

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7041625号

(P7041625)

(45)発行日 令和4年3月24日(2022.3.24)

(24)登録日 令和4年3月15日(2022.3.15)

(51)国際特許分類

F I

G 0 2 B 5/22 (2006.01)

G 0 2 B 5/22

G 0 3 F 7/004(2006.01)

G 0 3 F 7/004 5 0 5

G 0 3 F 7/075(2006.01)

G 0 3 F 7/075 5 0 1

G 0 3 F 7/027(2006.01)

G 0 3 F 7/027

G 0 2 F 1/1335(2006.01)

G 0 2 F 1/1335 5 0 0

請求項の数 18 (全79頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2018-537144(P2018-537144)

(86)(22)出願日 平成29年8月22日(2017.8.22)

(86)国際出願番号 PCT/JP2017/029832

(87)国際公開番号 WO2018/043185

(87)国際公開日 平成30年3月8日(2018.3.8)

審査請求日 平成30年12月25日(2018.12.25)

(31)優先権主張番号 特願2016-166802(P2016-166802)

(32)優先日 平成28年8月29日(2016.8.29)

(33)優先権主張国・地域又は機関

日本国(JP)

(31)優先権主張番号 特願2016-201807(P2016-201807)

(32)優先日 平成28年10月13日(2016.10.13)

(33)優先権主張国・地域又は機関

日本国(JP)

(31)優先権主張番号 特願2017-132541(P2017-132541)

最終頁に続く

(73)特許権者 306037311

富士フイルム株式会社

東京都港区西麻布2丁目26番30号

(74)代理人 110000109

特許業務法人特許事務所サイクス

(72)発明者 鮫島 賢

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

(72)発明者 松村 季彦

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

(72)発明者 有村 啓佑

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

(72)発明者 北島 峻輔

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 組成物、膜、近赤外線カットフィルタ、パターン形成方法、積層体、固体撮像素子、画像表示装置、カメラモジュールおよび赤外線センサ

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

650～1000nmの範囲に極大吸収波長を有する近赤外線吸収化合物と、有機溶剤と、樹脂と、顔料誘導体とを含む組成物であって、

前記近赤外線吸収化合物は、25℃のプロピレングリコールメチルエーテルアセートに対する溶解度が0.01～30mg/Lのクロコニウム化合物であり、

前記顔料誘導体は、顔料の一部を酸性基で置換した構造の化合物であり、

前記樹脂は、主鎖及び側鎖の少なくとも一方に窒素原子を含むオリゴイミン系分散剤を含み、

前記近赤外線吸収化合物の含有量が、前記組成物の全固形分に対して、0.1～30質量%であり、

前記顔料誘導体の含有量が、前記近赤外線吸収化合物の100質量部に対し、5～50質量部であり、

前記オリゴイミン系分散剤の含有量が、前記近赤外線吸収化合物の100質量部に対して、5～100質量部である、組成物。

【請求項2】

更に硬化性化合物を含む、請求項1に記載の組成物。

【請求項3】

前記硬化性化合物はエポキシ基を有する化合物を含む、請求項2に記載の組成物。

【請求項4】

アミン系化合物、酸無水物系化合物、アミド系化合物、フェノール系化合物、多価カルボン酸およびチオール化合物から選ばれる少なくとも1種のエポキシ硬化剤を、前記エポキシ基を有する化合物100質量部に対し0.01～20質量部含む、請求項3に記載の組成物。

【請求項5】

前記硬化性化合物は重合性化合物を含み、

前記組成物は、光重合開始剤を含む、請求項2に記載の組成物。

【請求項6】

前記樹脂はアルカリ可溶性樹脂を含む、請求項1～5のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項7】

更にシランカップリング剤を含む、請求項1～6のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項8】

ドライエッチング法でのパターン形成用の組成物である、請求項1～7のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項9】

請求項1～8のいずれか1項に記載の組成物を用いて形成された膜。

【請求項10】

請求項1～8のいずれか1項に記載の組成物を用いて形成された膜を有する近赤外線カットフィルタ。

【請求項11】

更にガラス基板を有する、請求項10に記載の近赤外線カットフィルタ。

【請求項12】

請求項1～8のいずれか1項に記載の組成物を用いて支持体上に組成物層を形成する工程と、ドライエッチング法により前記組成物層に対してパターンを形成する工程と、を含むパターン形成方法。

【請求項13】

請求項1～7のいずれか1項に記載の組成物を用いて支持体上に組成物層を形成する工程と、フォトリソグラフィ法により前記組成物層に対してパターンを形成する工程と、を含むパターン形成方法。

【請求項14】

請求項9に記載の膜と、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15】

請求項9に記載の膜を有する固体撮像素子。

【請求項16】

請求項9に記載の膜を有する画像表示装置。

【請求項17】

請求項9に記載の膜を有するカメラモジュール。

【請求項18】

請求項9に記載の膜を有する赤外線センサ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、組成物、膜、近赤外線カットフィルタ、パターン形成方法、積層体、固体撮像素子、画像表示装置、カメラモジュールおよび赤外線センサに関する。

【背景技術】

【0002】

ビデオカメラ、デジタルスチルカメラ、カメラ機能付き携帯電話などには、カラー画像の固体撮像素子である、CCD（電荷結合素子）や、CMOS（相補型金属酸化膜半導体）が用いられている。これら固体撮像素子は、その受光部において赤外線に感度を有するシリコンフォトダイオードを使用している。このために、近赤外線カットフィルタを使用し

10

20

30

40

50

て視感度補正を行うことがある。

【0003】

特許文献1には、近赤外線領域に吸収極大波長を有するフタロシアニン化合物を含む着色剤(A)、バインダー樹脂(B)、光重合性化合物(C)、光重合開始剤(D)及び溶剤(E)を含む近赤外吸収材用感光性樹脂組成物を用いて近赤外線カットフィルタを製造することが記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【文献】特開2010-160380号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

近赤外線カットフィルタにおいては、可視透明性および赤外線遮蔽性に優れることが望まれている。しかしながら、近赤外線カットフィルタは、加熱や光照射によって着色が生じて可視透明性や赤外線遮蔽性が低下することがあった。このため、近年においては、近赤外線カットフィルタにおける耐熱性および耐光性のさらなる向上が求められている。

【0006】

また、特許文献1に記載された近赤外線カットフィルタにおいても、耐熱性や耐光性は十分ではなかった。

【0007】

よって、本発明の目的は、耐熱性および耐光性に優れた膜を形成可能な組成物を提供することにある。また耐熱性および耐光性に優れた膜、近赤外線カットフィルタ、パターン形成方法、積層体、固体撮像素子、画像表示装置、カメラモジュール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】

【0008】

有機色素系の近赤外線吸収化合物としては、従来よりプロピレングリコールメチルエーテルアセテートに対する溶解性の高い材料が用いられていた。本発明者らが鋭意検討を行った結果、プロピレングリコールメチルエーテルアセテートに対する溶解性の低い、有機色素系の近赤外線吸収化合物を用いることで、耐熱性および耐光性に優れた膜を製造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> 650～1000nmの範囲に極大吸収波長を有する近赤外線吸収化合物と、有機溶剤と、樹脂とを含み、

近赤外線吸収化合物は、ピロロピロール化合物、リレン化合物、オキソノール化合物、スクアリリウム化合物、クロコニウム化合物、亜鉛フタロシアニン化合物、コバルトフタロシアニン化合物、バナジウムフタロシアニン化合物、銅フタロシアニン化合物、マグネシウムフタロシアニン化合物、ナフタロシアニン化合物、ピリリウム化合物、アズレニウム化合物、インジゴ化合物およびピロメテン化合物から選ばれる少なくとも1種であり、かつ、25℃のプロピレングリコールメチルエーテルアセテートに対する溶解度が0.01～30mg/Lである、組成物。

<2> 更に顔料誘導体を含む、<1>に記載の組成物。

<3> 更に硬化性化合物を含む、<1>または<2>に記載の組成物。

<4> 硬化性化合物が重合性化合物であって、更に光重合開始剤を含む、<3>に記載の組成物。

<5> 硬化性化合物がエポキシ基を有する化合物である、<3>に記載の組成物。

<6> アルカリ可溶性樹脂を含む、<1>～<5>のいずれか1つに記載の組成物。

<7> 更にシランカップリング剤を含む、<1>～<6>のいずれか1つに記載の組成物。

<8> 硬化性化合物がエポキシ基を有する化合物であり、更に、シランカップリング剤

10

20

30

40

50

を含む、＜３＞に記載の組成物。

＜９＞ ＜１＞～＜８＞のいずれか１つに記載の組成物を用いて形成された膜。

＜１０＞ ＜１＞～＜８＞のいずれか１つに記載の組成物を用いて形成された膜を有する近赤外線カットフィルタ。

＜１１＞ 更にガラス基板を有する、＜１０＞に記載の近赤外線カットフィルタ。

＜１２＞ 膜が、＜７＞または＜８＞に記載の組成物を用いて形成された膜である、＜１１＞に記載の近赤外線カットフィルタ。

＜１３＞ ＜１＞～＜８＞のいずれか１つに記載の組成物を用いて支持体上に組成物層を形成する工程と、フォトリソグラフィ法またはドライエッチング法により組成物層に対してパターンを形成する工程と、を含むパターン形成方法。

＜１４＞ ＜９＞に記載の膜と、有彩色着色剤を含むカラーフィルタとを有する積層体。

＜１５＞ ＜９＞に記載の膜を有する固体撮像素子。

＜１６＞ ＜９＞に記載の膜を有する画像表示装置。

＜１７＞ ＜９＞に記載の膜を有するカメラモジュール。

＜１８＞ ＜９＞に記載の膜を有する赤外線センサ。

【発明の効果】

【０００９】

本発明によれば、耐熱性および耐光性に優れた膜を形成可能な組成物を提供することが可能になった。また耐熱性および耐光性に優れた膜、近赤外線カットフィルタ、パターン形成方法、積層体、固体撮像素子、画像表示装置、カメラモジュールおよび赤外線センサを提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【００１０】

【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】

【００１１】

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、光を用いた露光のみならず、電子線、イオンビーム等の粒子線を用いた描画も露光に含める。また、露光に用いられる光としては、水銀灯の輝線スペクトル、エキシマレーザに代表される遠紫外線、極紫外線（ＥＵＶ光）、Ｘ線、電子線等の活性光線または放射線が挙げられる。

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

本明細書において、重量平均分子量および数平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ（ＧＰＣ）測定でのポリスチレン換算値として定義される。本明細書において、重量平均分子量（ M_w ）及び数平均分子量（ M_n ）は、例えば、ＨＬＣ－８２２０（東ソー（株）製）を用い、カラムとしてＴＳＫｇｅｌ Ｓｕｐｅｒ ＡＷＭ－Ｈ（東ソー（株）製、６．０ｍｍＩＤ（内径）×１５．０ｃｍ）を用い、溶離液として１０ｍｍｏｌ／ＬリチウムプロミドＮＭＰ（Ｎ－メチルピロリジノン）溶液を用いることによって求めることができる。

本明細書において、近赤外線とは、波長７００～２５００ｎｍの光（電磁波）をいう。

10

20

30

40

50

本明細書において、全固形分とは、組成物の全成分から溶剤を除いた成分の総質量をいう。本明細書において「工程」との語は、独立した工程だけではなく、他の工程と明確に区別できない場合であってもその工程の所期の作用が達成されれば、本用語に含まれる。

【0012】

<組成物>

本発明の組成物は、650～1000 nmの範囲に極大吸収波長を有する近赤外線吸収化合物と、有機溶剤と、樹脂とを含み、

近赤外線吸収化合物は、ピロロピロール化合物、リレン化合物、オキソノール化合物、スクアリリウム化合物、クロコニウム化合物、亜鉛フタロシアニン化合物、コバルトフタロシアニン化合物、バナジウムフタロシアニン化合物、銅フタロシアニン化合物、マグネシウムフタロシアニン化合物、ナフタロシアニン化合物、ピリリウム化合物、アズレニウム化合物、インジゴ化合物およびピロメテン化合物から選ばれる少なくとも1種であり、25℃のプロピレングリコールメチルエーテルアセテートに対する溶解度が0.01～30 mg/Lであることを特徴とする。

【0013】

本発明によれば、上述の組成物を用いることで、耐熱性および耐光性に優れた膜を形成することができる。なお、有機色素系の近赤外線吸収化合物においては、従来は、色素の合成が比較的容易であり、取り扱い性が良好であるという理由で、プロピレングリコールメチルエーテルアセテートに対する溶解性の高い化合物が用いられていた。しかしながら、25℃のプロピレングリコールメチルエーテルアセテートに対する溶解度が0.01～30 mg/Lである上述した近赤外線吸収化合物を用いることで、加熱や光照射による着色を抑制でき、耐熱性および耐光性に優れた膜を形成できることは驚くべき効果である。

【0014】

また、上述した近赤外線吸収化合物は、上記の溶解度が0.01～30 mg/Lであるので、組成物中における分散性も良好である。組成物中における近赤外線吸収化合物の分散性が良好であるので、可視透過率が高いという効果が得られる。近赤外線吸収化合物における上記溶解度が0.01～30 mg/Lであることで組成物中における分散性を良好にできる理由としては、推測であるが、組成物中において近赤外線吸収化合物が樹脂や有機溶剤と適度になじむことができるため、近赤外線吸収化合物どうしの凝集などを抑制できたためであると考えられる。一方、上記溶解度が低すぎると、樹脂や有機溶剤となじみにくく、近赤外線吸収化合物どうしの相互作用などにより凝集しやすく、分散性が劣ると考えられる。また、上記溶解度が高すぎると、近赤外線吸収化合物と、樹脂と、有機溶剤との相互作用のバランスが崩れるため、分散性が劣ると考えられる。

【0015】

なお、本発明において、近赤外線吸収化合物の溶解度は、以下の方法で測定した値である。大気圧下にて、25℃のプロピレングリコールメチルエーテルアセテートの1 Lに対し近赤外線吸収化合物約100 mg（精秤した値をX mgとする）を添加し、30分間攪拌した。次いで、5分間静置した後にろ過し、ろ物を80℃2時間で減圧乾燥し、精秤した（精秤した値をY mgとする）。プロピレングリコールメチルエーテルアセテートに溶解した近赤外線吸収化合物の溶解度を下記式から算出した。

溶解度 (mg/L) = X - Y

また、本発明において、近赤外線吸収化合物が「波長650～1000 nmの範囲に極大吸収波長を有する」場合とは、近赤外線吸収化合物の溶液での吸収スペクトルにおいて、波長650～1000 nmの範囲に最大の吸光度を示す波長を有することを意味する。近赤外線吸収化合物の溶液での吸収スペクトルの測定に用いる測定溶媒は、近赤外線吸収化合物が溶解するものであれば良いが、溶解性の観点からクロロホルム、ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、塩化メチレンが挙げられる。例えば、クロロホルムで溶解する化合物の場合は、クロロホルムを測定溶媒として用いる。クロロホルムで溶解しない化合物の場合は、塩化メチレンを用いる。また、クロロホルムおよび塩化メチレンのいずれにも溶解しない場合はジメチルホルムアミドを用いる。また、クロロホルム、塩化メチレ

ンおよびジメチルホルムアミドのいずれにも溶解しない場合はテトラヒドロフランを用いる。

【0016】

以下、本発明の組成物の各成分について説明する。

【0017】

<<近赤外線吸収化合物>>

本発明の組成物は、650～1000 nmの範囲に極大吸収波長を有する近赤外線吸収化合物であって、ピロロピロール化合物、リレン化合物、オキソノール化合物、スクアリリウム化合物、クロコニウム化合物、亜鉛フタロシアニン化合物、コバルトフタロシアニン化合物、バナジウムフタロシアニン化合物、銅フタロシアニン化合物、マグネシウムフタロシアニン化合物、ナフタロシアニン化合物、ピリリウム化合物、アズレニウム化合物、インジゴ化合物およびピロメテン化合物から選ばれる少なくとも1種であり、25℃のプロピレングリコールメチルエーテルアセテートに対する溶解度が0.01～30 mg/Lである近赤外線吸収化合物（以下、近赤外線吸収化合物Aともいう）を含有する。近赤外線吸収化合物Aにおける極大吸収波長の下限は、670 nm以上が好ましく、700 nm以上がより好ましい。近赤外線吸収化合物Aにおける極大吸収波長の上限は、950 nm以下が好ましく、900 nm以下がより好ましく、850 nm以下が更に好ましく、800 nm以下が特に好ましい。

