-13、KBE-22、KBE-103、KBM-3033、KBE-3033、KBM-3063、KBM-3066、KBM-3086、KBE-3063、KBE-3083、KBM-3103、KBM-7103、SZ-31、KPN-3504、KBM-1003、K

BE-1003、KBM-303、KBM-402、KBM-403、KBE-402、KBE-403、KBM-1403、KBM-502、KBM-503、KBE-502、KBE-503、KBM-5103、KBM-602、KBM-603、KBM-903、KBE-903、KBE-9103、KBM-573、KBM-575、KBM-9659、KBE-585、KBM-802、KBM-803、KBE-846、KBE-9007、X-40-1053、X-41-1059A、X-41-1056、X-41-1805、X-41-1818、X-41-1810、X-40-2651、X-40-2655A、KR-513、KC-89S、KR-500、X-40-9225、X-40-9246、X-40-9250、KR-401N、X-40-9227、X-40-9247、KR-510、KR-9218、KR-213、X-40-2308、X-40-9238などが挙げられる。また、シランカップリング剤は、特開2009-288703号公報の段落番号0018～0036に記載の化合物、特開2009-242604号公報の段落番号0056～0066に記載の化合物が挙げられ、この内容は本明細書に組み込まれる。

[0198] シランカップリング剤の含有量は、本発明の膜の製造方法で用いる組成物の全固形分に対して、0.01～15.0質量%であることが好ましく、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。

[0199] <<その他成分>>

本発明の膜の製造方法で用いる組成物は、必要に応じて、分散剤、増感剤、硬化促進剤、フィラー、熱硬化促進剤、熱重合禁止剤、可塑剤、密着促進剤およびその他の助剤類（例えば、導電性粒子、充填剤、消泡剤、難燃剤、レベリング剤、剥離促進剤、酸化防止剤、香料、表面張力調整剤、連鎖移動剤など）を含有してもよい。これらの成分を適宜含有させることにより、目的とする赤外線カットフィルタなどの光学フィルタの安定性、膜物性などの

性質を調整することができる。これらの成分は、例えば、特開 2012-003225 号公報の段落番号 0183 以降（対応する米国特許出願公開第 2013/0034812 号明細書の [0237] 以降）の記載、特開 2008-250074 号公報の段落番号 0101~0104、0107~0109 等の記載を参酌でき、これらの内容は本明細書に組み込まれる。また、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。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または分子量 500 以上のチオエーテル化合物がより好ましい。これらは 2 種以上を混合して使用してもよい。フェノール化合物としては、フェノール系酸化防止剤として知られる任意のフェノール化合物を使用することができる。好ましいフェノール化合物としては、ヒンダードフェノール化合物が挙げられる。特に、フェノール性水酸基に隣接する部位（オルト位）に置換基を有する化合物が好ましい。前述の置換基としては炭素数 1~22 の置換または無置換のアルキル基が好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、*t*-ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、イソオクチル基、2-エチルヘキシル基がより好ましい。また、同一分子内にフェノール基と亜リン酸エステル基を有する化合物（酸化防止剤）も好ましい。また、酸化防止剤は、リン系酸化防止剤も好適に使用することができる。リン系酸化防止剤としては、トリス〔2-〔〔2, 4, 8, 10-テトラキス（1, 1-ジメチルエチル）ジベンゾ〔d, f〕〔1, 3, 2〕ジオキサホスフェピン-6-イル〕オキシ〕エチル〕アミン、トリス〔2-〔（4, 6, 9, 11-テトラ-*t*ert-ブチルジベンゾ〔d, f〕〔1, 3, 2〕ジオキサホスフェピン-2-イル）オキシ〕エチル〕アミン、および亜リン酸エチルビス（2, 4-ジ-*t*ert-ブチル-6-メチルフェニル）が挙げられる。これらは、市販品として容易に入手可能であり、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A O-60、アデカスタブA O-60G、アデカスタブA O-80、アデカスタブA O-330（以上、（株）ADEKA製）などが挙げられる。酸化防止剤の含有量は、本発明の膜の製造方法で用いる組成物の全固形分に対して、0.01～20質量%であることが好ましく、0.3～15質量%であることがより好ましい。酸化防止剤は、1種類のみでもよく、2種類以上でもよい。2種類以上の場合、合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0200] （組成物の調製方法）

本発明の膜の製造方法で用いる組成物は、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、各成分を一括混合してもよいし、各成分を溶剤に溶解および／または分散した後に逐次混合してもよい。また、混合する際の投入順序や作業条件は特に制約を受けない。例えば、全成分を同時に溶剤に溶解および／または分散して組成物を調製してもよいし、必要に応じて、各成分を適宜2つ以上の溶液または分散液としておいて、使用時（塗布時）にこれらを混合して組成物として調製してもよい。

[0201] 組成物の調製にあたり、異物の除去や欠陥の低減などの目的で、フィルタでろ過することが好ましい。フィルタの材質としては、従来からろ過用途等に用いられているものであれば特に限定されることなく用いることができる。例えば、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）等のフッ素樹脂、ナイロン（例えばナイロンー6、ナイロンー6，6）等のポリアミド系樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン（PP）等のポリオレフィン樹脂（高密度、超高分子量のポリオレフィン樹脂を含む）等によるフィルタが挙げられる。これら材質の中でもポリプロピレン（高密度、超高分子量の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、より好ましくは0.05～0.5 μm 程度である。この範囲とすることにより、後の工程において均一な組成物の調製や、

平滑な膜の形成などを阻害する微細な異物を確実に除去することが可能となる。また、ファイバ状のろ材を用いることも好ましく、ろ材としては例えばポリプロピレンファイバ、ナイロンファイバ、グラスファイバ等が挙げられ、具体的にはロキテクノ社製のSBPタイプシリーズ（SBP008など）、TPRタイプシリーズ（TPR002、TPR005など）、SHPXタイプシリーズ（SHPX003など）のフィルタカートリッジを用いることができる。

[0202] フィルタを使用する際、異なるフィルタを組み合わせてもよい。その際、第1のフィルタでのフィルタリングは、1回のみでもよいし、2回以上行ってもよい。

また、上述した範囲内で異なる孔径の第1のフィルタを組み合わせてもよい。ここでの孔径は、フィルタメーカーの公称値を参照することができる。市販のフィルタとしては、例えば、日本ポール（株）（DFA4201NXYなど）、アドバンテック東洋（株）、日本インテグリス（株）（旧日本マイクロリス（株））または（株）キッツマイクロフィルター等が提供する各種フィルタの中から選択することができる。

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

例えば、第1のフィルタでのフィルタリングは、分散液のみで行い、他の成分を混合した後で、第2のフィルタリングを行ってもよい。

[0203] <本発明の膜の製造方法>

次に、本発明の膜の製造方法について説明する。

本発明の膜の製造方法は、染料と樹脂と溶剤とを含む組成物を、支持体に適用して組成物層を形成する工程と、

組成物層に含まれる染料を凝集させる工程とを含む。

[0204] （組成物層を形成する工程）

まず、組成物を用いて、支持体上に組成物層を形成する。支持体としては、特に限定は無く、用途に応じて適宜選択できる。例えば、液晶表示装置等

に用いられる無アルカリガラス、ソーダガラス、パイレックス（登録商標）ガラス、石英ガラス、およびこれらに透明導電膜を付着させた基板、固体撮像素子等に用いられる光電変換素子基板、シリコン基板等、相補性金属酸化膜半導体（CMOS）等が挙げられる。また、これらの支持体上には、必要により、上部の層との密着改良、物質の拡散防止あるいは表面の平坦化のために下塗り層を設けてもよい。

[0205] 支持体上への組成物の適用方法としては、スリット塗布、インクジェット法、回転塗布、流延塗布、ロール塗布、スクリーン印刷法等の各種の方法を用いることができる。

[0206] （染料を凝集させる工程）

次に、支持体上に形成した組成物層に含まれる染料を凝集させる。染料の凝集は、膜に含まれる染料凝集体の平均粒径が30～450nmとなる条件で行うことが好ましい。染料の凝集方法としては、特に限定はない。加熱処理、真空処理、スピン処理などが挙げられる。これらの処理を行うことで、組成物層から溶剤などが除去され、その際に染料分子どうしが会合などして凝集が生じる。染料凝集体の平均粒子径を調整しやすいという理由から加熱処理が好ましい。

[0207] 加熱処理は、60～150℃の温度で、5～300秒間加熱することが好ましい。加熱温度の下限は、70℃以上がより好ましく、80℃以上がさらに好ましい。上限は、140℃以下がより好ましく、130℃以下がさらに好ましい。加熱時間の下限は、10秒以上がより好ましく、20秒以上がさらに好ましい。上限は、240秒以下がより好ましく、180秒以下がさらに好ましい。

また、加熱処理は、40℃～50℃の温度で、0.5～2時間（好ましくは0.5～1.5時間）とすることもできる。

[0208] また、加熱処理は、組成物に含まれる樹脂のガラス転移温度より20～80℃高い温度（好ましくは25～75℃高い温度、より好ましくは20～70℃高い温度）で加熱することも好ましい。この態様によれば、染料の凝集

を適度に進行させることができ、染料の平均粒径を30～450 nmに調整しやすい。この場合の加熱時間は、10秒以上が好ましく、20秒以上がより好ましい。上限は、240秒以下が好ましく、180秒以下がより好ましい。

[0209] 真空処理は、0.1～1.0 kPaの真空度で、10～50℃の温度で、0.5～2時間実施することが好ましい。真空度の上限は、0.5 kPa以下がより好ましい。処理温度の下限は、15℃以上がより好ましく、20℃以上がさらに好ましい。上限は、45℃以下がより好ましく、40℃以下がさらに好ましい。処理時間の下限は、1時間以上がより好ましい。上限は、1.5時間以下がより好ましい。

[0210] スピン処理は、1000～3000 rpmの回転速度で、10～150秒間実施することが好ましい。回転数の下限は、2000 rpm以上がより好ましい。処理時間の下限は、20秒以上がより好ましい。上限は、120秒以下がより好ましく、60秒以下がさらに好ましい。

[0211] (露光する工程)

本発明の膜の製造方法は、重合性基を有する樹脂、および、樹脂以外の重合性化合物から選ばれる少なくとも1種のラジカル重合性成分と、光重合開始剤とを含む組成物を用いた場合、組成物層に含まれる染料を凝集させる工程の後、さらに、露光する工程を含むことが好ましい。この態様によれば、露光によって、組成物層に含まれる染料凝集体が膜中に固定して、得られる膜に含まれる染料凝集体の平均粒径を上述の範囲に調整しやすい。

[0212] 露光に際して用いることができる放射線（光）としては、g線、i線等の紫外線が好ましく、特に好ましくはi線である。照射量（露光量）は、例えば、0.03～2.5 J/cm²が好ましく、0.05～1.0 J/cm²がより好ましい。

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

積%を超える高酸素雰囲気下（例えば、22体積%、30体積%、50体積%）で露光してもよい。また、露光照度は適宜設定することが可能であり、通常 $1,000\text{W}/\text{m}^2 \sim 100,000\text{W}/\text{m}^2$ （例えば、 $5,000\text{W}/\text{m}^2$ 、 $15,000\text{W}/\text{m}^2$ 、 $35,000\text{W}/\text{m}^2$ ）の範囲から選択することができる。酸素濃度と露光照度は適宜条件を組み合わせよく、例えば、酸素濃度10体積%で照度 $10,000\text{W}/\text{m}^2$ 、酸素濃度35体積%で照度 $20,000\text{W}/\text{m}^2$ などとすることができる。

[0213] 本発明の膜の製造方法は、さらに、パターンを形成する工程を有してもよい。パターンを形成する工程は、フォトリソグラフィ法でのパターン形成であってもよく、ドライエッチング法でのパターン形成であってもよい。

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

また、ドライエッチング法でのパターン形成は、組成物を用いて支持体上に組成物層を形成し、硬化して硬化物層を形成する工程と、硬化物層上にフォトレジスト層を形成する工程と、露光および現像することによりフォトレジスト層をパターンニングしてレジストパターンを得る工程と、レジストパターンをエッチングマスクとして硬化物層をドライエッチングしてパターンを形成する工程とを含むことが好ましい。以下、各工程について説明する。

[0214] （フォトリソグラフィ法でパターンを形成する場合）

フォトリソグラフィ法でパターンを形成する場合、染料を凝集させる工程を行った後の組成物層を、パターン状に露光する（露光工程）。例えば、組成物層に対し、ステッパー等の露光装置を用いて、所定のマスクパターンを有するマスクを介して露光することで、パターン露光することができる。これにより、露光部分を硬化することができる。露光条件については、上述した露光条件が挙げられる。

[0215] 次に、未露光部を現像除去してパターンを形成する。未露光部の現像除去は、現像液を用いて行うことができる。これにより、露光工程における未露光部の組成物層が現像液に溶出し、光硬化した部分だけが残る。

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

現像液の温度は、例えば、20～30℃が好ましい。現像時間は、20～180秒が好ましい。また、残渣除去性を向上させるため、現像液を60秒ごとに振り切り、さらに新たに現像液を供給する工程を数回繰り返してもよい。

[0216] 現像液に用いるアルカリ剤としては、例えば、アンモニア水、エチルアミン、ジエチルアミン、ジメチルエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド、ベンジルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、コリン、ピロール、ピペリジン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン、ジメチルビス(2-ヒドロキシエチル)アンモニウムヒドロキシドなどの有機アルカリ性化合物が挙げられる。これらのアルカリ剤を、濃度が0.001～10質量%、好ましくは0.01～1質量%となるように純水で希釈したアルカリ性水溶液が、現像液として好ましく使用される。

また、現像液には無機アルカリを用いてもよい。無機アルカリとしては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウムなどが好ましい。

また、現像液には、界面活性剤を用いてもよい。界面活性剤の例としては、上述した組成物で説明した界面活性剤が挙げられ、ノニオン系界面活性剤が好ましい。

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

[0217] 現像後、乾燥を施した後に加熱処理（ポストバーク）を行うこともできる

。ポストベークは、膜の硬化を完全なものとするための現像後の加熱処理である。ポストベークを行う場合、ポストベーク温度は、例えば100～240℃が好ましい。膜硬化の観点から、200～230℃がより好ましい。また、発光光源として有機エレクトロルミネッセンス（有機EL）素子を用いた場合や、イメージセンサの光電変換膜を有機素材で構成した場合は、ポストベーク温度は、150℃以下が好ましく、120℃以下がより好ましく、100℃以下がさらに好ましく、90℃以下が特に好ましい。下限は、例えば、50℃以上とすることができる。

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

[0218] （ドライエッチング法でパターンを形成する場合）

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

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

[0219] フォトレジスト層としては、例えば、紫外線（g線、h線、i線）、エキシマレーザ等を含む遠紫外線、電子線、イオンビームおよびX線等の放射線に感応するポジ型の感放射線性組成物が好ましく用いられる。放射線のうち、g線、h線、i線が好ましく、中でもi線が好ましい。

具体的には、ポジ型の感放射線性組成物として、キノンジアジド化合物お

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

[0220] フォトレジスト層の厚さとしては、0.1~3 μm が好ましく、0.2~2.5 μm がより好ましく、0.3~2 μm がさらに好ましい。なお、ポジ型の感放射線性組成物の塗布方法は、上述した組成物の塗布方法を用いて好適に行なえる。

[0221] 次いで、フォトレジスト層を露光および現像することにより、レジスト貫通孔群が設けられたレジストパターン (パターニングされたフォトレジスト層) を形成する。レジストパターンの形成は、特に制限なく、従来公知のフォトリソグラフィの技術を適宜最適化して行なうことができる。露光および現像によりフォトレジスト層に、レジスト貫通孔群が設けられることによって、次のエッチングで用いられるエッチングマスクとしてのレジストパターンが、硬化物層上に設けられる。

[0222] フォトレジスト層の露光は、所定のマスクパターンを介して、ポジ型またはネガ型の感放射線性組成物に、g線、h線、i線等、好ましくはi線で露光を施すことにより行なうことができる。露光後は、現像液で現像処理することにより、着色パターンを形成しようとする領域に合わせてフォトレジストが除去される。

[0223] 現像液としては、硬化物層には影響を与えず、ポジレジストの露光部およびネガレジストの未硬化部を溶解するものであればいずれも使用可能である

。例えば、種々の溶剤の組み合わせやアルカリ性の水溶液を用いることができる。アルカリ性の水溶液としては、アルカリ性化合物を、濃度が0.001～10質量%、好ましくは0.01～5質量%となるように溶解して調製されたアルカリ性水溶液が好適である。アルカリ性化合物は、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水、エチルアミン、ジエチルアミン、ジメチルエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、コリン、ピロール、ピペリジン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン、ジメチルビス(2-ヒドロキシエチル)アンモニウムヒドロキシド等が挙げられる。なお、アルカリ性水溶液を用いた場合は、一般に現像後に水で洗浄処理が施される。

[0224] 次に、レジストパターンをエッチングマスクとして、硬化物層に貫通孔群が形成されるようにドライエッチングによりパターンニングする。

[0225] ドライエッチングとしては、パターン断面をより矩形に近く形成する観点や支持体へのダメージをより低減する観点から、以下の形態で行なうのが好ましい。

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

[0226] ドライエッチングは、下記手法により事前にエッチング条件を求めて行なう。

(1) 第1段階のエッチングにおけるエッチングレート(nm/min)と、第2段階のエッチングにおけるエッチングレート(nm/min)とを

それぞれ算出する。

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

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

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

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

[0227] 第1段階のエッチング工程で用いる混合ガスとしては、被エッチング膜である有機材料を矩形に加工する観点から、フッ素系ガスおよび酸素ガス(O_2)を含むことが好ましい。また、第1段階のエッチング工程は、支持体が露出しない領域までエッチングすることで、支持体のダメージを回避することができる。また、第2段階のエッチング工程およびオーバーエッチング工程は、第1段階のエッチング工程でフッ素系ガスおよび酸素ガスの混合ガスにより支持体が露出しない領域までエッチングを実施した後、支持体のダメージ回避の観点から、窒素ガスおよび酸素ガスの混合ガスを用いてエッチング処理を行なうのが好ましい。

[0228] 第1段階のエッチング工程でのエッチング量と、第2段階のエッチング工程でのエッチング量との比率は、第1段階のエッチング工程でのエッチング処理による矩形性を損なわないように決定することが重要である。なお、全エッチング量(第1段階のエッチング工程でのエッチング量と第2段階のエッチング工程でのエッチング量との総和)中における後者の比率は、0%より大きく50%以下である範囲が好ましく、10~20%がより好ましい。エッチング量とは、被エッチング膜の残存する膜厚とエッチング前の膜厚と

の差から算出される量のことをいう。

[0229] また、エッチングは、オーバーエッチング処理を含むことが好ましい。オーバーエッチング処理は、オーバーエッチング比率を設定して行なうことが好ましい。また、オーバーエッチング比率は、初めに行なうエッチング処理時間より算出することが好ましい。オーバーエッチング比率は任意に設定できるが、フォトリジストのエッチング耐性と被エッチングパターンの矩形性維持の点で、エッチング工程におけるエッチング処理時間の30%以下であることが好ましく、5～25%であることがより好ましく、10～15%であることが特に好ましい。

[0230] 次に、エッチング後に残存するレジストパターン（すなわちエッチングマスク）を除去する。レジストパターンの除去は、レジストパターン上に剥離液または溶剤を付与して、レジストパターンを除去可能な状態にする工程と、レジストパターンを洗浄水を用いて除去する工程とを含むことが好ましい。

[0231] レジストパターン上に剥離液または溶剤を付与し、レジストパターンを除去可能な状態にする工程としては、例えば、剥離液または溶剤をレジストパターン上に付与し、所定の時間停滞させてパドル現像する工程を挙げることができる。剥離液または溶剤を停滞させる時間としては、特に制限はないが、数十秒から数分であることが好ましい。

[0232] また、レジストパターンを洗浄水を用いて除去する工程としては、例えば、スプレー式またはシャワー式の噴射ノズルからレジストパターンに洗浄水を噴射して、レジストパターンを除去する工程を挙げることができる。洗浄水としては、純水を好ましく用いることができる。また、噴射ノズルとしては、その噴射範囲内に支持体全体が包含される噴射ノズルや、可動式の噴射ノズルであってその可動範囲が支持体全体を包含する噴射ノズルを挙げることができる。噴射ノズルが可動式の場合、レジストパターンを除去する工程中に支持体中心部から支持体端部までを2回以上移動して洗浄水を噴射することで、より効果的にレジストパターンを除去することができる。