【0018】

近赤外線吸収化合物Aの25℃のプロピレングリコールメチルエーテルアセテートに対する溶解度は、0.01～30 mg/Lであり、0.05～20 mg/Lが好ましい。溶解度下限は、0.1 mg/L以上がより好ましい。溶解度上限は、15 mg/L以下がより好ましく、10 mg/L以下が更に好ましい。近赤外線吸収化合物Aの溶解度が0.01～30 mg/Lであれば、耐熱性および耐光性に優れた膜を形成することができる。さらには、近赤外線吸収化合物Aの組成物中における分散性も良好である。

【0019】

近赤外線吸収化合物Aの溶解度を低くする方法としては、以下が挙げられる。

(1) 近赤外線吸収化合物の平面性を高める。

(2) 近赤外線吸収化合物に、ウレア構造、トリアジン構造、ヒドロキシル基等の水素結合性基を有する構造を導入する。

(3) 近赤外線吸収化合物に、スルホ基、アミド基、アミノ基、カルボキシル基などの親水性基を導入する。

(4) 分子内塩構造（ベタイン構造）を有する化合物とする。

【0020】

本発明において、近赤外線吸収化合物Aは、ピロロピロール化合物、リレン化合物、オキソノール化合物、スクアリリウム化合物、クロコニウム化合物、亜鉛フタロシアニン化合物、コバルトフタロシアニン化合物、バナジウムフタロシアニン化合物、銅フタロシアニン化合物、マグネシウムフタロシアニン化合物、ナフタロシアニン化合物、ピリリウム化合物、アズレニウム化合物、インジゴ化合物およびピロメテン化合物から選ばれる少なくとも1種であり、ピロロピロール化合物、リレン化合物、オキソノール化合物、スクアリリウム化合物、亜鉛フタロシアニン化合物、および、ナフタロシアニン化合物が好ましく、ピロロピロール化合物、リレン化合物、オキソノール化合物、スクアリリウム化合物、および、ナフタロシアニン化合物がより好ましく、ピロロピロール化合物、リレン化合物、オキソノール化合物、スクアリリウム化合物が更に好ましい。

【0021】

ピロロピロール化合物は、耐熱性、耐光性、可視透明性および赤外線遮蔽性に優れているものが多い。上記溶解度が0.01～30 mg/Lであるピロロピロール化合物は、より良好な耐熱性および耐光性を有している。

リレン化合物、オキソノール化合物およびスクアリリウム化合物は、可視透明性および赤外線遮蔽性に優れているが、耐熱性や耐光性がやや劣るものが多い。上記溶解度が0.0

10

20

30

40

50

1～30mg/Lであるリレン化合物、オキソノール化合物およびスクアリリウム化合物は、可視透明性及び赤外線遮蔽性に優れつつ、良好な耐熱性及び耐光性を有している。このため、本発明の効果が顕著に得られる傾向にある。

クロコニウム化合物は、耐熱性及び耐光性がやや劣るものが多いが、上記溶解度が0.01～30mg/Lであるクロコニウム化合物は、優れた耐熱性及び耐光性を有している。亜鉛フタロシアニン化合物、コバルトフタロシアニン化合物、バナジウムフタロシアニン化合物、銅フタロシアニン化合物およびマグネシウムフタロシアニン化合物は、赤外線遮蔽性に優れている。これらのフタロシアニン化合物は、会合性を高めることで耐熱性及び耐光性を向上させることができるものの、溶解性が低くなり、可視透明性が低下する傾向にある。上記溶解度が0.01～30mg/Lであれば、優れた可視透明性を有しつつ、優れた耐熱性及び耐光性を有している。

10

ナフタロシアニン化合物は、耐熱性がやや劣るものが多いが、上記溶解度が0.01～30mg/Lであるナフタロシアニン化合物は、優れた耐熱性及び耐光性を有している。ピリリウム化合物、アズレニウム化合物、インジゴ化合物およびピロメテン化合物は、耐熱性及び耐光性がやや劣るものが多いが、上記溶解度が0.01～30mg/Lである化合物は、優れた耐熱性及び耐光性を有している。

【0022】

近赤外線吸収化合物Aの具体例としては、下記構造の化合物などが挙げられる。以下の構造式中、Meはメチル基であり、Phはフェニル基である。下記の化合物のうち、(A-1)、(A-7)～(A-22)はピロロピロール化合物であり、(A-2)は、リレン化合物であり、(A-3)はナフタロシアニン化合物であり、(A-4)は、オキソノール化合物であり、(A-5)、(A-23)～(A-42)はスクアリリウム化合物であり、(A-6)は亜鉛フタロシアニン化合物であり、(A-43)、(A-44)はクロコニウム化合物であり、(A-45)～(A-47)はピロメテン化合物であり、(A-48)、(A-49)はインジゴ化合物であり、(A-50)、(A-51)はピリリウム化合物であり、(A-52)はアズレニウム化合物である。

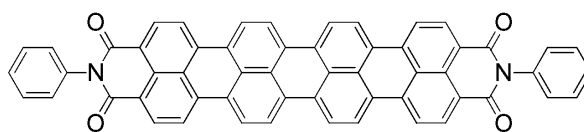
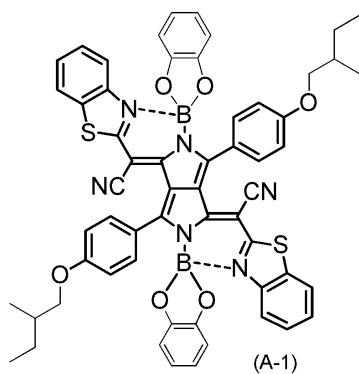
20

30

40

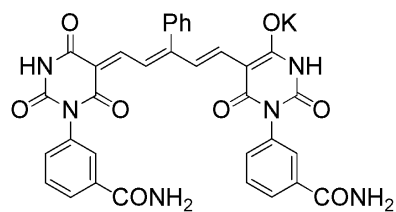
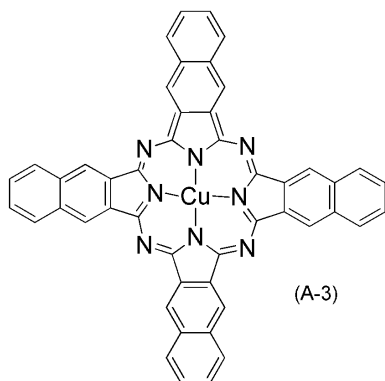
50

【化 1】



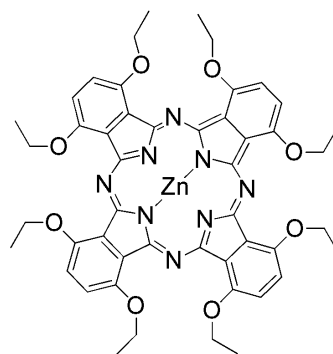
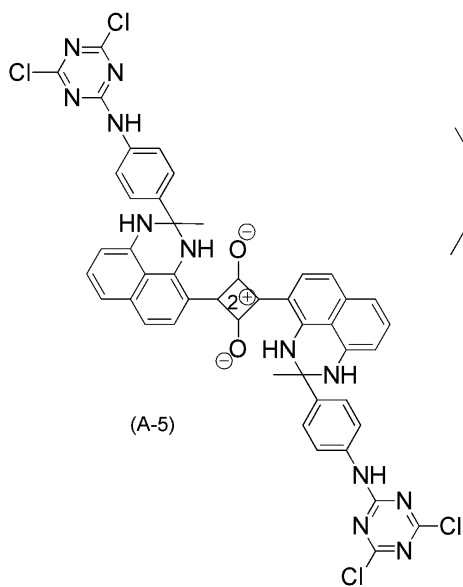
(A-2)

10

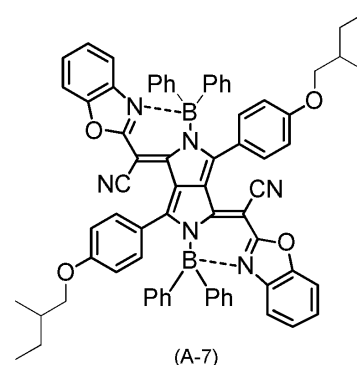


(A-4)

20



(A-6)

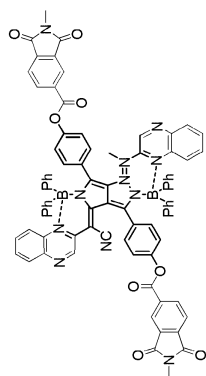


30

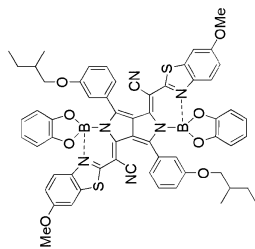
40

50

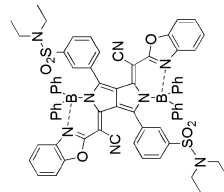
【化 2】



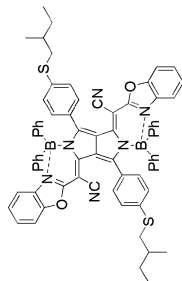
(A-12)



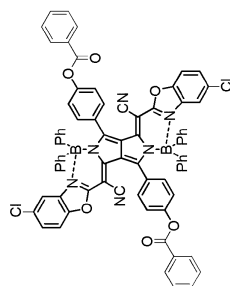
(A-16)



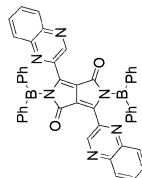
(A-22)



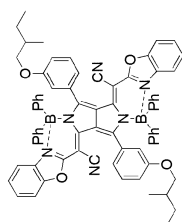
(A-11)



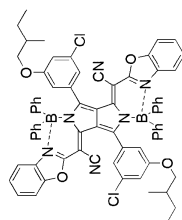
(A-15)



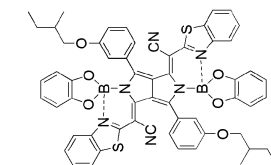
(A-21)



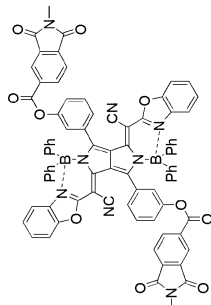
(A-10)



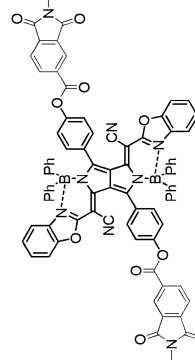
(A-14)



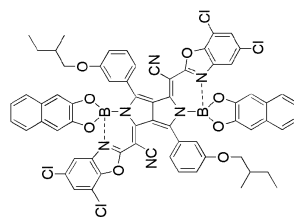
(A-20)



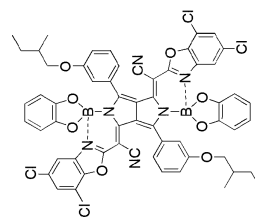
(A-9)



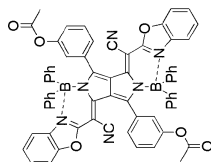
(A-13)



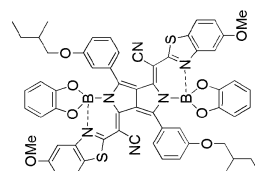
(A-19)



(A-18)



(A-8)



(A-17)

10

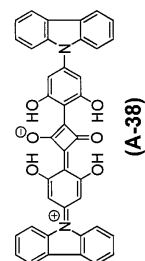
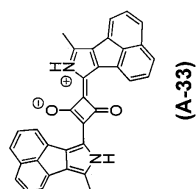
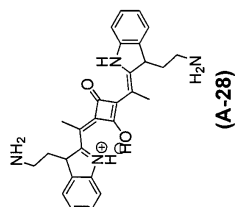
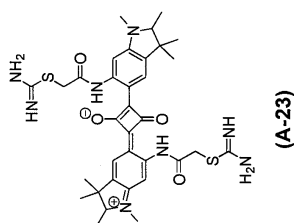
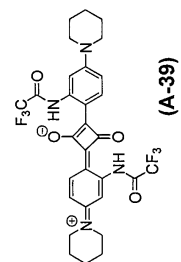
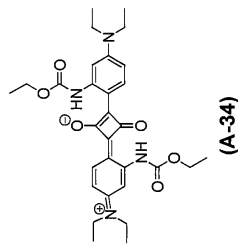
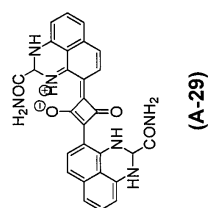
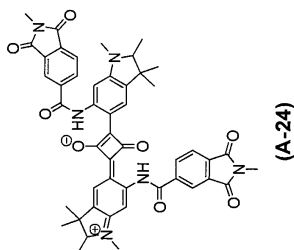
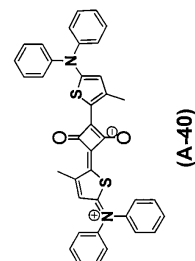
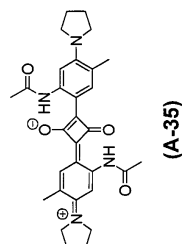
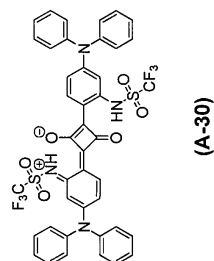
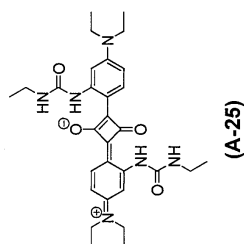
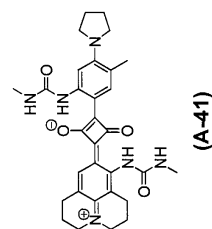
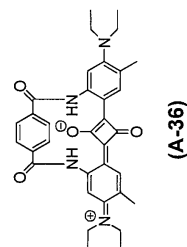
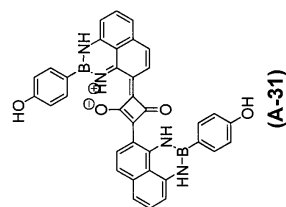
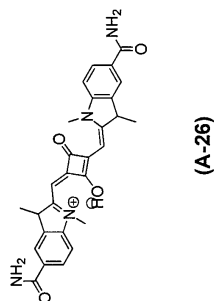
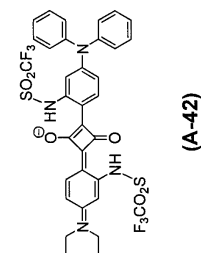
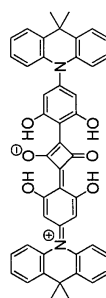
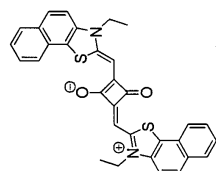
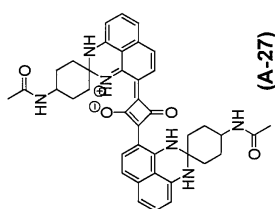
20