[0233] 剥離液は、一般には有機溶剤を含有するが、無機溶媒をさらに含有してもよい。有機溶剤としては、例えば、(1)炭化水素系化合物、(2)ハロゲン化炭化水素系化合物、(3)アルコール系化合物、(4)エーテルまたはアセタール系化合物、(5)ケトンまたはアルデヒド系化合物、(6)エステル系化合物、(7)多価アルコール系化合物、(8)カルボン酸またはその酸無水物系化合物、(9)フェノール系化合物、(10)含窒素化合物、(11)含硫黄化合物、(12)含フッ素化合物が挙げられる。剥離液としては、含窒素化合物を含有することが好ましく、非環状含窒素化合物と環状含窒素化合物とを含むことがより好ましい。

[0234] 非環状含窒素化合物としては、ヒドロキシル基を有する非環状含窒素化合物であることが好ましい。具体的には、例えば、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、トリイソプロパノールアミン、N-エチルエタノールアミン、N,N-ジブチルエタノールアミン、N-ブチルエタノールアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどが挙げられ、好ましくはモノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンであり、より好ましくはモノエタノールアミン($\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$)である。また、環状含窒素化合物としては、イソキノリン、イミダゾール、N-エチルモルホリン、 ϵ -カプロラクタム、キノリン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、 α -ピコリン、 β -ピコリン、 γ -ピコリン、2-ピペコリン、3-ピペコリン、4-ピペコリン、ピペラジン、ピペリジン、ピラジン、ピリジン、ピロリジン、N-メチル-2-ピロリドン、N-フェニルモルホリン、2,4-ルチジン、2,6-ルチジンなどが挙げられ、好ましくは、N-メチル-2-ピロリドン、N-エチルモルホリンであり、より好ましくはN-メチル-2-ピロリドン(NMP)である。

[0235] 剥離液は、非環状含窒素化合物と環状含窒素化合物とを含むことが好ましいが、中でも、非環状含窒素化合物として、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、およびトリエタノールアミンから選ばれる少なくとも1種と

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

[0236] 剥離液で除去するときには、パターンの上に形成されたレジストパターンが除去されていればよく、パターンの側壁にエッチング生成物であるデポ物が付着している場合でも、デポ物が完全に除去されていなくてもよい。デポ物とは、エッチング生成物が硬化物層の側壁に付着し堆積したものをいう。

[0237] 剥離液としては、非環状含窒素化合物の含有量が、剥離液100質量部に対して9質量部以上11質量部以下であって、環状含窒素化合物の含有量が、剥離液100質量部に対して65質量部以上70質量部以下であるものが望ましい。また、剥離液は、非環状含窒素化合物と環状含窒素化合物との混合物を純水で希釈したものが好ましい。

[0238] <光学フィルタ>

次に、本発明の光学フィルタについて説明する。本発明の光学フィルタは、上述した本発明の膜を有する。本発明の光学フィルタは、カラーフィルタ、赤外線カットフィルタ、および赤外線透過フィルタから選ばれる少なくとも1種として好ましく用いることができる。本発明の光学フィルタは、パターンを有していてもよく、パターンを有さない膜（平坦膜）であってもよい。本発明の光学フィルタは、本発明の膜を支持体上に積層した状態で用いてもよく、本発明の膜を支持体から剥離して用いてもよい。なお、本発明において、赤外線カットフィルタとは、可視領域の波長の光（可視光）を透過し、赤外域の波長の光（赤外線）を遮光するフィルタを意味する。赤外線カットフィルタは、可視領域の波長の光をすべて透過するものであってもよく、可視領域の波長の光のうち、特定の波長域の光を通過し、特定の波長域の光を遮光するものであってもよい。また、本発明において、赤外線透過フィルタとは、可視領域の波長の光を遮光し、赤外域の波長の光（赤外線）の少なくとも一部を透過するフィルタを意味する。また、本発明において、カラー

フィルタとは、可視領域の波長の光のうち、特定の波長域の光を通過させ、特定の波長域の光を遮光するフィルタを意味する。

[0239] 本発明の光学フィルタを赤外線カットフィルタとして用いる場合、本発明の膜の他に、さらに、反射防止膜、紫外線吸収膜などを有していてもよい。

紫外線吸収膜としては、例えば、国際公開WO2015/099060号公報の段落番号0040～0070、0119～0145に記載の吸収層を参酌でき、この内容は本明細書に組み込まれる。

反射防止膜としては、高屈折層と低屈折層とが、交互に積層してなる積層体（例えば、誘電体多層膜など）が挙げられる。反射防止膜の分光特性は、光源の波長、光学フィルタの分光特性等に応じて適宜選択できる。本発明の膜と反射防止膜とを組み合わせることで、幅広い領域の赤外線を遮光することもできる。反射防止膜の詳細は、特開2014-41318号公報の段落番号0255～0259の記載を参酌でき、この内容は本明細書に組み込まれる。

[0240] 本発明の光学フィルタは、CCD（電荷結合素子）やCMOS（相補型金属酸化膜半導体）などの固体撮像素子や、赤外線センサ、画像表示装置などの各種装置に用いることができる。また、本発明の膜は、近赤外線を吸収またはカットする機能を有するレンズ（デジタルカメラや携帯電話や車載カメラ等のカメラ用レンズ、 $f-\theta$ レンズ、ピックアップレンズ等の光学レンズ）および半導体受光素子用の光学フィルタ、省エネルギー用に熱線を遮断する近赤外線吸収フィルムや近赤外線吸収板、太陽光の選択的な利用を目的とする農業用コーティング剤、近赤外線の吸収熱を利用する記録媒体、電子機器用や写真用近赤外線フィルタ、保護めがね、サングラス、熱線遮断フィルタ、光学文字読み取り記録、機密文書複写防止用、電子写真感光体、レーザー溶着などに用いられる。またCCDカメラ用ノイズカットフィルター、CMOSイメージセンサ用フィルタとしても有用である。

[0241] また、本発明の光学フィルタは、本発明の膜（好ましくは、可視光を遮光する色材を含む膜）を用いた画素と、赤、緑、青、マゼンタ、黄、シアン、

黒および無色から選ばれる画素とを有する態様も好ましい態様である。

[0242] <積層体>

本発明の積層体は、本発明の膜と、有彩色着色剤を含むカラーフィルタとを有する。本発明の積層体は、本発明の膜と、カラーフィルタとが厚さ方向で隣接していてもよく、隣接していなくてもよい。本発明の膜と、カラーフィルタとが厚さ方向で隣接していない場合は、カラーフィルタが形成された基材とは別の基材に本発明の膜が形成されていてもよく、本発明の膜とカラーフィルタとの間に、固体撮像素子を構成する他の部材（例えば、マイクロレンズ、平坦化層など）が介在していてもよい。

[0243] <固体撮像素子>

本発明の固体撮像素子は、上述した本発明の膜を有する。本発明の固体撮像素子の構成としては、本発明の膜を有する構成であり、固体撮像素子として機能する構成であれば特に限定はないが、例えば、以下のような構成が挙げられる。

[0244] 支持体上に、固体撮像素子の受光エリアを構成する複数のフォトダイオードおよびポリシリコン等からなる転送電極を有し、フォトダイオードおよび転送電極上にフォトダイオードの受光部のみ開口したタングステン等からなる遮光膜を有し、遮光膜上に遮光膜全面およびフォトダイオード受光部を覆うように形成された窒化シリコン等からなるデバイス保護膜を有し、デバイス保護膜上に、カラーフィルタや赤外線カットフィルタなどを有する構成である。

さらに、デバイス保護膜上であって、カラーフィルタや赤外線カットフィルタの下（支持体に近い側）に集光手段（例えば、マイクロレンズ等。以下同じ）を有する構成や、カラーフィルタや赤外線カットフィルタ上に集光手段を有する構成等であってもよい。また、カラーフィルタは、隔壁により例えば格子状に仕切られた空間に、各色の画素を形成する硬化膜が埋め込まれた構造を有していてもよい。この場合の隔壁は各色の画素に対して低屈折率であることが好ましい。このような構造を有する撮像装置の例としては、特

開 2012-227478 号公報、特開 2014-179577 号公報に記載の装置が挙げられる。

[0245] <画像表示装置>

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

[0246] 画像表示装置の定義や各画像表示装置の詳細については、例えば「ディスプレイデバイス（佐々木 昭夫著、（株）工業調査会 1990 年発行）」、「ディスプレイデバイス（伊吹 順章著、産業図書（株）平成元年発行）」などに記載されている。また、液晶表示装置については、例えば「次世代液晶ディスプレイ技術（内田 龍男編集、（株）工業調査会 1994 年発行）」に記載されている。本発明が適用できる液晶表示装置に特に制限はなく、例えば、上記の「次世代液晶ディスプレイ技術」に記載されている色々な方式の液晶表示装置に適用できる。

[0247] 画像表示装置は、白色有機 EL 素子を有するものであってもよい。白色有機 EL 素子としては、タンデム構造であることが好ましい。有機 EL 素子のタンデム構造については、特開 2003-45676 号公報、三上明義監修、「有機 EL 技術開発の最前線—高輝度・高精度・長寿命化・ノウハウ集—」、技術情報協会、326～328 頁、2008 年などに記載されている。有機 EL 素子が発光する白色光のスペクトルは、青色領域（430～485 nm）、緑色領域（530～580 nm）および黄色領域（580～620 nm）に強い極大発光ピークを有するものが好ましい。これらの発光ピークに加えさらに赤色領域（650～700 nm）に極大発光ピークを有するものがより好ましい。

[0248] <赤外線センサ>

本発明の赤外線センサは、上述した本発明の膜を有する。本発明の赤外線センサの構成としては、本発明の膜を有する構成であり、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。

[0249] 以下、本発明の赤外線センサの一実施形態について、図面を用いて説明する。

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

[0250] 赤外線カットフィルタ111は、後述する赤外発光ダイオード（赤外LED）の発光波長によりその特性は選択される。

例えば、可視光（例えば、波長400～650nmの光）を透過し、波長700nmを超える光の少なくとも一部（好ましくは波長700～1300nmの光の少なくとも一部、さらに好ましくは波長700～1000nmの光の少なくとも一部）を遮光するフィルタであることが好ましい。赤外線カットフィルタ111は、例えば、本発明の膜で構成することができる。

[0251] カラーフィルタ112は、可視光領域における特定波長の光を透過および吸収する画素が形成されたカラーフィルタであって、特に限定はなく、従来公知の画素形成用のカラーフィルタを用いることができる。例えば、赤色（R）、緑色（G）、青色（B）の画素が形成されたカラーフィルタなどが用いられる。例えば、特開2014-043556号公報の段落番号0214～0263の記載を参酌することができ、この内容は本明細書に組み込まれる。また、カラーフィルタは、本発明の膜で構成することもできる。

[0252] 赤外線透過フィルタ114は、後述する赤外LEDの発光波長によりその

特性は選択される。

例えば、赤外LEDの発光波長が850nmである場合、赤外線透過フィルタ114は、膜の厚さ方向における光透過率の、波長400～650nmの範囲における最大値が30%以下であることが好ましく、20%以下であることがより好ましく、10%以下であることがさらに好ましく、0.1%以下であることが特に好ましい。この透過率は、波長400～650nmの範囲の全域で上記の条件を満たすことが好ましい。波長400～650nmの範囲における最大値は、通常、0.1%以上である。

[0253] 赤外線透過フィルタ114は、膜の厚さ方向における光透過率の、波長800nm以上（好ましくは800～1300nm）の範囲における最小値が70%以上であることが好ましく、80%以上であることがより好ましく、90%以上であることがさらに好ましい。この透過率は、波長800nm以上の範囲の一部で上記の条件を満たすことが好ましく、赤外LEDの発光波長に対応する波長で上記の条件を満たすことが好ましい。波長900～1300nmの範囲における光透過率の最小値は、通常、99.9%以下である。

[0254] 赤外線透過フィルタ114の膜厚は、100μm以下が好ましく、15μm以下がより好ましく、5μm以下がさらに好ましく、1μm以下が特に好ましい。下限値は、0.1μmが好ましい。膜厚が上記範囲であれば、上述した分光特性を満たす膜とすることができる。

赤外線透過フィルタ114の分光特性、膜厚等の測定方法を以下に示す。

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

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

[0255] 上述した分光特性を有する赤外線透過フィルタ114は、可視光を遮光する色材を含む組成物を用いて形成できる。可視光を遮光する色材の詳細につ

いては、上述した本発明の組成物で説明した範囲と同様である。また、赤外線透過フィルタ 114 は、本発明の膜で構成することもできる。

[0256] また、例えば、赤外 LED の発光波長が 940 nm である場合、赤外線透過フィルタ 114 は、膜の厚さ方向における光の透過率の、波長 450～650 nm の範囲における最大値が 20% 以下であり、膜の厚さ方向における、波長 835 nm の光の透過率が 20% 以下であり、膜の厚さ方向における光の透過率の、波長 1000～1300 nm の範囲における最小値が 70% 以上であることが好ましい。

[0257] 上述した分光特性を有する赤外線透過フィルタ 114 は、可視光を遮光する色材と、波長 750～950 nm の範囲に吸収極大を有する近赤外線吸収化合物とを含む組成物を用いて製造できる。可視光を遮光する色材の詳細については、上述した本発明の組成物で説明した範囲と同様である。近赤外線吸収化合物としては、上述した本発明の組成物で説明した近赤外領域に吸収を有する染料などが挙げられる。また、赤外線透過フィルタ 114 は、本発明の膜で構成することもできる。

実施例

[0258] 以下に実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り、適宜、変更することができる。従って、本発明の範囲は以下に示す具体例に限定されるものではない。なお、特に断りのない限り、「部」、「%」は、質量基準である。また、PGMEA は、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートの略称である。

[0259] <重量平均分子量 (Mw) および数平均分子量 (Mn) の測定>

重量平均分子量 (Mw) および数平均分子量 (Mn) は、以下の方法で測定した。

カラムの種類: TSK gel SuperHZ4000 (東ソー(株)製、4.6 mm (内径) × 15 cm)

展開溶媒: テトラヒドロフラン

カラム温度：40℃

流量（サンプル注入量）：60 μL

装置名：東ソー（株）製高速GPC（HLC-8220GPC）

検量線ベース樹脂：ポリスチレン

[0260] ＜樹脂のガラス転移温度＞

樹脂のガラス転移温度は、下記式で表される理論値である。

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

上記式中、 T_g は樹脂のガラス転移温度（単位：K）、 T_{gi} はモノマー i のホモポリマーのガラス転移温度（単位：K）、 W_i はモノマー i の全モノマー成分中の質量分率を表す（ $i = 1, 2, \dots, n$ ）。なお、上記は、樹脂が、モノマー1、モノマー2、 $\dots$ 、モノマー n の n 種類のモノマー成分から構成される場合の計算式である。

[0261] ＜染料凝集体の平均粒径の測定＞

膜表面を走査型電子顕微鏡（SEM）（S-4800、日立ハイテクノロジーズ（株）製）で観察（倍率3万倍）した。凝集体の粒径を50個計測して平均値を算出し、凝集体の平均粒径を求めた。

[0262] ＜組成物の調製＞

以下の処方に示す割合で、各材料を混合し、攪拌した後、孔径0.45 μmのナイロン製フィルタ（日本ポール（株）製）でろ過して、組成物を調製した。

[0263] （処方1）

染料： 下記表に記載の染料 3.36部

樹脂： 下記表に記載の樹脂 9.82部

界面活性剤： メガファックRS-72-K（DIC（株）製、30%PGMEA溶液） 2.71部

重合禁止剤： パラメトキシフェノール 0.001部

溶剤： シクロペンタノン 84.11部

[0264] (処方2)

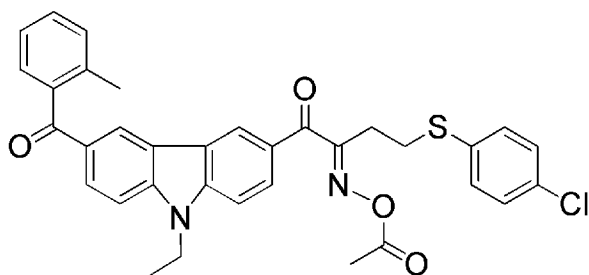
染料： 下記表に記載の染料 3.36部

樹脂： 下記表に記載の樹脂 6.86部

重合性化合物： KAYARAD DPHA (日本化薬(株)製) 1.41部

光重合開始剤： 開始剤1 (下記構造の化合物) 1.55部

[化51]



界面活性剤： メガファックRS-72-K (DIC(株)製、30%PGMEA溶液) 2.71部

重合禁止剤： パラメトキシフェノール 0.001部

溶剤： シクロペンタノン 84.11部

[0265] (処方3)

染料： 下記表に記載の染料 3.36部

樹脂： 下記表に記載の樹脂 3.17部

重合性化合物： KAYARAD DPHA (日本化薬(株)製) 3.17部

光重合開始剤： 開始剤1 3.48部

界面活性剤： メガファックRS-72-K (DIC(株)製、30%PGMEA溶液) 2.71部

重合禁止剤： パラメトキシフェノール 0.001部

溶剤： シクロペンタノン 84.11部

[0266] (処方4)

染料： 下記表に記載の染料 3.36部

樹脂： 下記表に記載の樹脂 5.78部

重合性化合物： KAYARAD DPHA（日本化薬（株）製） 1.93部

光重合開始剤： 開始剤1 2.12部

界面活性剤： メガファックRS-72-K（DIC（株）製、30%PGMEA溶液） 2.71部

重合禁止剤： パラメトキシフェノール 0.001部

溶剤： シクロペンタノン 84.11部

[0267]（処方5）

染料： 下記表に記載の染料 3.36部

樹脂： 下記表に記載の樹脂 8.12部

重合性化合物： KAYARAD DPHA（日本化薬（株）製） 0.81部

光重合開始剤： 開始剤1 0.89部

界面活性剤： メガファックRS-72-K（DIC（株）製、30%PGMEA溶液） 2.71部

重合禁止剤： パラメトキシフェノール 0.001部

溶剤： シクロペンタノン 84.11部

[0268]（処方6）

染料： 下記表に記載の染料 3.36部

樹脂： 下記表に記載の樹脂 8.37部

重合性化合物： KAYARAD DPHA（日本化薬（株）製） 0.70部

光重合開始剤： 開始剤1 0.77部

界面活性剤： メガファックRS-72-K（DIC（株）製、30%PGMEA溶液） 2.71部

重合禁止剤： パラメトキシフェノール 0.001部

溶剤： シクロペンタノン 84.11部

[0269] (処方7)

染料： 下記表に記載の染料 3.36部

重合性化合物： KAYARAD DPHA (日本化薬(株)製) 9.82部

界面活性剤： メガファックRS-72-K (DIC(株)製、30%PGMEA溶液) 2.71部

重合禁止剤： パラメトキシフェノール 0.001部

溶剤： シクロペンタノン 84.11部

[0270] (処方8)

染料： 下記表に記載の染料 3.36部

樹脂： 下記表に記載の樹脂 6.86部

重合性化合物： M-313 (東亜合成(株)製) 1.41部

光重合開始剤： 開始剤1 1.55部

界面活性剤： メガファックRS-72-K (DIC(株)製、30%PGMEA溶液) 2.71部

重合禁止剤： パラメトキシフェノール 0.001部

溶剤： シクロヘキサノン 84.11部

[0271] (処方9)

染料： 下記表に記載の染料 3.36部

樹脂： 下記表に記載の樹脂 6.86部

重合性化合物： M-215 (東亜合成(株)製) 1.41部

光重合開始剤： 開始剤1 1.55部

界面活性剤： メガファックRS-72-K (DIC(株)製、30%PGMEA溶液) 2.71部

重合禁止剤： パラメトキシフェノール 0.001部

溶剤： シクロペンタノン 84.11部

[0272] (処方10)

染料： 下記表に記載の染料 3.36部

樹脂： 下記表に記載の樹脂 6.86部

重合性化合物： ライトアクリレートDCP-A（共栄社化学（株）製）
1.41部

光重合開始剤： 開始剤1 1.55部

界面活性剤： メガファックRS-72-K（DIC（株）製、30%PGMEA溶液） 2.71部

重合禁止剤： パラメトキシフェノール 0.001部

溶剤： シクロヘキサノン 84.11部

[0273]（処方11）

染料： 下記表に記載の染料 3.36部

樹脂： 下記表に記載の樹脂 6.86部

重合性化合物： ライトアクリレートDCP-A（共栄社化学（株）製）
1.41部

光重合開始剤： 開始剤1 1.35部

光重合開始剤： IRGACURE 369（BASF社製） 0.25部

界面活性剤： メガファックRS-72-K（DIC（株）製、30%PGMEA溶液） 2.71部

重合禁止剤： パラメトキシフェノール 0.001部

溶剤： PGMEA 84.11部

[0274]（処方12）

染料： 下記表に記載の染料 3.36部

樹脂： 下記表に記載の樹脂 6.86部

重合性化合物： M-315（東亜合成（株）製） 1.41部

光重合開始剤： 開始剤1 0.75部

光重合開始剤： IRGACURE 369（BASF社製） 0.80部

界面活性剤： メガファックRS-72-K（DIC（株）製、30%PGMEA溶液） 2.71部

重合禁止剤： パラメトキシフェノール 0.001部

溶剤： P G M E A 84. 11部

[0275] (製膜プロセス1)