30

40

50

【化 3】



10

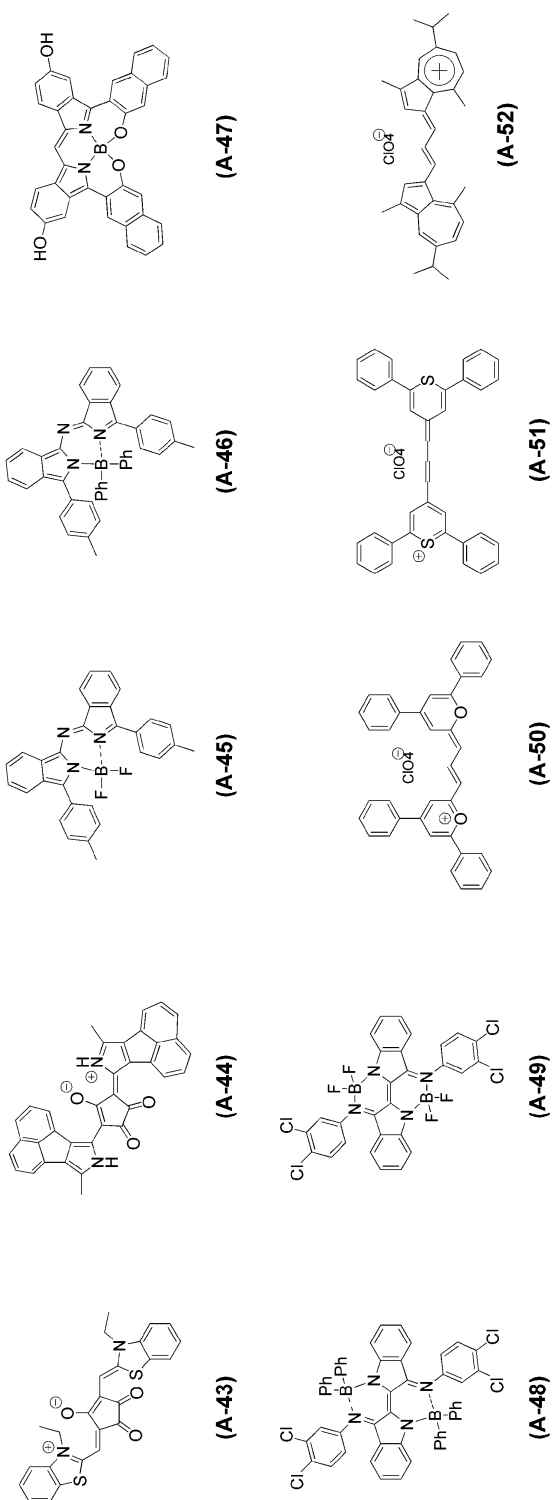
20

30

40

50

【化 4】



【0023】

本発明の組成物において、近赤外線吸収化合物 A の含有量は、本発明の組成物の全固形分に対して、0.01～50質量%が好ましい。下限は、0.1質量%以上が好ましく、0.5質量%以上がより好ましい。上限は、30質量%以下が好ましく、15質量%以下がより好ましい。

【0024】

<<他の近赤外線吸収化合物>>

本発明の組成物は、上述した近赤外線吸収化合物 A 以外の近赤外線吸収化合物（他の近赤外線吸収化合物ともいう）を更に含んでもよい。他の近赤外線吸収化合物は、25℃のブ

10

20

30

40

50

ロピレングリコールメチルエーテルアセテートに対する溶解度に関して、上述した近赤外線吸収化合物Aとは異なる特性を有していてもよい。

他の近赤外線吸収化合物としては、例えば、ピロロピロール化合物、シアニン化合物、スクアリリウム化合物、フタロシアニン化合物、ナフタロシアニン化合物、リレン化合物、メロシアニン化合物、クロコニウム化合物、オキソノール化合物、ジイモニウム化合物、ジチオール化合物、トリアリールメタン化合物、ピロメテン化合物、アゾメチン化合物、アントラキノン化合物、ジベンゾフラノン化合物、銅化合物などが挙げられる。ピロロピロール化合物としては、例えば、特開2009-263614号公報の段落番号0016～0058に記載の化合物、特開2011-68731号公報の段落番号0037～0052に記載の化合物、国際公開WO2015/166873号公報の段落番号0010～0033に記載の化合物などが挙げられ、これらの内容は本明細書に組み込まれる。スクアリリウム化合物としては、例えば、特開2011-208101号公報の段落番号0044～0049に記載の化合物、特開2017-25311号公報に記載の化合物、国際公開WO2016/154782号公報に記載の化合物、特許6065169号公報に記載の化合物、特許5884953号公報に記載の化合物、特許6036689号公報に記載の化合物、特許5810604号公報に記載の化合物、特開2017-068120号公報に記載の化合物が挙げられ、これらの内容は本明細書に組み込まれる。シアニン化合物としては、例えば、特開2009-108267号公報の段落番号0044～0045に記載の化合物、特開2002-194040号公報の段落番号0026～0030に記載の化合物、特開2017-031394号公報に記載の化合物が挙げられ、これらの内容は本明細書に組み込まれる。ジイモニウム化合物としては、例えば、特表2008-528706号公報に記載の化合物が挙げられ、この内容は本明細書に組み込まれる。フタロシアニン化合物としては、例えば、特開2012-77153号公報の段落番号0093に記載の化合物、特開2006-343631号公報に記載のオキシチタニウムフタロシアニン、特開2013-195480号公報の段落番号0013～0029に記載の化合物、特許第6081771号公報に記載のバナジウムフタロシアニンが挙げられ、これらの内容は本明細書に組み込まれる。ナフタロシアニン化合物としては、例えば、特開2012-77153号公報の段落番号0093に記載の化合物が挙げられ、この内容は本明細書に組み込まれる。また、シアニン化合物、フタロシアニン化合物、ナフタロシアニン化合物、ジイモニウム化合物およびスクアリリウム化合物は、特開2010-111750号公報の段落番号0010～0081に記載の化合物を使用してもよく、この内容は本明細書に組み込まれる。また、シアニン化合物は、例えば、「機能性色素、大河原信／松岡賢／北尾悌次郎／平嶋恒亮・著、講談社サイエンティフィック」を参酌することができ、この内容は本明細書に組み込まれる。銅化合物としては、国際公開WO2016/068037号公報の段落番号0009～0049に記載された銅錯体、特開2014-41318号公報の段落0022～0042に記載されたリン酸エステル銅錯体、特開2015-43063号公報の段落番号0021～0039に記載されたスルホン酸銅錯体などが挙げられ、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

【0025】

また、他の近赤外線吸収化合物として、無機粒子を用いることもできる。無機粒子は、赤外線遮蔽性がより優れる点で、金属酸化物粒子または金属粒子が好ましい。金属酸化物粒子としては、例えば、酸化インジウムスズ（ITO）粒子、酸化アンチモンズ（ATO）粒子、酸化亜鉛（ZnO）粒子、Alドーブ酸化亜鉛（AlドーブZnO）粒子、フッ素ドーブ二酸化スズ（FドーブSnO₂）粒子、ニオブドーブ二酸化チタン（NbドーブTiO₂）粒子などが挙げられる。金属粒子としては、例えば、銀（Ag）粒子、金（Au）粒子、銅（Cu）粒子、ニッケル（Ni）粒子など挙げられる。また、無機粒子としては酸化タングステン系化合物も使用できる。酸化タングステン系化合物としては、セシウム酸化タングステンであることが好ましい。酸化タングステン系化合物の詳細については、特開2016-006476号公報の段落番号0080を参酌でき、この内容は本明細書に組み込まれる。無機粒子の形状は特に制限されず、球状、非球状を問わず、シート

10

20

30

40

50

状、ワイヤー状、チューブ状であってもよい。

【0026】

無機粒子の平均粒子径は、800nm以下が好ましく、400nm以下がより好ましく、200nm以下が更に好ましい。無機粒子の平均粒子径がこのような範囲であることによって、可視透明性が良好である。光散乱を回避する観点からは、平均粒子径は小さいほど好ましいが、製造時における取り扱い容易性などの理由から、無機粒子の平均粒子径は、通常、1nm以上である。

【0027】

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

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

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

【0028】

<<有彩色着色剤>>

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

【0029】

本発明において、有彩色着色剤は、顔料であってもよく、染料であってもよい。顔料は、有機顔料であることが好ましい。有機顔料としては、以下が挙げることができる。

カラーインデックス(C.I.) Pigment Yellow 1, 2, 3, 4, 5, 6, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 20, 24, 31, 32, 34, 35, 35:1, 36, 36:1, 37, 37:1, 40, 42, 43, 53, 55, 60, 61, 62, 63, 65, 73, 74, 77, 81, 83, 86, 93, 94, 95, 97, 98, 100, 101, 104, 106, 108, 109, 110, 113, 114, 115, 116, 117, 118, 119, 120, 123, 125, 126, 127, 128, 129, 137, 138, 139, 147, 148, 150, 151, 152, 153, 154, 155, 156, 161, 162, 164, 166, 167, 168, 169, 170, 171, 172, 173, 174, 175, 176, 177, 179, 180, 181, 182, 185, 187, 188, 193, 194, 199, 213, 214等(以上、黄色顔料)、

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

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

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

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

C. I. Pigment Blue 1, 2, 15, 15:1, 15:2, 15:3, 15:4, 15:6, 16, 22, 60, 64, 66, 79, 80等（以上、青色顔料）、

これら有機顔料は、単独若しくは種々組合せて用いることができる。

【0030】

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

【0031】

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

有彩色着色剤の含有量は、近赤外線吸収化合物A（上述した近赤外線吸収化合物Aの他に、更に他の近赤外線吸収化合物を含む場合は、近赤外線吸収化合物Aと他の近赤外線吸収化合物との合計）100質量部に対し、10～1000質量部が好ましく、50～800質量部がより好ましい。

また、有彩色着色剤と近赤外線吸収化合物Aと他の近赤外線吸収化合物との合計量は、本発明の組成物の全固形分に対して1～80質量%とすることが好ましい。下限は、5質量%以上が好ましく、10質量%以上がより好ましい。上限は、70質量%以下が好ましく、60質量%以下がより好ましい。

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

【0032】

<<赤外線を透過させて可視光を遮光する色材>>

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

本発明において、可視光を遮光する色材は、紫色から赤色の波長領域の光を吸収する色材であることが好ましい。また、本発明において、可視光を遮光する色材は、波長450～650nmの波長領域の光を遮光する色材であることが好ましい。また、可視光を遮光する色材は、波長900～1300nmの光を透過する色材であることが好ましい。

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い。

（1）：2種類以上の有彩色着色剤を含み、2種類以上の有彩色着色剤の組み合わせで黒色を形成している。

（2）：有機系黒色着色剤を含む。

【0033】

有機系黒色着色剤としては、ビスベンゾフラノン化合物などが挙げられる。ビスベンゾフラノン化合物については、国際公開WO2014/208348号公報、特表2015-525260号公報の記載を参酌でき、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

【0034】

本発明の組成物が、可視光を遮光する色材を含有する場合、可視光を遮光する色材の含有量は、組成物の全固形分に対して30質量%以下が好ましく、20質量%以下がより好ま

10

20

30

40

50

しく、15質量%以下が更に好ましい。下限は、例えば、0.01質量%以上とすることができ、0.5質量%以上とすることもできる。

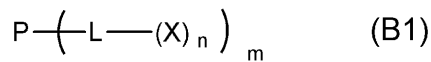
【0035】

<<顔料誘導体>>

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

【0036】

【化5】



10

式(B1)中、Pは色素構造を表し、Lは単結合または連結基を表し、Xは酸性基、塩基性基、塩構造を有する基またはフタルイミドメチル基を表し、mは1以上の整数を表し、nは1以上の整数を表し、mが2以上の場合は複数のLおよびXは互いに異なっているとしてもよく、nが2以上の場合は複数のXは互いに異なっているとしてもよい。

【0037】

式(B1)中、Pは、色素構造を表し、ピロロピロール色素構造、ジケトピロロピロール色素構造、キナクリドン色素構造、アントラキノン色素構造、ジアントラキノン色素構造、ベンゾイソインドール色素構造、チアジンインジゴ色素構造、アゾ色素構造、キノフタロン色素構造、フタロシアニン色素構造、ナフタロシアニン色素構造、ジオキサジン色素構造、ペリレン色素構造、ペリノン色素構造、ベンゾイミダゾロン色素構造、ベンゾチアゾール色素構造、ベンゾイミダゾール色素構造およびベンゾオキサゾール色素構造から選ばれる少なくとも1種が好ましく、ピロロピロール色素構造、ジケトピロロピロール色素構造、キナクリドン色素構造およびベンゾイミダゾロン色素構造から選ばれる少なくとも1種が更に好ましい。

20

【0038】

式(B1)中、Lは単結合または連結基を表す。連結基としては、1~100個の炭素原子、0~10個の窒素原子、0~50個の酸素原子、1~200個の水素原子、および0~20個の硫黄原子から成り立つ基が好ましく、無置換でもよく、置換基を更に有しているとしてもよい。

30

【0039】

式(B1)中、Xは、酸性基、塩基性基、塩構造を有する基またはフタルイミドメチル基を表す。

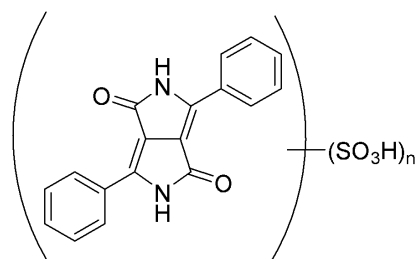
【0040】

顔料誘導体の具体例としては、例えば下記の化合物が挙げられる。また、特許第529915号公報に記載された顔料誘導体を用いることもでき、この内容は本明細書に組み込まれる。

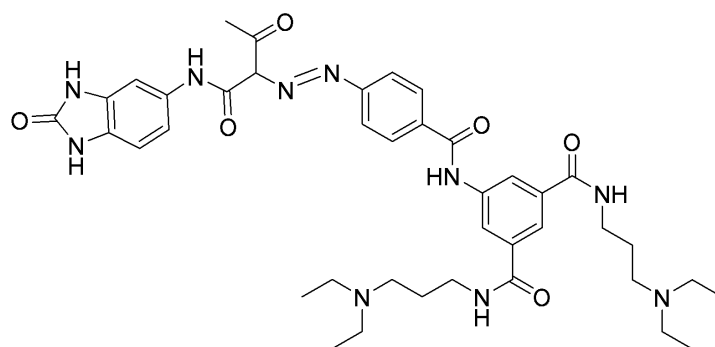
40

50

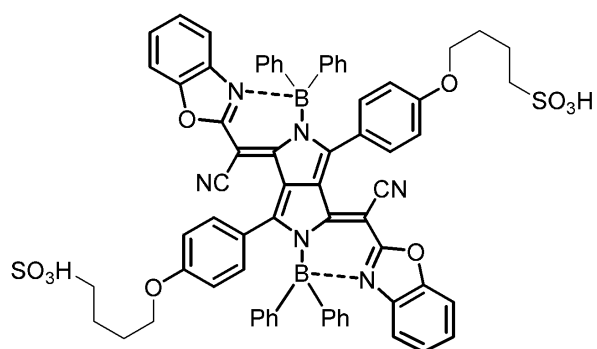
【化 6】



(B-1)



(B-2)



(B-3)