下記表に記載の組成物を、ガラス基板上または8インチ(=200mm)シリコンウェハ上に、製膜後の膜厚が0.7 μ mとなるようにスピンコート塗布して組成物層を形成した。組成物層に対し、下記表に示す凝集工程を行い、膜を製造した。

[0276] (製膜プロセス2)

下記表に記載の組成物を、ガラス基板上または8インチ(=200mm)シリコンウェハ上に、製膜後の膜厚が0.7 μ mとなるようにスピンコート塗布して組成物層を形成した。組成物層に対し、下記表に示す凝集工程を行い、次いで、i線ステッパ露光装置FPA-3000i5+(Canon(株)製)を用い、1000mJ/cm²で全面露光した。次いで、ホットプレート上で、220℃で5分間加熱し、膜を製造した。

[0277] (凝集工程1)

組成物層を、ホットプレートで100℃、120秒間加熱した。

(凝集工程2)

組成物層を、ホットプレートで60℃、120秒間加熱した。

(凝集工程3)

組成物層を、ホットプレートで80℃、120秒間加熱した。

(凝集工程4)

組成物層を、ホットプレートで130℃、120秒間加熱した。

(凝集工程5)

組成物層を、ホットプレートで150℃、120秒間加熱した。

(凝集工程6)

組成物層を、ホットプレートで40℃、1時間加熱した。

(凝集工程7)

組成物層を、3000rpmで150秒間スピンした。

(凝集工程8)

組成物層を、0.1 kPaの真空度で、23℃の温度で、1時間静置した。

(凝集工程9)

組成物層を、ホットプレートで200℃、120秒間加熱した。

[0278] (耐光性評価)

得られた膜について、紫外可視近赤外分光光度計U-4100((株)日立ハイテクノロジーズ製)を用いて、波長400~1300nmの範囲で光透過率を測定した。膜は、キセノンランプを10万luxで20時間照射(200万lux・h相当)した。キセノンランプ照射前後での波長400~1300nmの範囲での各波長での透過率変化の最大値(ΔT)を測定し、耐光性の指標とした。なお、 ΔT の値が小さいほうが耐光性が良好であり、判断基準は以下の通りである。

透過率変化(ΔT) = |試験前の膜の透過率(%) - 試験後の膜の透過率(%)|

～判定基準～

5 : $\Delta T < 1$

4 : $1 \leq \Delta T < 3$

3 : $3 \leq \Delta T < 5$

2 : $5 \leq \Delta T < 10$

1 : $10 \leq \Delta T$

[0279] (耐熱性評価)

得られた膜について、紫外可視近赤外分光光度計U-4100((株)日立ハイテクノロジーズ製)を用いて、波長400~1300nmの範囲で光透過率を測定した。膜は、ホットプレートで240℃、300秒間加熱した。240℃、300秒間加熱前後での波長400~1300nmの範囲での各波長での透過率変化の最大値(ΔT)を測定し、耐熱性の指標とした。なお、 ΔT の値が小さいほうが耐熱性が良好であり、判断基準は以下の通りである。

透過率変化 (ΔT) = | 試験前の膜の透過率 (%) - 試験後の膜の透過率 (%) |

～判定基準～

- 5 : $\Delta T < 1$
- 4 : $1 \leq \Delta T < 3$
- 3 : $3 \leq \Delta T < 5$
- 2 : $5 \leq \Delta T < 10$
- 1 : $10 \leq \Delta T$

[0280] (欠陥評価1)

得られた膜について、ドライエッチング法により $1.2 \mu\text{m}$ のドットパターンを形成した。パターンを形成した基板に対して、欠陥評価装置 COMPLUS を使用して、8 インチ (= 200 mm) ウェハあたりの $0.6 \mu\text{m}$ 以上の大きさの異物 (Defect) をカウントした。判断基準は以下の通りである。

～判定基準～

- 5 : Defect < 50 個
- 4 : $50 \text{ 個} \leq \text{Defect} < 100 \text{ 個}$
- 3 : $100 \text{ 個} \leq \text{Defect} < 500 \text{ 個}$
- 2 : $500 \text{ 個} \leq \text{Defect} < 1000 \text{ 個}$
- 1 : $1000 \text{ 個} \leq \text{Defect}$

[0281] (欠陥評価2)

各組成物を用いて、下記の条件で、リソグラフィ法により $1.2 \mu\text{m}$ のドットパターンを形成した。即ち、各組成物を、製膜後の膜厚が $0.7 \mu\text{m}$ となるようにスピコート塗布して組成物層を形成した。組成物層に対し、下記表に記載の各凝集工程を行い、次いで、i 線ステッパ露光装置 FPA-3000i5+ (Canon (株) 製) を用い、 1000 mJ/cm^2 で全面露光した。次いで、ホットプレート上で、 220°C で5分間加熱し、膜を製造した。i 線ステッパ露光装置 FPA-3000i5+ (Canon (株)

）製）を用い、 $1000\text{ mJ}/\text{cm}^2$ の露光量にて、 $1.2\text{ }\mu\text{m}$ のドットパターンをマスクを介して露光した。次いで、水酸化テトラメチルアンモニウム（TMAH）0.3質量％水溶液を用い、 23°C 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後に、ホットプレートで、 220°C で5分間加熱することで、 $1.2\text{ }\mu\text{m}$ のドットパターンを得た。パターンを形成した基板に対して、欠陥評価装置ComPLUSを使用して、8インチ（ $=200\text{ mm}$ ）ウェハあたりの $0.6\text{ }\mu\text{m}$ 以上の大きさの異物（Defect）をカウントした。判断基準は以下の通りである。

～判定基準～

- 5 : Defect < 50 個
- 4 : $50\text{ 個} \leq \text{Defect} < 100$ 個
- 3 : $100\text{ 個} \leq \text{Defect} < 500$ 個
- 2 : $500\text{ 個} \leq \text{Defect} < 1000$ 個
- 1 : $1000\text{ 個} \leq \text{Defect}$

[表2]

	染料1	染料2	染料の質量比 (染料1/染料2)	処方	製膜プロセス	凝集工程	樹脂	樹脂/重合性化合物 の質量比	染料凝集体の 平均粒径(nm)	耐光性	耐熱性	欠陥評価1	欠陥評価2
実施例1	ビロピロール染料1	-	-	処方1	製膜プロセス1	凝集工程1	樹脂1	-	150nm	5	4	4	-
実施例2	ビロピロール染料1	ビロピロール染料2	(15/9)	処方1	製膜プロセス1	凝集工程1	樹脂1	-	150nm	5	4	4	-
実施例3	ビロピロール染料1	ビロピロール染料3	(15/9)	処方1	製膜プロセス1	凝集工程1	樹脂1	-	150nm	5	4	4	-
実施例4	ビロピロール染料4	-	-	処方1	製膜プロセス1	凝集工程1	樹脂1	-	150nm	5	4	4	-
実施例5	ビロピロール染料5	-	-	処方1	製膜プロセス1	凝集工程1	樹脂1	-	150nm	5	4	4	-
実施例6	シアニン染料1	-	-	処方1	製膜プロセス1	凝集工程1	樹脂1	-	150nm	5	4	4	-
実施例7	スクアリウム染料1	-	-	処方1	製膜プロセス1	凝集工程1	樹脂1	-	150nm	5	4	4	-
実施例8	キサンテン染料1	-	-	処方1	製膜プロセス1	凝集工程1	樹脂1	-	150nm	5	4	4	-
実施例9	ピロメテン染料1	-	-	処方1	製膜プロセス1	凝集工程1	樹脂1	-	150nm	5	4	4	-
実施例10	トリアールメタン染料1	-	-	処方1	製膜プロセス1	凝集工程1	樹脂1	-	150nm	5	4	4	-
実施例11	ビロピロール染料1	-	-	処方1	製膜プロセス1	凝集工程1	樹脂2	-	100nm	5	4	4	-
実施例12	ビロピロール染料1	-	-	処方1	製膜プロセス1	凝集工程1	樹脂3	-	75nm	5	4	4	-
実施例13	ビロピロール染料7	-	-	処方1	製膜プロセス1	凝集工程1	樹脂4	-	200nm	5	4	4	-
実施例14	ビロピロール染料7	-	-	処方1	製膜プロセス1	凝集工程1	樹脂5	-	250nm	5	4	4	-
実施例15	ビロピロール染料1	-	-	処方1	製膜プロセス1	凝集工程1	樹脂6	-	350nm	5	4	3	-
実施例16	ビロピロール染料1	-	-	処方1	製膜プロセス1	凝集工程1	樹脂7	-	450nm	5	4	3	-
実施例17	ビロピロール染料7	-	-	処方1	製膜プロセス1	凝集工程1	樹脂8	-	40nm	4	4	4	-
実施例18	ビロピロール染料7	-	-	処方1	製膜プロセス1	凝集工程1	樹脂9	-	30nm	4	4	4	-
実施例19	ビロピロール染料7	-	-	処方1	製膜プロセス1	凝集工程1	樹脂10	-	150nm	5	4	4	-
実施例20	ビロピロール染料1	-	-	処方1	製膜プロセス1	凝集工程1	樹脂11	-	350nm	5	4	3	-
実施例21	ビロピロール染料1	-	-	処方1	製膜プロセス1	凝集工程1	樹脂12	-	150nm	5	4	4	-
実施例22	ビロピロール染料7	-	-	処方1	製膜プロセス1	凝集工程1	樹脂13	-	40nm	4	4	4	-
実施例23	ビロピロール染料1	-	-	処方1	製膜プロセス1	凝集工程1	樹脂14	-	350nm	5	4	3	-
実施例24	ビロピロール染料1	-	-	処方1	製膜プロセス1	凝集工程1	樹脂15	-	40nm	4	4	4	-
実施例25	ビロピロール染料7	-	-	処方1	製膜プロセス1	凝集工程1	樹脂16	-	40nm	4	4	4	-
実施例26	ビロピロール染料1	ビロピロール染料3	(17/7)	処方1	製膜プロセス1	凝集工程1	樹脂17	-	150nm	5	4	4	-
実施例27	ビロピロール染料1	ビロピロール染料6	(18/6)	処方1	製膜プロセス1	凝集工程1	樹脂18	-	150nm	5	4	4	-
実施例28	ビロピロール染料1	ビロピロール染料3	(17/7)	処方1	製膜プロセス1	凝集工程1	樹脂19	-	250nm	5	4	4	-
実施例29	ビロピロール染料1	-	-	処方1	製膜プロセス1	凝集工程2	樹脂1	-	40nm	4	4	4	-
実施例30	ビロピロール染料1	-	-	処方1	製膜プロセス1	凝集工程3	樹脂1	-	100nm	5	4	4	-
実施例31	ビロピロール染料7	-	-	処方1	製膜プロセス1	凝集工程4	樹脂1	-	250nm	5	4	4	-
実施例32	ビロピロール染料7	-	-	処方1	製膜プロセス1	凝集工程5	樹脂1	-	450nm	5	4	3	-
実施例33	ビロピロール染料7	-	-	処方1	製膜プロセス1	凝集工程6	樹脂1	-	50nm	4	4	4	-
実施例34	ビロピロール染料1	-	-	処方1	製膜プロセス1	凝集工程7	樹脂1	-	30nm	4	4	4	-
実施例35	ビロピロール染料1	-	-	処方1	製膜プロセス1	凝集工程8	樹脂1	-	40nm	4	4	4	-
実施例36	ビロピロール染料1	ビロピロール染料2	(15/9)	処方1	製膜プロセス1	凝集工程6	樹脂1	-	50nm	4	4	4	-
実施例37	ビロピロール染料1	ビロピロール染料2	(15/9)	処方1	製膜プロセス1	凝集工程7	樹脂1	-	30nm	4	4	4	-
実施例38	ビロピロール染料1	ビロピロール染料2	(15/9)	処方1	製膜プロセス1	凝集工程8	樹脂1	-	40nm	4	4	4	-

[表3]

	染料1	染料2	染料の質量比 (染料1/染料2)	処方	製膜プロセス	凝集工程	樹脂	樹脂/重合性化合物 の質量比	染料凝集体の 平均粒径(nm)	耐光性	耐熱性	欠陥評価1	欠陥評価2
実施例39	ピロピロール染料1	-	-	処方2	製膜プロセス2	凝集工程1	樹脂1	4.9	150nm	5	5	4	4
実施例40	ピロピロール染料1	ピロピロール染料2	(15/9)	処方2	製膜プロセス2	凝集工程1	樹脂1	4.9	150nm	5	5	4	4
実施例41	ピロピロール染料1	ピロピロール染料3	(15/9)	処方2	製膜プロセス2	凝集工程1	樹脂1	4.9	150nm	5	5	4	4
実施例42	ピロピロール染料4	-	-	処方2	製膜プロセス2	凝集工程1	樹脂1	4.9	150nm	5	5	4	4
実施例43	ピロピロール染料5	-	-	処方2	製膜プロセス2	凝集工程1	樹脂1	4.9	150nm	5	5	4	4
実施例44	ピロピロール染料1	-	-	処方2	製膜プロセス2	凝集工程1	樹脂1	4.9	150nm	5	5	4	4
実施例45	スクアリウム染料1	-	-	処方2	製膜プロセス2	凝集工程1	樹脂1	4.9	150nm	5	5	4	4
実施例46	キサンテン染料1	-	-	処方2	製膜プロセス2	凝集工程1	樹脂1	4.9	150nm	5	5	4	4
実施例47	ピロピロール染料1	-	-	処方2	製膜プロセス2	凝集工程1	樹脂1	4.9	150nm	5	5	4	4
実施例48	トリアルメルメタン染料1	-	-	処方2	製膜プロセス2	凝集工程1	樹脂1	4.9	150nm	5	5	4	4
実施例49	ピロピロール染料1	-	-	処方2	製膜プロセス2	凝集工程1	樹脂1	4.9	150nm	5	5	4	4
実施例50	ピロピロール染料1	-	-	処方2	製膜プロセス2	凝集工程1	樹脂1	4.9	150nm	5	5	4	4
実施例51	ピロピロール染料1	-	-	処方2	製膜プロセス2	凝集工程1	樹脂1	4.9	150nm	5	5	4	4
実施例52	ピロピロール染料1	-	-	処方2	製膜プロセス2	凝集工程1	樹脂1	4.9	150nm	5	5	4	4
実施例53	ピロピロール染料1	ピロピロール染料3	(17/7)	処方2	製膜プロセス2	凝集工程1	樹脂1	4.9	150nm	5	5	4	4
実施例54	ピロピロール染料1	ピロピロール染料3	(17/7)	処方2	製膜プロセス2	凝集工程1	樹脂1	4.9	150nm	5	5	4	4
実施例55	ピロピロール染料1	ピロピロール染料6	(18/6)	処方2	製膜プロセス2	凝集工程1	樹脂1	4.9	150nm	5	5	4	4
実施例56	ピロピロール染料1	ピロピロール染料3	(17/7)	処方2	製膜プロセス2	凝集工程1	樹脂1	4.9	150nm	5	5	4	4
実施例57	ピロピロール染料1	ピロピロール染料6	(18/6)	処方2	製膜プロセス2	凝集工程1	樹脂1	4.9	150nm	5	5	4	4

[表4]

	染料1	処方	製膜プロセス	凝集工程	樹脂	樹脂/重合性化合物 の質量比	染料凝集体の 平均粒径(nm)	耐光性	耐熱性	欠陥評価1	欠陥評価2
比較例1	ピロピロール染料7	処方7	製膜プロセス1	凝集工程1	-	-	600nm	3	3	1	-
比較例2	ピロピロール染料4	処方7	製膜プロセス1	凝集工程1	-	-	700nm	3	3	1	-
比較例3	ピロピロール染料5	処方7	製膜プロセス1	凝集工程1	-	-	1000nm	3	3	1	-
比較例4	シアニン染料1	処方7	製膜プロセス1	凝集工程1	-	-	500nm	3	3	1	-
比較例5	スクアリウム染料1	処方7	製膜プロセス1	凝集工程1	-	-	1000nm	3	3	1	-
比較例6	キサンテン染料1	処方7	製膜プロセス1	凝集工程1	-	-	600nm	3	3	1	-
比較例7	ピロメテン染料1	処方7	製膜プロセス1	凝集工程1	-	-	900nm	3	3	1	-
比較例8	トリアリールメタン染料1	処方7	製膜プロセス1	凝集工程1	-	-	900nm	3	3	1	-
比較例9	ピロピロール染料7	処方1	製膜プロセス1	なし	樹脂1	-	0nm	1	1	3	-
比較例10	ピロピロール染料4	処方1	製膜プロセス1	なし	樹脂1	-	0nm	1	1	3	-
比較例11	ピロピロール染料5	処方1	製膜プロセス1	なし	樹脂1	-	10nm	1	1	3	-
比較例12	シアニン染料1	処方1	製膜プロセス1	なし	樹脂1	-	10nm	1	1	3	-
比較例13	スクアリウム染料1	処方1	製膜プロセス1	なし	樹脂1	-	20nm	1	1	3	-
比較例14	キサンテン染料1	処方1	製膜プロセス1	なし	樹脂1	-	10nm	1	1	3	-
比較例15	ピロメテン染料1	処方1	製膜プロセス1	なし	樹脂1	-	10nm	1	1	3	-
比較例16	トリアリールメタン染料1	処方1	製膜プロセス1	なし	樹脂1	-	0nm	1	1	3	-
比較例17	ピロピロール染料7	処方1	製膜プロセス1	凝集工程9	樹脂1	-	700nm	3	3	1	-
比較例18	ピロピロール染料7	処方2	製膜プロセス2	凝集工程9	樹脂1	4.9	700nm	3	3	1	1

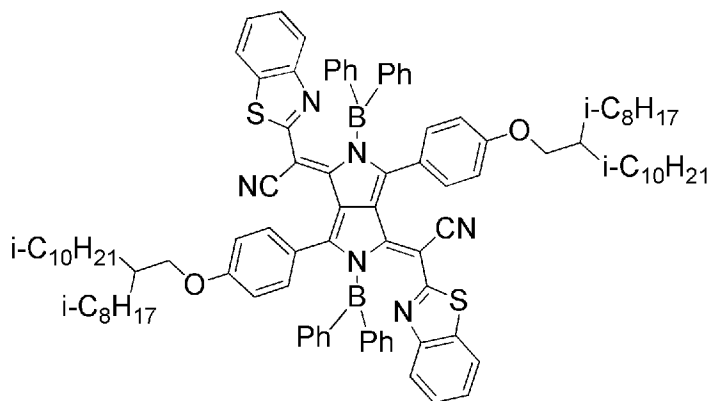
[0282] 上記表に示す通り、実施例で得られた膜は、耐光性、耐熱性および欠陥の評価が優れていた。これに対し、比較例で得られた膜は、耐熱性が実施例よりも劣るものであった。

実施例において、さらに可視光を遮光する色材を配合することで、分光変動性に優れた赤外線透過フィルタが得られる。

[0283] 上記表に記載の原料は以下である。

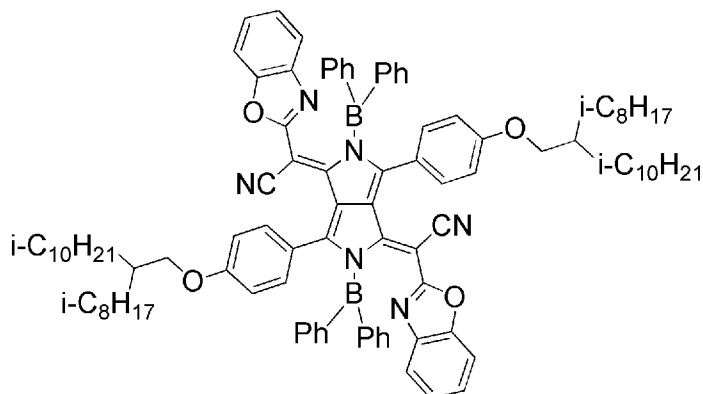
ピロロピロール染料 1 : 下記構造

[化52]