10

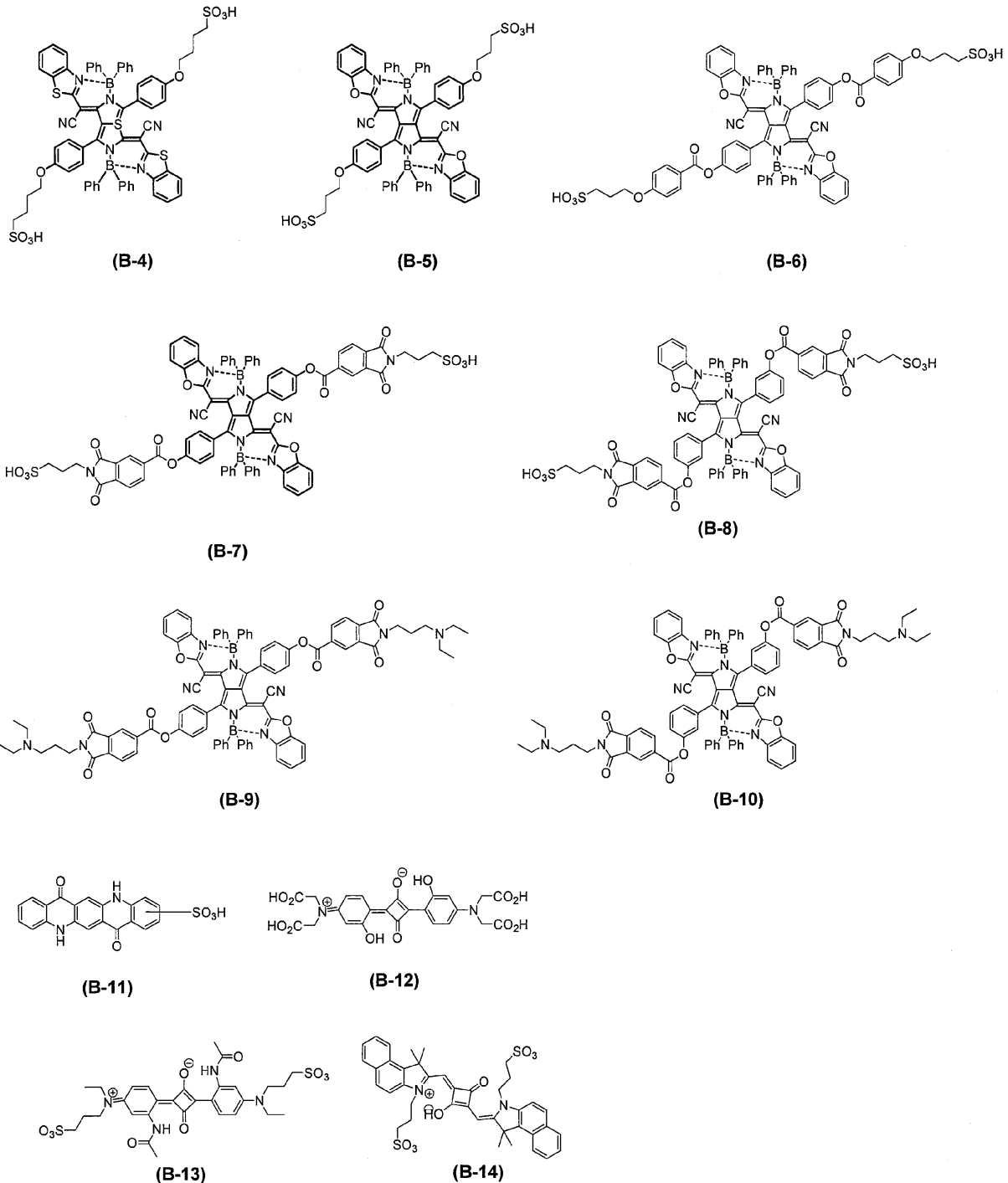
20

30

40

50

【化 7】



【 0 0 4 1】

本発明の組成物が顔料誘導体を含有する場合、顔料誘導体の含有量は、上述した近赤外線吸収化合物 A の 100 質量部に対し、1～50 質量部が好ましい。下限値は、3 質量部以上が好ましく、5 質量部以上がより好ましい。上限値は、40 質量部以下が好ましく、30 質量部以下がより好ましい。顔料誘導体の含有量が上記範囲であれば、近赤外線吸収化合物 A の分散性を高めて、近赤外線吸収化合物 A の凝集を効率よく抑制できる。顔料誘導体は 1 種類のみでも、2 種類以上でもよく、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。

【 0 0 4 2】

<<樹脂>>

本発明の組成物は、樹脂を含有する。樹脂は、例えば、近赤外線吸収化合物 A やその他の

10

20

30

40

50

顔料などを組成物中で分散させる用途やバインダーの用途で配合される。なお、主に近赤外線吸収化合物 A やその他の顔料などを分散させるために用いられる樹脂を分散剤ともいう。ただし、樹脂のこのような用途は一例であって、このような用途以外の目的で樹脂を使用することもできる。

【0043】

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

【0044】

樹脂としては、(メタ)アクリル樹脂、エポキシ樹脂、エン・チオール樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリフェニレン樹脂、ポリアリーレンエーテルフォスフィンオキシド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリオレフィン樹脂、環状オレフィン樹脂、ポリエステル樹脂、スチレン樹脂などが挙げられる。これらの樹脂から 1 種を単独で使用してもよく、2 種以上を混合して使用してもよい。

【0045】

本発明では、樹脂として、特開 2017-57265 号公報、特開 2017-32685 号公報、特開 2017-075248 号公報、特開 2017-066240 号公報に記載された樹脂を用いることもでき、この内容は本明細書に組み込まれる。

【0046】

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

【0047】

酸基を有する樹脂としては、側鎖にカルボキシル基を有するポリマーが好ましい。具体例としては、メタクリル酸共重合体、アクリル酸共重合体、イタコン酸共重合体、クロトン酸共重合体、マレイン酸共重合体、部分エステル化マレイン酸共重合体、ノボラック樹脂などのアルカリ可溶性フェノール樹脂、側鎖にカルボキシル基を有する酸性セルロース誘導体、ヒドロキシル基を有するポリマーに酸無水物を付加させた樹脂が挙げられる。特に、(メタ)アクリル酸と、これと共重合可能な他のモノマーとの共重合体が、アルカリ可溶性樹脂として好適である。(メタ)アクリル酸と共重合可能な他のモノマーとしては、アルキル(メタ)アクリレート、アリール(メタ)アクリレート、ビニル化合物などが挙げられる。アルキル(メタ)アクリレートおよびアリール(メタ)アクリレートとしては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、ペンチル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、フェニル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、トリル(メタ)アクリレート、ナフチル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート等、ビニル化合物としては、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、グリシジルメタクリレート、アクリロニトリル、ビニルアセテート、N-ビニルピロリドン、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、ポリスチレンマクロモノマー、ポリメチルメタクリレートマクロモノマー等が挙げられる。また他のモノマーは、特開平 10-300922 号公報に記載の N 位置換マレイミドモノマー、例えば、N-フェニルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド等を用いることもできる。なお、これらの(メタ)アクリル酸と共重合可能な他のモノマーは 1 種のみであってもよいし、2 種以上であってもよい。

【0048】

酸基を有する樹脂は、更に重合性基を有していてもよい。重合性基としては、(メタ)アリル基、(メタ)アクリロイル基等が挙げられる。市販品としては、ダイヤナール NR シリーズ(三菱レイヨン株式会社製)、Photomer 6173 (COOH 含有 pol

10

20

30

40

50

yurethane acrylic oligomer. Diamond Shamrock Co., Ltd. 製)、ビスコートR-264、KSレジスト106 (いずれも大阪有機化学工業株式会社製)、サイクロマーPシリーズ (例えば、ACA230AA)、プラクセル CF200シリーズ (いずれも (株) ダイセル製)、Ebecryl 3800 (ダイセルユーシービー株式会社製)、アクリキュアーRD-F8 (日本触媒社製) などが挙げられる。

【0049】

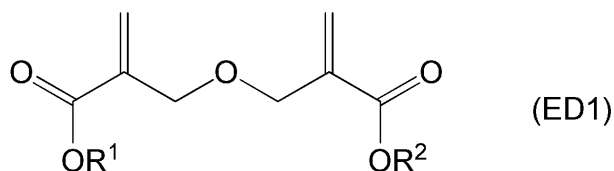
酸基を有する樹脂は、ベンジル (メタ) アクリレート / (メタ) アクリル酸共重合体、ベンジル (メタ) アクリレート / (メタ) アクリル酸 / 2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート共重合体、ベンジル (メタ) アクリレート / (メタ) アクリル酸 / 他のモノマーからなる多元共重合体が好ましく用いることができる。また、2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレートを共重合したもの、特開平7-140654号公報に記載の、2-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート / ポリスチレンマクロモノマー / ベンジルメタクリレート / メタクリル酸共重合体、2-ヒドロキシ-3-フェノキ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

【0050】

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。

【0051】

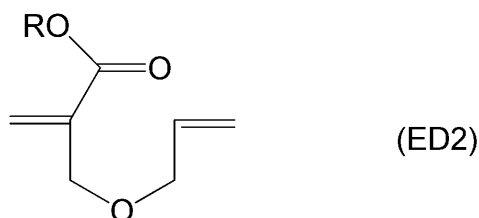
【化8】



【0052】

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

【化9】



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。

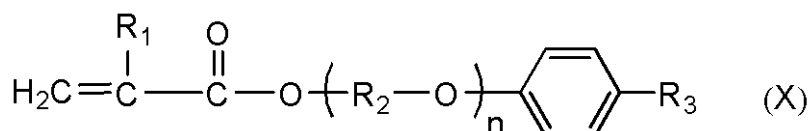
【0053】

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。

【0054】

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

【化 10】



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。

【0055】

酸基を有する樹脂については、特開 2012-208494 号公報の段落番号 0558～0571（対応する米国特許出願公開第 2012/0235099 号明細書の段落番号 0685～0700）の記載、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。また、酸基を有する樹脂は市販品を用いることもできる。例えば、アクリベース FF-426（藤倉化成（株）製）などが挙げられる。

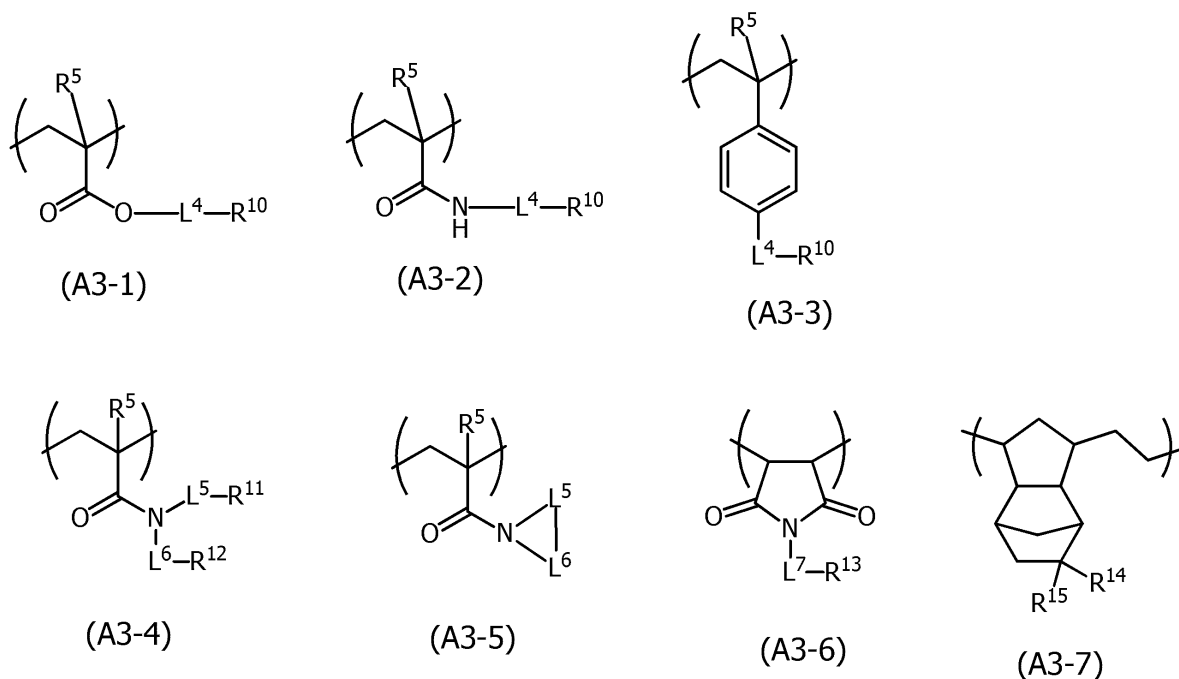
【0056】

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 以上が好ましく、70 mg KOH/g 以上がより好ましい。上限は、150 mg KOH/g 以下が好ましく、120 mg KOH/g 以下がより好ましい。

【0057】

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

【化 11】



式中、 R_5 は水素原子またはアルキル基を表し、 $\text{L}_4 \sim \text{L}_7$ はそれぞれ独立に、単結合または 2 価の連結基を表し、 $\text{R}_{10} \sim \text{R}_{13}$ はそれぞれ独立にアルキル基またはアリール基を表す。 R_{14} および R_{15} は、それぞれ独立に、水素原子または置換基を表す。

【0058】

R_5 は、水素原子またはアルキル基を表す。アルキル基の炭素数は、1～5 が好ましく、

1～3がさらに好ましく、1が特に好ましい。R⁵は、水素原子またはメチル基が好ましい。

【0059】

L⁴～L⁷は、それぞれ独立して、単結合または2価の連結基を表す。2価の連結基としては、アルキレン基、アリーレン基、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NR^{10}-$ （R¹⁰は水素原子あるいはアルキル基を表し、水素原子が好ましい）、または、これらの組み合わせからなる基が挙げられ、アルキレン基、アリーレン基およびアルキレン基の少なくとも1つと $-O-$ との組み合わせからなる基が好ましい。アルキレン基の炭素数は、1～30が好ましく、1～15がより好ましく、1～10がさらに好ましい。アルキレン基は、置換基を有していてもよいが、無置換が好ましい。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。

10

【0060】

R¹⁰が表すアルキル基は、直鎖状、分岐状または環状のいずれでもよく、環状が好ましい。アルキル基は上述した置換基を有していてもよく、無置換であってもよい。アルキル基の炭素数は、1～30が好ましく、1～20がより好ましく、1～10がさらに好ましい。R¹⁰が表すアリール基の炭素数は6～18が好ましく、6～12がより好ましく、6がさらに好ましい。R¹⁰は、環状のアルキル基またはアリール基が好ましい。

【0061】

R¹¹、R¹²が表すアルキル基は、直鎖状、分岐状または環状のいずれでもよく、直鎖状または分岐状が好ましい。アルキル基は置換基を有していてもよく、無置換であってもよい。アルキル基の炭素数は1～12が好ましく、1～6がより好ましく、1～4が更に好ましい。R¹¹、R¹²が表すアリール基の炭素数は6～18が好ましく、6～12がより好ましく、6が更に好ましい。R¹¹、R¹²は、直鎖状または分岐状のアルキル基が好ましい。

20

【0062】

R¹³が表すアルキル基は、直鎖状、分岐状または環状のいずれでもよく、直鎖状または分岐状が好ましい。アルキル基は置換基を有していてもよく、無置換であってもよい。アルキル基の炭素数は1～12が好ましく、1～6がより好ましく、1～4が更に好ましい。R¹³が表すアリール基の炭素数は6～18が好ましく、6～12がより好ましく、6が更に好ましい。R¹³は、直鎖状または分岐状のアルキル基、または、アリール基が好ましい。

30

【0063】

R¹⁴およびR¹⁵が表す置換基は、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロアリール基、アラルキル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、ヘテロアリーロキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロアリールチオ基、 $-NR^a1R^a2$ 、 $-COR^a3$ 、 $-COOR^a4$ 、 $-OCOR^a5$ 、 $-NHCOR^a6$ 、 $-CONR^a7R^a8$ 、 $-NHCONR^a9R^a10$ 、 $-NHCOOR^a11$ 、 $-SO_2R^a12$ 、 $-SO_2OR^a13$ 、 $-NH SO_2R^a14$ または $-SO_2NR^a15R^a16$ が挙げられる。R^{a1}～R^{a16}は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、または、ヘテロアリール基を表す。なかでも、R¹⁴およびR¹⁵の少なくとも一方は、シアノ基または $-COOR^a4$ を表すことが好ましい。R^{a4}は、水素原子、アルキル基またはアリール基を表すことが好ましい。

40

【0064】

式(A3-7)で表される繰り返し単位を有する樹脂の市販品としては、ARTON F4520、D4540（以上、JSR（株）製）などが挙げられる。また、式(A3-7)で表される繰り返し単位を有する樹脂の詳細については、特開2011-100084号公報の段落番号0053～0075、0127～0130の記載を参酌でき、この内容

50

は本明細書に組み込まれる。

【0065】

(分散剤)

本発明の組成物は、分散剤としての樹脂を含むことが好ましい。分散剤として働く樹脂は、酸性型の樹脂および／または塩基性型の樹脂が好ましい。

ここで、酸性型の樹脂とは、酸基の量が塩基性基の量よりも多い樹脂を表す。酸性型の樹脂は、樹脂中の酸基の量と塩基性基の量の合計量を100モル%としたときに、酸基の量が70モル%以上を占める樹脂が好ましく、実質的に酸基のみからなる樹脂がより好ましい。酸性型の樹脂が有する酸基は、カルボキシル基が好ましい。酸性型の樹脂の酸価は、40～105mg KOH/gが好ましく、50～105mg KOH/gがより好ましく、60～105mg KOH/gがさらに好ましい。