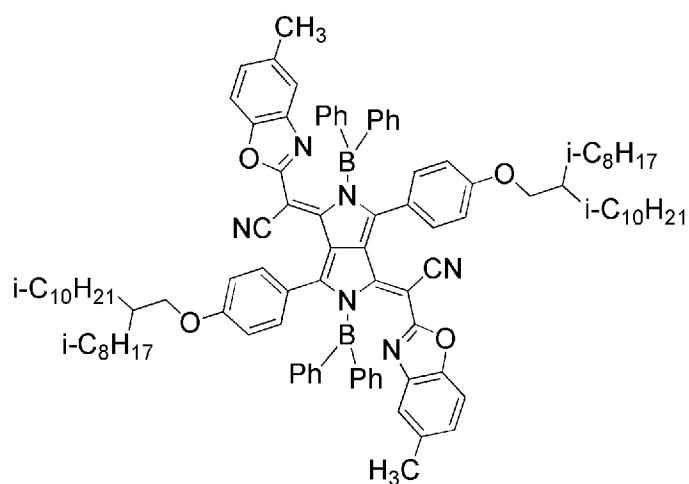
ピロロピロール染料 2 : 下記構造

[化53]



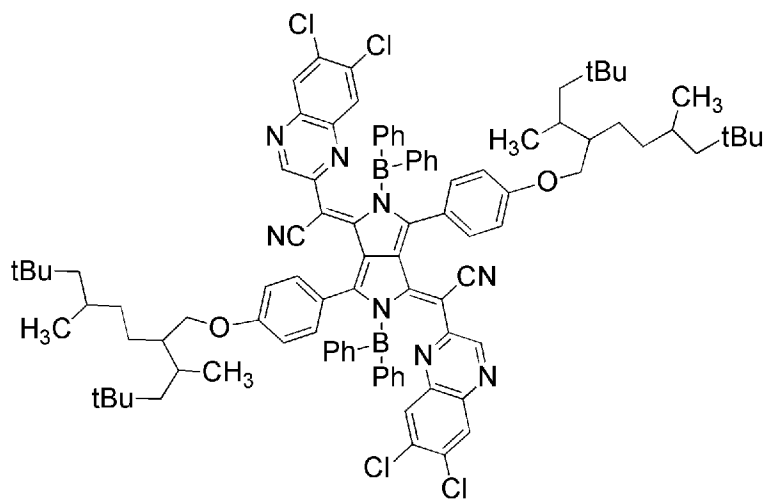
ピロロピロール染料 3 : 下記構造

[化54]



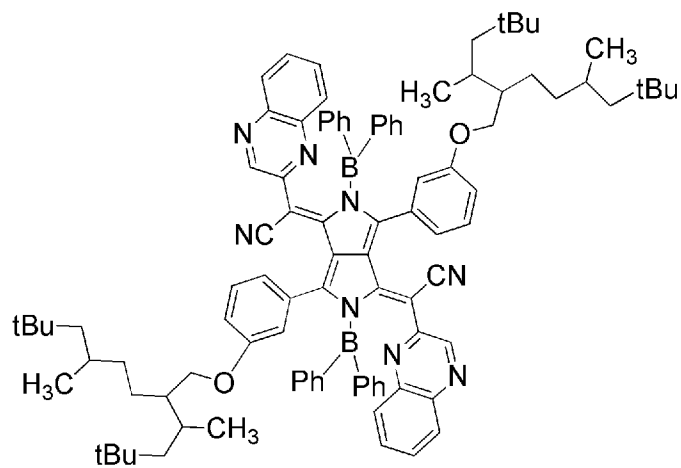
ピロロピロール染料 4：下記構造

[化55]



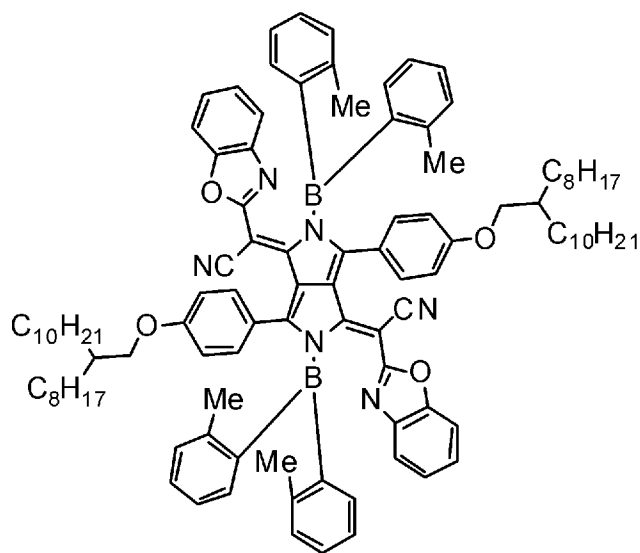
ピロロピロール染料 5：下記構造

[化56]



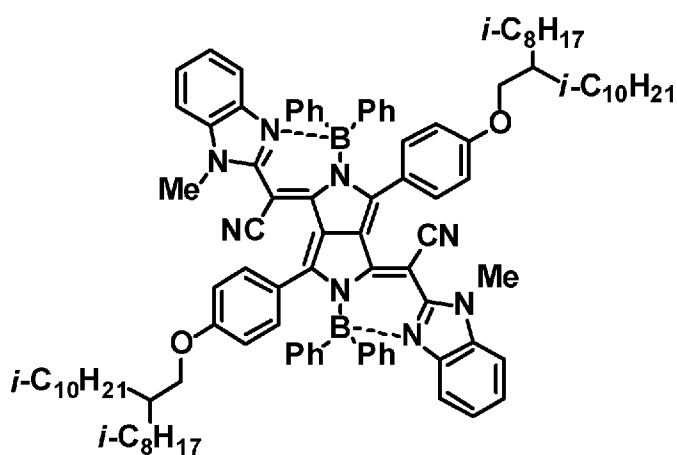
ピロロピロール染料 6：下記構造

[化57]



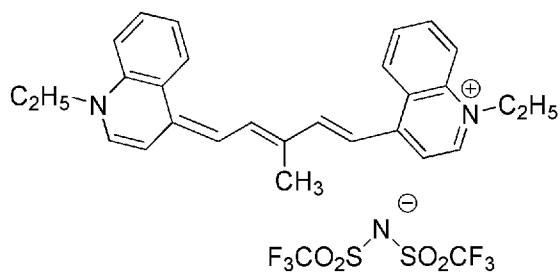
ピロロピロール染料 7：下記構造

[化58]



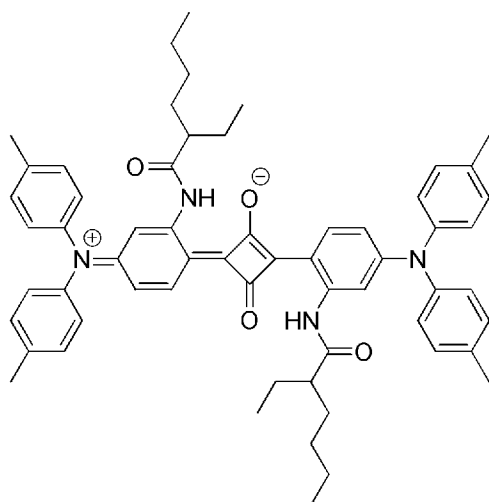
シアニン染料 1 : 下記構造

[化59]



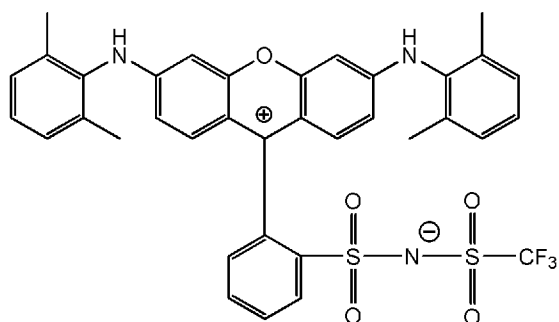
スクアリリウム染料 1 : 下記構造

[化60]



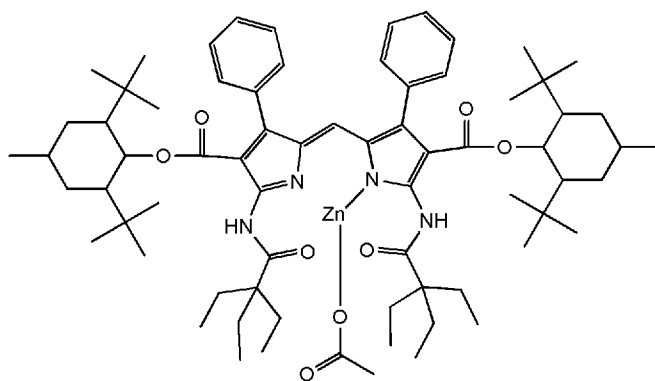
キサントン染料 1 : 下記構造

[化61]



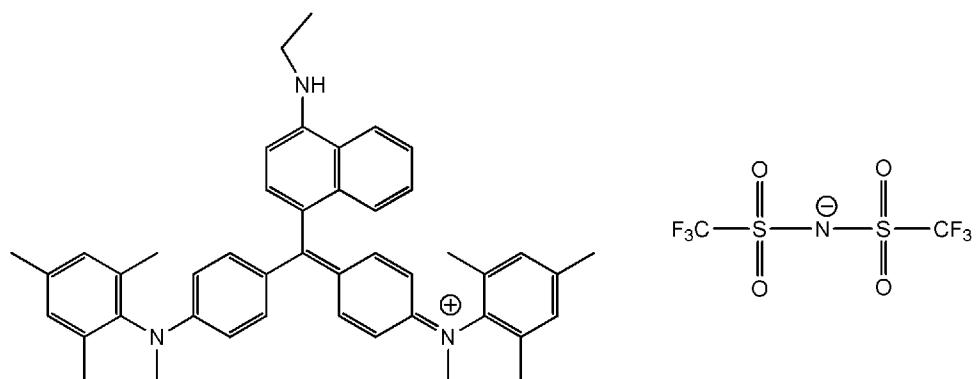
ピロメテン染料 1：下記構造

[化62]

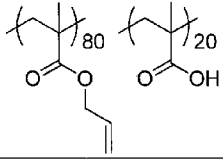
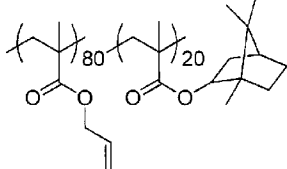
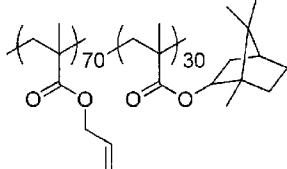
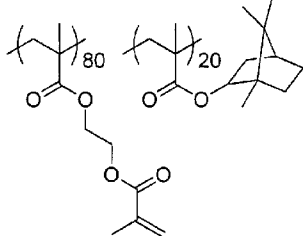
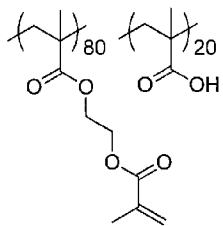
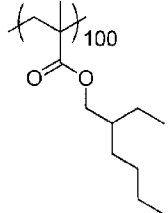


トリアリールメタン染料 1：下記構造

[化63]

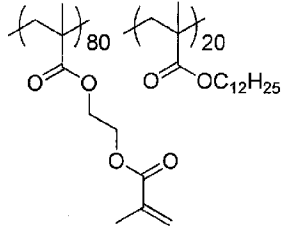
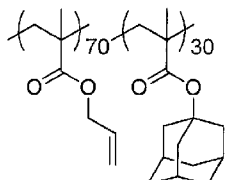
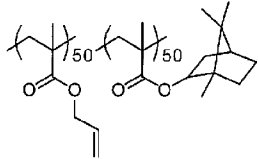
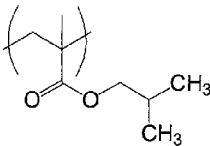
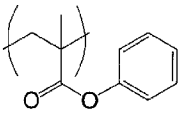
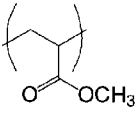


[表5]

種類	構造	ガラス転移温度	重量平均分子量
樹脂1		53 °C	40000
樹脂2		68 °C	25000
樹脂3		84 °C	25000
樹脂4		17 °C	25000
樹脂5		3 °C	25000
樹脂6		-10 °C	25000

上記に示す構造式において、主鎖に付記した数値は、モル比である。

[表6]

種類	構造	ガラス転移温度	重量平均分子量
樹脂7		-26℃	25000
樹脂8		101℃	25000
樹脂9		114℃	25000
樹脂10	樹脂1と同じ構造	53℃	20000
樹脂11	樹脂1と同じ構造	53℃	10000
樹脂12	樹脂1と同じ構造	53℃	60000
樹脂13	樹脂1と同じ構造	53℃	80000
樹脂14		53℃	19000
樹脂15		54℃	61000
樹脂16	樹脂1と同じ構造	53℃	62000
樹脂17	樹脂14と同じ構造	53℃	40000
樹脂18	樹脂15と同じ構造	54℃	50000
樹脂19		10℃	45000

上記に示す構造式において、主鎖に付記した数値は、モル比である

符号の説明

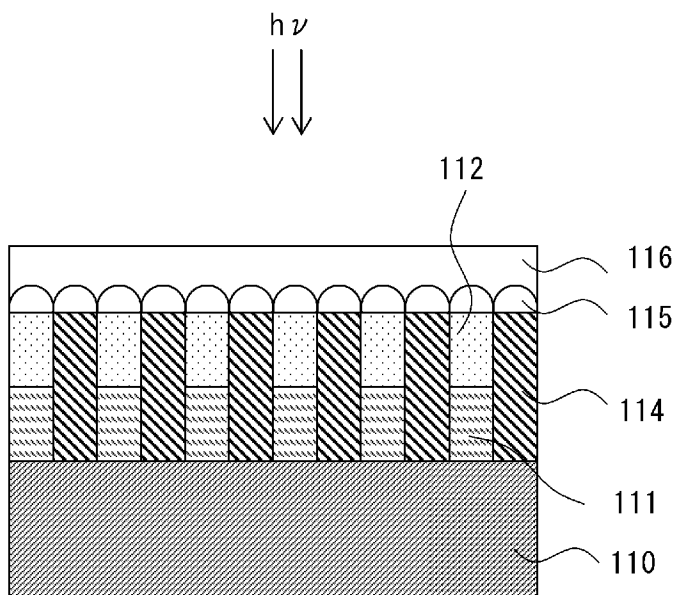
[0284] 110 : 固体撮像素子、111 : 赤外線カットフィルタ、112 : カラーフィルタ、114 : 赤外線透過フィルタ、115 : マイクロレンズ、116 : 平坦化層

請求の範囲

- [請求項1] 染料の凝集体と、樹脂とを含み、前記染料の凝集体の平均粒径が30～450nmである、膜。
- [請求項2] 前記樹脂のガラス転移温度が0～100℃である、請求項1に記載の膜。
- [請求項3] 前記樹脂の重量平均分子量が20,000～60,000である、請求項1または2に記載の膜。
- [請求項4] 前記染料が、波長650～1000nmの範囲に極大吸収波長を有する化合物である、請求項1～3のいずれか1項に記載の膜。
- [請求項5] 前記染料が、ピロロピロール染料、シアニン染料、スクアリリウム染料から選ばれる少なくとも1種である、請求項1～4のいずれか1項に記載の膜。
- [請求項6] さらに、赤外領域の光の少なくとも一部を透過し、かつ、可視領域の光を遮光する色材を含有する、請求項1～5のいずれか1項に記載の膜。
- [請求項7] 請求項1～6のいずれか1項に記載の膜の製造方法であって、
染料と樹脂と溶剤とを含む組成物を、支持体に適用して組成物層を形成する工程と、
前記組成物層に含まれる染料を凝集させる工程とを含む、膜の製造方法。
- [請求項8] 前記組成物層に含まれる染料を凝集させる工程が、前記樹脂のガラス転移温度より20～80℃高い温度で加熱することにより行われる、請求項7に記載の膜の製造方法。
- [請求項9] 前記樹脂が重合性基を有する樹脂を含み、かつ、前記組成物が更に光重合開始剤を含むか、あるいは、前記組成物が、樹脂以外の重合性化合物と光重合開始剤とを含み、
前記組成物層に含まれる染料を凝集させる工程の後、さらに、露光する工程を含む、請求項7または8に記載の膜の製造方法。

- [請求項10] 前記組成物は、前記重合性化合物を含み、前記樹脂と前記重合性化合物との質量比が、樹脂／重合性化合物＝3～10である、請求項9に記載の膜の製造方法。
- [請求項11] さらに、パターンを形成する工程を有する、請求項7～10のいずれか1項に記載の膜の製造方法。
- [請求項12] 請求項1～6のいずれか1項に記載の膜を有する、光学フィルタ。
- [請求項13] 前記光学フィルタが、カラーフィルタ、赤外線カットフィルタまたは赤外線透過フィルタである、請求項12に記載の光学フィルタ。
- [請求項14] さらに、反射防止膜を有する、請求項12または13に記載の光学フィルタ。
- [請求項15] 請求項1～6のいずれか1項に記載の膜を用いた画素と、赤、緑、青、マゼンタ、黄、シアン、黒および無色から選ばれる画素とを有する、光学フィルタ。
- [請求項16] 請求項1～5のいずれか1項に記載の膜を用いた赤外線カットフィルタと、有彩色着色剤を含むカラーフィルタとを有する、積層体。
- [請求項17] 請求項1～6のいずれか1項に記載の膜を有する、固体撮像素子。
- [請求項18] 請求項1～6のいずれか1項に記載の膜を有する、画像表示装置。
- [請求項19] 請求項1～6のいずれか1項に記載の膜を有する、赤外線センサ。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/003587

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G02B5/22(2006.01)i, C09B11/00(2006.01)i, C09B11/28(2006.01)i,
C09B23/00(2006.01)i, C09B57/00(2006.01)i, C09B57/10(2006.01)i,
G02B1/11(2015.01)i, G02B5/20(2006.01)i, G03F7/004(2006.01)i,
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G02B5/22, C09B11/00, C09B11/28, C09B23/00, C09B57/00, C09B57/10, G02B1/11,
G02B5/20, G03F7/004, G03F7/038, G03F7/38

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2013-213982 A (Dainippon Printing Co., Ltd.),	1-4, 6-7,
Y	17 October 2013 (17.10.2013),	9-13, 15, 18
A	claims; paragraphs [0029], [0040], [0042], [0121], [0129], [0135], [0163], [0175] to [0208] (Family: none)	5, 14, 16-17, 19
Y	JP 2014-130343 A (Fujifilm Corp.), 10 July 2014 (10.07.2014), claims & US 2015/0287756 A1 & WO 2014/084288 A1 claims & EP 2927716 A1 & TW 201428068 A & KR 10-2015-0081315 A & CN 104854486 A	8 5, 14, 17

☒ 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
18 April 2017 (18.04.17)

Date of mailing of the international search report
09 May 2017 (09.05.17)

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

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/003587

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2015/166779 A1 (Fujifilm Corp.), 05 November 2015 (05.11.2015), claims; fig. 1 & US 2017/0010528 A1 claims; fig. 1 & KR 10-2016-0127786 A & TW 201542709 A	5, 16-17, 19
A	JP 2007-148072 A (Konica Minolta Medical & Graphic, Inc.), 14 June 2007 (14.06.2007), entire text (Family: none)	1-19

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/003587

Continuation of A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
(International Patent Classification (IPC))

G03F7/038(2006.01)i, G03F7/38(2006.01)i

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

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. G02B5/22(2006.01)i, C09B11/00(2006.01)i, C09B11/28(2006.01)i, C09B23/00(2006.01)i,
C09B57/00(2006.01)i, C09B57/10(2006.01)i, G02B1/11(2015.01)i, G02B5/20(2006.01)i,
G03F7/004(2006.01)i, G03F7/038(2006.01)i, G03F7/38(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. G02B5/22, C09B11/00, C09B11/28, C09B23/00, C09B57/00, C09B57/10, G02B1/11, G02B5/20, G03F7/004,
G03F7/038, G03F7/38

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2013-213982 A（大日本印刷株式会社）2013.10.17, [特許請求の範囲], [0029], [0040], [0042], [0121], [0129],	1-4, 6-7, 9-13, 15, 18
Y	[0135], [0163], [0175]-[0208]（ファミリーなし）	5, 14, 16-17, 19
A		8
Y	JP 2014-130343 A（富士フイルム株式会社）2014.07.10, [特許請求の範囲] & US 2015/0287756 A1 & WO 2014/084288 A1, Claims & EP 2927716 A1 & TW 201428068 A & KR 10-2015-0081315 A	5, 14, 17

☒ 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

18.04.2017

国際調査報告の発送日

09.05.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

中村 博之

20

3709

電話番号 03-3581-1101 内線 3271

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
	& CN 104854486 A	
Y	WO 2015/166779 A1 (富士フイルム株式会社) 2015. 11. 05, [請求の範囲], [図 1] & US 2017/0010528 A1, Claims, FIG. 1 & KR 10-2016-0127786 A & TW 201542709 A	5, 16-17, 19
A	JP 2007-148072 A (コニカミノルタエムジー株式会社) 2007. 06. 14, 全文 (ファミリーなし)	1-19