また、塩基型の樹脂とは、塩基性基の量が酸基の量よりも多い樹脂を表す。塩基型の樹脂は、樹脂中の酸基の量と塩基性基の量の合計量を100モル%としたときに、塩基性基の量が50モル%を超える樹脂が好ましい。塩基性型の樹脂が有する塩基性基は、アミンが好ましい。

【0066】

分散剤としては、高分子分散剤〔例えば、アミン基を有する樹脂（ポリアミドアミンとその塩など）、オリゴイミン系樹脂、ポリカルボン酸とその塩、高分子量不飽和酸エステル、変性ポリウレタン、変性ポリエステル、変性ポリ（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル系共重合体、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物〕等を挙げることができる。高分子分散剤は、その構造から更に直鎖状高分子、末端変性型高分子、グラフト型高分子、ブロック型高分子に分類することができる。

【0067】

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

【0068】

ブロック型高分子としては、特開2003-49110号公報、特開2009-52010号公報等に記載のブロック型高分子が挙げられる。

【0069】

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

【0070】

本発明において、樹脂（分散剤）は、下記式（111）～式（114）のいずれかで表される繰り返し単位を含むグラフト共重合体を用いることが好ましい。

【0071】

10

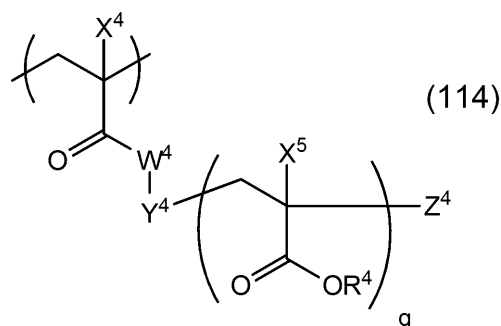
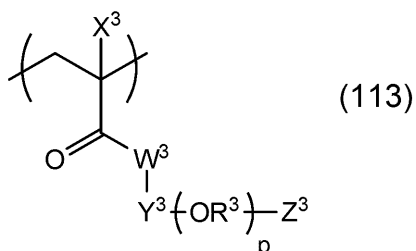
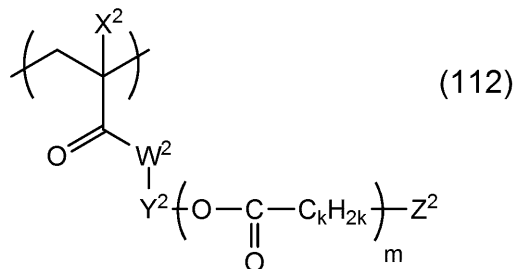
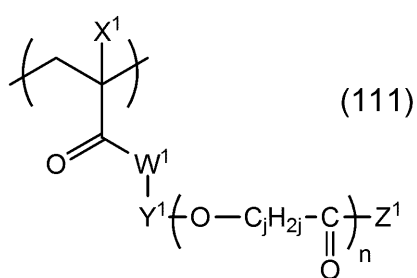
20

30

40

50

【化 1 2】



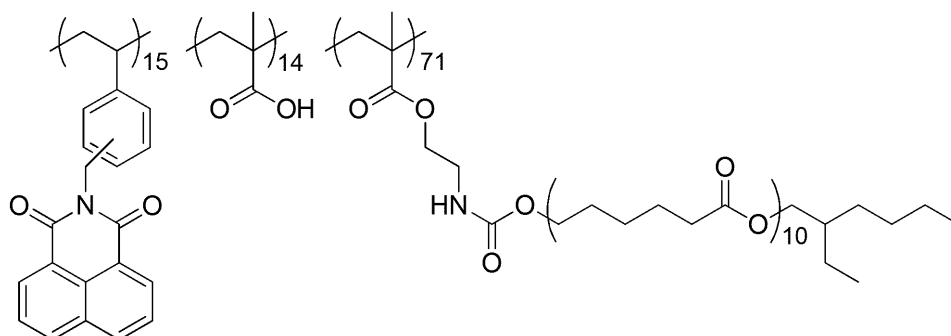
【0072】

式(111)～式(114)において、 W^1 、 W^2 、 W^3 、及び W^4 はそれぞれ独立に酸素原子、または、NHを表し、 X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 、及び X^5 はそれぞれ独立に水素原子又は1価の基を表し、 Y^1 、 Y^2 、 Y^3 、及び Y^4 はそれぞれ独立に2価の連結基を表し、 Z^1 、 Z^2 、 Z^3 、及び Z^4 はそれぞれ独立に1価の基を表し、 R^3 はアルキレン基を表し、 R^4 は水素原子又は1価の基を表し、 n 、 m 、 p 、及び q はそれぞれ独立に1～500の整数を表し、 j 及び k はそれぞれ独立に2～8の整数を表し、式(113)において、 p が2～500のとき、複数存在する R^3 は互いに同じであっても異なってもよく、式(114)において、 q が2～500のとき、複数存在する X^5 及び R^4 は互いに同じであっても異なってもよい。

【0073】

上記グラフト共重合体の詳細は、特開2012-255128号公報の段落番号0025～0094の記載を参酌でき、本明細書には上記内容が組み込まれる。また、上記グラフト共重合体の具体例は、下記の樹脂が挙げられる。また、特開2012-255128号公報の段落番号0072～0094に記載の樹脂が挙げられ、この内容は本明細書に組み込まれる。

【化 1 3】



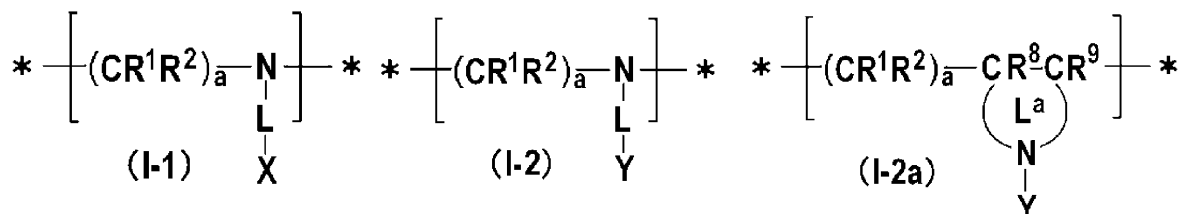
【0074】

また、本発明において、樹脂（分散剤）としては、主鎖及び側鎖の少なくとも一方に窒素原子を含むオリゴイミン系分散剤を用いることも好ましい。オリゴイミン系分散剤として

は、 $pK_a 1.4$ 以下の官能基を有する部分構造Xを有する構造単位と、原子数40～10,000の側鎖Yを含む側鎖とを有し、かつ主鎖及び側鎖の少なくとも一方に塩基性窒素原子を有する樹脂が好ましい。塩基性窒素原子とは、塩基性を呈する窒素原子であれば特に制限はない。オリゴイミン系分散剤は、例えば、下記式(I-1)で表される構造単位と、式(I-2)で表される構造単位、および／または、式(I-2a)で表される構造単位を含む分散剤などが挙げられる。

【0075】

【化14】



10

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

R^8 及び R^9 は R^1 と同義の基である。

20

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

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

30

Xは $pK_a 1.4$ 以下の官能基を有する基を表す。

Yは原子数40～10,000の側鎖を表す。

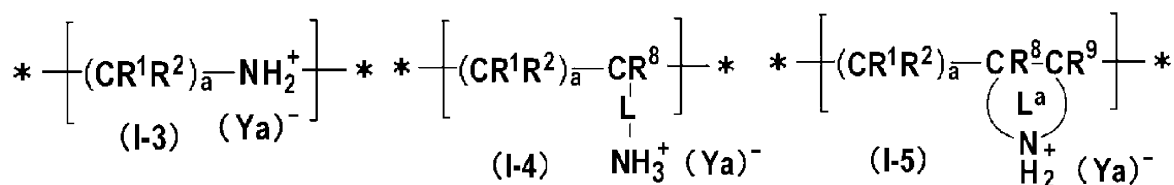
【0076】

オリゴイミン系分散剤は、さらに式(I-3)、式(I-4)、および、式(I-5)で表される構造単位から選ばれる1種以上を共重成分として含有していてもよい。オリゴイミン系分散剤が、このような構造単位を含むことで、赤外線吸収化合物などの分散性を更に向上させることができる。

40

【0077】

【化15】



【0078】

50

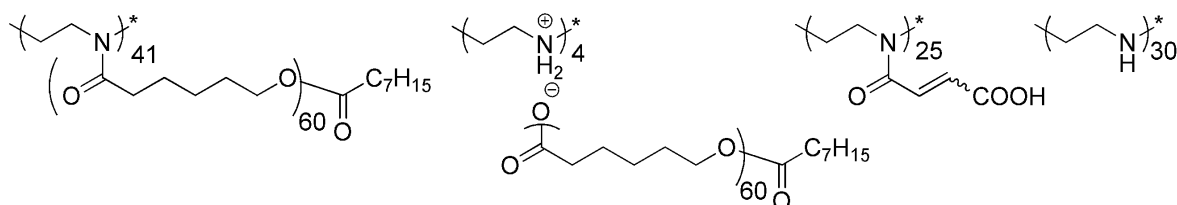
R¹、R²、R⁸、R⁹、L、L^a、a及び*は、式(I-1)、(I-2)、(I-2a)におけるR¹、R²、R⁸、R⁹、L、L^a、a及び*と同義である。

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

【0079】

オリゴイミン系分散剤については、特開2012-255128号公報の段落番号0102～0166の記載を参酌でき、この内容は本明細書に組み込まれる。オリゴイミン系分散剤の具体例としては、例えば、以下が挙げられる。また、特開2012-255128号公報の段落番号0168～0174に記載の樹脂を用いることができる。

【化16】



【0080】

分散剤は、市販品としても入手可能であり、そのような具体例としては、Disperbyk-111(BYK Chemie社製)などが挙げられる。また、特開2014-130338号公報の段落番号0041～0130に記載された顔料分散剤を用いることもでき、この内容は本明細書に組み込まれる。また、上述した酸基を有する樹脂などを分散剤として用いることもできる。

【0081】

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

また、樹脂として酸基を有する樹脂を含有する場合、酸基を有する樹脂の含有量は、組成物の全固形分に対して、0.1～40質量%が好ましい。上限は、20質量%以下が好ましく、10質量%以下がさらに好ましい。下限は、0.5質量%以上が好ましく、1質量%以上がさらに好ましい。

また、樹脂として分散剤を含有する場合、分散剤の含有量は、組成物の全固形分に対して、0.1～40質量%が好ましい。上限は、20質量%以下が好ましく、10質量%以下がさらに好ましい。下限は、0.5質量%以上が好ましく、1質量%以上がさらに好ましい。また、分散剤の含有量は、上述した近赤外線吸収化合物A(近赤外線吸収化合物Aの他に、更に近赤外線吸収化合物A以外の他の顔料を含む場合は、近赤外線吸収化合物Aと他の顔料との合計質量)の100質量部に対して、1～100質量部が好ましい。上限は、80質量部以下が好ましく、60質量部以下がさらに好ましい。下限は、2.5質量部以上が好ましく、5質量部以上がさらに好ましい。

【0082】

<<硬化性化合物>>

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

本発明の組成物を用いてフォトリソグラフィ法でパターン形成を行う場合においては、硬化性化合物としては、重合性化合物を用いることが好ましく、ラジカル重合性化合物を用いることがより好ましい。

また、本発明の組成物を用いてドライエッチング法でパターン形成を行う場合や、パターン形成を行わない場合においては、硬化性化合物としては、環状エーテル基を有する化合物（好ましくは、エポキシ基を有する化合物）を用いることが好ましい。この態様によれば、得られる膜の耐熱性や耐光性等の特性や、ガラス基板などの支持体との密着性をより向上させることができる。

【0083】

硬化性化合物の含有量は、組成物の全固形分に対し、0.1～40質量%が好ましい。下限は、例えば0.5質量%以上がより好ましく、1質量%以上が更に好ましい。上限は、例えば、30質量%以下がより好ましく、20質量%以下が更に好ましい。硬化性化合物は、1種単独であってもよいし、2種以上を併用してもよい。2種以上を併用する場合は、合計量が上記範囲となることが好ましい。

【0084】

（重合性化合物）

重合性化合物は、ラジカル作用により重合可能な化合物が好ましい。すなわち、重合性化合物は、ラジカル重合性化合物であることが好ましい。重合性化合物は、エチレン性不飽和結合を有する基を1個以上有する化合物が好ましく、エチレン性不飽和結合を有する基を2個以上有する化合物がより好ましく、エチレン性不飽和結合を有する基を3個以上有する化合物が更に好ましい。エチレン性不飽和結合を有する基の個数の上限は、たとえば、15個以下が好ましく、6個以下がより好ましい。エチレン性不飽和結合を有する基としては、ビニル基、スチリル基、（メタ）アリル基、（メタ）アクリロイル基などが挙げられ、（メタ）アクリロイル基が好ましい。重合性化合物は、3～15官能の（メタ）アクリレート化合物であることが好ましく、3～6官能の（メタ）アクリレート化合物であることがより好ましい。

【0085】

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

【0086】

重合性化合物の例としては、特開2013-253224号公報の段落番号0033～0034の記載を参酌することができ、この内容は本明細書に組み込まれる。重合性化合物としては、エチレンオキシ変性ペンタエリスリトールテトラアクリレート（市販品としては、NKエステルATM-35E；新中村化学工業（株）製）、ジペンタエリスリトールトリアクリレート（市販品としては、KAYARAD D-330；日本化薬（株）製）、ジペンタエリスリトールテトラアクリレート（市販品としては、KAYARAD D-320；日本化薬（株）製）、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート（市販品としては、KAYARAD D-310；日本化薬（株）製）、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート（市販品としては、KAYARAD DPHA；日本化薬（株）製、A-DPH-12E；新中村化学工業（株）製）、およびこれらの（メタ）アクリロイル基が、エチレングリコール残基および／またはプロピレングリコール残基を介して結合している構造が好ましい。またこれらのオリゴマータイプも使用できる。また、特開2013-253224号公報の段落番号0034～0038の記載を参酌することができ、この内容は本明細書に組み込まれる。また、特開2012-208494号公報の段落番号0477（対応する米国特許出願公開第2012/0235099号明細書の

10

20

30

40

50

段落番号 0585) に記載の重合性モノマー等が挙げられ、これらの内容は本明細書に組み込まれる。また、ジグリセリン EO (エチレンオキシド) 変性 (メタ) アクリレート (市販品としては M-460; 東亜合成製)、ペンタエリスリトールテトラアクリレート (新中村化学工業 (株) 製、A-TMMT)、1, 6-ヘキサンジオールジアクリレート (日本化薬 (株) 製、KAYARAD HDDA) も好ましい。これらのオリゴマータイプも使用できる。例えば、RP-1040 (日本化薬 (株) 製) などが挙げられる。

【0087】

重合性化合物は、カルボキシル基、スルホ基、リン酸基等の酸基を有していてもよい。酸基を有する重合性化合物としては、脂肪族ポリヒドロキシ化合物と不飽和カルボン酸とのエステルなどが挙げられる。脂肪族ポリヒドロキシ化合物の未反応のヒドロキシル基に、非芳香族カルボン酸無水物を反応させて酸基を持たせた重合性化合物が好ましく、特に好ましくは、このエステルにおいて、脂肪族ポリヒドロキシ化合物がペンタエリスリトールおよび／またはジペンタエリスリトールであるものである。市販品としては、例えば、東亜合成株式会社製の多塩基酸変性アクリルオリゴマーとして、アロニックシリーズの M-305、M-510、M-520 などが挙げられる。酸基を有する重合性化合物の酸価は、0.1~40 mg KOH/g が好ましい。下限は 5 mg KOH/g 以上が好ましい。上限は、30 mg KOH/g 以下が好ましい。

【0088】

重合性化合物は、カプロラクトン構造を有する化合物であることも好ましい態様である。カプロラクトン構造を有する重合性化合物としては、分子内にカプロラクトン構造を有する限り特に限定されるものではないが、例えば、トリメチロールエタン、ジトリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ジトリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、グリセリン、ジグリセロール、トリメチロールメラミン等の多価アルコールと、(メタ) アクリル酸及び ε-カプロラクTONをエステル化することにより得られる、ε-カプロラクTON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TON構造を有する重合性化合物としては、特開 2013-253224 号公報の段落番号 0042~0045 の記載を参酌することができ、この内容は本明細書に組み込まれる。カプロラクTON構造を有する化合物は、例えば、日本化薬 (株) から KAYARAD DP CA シリーズとして市販されている、DP CA-20、DP CA-30、DP CA-60、DP CA-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。

【0089】

重合性化合物としては、特公昭 48-41708 号公報、特開昭 51-37193 号公報、特公平 2-32293 号公報、特公平 2-16765 号公報に記載されているウレタンアクリレート類や、特公昭 58-49860 号公報、特公昭 56-17654 号公報、特公昭 62-39417 号公報、特公昭 62-39418 号公報に記載されているエチレンオキサイド系骨格を有するウレタン化合物類も好適である。また、特開昭 63-277653 号公報、特開昭 63-260909 号公報、特開平 1-105238 号公報に記載されている分子内にアミノ構造やスルフィド構造を有する付加重合性化合物類を用いることができる。また、特開 2017-48367 号公報、特許第 6057891 号公報、特許第 6031807 号公報に記載されている化合物を用いることもできる。市販品としては、ウレタンオリゴマー UAS-10、UAB-140 (山陽国策パルプ社製)、UA-7200 (新中村化学工業 (株) 製)、DP HA-40H (日本化薬 (株) 製)、UA-306H、UA-306T、UA-306I、AH-600、T-600、AI-600 (共栄社化学 (株) 製) などが挙げられる。

【0090】

本発明の組成物が重合性化合物を含有する場合、重合性化合物の含有量は、組成物の全固形分に対して、0.1~40 質量% が好ましい。下限は、例えば 0.5 質量% 以上がより好ましく、1 質量% 以上が更に好ましい。上限は、例えば、30 質量% 以下がより好まし

10

20

30

40

50

く、20質量%以下が更に好ましい。重合性化合物は1種単独であってもよいし、2種以上を併用してもよい。重合性化合物を2種以上併用する場合は、合計量が上記範囲となることが好ましい。

【0091】

(環状エーテル基を有する化合物)

環状エーテル基を有する化合物としては、エポキシ基および／またはオキセタニル基を有する化合物が挙げられ、エポキシ基を有する化合物が好ましい。

エポキシ基を有する化合物としては、1分子内にエポキシ基を1つ以上有する化合物が挙げられ、エポキシ基を2つ以上有する化合物が好ましい。エポキシ基は、1分子内に1～100個有することが好ましい。エポキシ基の上限は、例えば、10個以下とすることもでき、5個以下とすることもできる。エポキシ基の下限は、2個以上が好ましい。

【0092】

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

【0093】

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

【0094】

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

【0095】

ノボラック樹脂のグリシジルエーテル化物であるエポキシ樹脂としては、例えばフェノール、クレゾール類、エチルフェノール類、ブチルフェノール類、オクチルフェノール類、ビスフェノールA、ビスフェノールF及びビスフェノールS等のビスフェノール類、ナフトール類等の各種フェノールを原料とするノボラック樹脂、キシリレン骨格含有フェノールノボラック樹脂、ジシクロペンタジエン骨格含有フェノールノボラック樹脂、ビフェニル骨格含有フェノールノボラック樹脂、フルオレン骨格含有フェノールノボラック樹脂等の各種ノボラック樹脂のグリシジルエーテル化物等が挙げられる。

【0096】

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

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

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

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

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

ハロゲン化フェノール類をグリシジル化したエポキシ樹脂としては、例えばブロム化ビスフェノールA、ブロム化ビスフェノールF、ブロム化ビスフェノールS、ブロム化フェノールノボラック、ブロム化クレゾールノボラック、クロル化ビスフェノールS、クロル化ビスフェノールA等のハロゲン化フェノール類をグリシジル化したエポキシ樹脂が挙げられる。

【0097】

エポキシ基を持つ重合性不飽和化合物とそれ以外の他の重合性不飽和化合物との共重合体としては、市場から入手可能な製品では、マープルーフG-0150M、G-0105SA、G-0130SP、G-0250SP、G-1005S、G-1005SA、G-1010S、G-2050M、G-01100、G-01758(以上、日油(株)製、エポキシ基含有ポリマー)等が挙げられる。エポキシ基を持つ重合性不飽和化合物としては、例えばアクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、4-ビニル-1-シクロヘキセン-1,2-エポキシド等が挙げられる。また他の重合性不飽和化合物の共重合体としては、例えばメチル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、スチレン、ビニルシクロヘキサンなどが挙げられ、特にメチル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、スチレンが好ましい。

【0098】

エポキシ樹脂のエポキシ当量は、310~3300g/eqであることが好ましく、310~1700g/eqであることがより好ましく、310~1000g/eqであることが更に好ましい。

【0099】

エポキシ樹脂は、市販品を用いることもできる。例えば、EPICLON HP-4700(DIC(株)製)、JER1031S(三菱化学(株)製)、EHPE3150((株)ダイセル製)、EOCN-1020(日本化薬(株)製)などが挙げられる。

【0100】

本発明において、環状エーテル基を有する化合物としては、特開2013-011869号公報の段落番号0034~0036、特開2014-043556号公報の段落番号0147~0156、特開2014-089408号公報の段落番号0085~0092に記載された化合物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。

【0101】

本発明の組成物が環状エーテル基を有する化合物を含有する場合、環状エーテル基を有する化合物の含有量は、組成物の全固形分に対して、0.1~40質量%が好ましい。下限は、例えば0.5質量%以上がより好ましく、1質量%以上が更に好ましい。上限は、例えば、30質量%以下がより好ましく、20質量%以下が更に好ましい。環状エーテル基を有する化合物は1種単独であってもよいし、2種以上を併用してもよい。環状エーテル基を有する化合物を2種以上併用する場合は、合計量が上記範囲となることが好ましい。また、本発明の組成物が、重合性化合物と環状エーテル基を有する化合物とを含む場合、

10

20

30

40

50

両者の質量比は、重合性化合物：環状エーテル基を有する化合物＝１００：１～１００：４００が好ましく、１００：１～１００：１００がより好ましい。

【０１０２】

<<光重合開始剤>>

本発明の組成物は、光重合開始剤を含有することができる。特に、本発明の組成物が、重合性化合物（好ましくはラジカル重合性化合物）を含む場合、光重合開始剤を含有することが好ましい。光重合開始剤としては、特に制限はなく、公知の光重合開始剤の中から適宜選択することができる。例えば、紫外領域から可視領域の光線に対して感光性を有する化合物が好ましい。光重合開始剤は、光ラジカル重合開始剤が好ましい。

【０１０３】

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

【０１０４】

光重合開始剤は、露光感度の観点から、トリハロメチルトリアジン化合物、ベンジルジメチルケタール化合物、 α -ヒドロキシケトン化合物、 α -アミノケトン化合物、アシルホスフィン化合物、フォスフィンオキサイド化合物、メタロセン化合物、オキシム化合物、トリアリ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、シクロペンタジエン-ベンゼン-鉄錯体、ハロメチルオキサジアゾール化合物および3-アリアル置換クマリン化合物からなる群より選択される化合物が好ましい。

【０１０５】

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

【０１０６】

光重合開始剤は、オキシム化合物を用いることが好ましい。オキシム化合物の具体例としては、特開2001-233842号公報に記載の化合物、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、特開2016-21012号公報に記載の化合物、特開2017-19766号公報に記載の化合物、特許第6065596号公報に記載の化合物、国際公開WO2015/152153号公

10

20

30

40

50

報に記載の化合物、国際公開WO2017/051680公報に記載の化合物などが挙げられる。本発明において好適に用いることができるオキシム化合物としては、例えば、3-ベンゾイルオキシイミノブタン-2-オン、3-アセトキシイミノブタン-2-オン、3-プロピオニルオキシイミノブタン-2-オン、2-アセトキシイミノペンタン-3-オン、2-アセトキシイミノ-1-フェニルプロパン-1-オン、2-ベンゾイルオキシイミノ-1-フェニルプロパン-1-オン、3-(4-トルエンスルホニルオキシ)イミノブタン-2-オン、及び2-エトキシカルボニルオキシイミノ-1-フェニルプロパン-1-オンなどが挙げられる。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号公報に記載の化合物等も挙げられる。

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

【0107】

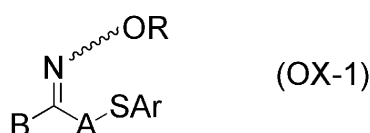
また上記記載以外のオキシム化合物として、カルバゾール環のN位にオキシムが連結した特表2009-519904号公報に記載の化合物、ベンゾフェノン部位にヘテロ置換基が導入された米国特許第7626957号公報に記載の化合物、色素部位にニトロ基が導入された特開2010-15025号公報及び米国特許公開2009-292039号公報に記載の化合物、国際公開WO2009/131189号公報に記載のケトオキシム化合物、トリアジン骨格とオキシム骨格を同一分子内に含有する米国特許7556910号公報に記載の化合物、405nmに吸収極大を有しg線光源に対して良好な感度を有する特開2009-221114号公報に記載の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

【0108】

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

【0109】

【化17】



【0110】

式(OX-1)中、RおよびBは各々独立に一価の置換基を表し、Aは二価の有機基を表し、Arはアリール基を表す。式(OX-1)の詳細については、特開2013-029760号公報の段落番号0276~0304の記載を参酌でき、この内容は本明細書に組み込まれる。

【0111】

本発明は、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。

【0112】

【 0 1 1 3 】

10

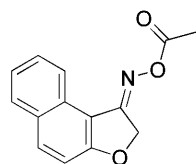
本発明において好ましく使用されるオキシム化合物の具体例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【 0 1 1 5 】

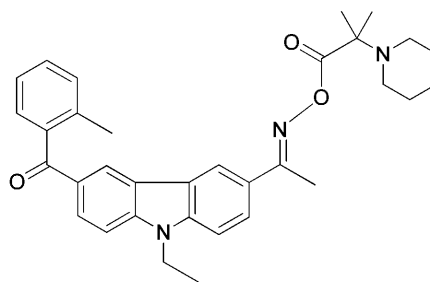
【化 1 8】



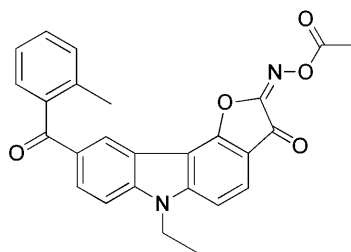
【化 19】



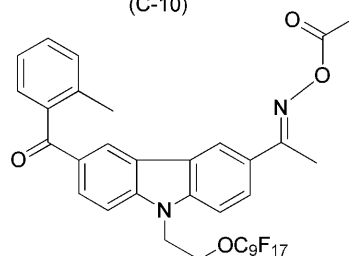
(C-9)



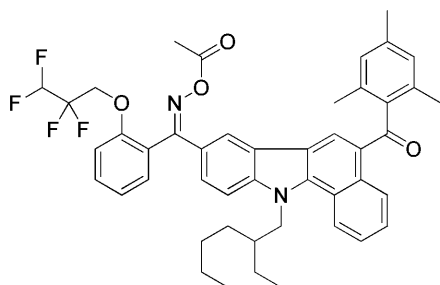
(C-10)



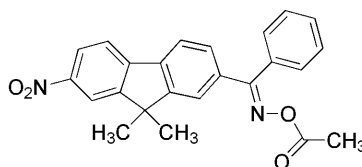
(C-11)



(C-12)



(C-13)



(C-14)

【0116】

オキシム化合物は、350nm～500nmの波長領域に吸収極大を有する化合物が好ましく、360nm～480nmの波長領域に吸収極大を有する化合物がより好ましい。また、オキシム化合物は、365nm及び405nmの吸光度が高い化合物が好ましい。オキシム化合物の365nm又は405nmにおけるモル吸光係数は、感度の観点から、1,000～300,000であることが好ましく、2,000～300,000であることがより好ましく、5,000～200,000であることが特に好ましい。

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

【0117】

光重合開始剤は、オキシム化合物と α -アミノケトン化合物とを含むことも好ましい。両者を併用することで、現像性が向上し、矩形性に優れたパターンを形成しやすい。オキシム化合物と α -アミノケトン化合物とを併用する場合、オキシム化合物100質量部に対して、 α -アミノケトン化合物が50～600質量部が好ましく、150～400質量部がより好ましい。

【0118】

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

10

20

30

40

50

始剤を２種類以上含む場合は、その合計量が上記範囲となることが好ましい。

【０１１９】

<<エポキシ硬化剤>>

本発明の組成物がエポキシ基を有する化合物を含む場合、エポキシ硬化剤をさらに含むことが好ましい。エポキシ硬化剤としては、例えばアミン系化合物、酸無水物系化合物、アミド系化合物、フェノール系化合物、多価カルボン酸、チオール化合物などが挙げられる。エポキシ硬化剤としては耐熱性、硬化物の透明性という観点から多価カルボン酸が好ましく、分子内に二つ以上のカルボン酸無水物基を有する化合物が最も好ましい。エポキシ硬化剤の具体例としては、コハク酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、N，N－ジメチル－４－アミノピリジン、ペンタエリスリトールテトラキス（３－メルカプトプロピオネート）などが挙げられる。エポキシ硬化剤は、特開２０１６－０７５７２０号公報の段落番号００７２～００７８に記載の化合物、特開２０１７－０３６３７９号公報に記載の化合物を用いることもでき、この内容は本明細書に組み込まれる。

10

【０１２０】

エポキシ硬化剤の含有量は、エポキシ基を有する化合物１００質量部に対し、０．０１～２０質量部が好ましく、０．０１～１０質量部がより好ましく、０．１～６．０質量部がさらに好ましい。

【０１２１】

<<有機溶剤>>

本発明の組成物は、有機溶剤を含有する。有機溶剤は、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。

20

【０１２２】

有機溶剤の例としては、例えば、以下の有機溶剤が挙げられる。エステル類として、例えば、酢酸エチル、酢酸－n－ブチル、酢酸イソブチル、酢酸シクロヘキシル、ギ酸アミル、酢酸イソアミル、プロピオン酸ブチル、酪酸イソプロピル、酪酸エチル、酪酸ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、アルキルオキシ酢酸アルキル（例えば、アルキルオキシ酢酸メチル、アルキルオキシ酢酸エチル、アルキルオキシ酢酸ブチル（例えば、メトキシ酢酸メチル、メトキシ酢酸エチル、メトキシ酢酸ブチル、エトキシ酢酸メチル、エトキシ酢酸エチル等））、３－アルキルオキシプロピオン酸アルキルエステル類（例えば、３－アルキルオキシプロピオン酸メチル、３－アルキルオキシプロピオン酸エチル等（例えば、３－メトキシプロピオン酸メチル、３－メトキシプロピオン酸エチル、３－エトキシプロピオン酸メチル、３－エトキシプロピオン酸エチル等））、２－アルキルオキシプロピオン酸アルキルエステル類（例えば、２－アルキルオキシプロピオン酸メチル、２－アルキルオキシプロピオン酸エチル、２－アルキルオキシプロピオン酸プロピル等（例えば、２－メトキシプロピオン酸メチル、２－メトキシプロピオン酸エチル、２－メトキシプロピオン酸プロピル、２－エトキシプロピオン酸メチル、２－エトキシプロピオン酸エチル））、２－アルキルオキシ－２－メチルプロピオン酸メチル及び２－アルキルオキシ－２－メチルプロピオン酸エチル（例えば、２－メトキシ－２－メチルプロピオン酸メチル、２－エトキシ－２－メチルプロピオン酸エチル等）、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、ピルビン酸プロピル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、２－オキソブタン酸メチル、２－オキソブタン酸エチル等が挙げられる。エーテル類として、例えば、ジエチレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフラン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート等が挙げられる。ケトン類として、例えば、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、２－ヘプ

30

40

50

タノン、3-ヘプタノン等が挙げられる。芳香族炭化水素類として、例えば、トルエン、キシレン等が挙げられる。ただし有機溶剤としての芳香族炭化水素類（ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等）は、環境面等の理由により低減したほうがよい場合がある（例えば、有機溶剤全量に対して、50質量ppm（parts per million）以下とすることもでき、10質量ppm以下とすることもでき、1質量ppm以下とすることもできる）。

【0123】

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

【0124】

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

【0125】

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

【0126】

有機溶剤は、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。

【0127】

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

【0128】

有機溶剤の含有量は、組成物の全量に対し、10～90質量%であることが好ましく、20～80質量%であることがより好ましく、25～75質量%であることが更に好ましい。

【0129】

<<重合禁止剤>>

本発明の組成物は、重合禁止剤を含有させてもよい。重合禁止剤としては、ハイドロキノン、p-メトキシフェノール、ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、ピロガロール、tert-ブチルカテコール、ベンゾキノン、4,4'-チオビス（3-メチル-6-tert-ブチルフェノール）、2,2'-メチレンビス（4-メチル-6-tert-ブチルフェノール）、N-ニトロソフェニルヒドロキシアミン塩（アンモニウム塩、第一セリウム塩等）が挙げられる。中でも、p-メトキシフェノールが好ましい。重合禁止剤の含有量は、組成物の全固形分に対して、0.01～5質量%が好ましい。

【0130】

<<<界面活性剤>>>

本発明の組成物は、塗布性をより向上させる観点から、界面活性剤を含有させてもよい。界面活性剤としては、フッ素系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、シリコン系界面活性剤などの各種界面活性剤を使用できる。

【0131】

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

【0132】

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

【0133】

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

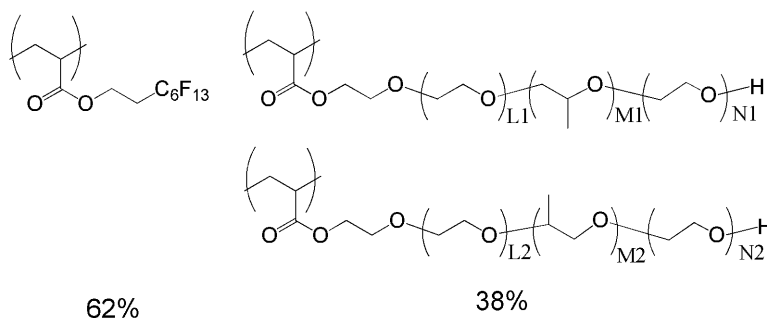
【0134】

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

【0135】

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

【化20】



$$L1+N1+L2+N2=14$$

$$M1+M2=17$$

10

20

30

40

50

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

【0136】

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

【0137】

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

【0138】

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

【0139】

アニオン系界面活性剤としては、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。

【0140】

シリコーン系界面活性剤としては、例えば、トーレシリコーンDC3PA、トーレシリコーンSH7PA、トーレシリコーンDC11PA、トーレシリコーンSH21PA、トーレシリコーンSH28PA、トーレシリコーンSH29PA、トーレシリコーンSH30PA、トーレシリコーンSH8400（以上、東レ・ダウコーニング（株）製）、TSF-4440、TSF-4300、TSF-4445、TSF-4460、TSF-4452（以上、モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ社製）、KP341、KF6001、KF6002（以上、信越シリコーン株式会社製）、BYK307、BYK323、BYK330（以上、ビックケミー社製）等が挙げられる。

【0141】

界面活性剤の含有量は、組成物の全固形分に対して、0.001~2.0質量%が好ましく、0.005~1.0質量%がより好ましい。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。

【0142】

<<紫外線吸収剤>>

本発明の組成物は、紫外線吸収剤を含有してもよい。紫外線吸収剤は、共役ジエン化合物、アミノジエン化合物、サリシレート化合物、ベンゾフェノン化合物、ベンゾトリアゾール化合物、アクリロニトリル化合物、ヒドロキシフェニルトリアジン化合物などを用いることができる。これらの詳細については、特開2012-208374号公報の段落番号0052~0072、特開2013-68814号公報の段落番号0317~0334の

10

20

30

40

50

記載を参酌でき、これらの内容は本明細書に組み込まれる。共役ジエン化合物の市販品としては、例えば、UV-503（大東化学（株）製）などが挙げられる。また、ベンゾトリアゾール化合物としてはミヨシ油脂製のMYUAシリーズ（化学工業日報、2016年2月1日）を用いてもよい。

紫外線吸収剤の含有量は、本発明の組成物の全固形分に対して、0.01～10質量%が好ましく、0.01～5質量%がより好ましい。

【0143】

<<シランカップリング剤>>

本発明の組成物は、シランカップリング剤を含有してもよい。本発明の組成物にシランカップリング剤を含有させることで、支持体上に本発明の組成物を用いて膜を形成した際に、支持体と膜との密着性を高めることができる。ガラス基板などの支持体上に本発明の組成物を用いて膜を形成した積層体を近赤外線カットフィルタとして用いる場合において、特に有効である。

【0144】

なお、本発明において、シランカップリング剤は、上述した硬化性化合物とは異なる成分である。本発明において、シランカップリング剤は、加水分解性基とそれ以外の官能基とを有するシラン化合物を意味する。また、加水分解性基とは、ケイ素原子に直結し、加水分解反応及び縮合反応の少なくともいずれかによってシロキサン結合を生じ得る置換基をいう。加水分解性基としては、例えば、ハロゲン原子、アルコキシ基、アシルオキシ基などが挙げられ、アルコキシ基が好ましい。すなわち、シランカップリング剤は、アルコキシシリル基を有する化合物が好ましい。また、加水分解性基以外の官能基は、樹脂との間で相互作用もしくは結合を形成して親和性を示す基が好ましい。例えば、ビニル基、スチリル基、（メタ）アクリロイル基、メルカプト基、エポキシ基、オキセタニル基、アミノ基、ウレイド基、スルフィド基、イソシアネート基、フェニル基などが挙げられ、（メタ）アクリロイル基およびエポキシ基が好ましい。シランカップリング剤の具体例としては、後述の実施例で示す化合物が挙げられる。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、国際公開WO2016/158819号公報の段落番号0139～0140に記載の化合物が挙げられ、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

【0145】

シランカップリング剤の含有量は、組成物の全固形分に対して、0.01～15.0質量%が好ましく、0.05～10.0質量%がより好ましく、0.1～5.0質量%が更に好ましく、0.5～3.0質量%が特に好ましい。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。

【0146】

<<その他成分>>

本発明の組成物は、必要に応じて、増感剤、硬化促進剤、フィラー、熱硬化促進剤、熱重合禁止剤、可塑剤、密着促進剤及びその他の助剤類（例えば、導電性粒子、充填剤、消泡剤、難燃剤、レベリング剤、剥離促進剤、酸化防止剤、潜在酸化防止剤、香料、表面張力調整剤、連鎖移動剤など）を含有してもよい。これらの成分は、特開2008-250074号公報の段落番号0101～0104、0107～0109等の記載を参酌でき、この内容は本明細書に組み込まれる。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。酸化防止剤としては、分子量500以上のフェノール化合物、分子量500以上の亜リン酸エステル化合物又は分子量500以上のチオエーテル化合物がより好ましい。これらは2種以上を混合して使用してもよい。フェノール化合物としては、フェノール系酸化防止剤として知られる任意のフェノール化合物を使用することができる。好ましいフェノール化合物としては、ヒンダードフェノール化合物が挙げられる。特に、フェノール性水酸基に隣接する部位（オルト位

）に置換基を有する化合物が好ましい。前述の置換基としては炭素数1～22の置換又は無置換のアルキル基が好ましく、メチル基、エチル基、プロピオニル基、イソプロピオニル基、ブチル基、イソブチル基、ｔ-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ｔ-ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、イソオクチル基、2-エチルヘキシル基がより好ましい。また、酸化防止剤は、同一分子内にフェノール基と亜リン酸エステル基を有する化合物も好ましい。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-tert-ブチルジベンゾ[d, f][1, 3, 2]ジオキサホスフェピン-2-イル)オキシ〕エチル〕アミン、および亜リン酸エチルビス(2, 4-ジ-tert-ブチル-6-メチルフェニル)からなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物が挙げられる。これらは、市販品として入手できる。例えば、アデカスタブ AO-20、アデカスタブ AO-30、アデカスタブ AO-40、アデカスタブ AO-50、アデカスタブ AO-50F、アデカスタブ AO-60、アデカスタブ AO-60G、アデカスタブ AO-80、アデカスタブ AO-330((株)ADEKA)などが挙げられる。また、酸化防止剤として、国際公開WO2017/006600号公報に記載された多官能ヒンダードアミン酸化防止剤を用いることもできる。酸化防止剤の含有量は、組成物の全固形分に対して、0.01～20質量%であることが好ましく、0.3～15質量%であることがより好ましい。酸化防止剤は、1種類のみでもよく、2種類以上でもよい。2種類以上の場合、合計量が上記範囲となることが好ましい。

10

20

潜在酸化防止剤とは、酸化防止剤として機能する部位が保護基で保護された化合物であって、100～250℃で加熱するか、又は酸/塩基触媒存在下で80～200℃で加熱することにより保護基が脱離して酸化防止剤として機能する化合物である。潜在酸化防止剤としては国際公開WO2014/021023号公報、国際公開WO2017/030005号公報、特開2017-008219号公報に記載された化合物が挙げられる。市販品としては、アデカアークルズGPA-5001((株)ADEKA製)等が挙げられる。

【0147】

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

30

【0148】

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

【0149】

<組成物の調製方法>

本発明の組成物は、前述の成分を混合して調製できる。

組成物の調製に際しては、各成分を一括配合してもよいし、各成分を有機溶剤に溶解または分散した後に逐次配合してもよい。また、配合する際の投入順序や作業条件は特に制約を受けない。例えば、全成分を同時に有機溶剤に溶解または分散して組成物を調製してもよいし、必要に応じては、各成分を適宜配合した2つ以上の溶液または分散液をあらかじめ調製し、使用時(塗布時)にこれらを混合して組成物として調製してもよい。

40

【0150】

また、本発明の組成物は、上述した近赤外線吸収化合物Aやその他の顔料などの粒子を分散させるプロセスを含むことが好ましい。粒子を分散させるプロセスにおいて、粒子の分散に用いる機械力としては、圧縮、圧搾、衝撃、剪断、キャビテーションなどが挙げられる。これらプロセスの具体例としては、ビーズミル、サンドミル、ロールミル、ボールミル、ペイントシェーカー、マイクロフルイダイザー、高速インペラー、サンドグラインダー、フロージェットミキサー、高圧湿式微粒化、超音波分散などが挙げられる。またサン

50

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

10

【0151】

組成物の調製にあたり、異物の除去や欠陥の低減などの目的で、組成物をフィルタでろ過することが好ましい。フィルタとしては、従来からろ過用途等に用いられているフィルタであれば特に限定されることなく用いることができる。例えば、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）等のフッ素樹脂、ナイロン（例えばナイロン-6、ナイロン-6,6）等のポリアミド系樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン（PP）等のポリオレフィン樹脂（高密度、超高分子量のポリオレフィン樹脂を含む）等の素材を用いたフィルタが挙げられる。これら素材の中でもポリプロピレン（高密度ポリプロピレンを含む）およびナイロンが好ましい。

20

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

【0152】

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

30

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

第2のフィルタは、第1のフィルタと同様の素材等で形成されたものを使用することができる。

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

40

【0153】

<膜>

次に、本発明の膜について説明する。本発明の膜は、上述した本発明の組成物を用いてなるものである。本発明の膜は、赤外線遮蔽性および可視透明性に優れるので、近赤外線カットフィルタとして好ましく用いることができる。また、熱線遮蔽フィルタとして用いることもできる。また、環境光センサ用のフィルタ（環境光としては太陽光、照明（蛍光灯、黄色灯、オレンジ灯、赤色灯、またはこれらの照度測定用）など）や、バンドパス用フィルタとして用いることもできる。

本発明の膜は、パターンを有していてもよく、パターンを有さない膜（平坦膜）であって

50

もよい。また、本発明の膜は、支持体上に積層して用いてもよく、本発明の膜を支持体から剥離して用いてもよい。

【0154】

本発明の膜の厚さは、目的に応じて適宜調整できる。膜厚は20 μm 以下が好ましく、10 μm 以下がより好ましく、5 μm 以下がさらに好ましい。膜厚の下限は、0.1 μm 以上が好ましく、0.2 μm 以上がより好ましく、0.3 μm 以上が更に好ましい。

【0155】

本発明の膜および後述の近赤外線カットフィルタは、波長650～1000 nmの範囲に極大吸収波長を有することが好ましい。下限は、670 nm以上が好ましく、700 nm以上がより好ましい。上限は、950 nm以下が好ましく、900 nm以下がより好ましく、850 nm以下が更に好ましく、800 nm以下が特に好ましい。

10

【0156】

本発明の膜および後述の近赤外線カットフィルタは、波長400～550 nmの光の平均透過率が70%以上であることが好ましく、80%以上がより好ましく、85%以上がさらに好ましく、90%以上が特に好ましい。また、波長400～550 nmの全ての範囲での透過率が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%以上であることが更に好ましい。

【0157】

本発明の膜および後述の近赤外線カットフィルタは、波長650～1000 nmの範囲（好ましくは波長650～950 nm、より好ましくは波長650～900 nm、更に好ましくは650～850 nm、特に好ましくは650～800 nm）の少なくとも1点での透過率が20%以下であることが好ましく、15%以下がより好ましく、10%以下がさらに好ましい。

20

【0158】

本発明の膜は、有彩色着色剤を含むカラーフィルタと組み合わせて用いることもできる。カラーフィルタは、有彩色着色剤を含む着色組成物を用いて製造できる。有彩色着色剤としては、本発明の組成物で説明した有彩色着色剤が挙げられる。着色組成物は、樹脂、重合性化合物、光重合開始剤、界面活性剤、有機溶剤、重合禁止剤、紫外線吸収剤などをさらに含有することができる。これらの詳細については、本発明の組成物で説明した材料が挙げられ、これらを用いることができる。また、本発明の膜に有彩色着色剤を含有させて、近赤外線カットフィルタとカラーフィルタとしての機能を備えたフィルタとしてもよい。

30

【0159】

なお、本発明において、近赤外線カットフィルタとは、可視領域の波長の光（可視光）を透過させ、近赤外領域の波長の光（近赤外線）の少なくとも一部を遮光するフィルタを意味する。近赤外線カットフィルタは、可視領域の波長の光をすべて透過するものであってもよく、可視領域の波長の光のうち、特定の波長領域の光を通過させ、特定の波長領域の光を遮光するものであってもよい。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、特定の波長領域の光を通過させ、特定の波長領域の光を遮光するフィルタを意味する。

【0160】

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

40

【0161】

<近赤外線カットフィルタ>

次に、本発明の近赤外線カットフィルタについて説明する。本発明の近赤外線カットフィルタは、上述した本発明の膜を有する。本発明の近赤外線カットフィルタは、本発明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態様も好ましい。

【0162】

本発明の近赤外線カットフィルタにおいて、上述した本発明の膜はパターンを有していて

50

もよく、パターンを有さない膜（平坦膜）であってもよい。

【0163】

本発明の近赤外線カットフィルタにおいて、上述した本発明の膜は、支持体上に積層されていてもよい。この近赤外線カットフィルタは、固体撮像素子の用途に好ましく用いることができる。支持体としては、透明基材が挙げられる。透明基材は、少なくとも可視光を透過できる材料で構成されたものであれば特に限定されない。例えば、ガラス、結晶、樹脂などが挙げられ、ガラスが好ましい。すなわち、透明基材はガラス基板であることが好ましい。ガラスとしては、ソーダライムガラス、ホウケイ酸ガラス、無アルカリガラス、石英ガラス、銅含有ガラスなどが挙げられる。銅含有ガラスとしては、銅を含有するリン酸塩ガラス、銅を含有するフツリン酸塩ガラスなどが挙げられる。銅含有ガラスの市販品としては、NF-50（AGCテクノグラス（株）製）、BG-60、BG-61（以上、ショット社製）、CD5000（HOYA（株）製）等が挙げられる。結晶としては、例えば、水晶、ニオブ酸リチウム、サファイヤ等が挙げられる。樹脂としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等のポリエステル樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン酢酸ビニル共重合体等のポリオレフィン樹脂、ノルボルネン樹脂、ポリアクリレート、ポリメチルメタクリレート等のアクリル樹脂、ウレタン樹脂、塩化ビニル樹脂、フッ素樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリビニルブチラル樹脂、ポリビニルアルコール樹脂等が挙げられる。また、支持体と本発明の膜との密着性を高めるため、支持体の表面には下地層などが設けられていてもよい。

また、本発明の膜をガラス基板に積層して用いる場合においては、本発明の膜は、シランカップリング剤および／またはエポキシ基を有する化合物を含む組成物を用いて形成してなる膜であることが好ましい。この態様によれば、ガラス基板と本発明の膜との密着性をより強固にすることができる。本発明の近赤外線カットフィルタは従来公知の方法で製造できる。また、国際公開WO2017/030174号公報、国際公開WO2017/018419号公報に記載された方法にて製造することもできる。

【0164】

本発明の近赤外線カットフィルタを支持体上に積層して用いる場合において、近赤外線カットフィルタは、本発明の膜の他に、更に、誘電体多層膜を有することも好ましい。この態様によれば、視野角が広く、赤外線遮蔽性に優れた近赤外線カットフィルタとすることができる。誘電体多層膜は、透明基材の片面に設けてもよいし、両面に設けてもよい。誘電体多層膜を透明基材の片面に設ける場合には、製造コストを抑えることができる。誘電体多層膜を透明基材の両面に設ける場合には、高い強度を有し、反りの生じにくい近赤外線カットフィルタを得ることができる。また、誘電体多層膜は、透明基材と接していてもよく、接していなくてもよい。本発明の近赤外線カットフィルタは、透明基材と誘電体多層膜との間に、本発明の膜を有し、本発明の膜と誘電体多層膜とが接していることが好ましい。このような構成とすることにより、本発明の膜が、誘電体多層膜により酸素や湿度から遮断され、近赤外線カットフィルタの耐光性や耐湿性が良化する。更には、視野角が広く、赤外線遮蔽性に優れた赤外線カットフィルタが得られ易い。また、本発明の膜は、耐熱性などの耐久性に優れているので、本発明の膜表面に誘電体多層膜を形成する際において、本発明の膜自体の分光特性が低下しにくい。このため、本発明の膜表面に誘電体多層膜を設ける場合において特に効果的である。

【0165】

なお、本発明において、誘電体多層膜とは、光の干渉の効果を利用して赤外線を遮光する膜である。具体的には、屈折率の異なる誘電体層（高屈折率材料層と低屈折率材料層）を、交互に2層以上積層してなる膜である。高屈折率材料層を構成する材料としては、屈折率が1.7以上（好ましくは1.7～2.5）の材料を用いることが好ましい。例えば、酸化チタン、酸化ジルコニウム、五酸化タンタル、五酸化ニオブ、酸化ランタン、酸化イットリウム、酸化亜鉛、硫化亜鉛または酸化インジウムを主成分とし酸化チタン、酸化錫および／または酸化セリウムなどを少量含有させたものが挙げられる。低屈折率材料層を構成する材料としては、屈折率が1.6以下（好ましくは1.2～1.6）の材料を用いる

ことが好ましい。例えば、シリカ、アルミナ、フッ化ランタン、フッ化マグネシウムおよび六フッ化アルミニウムナトリウムが挙げられる。高屈折率材料層および低屈折率材料層の各層の厚みは、遮断しようとする赤外線波長 λ (nm) の $0.1\lambda \sim 0.5\lambda$ の厚みであることが好ましい。また、誘電体多層膜における高屈折率材料層と低屈折率材料層の合計の積層数は、 $2 \sim 100$ 層が好ましく、 $2 \sim 60$ 層がより好ましく、 $2 \sim 40$ 層が更に好ましい。誘電体多層膜の詳細については、特開2014-41318号公報の段落番号0255～0259の記載を参酌でき、この内容は本明細書に組み込まれる。

【0166】

本発明の近赤外線カットフィルタが、本発明の膜と、透明基材と、誘電体多層膜とを有する場合において、各層の積層の順序は特に限定はないが、例えば、以下の(1)～(10)の層構成が挙げられる。以下において、透明基材を層A、本発明の膜を層B、誘電体多層膜を層Cと記載する。

- (1) 層A／層B／層C
- (2) 層A／層C／層B
- (3) 層C／層A／層B
- (4) 層B／層A／層B／層C
- (5) 層C／層A／層B／層C
- (6) 層B／層A／層C／層B
- (7) 層C／層A／層C／層B
- (8) 層C／層B／層A／層B／層C
- (9) 層C／層B／層A／層C／層B
- (10) 層B／層C／層A／層C／層B

【0167】

本発明の近赤外線カットフィルタは、本発明の膜の他に、更に、銅を含有する層、紫外線吸収層などを有していてもよい。近赤外線カットフィルタが、更に、銅を含有する層を有することで、視野角が広く、赤外線遮蔽性に優れた近赤外線カットフィルタが得られ易い。また、近赤外線カットフィルタが、更に、紫外線吸収層を有することで、紫外線遮蔽性に優れた近赤外線カットフィルタとすることができる。紫外線吸収層としては、例えば、国際公開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。銅を含有する層としては、銅錯体を含む層（銅錯体含有層）としては、銅錯体を含む組成物を用いて形成してなる層が挙げられる。銅錯体は、 $700 \sim 1200$ nmの波長領域に極大吸収波長を有する化合物が好ましい。銅錯体の極大吸収波長は、 $720 \sim 1200$ nmの波長領域に有することがより好ましく、 $800 \sim 1100$ nmの波長領域に有することがさらに好ましい。

【0168】

<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み方向で隣接していてもよく、隣接していなくてもよい。本発明の膜と、カラーフィルタとが厚み方向で隣接していない場合は、カラーフィルタが形成された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。

【0169】

<パターン形成方法>

次に、本発明の組成物を用いたパターン形成方法について説明する。パターン形成方法は、本発明の組成物を用いて支持体上に組成物層を形成する工程と、フォトリソグラフィ法またはドライエッチング法により、組成物層に対してパターンを形成する工程と、を含む。

【0170】

本発明の膜と、カラーフィルタとが積層した積層体を製造する場合は、本発明の膜のパタ

10

20

30

40

50

ーン形成と、カラーフィルタのパターン形成は、別々に行ってもよい。また、本発明の膜とカラーフィルタとの積層体に対してパターン形成を行ってもよい（すなわち、本発明の膜とカラーフィルタとのパターン形成を同時に行ってもよい）。

【0171】

本発明の膜とカラーフィルタとのパターン形成を別々に行う場合とは、次の態様を意味する。本発明の膜およびカラーフィルタのいずれか一方に対してパターン形成を行う。次いで、パターン形成したフィルタ層上に、他方のフィルタ層を形成する。次いで、パターン形成を行っていないフィルタ層に対してパターン形成を行う。

【0172】

パターン形成方法は、フォトリソグラフィ法でのパターン形成方法であってもよく、ドライエッチング法でのパターン形成方法であってもよい。フォトリソグラフィ法でのパターン形成方法の場合、ドライエッチング工程が不要なため工程数を削減できるという効果が得られる。ドライエッチング法でのパターン形成方法の場合、フォトリソグラフィ機能が不要なため、近赤外線吸収化合物などの濃度を上げることができる。

【0173】

本発明の膜のパターン形成と、カラーフィルタのパターン形成とを別々に行う場合、各フィルタ層のパターン形成方法は、フォトリソグラフィ法のみ、または、ドライエッチング法のみで行ってもよい。また、一方のフィルタ層をフォトリソグラフィ法でパターン形成し、他方のフィルタ層をドライエッチング法でパターン形成してもよい。ドライエッチング法とフォトリソグラフィ法とを併用してパターン形成を行う場合、1層目については、ドライエッチング法によりパターン形成を行い、2層目以降については、フォトリソグラフィ法によりパターン形成を行うことが好ましい。

【0174】

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

また、ドライエッチング法でのパターン形成方法は、各組成物を用いて支持体上に組成物層を形成し、硬化して硬化物層を形成する工程と、硬化物層上にフォトレジスト層を形成する工程と、露光および現像することによりフォトレジスト層をパター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。

【0175】

<<組成物層を形成する工程>>

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

【0176】

支持体としては、例えば、上述した透明基材が挙げられる。また、支持体として、半導体基板（例えば、シリコン基板）上にCCDやCMOS等の固体撮像素子（受光素子）が設けられた固体撮像素子用基板を用いることができる。固体撮像素子用基板を用いた場合においては、パターンは、固体撮像素子用基板の固体撮像素子形成面側（おもて面）に形成してもよいし、固体撮像素子非形成面側（裏面）に形成してもよい。支持体上には、必要により、上部の層との密着改良、物質の拡散防止或いは基板表面の平坦化のために下塗り層を設けてもよい。

【0177】

支持体への組成物の適用方法としては、公知の方法を用いることができる。例えば、滴下法（ドロップキャスト）；スリットコート法；スプレー法；ロールコート法；回転塗布法（スピニング）；流延塗布法；スリットアンドスピン法；プリウエット法（たとえば、特開2009-145395号公報に記載されている方法）；インクジェット（例

10

20

30

40

50

例えばオンデマンド方式、ピエゾ方式、サーマル方式)、ノズルジェット等の吐出系印刷、フレキソ印刷、スクリーン印刷、グラビア印刷、反転オフセット印刷、メタルマスク印刷法などの各種印刷法;金型等を用いた転写法;ナノインプリント法などが挙げられる。インクジェットでの適用方法としては、特に限定されず、例えば「広がる・使えるインクジェット―特許に見る無限の可能性―、2005年2月発行、住ベテクノリサーチ」に示された特許公報に記載の方法(特に115ページ~133ページ)や、特開2003-262716号公報、特開2003-185831号公報、特開2003-261827号公報、特開2012-126830号公報、特開2006-169325号公報などに記載の方法が挙げられる。

【0178】

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

プリベークを行う場合、プリベーク温度は、150℃以下が好ましく、120℃以下がより好ましく、110℃以下が更に好ましい。下限は、例えば、50℃以上とすることができ、80℃以上とすることもできる。プリベーク温度を150℃以下で行うことにより、例えば、イメージセンサの光電変換膜を有機素材で構成した場合において、これらの特性をより効果的に維持することができる。

また、支持体として厚さが200μm以下のガラス基板を用いた場合においては、支持体の反りを抑制する目的で、プリベーク温度の上限は120℃以下が好ましく、110℃以下がより好ましく、100℃以下がさらに好ましい。

プリベーク時間は、10秒~3000秒が好ましく、40~2500秒がより好ましく、80~220秒がさらに好ましい。乾燥は、ホットプレート、オーブン等で行うことができる。

【0179】

(フォトリソグラフィ法でパターン形成する場合)

<<露光工程>>

次に、組成物層を、パターン状に露光する(露光工程)。例えば、組成物層に対し、ステッパー等の露光装置を用いて、所定のマスクパターンを有するマスクを介して露光することで、パターン露光することができる。これにより、露光部分を硬化することができる。露光に際して用いることができる放射線(光)としては、g線、i線等の紫外線が好ましく、i線がより好ましい。照射量(露光量)は、例えば、0.03~2.5J/cm²が好ましく、0.05~1.0J/cm²がより好ましく、0.08~0.5J/cm²が最も好ましい。

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1000W/m²~100000W/m²(例えば、5000W/m²、15000W/m²、35000W/m²)の範囲から選択することができる。酸素濃度と露光照度は適宜条件を組み合わせるとよく、例えば、酸素濃度10体積%で照度10000W/m²、酸素濃度35体積%で照度20000W/m²などとすることができる。

【0180】

<<現像工程>>

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

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

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

10

20

30

40

50

しい。また、残渣除去性を向上するため、現像液を60秒ごとに振り切り、更に新たに現像液を供給する工程を数回繰り返してもよい。

【0181】

現像液に用いるアルカリ剤としては、例えば、アンモニア水、エチルアミン、ジエチルアミン、ジメチルエタノールアミン、ジグリコールアミン、ジエタノールアミン、ヒドロキシアミン、エチレンジアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド、ベンジルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、ジメチルビス(2-ヒドロキシエチル)アンモニウムヒドロキシド、コリン、ピロール、ピペリジン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセンなどの有機アルカリ性化合物や、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウムなどの無機アルカリ性化合物が挙げられる。現像液は、これらのアルカリ剤を純水で希釈したアルカリ性水溶液が好ましく使用される。アルカリ性水溶液のアルカリ剤の濃度は、0.001~10質量%が好ましく、0.01~1質量%がより好ましい。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、現像後純水で洗浄(リンス)することが好ましい。

【0182】

現像後、乾燥を施した後に加熱処理(ポストバーク)を行うこともできる。ポストバークは、膜の硬化を完全なものとするための現像後の加熱処理である。ポストバークを行う場合、ポストバーク温度は、例えば100~240℃が好ましい。膜硬化の観点から、200~230℃がより好ましい。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、ポストバーク温度は、150℃以下が好ましく、120℃以下がより好ましく、100℃以下が更に好ましく、90℃以下が特に好ましい。下限は、例えば、50℃以上とすることができる。ポストバークは、現像後の膜に対して、上記条件になるようにホットプレートやコンベクションオーブン(熱風循環式乾燥機)、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、ポストバークは行わなくてもよい。

【0183】

(ドライエッチング法でパターン形成する場合)

ドライエッチング法でのパターン形成は、支持体上に形成した組成物層を硬化して硬化物層を形成し、次いで、得られた硬化物層に対して、パターニングされたフォトリジスト層をマスクとしてエッチングガスを用いて行うことができる。フォトリジスト層の形成においては、更にプリバーク処理を施すことが好ましい。特に、フォトリ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(ポストバーク処理)を実施する形態が望ましい。ドライエッチング法でのパターン形成については、特開2013-064993号公報の段落番号0010~0067の記載を参酌でき、この内容は本明細書に組み込まれる。

【0184】

<固体撮像素子、カメラモジュール>

本発明の固体撮像素子は、上述した本発明の膜を有する。また、本発明のカメラモジュールは、本発明の膜を有する。本発明の固体撮像素子およびカメラモジュールの構成としては、本発明の膜を有する構成であり、固体撮像素子やカメラモジュールとして機能する構成であれば特に限定はない。例えば、以下のような構成が挙げられる。

【0185】

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ゲ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

10

20

30

40

50

よびフォトダイオード受光部を覆うように形成された窒化シリコン等からなるデバイス保護膜を有し、デバイス保護膜上に、本発明の膜を有する構成である。さらに、デバイス保護膜上であって、本発明の膜の下（支持体に近い側）に集光手段（例えば、マイクロレンズ等。以下同じ）を有する構成や、本発明の膜上に集光手段を有する構成等であってもよい。また、カラーフィルタは、隔壁により例えば格子状に仕切られた空間に、各色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。

【0186】

<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、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する目的、周辺機器の誤作動を防止する目的、各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できる。

【0187】

画像表示装置の定義や詳細については、例えば「電子ディスプレイデバイス（佐々木 昭夫著、（株）工業調査会 1990 年発行）」、「ディスプレイデバイス（伊吹 順章著、産業図書（株）平成元年発行）」などに記載されている。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。

【0188】

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

【0189】

<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。

【0190】

以下、本発明の赤外線センサの一実施形態について、図面を用いて説明する。

図 1 において、符号 110 は、固体撮像素子である。固体撮像素子 110 上に設けられている撮像領域は、近赤外線カットフィルタ 111 と、赤外線透過フィルタ 114 とを有する。また、近赤外線カットフィルタ 111 上には、カラーフィルタ 112 が積層している。カラーフィルタ 112 および赤外線透過フィルタ 114 の入射光 h v 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。

【0191】

近赤外線カットフィルタ 111 は、可視領域の光を透過し、近赤外領域の光を遮蔽するフィルタである。近赤外線カットフィルタ 111 の分光特性は、使用する赤外発光ダイオー

10

20

30

40

50

ド（赤外ＬＥＤ）の発光波長により選択される。近赤外線カットフィルタ１１１は本発明の組成物を用いて形成することができる。

【０１９２】

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

【０１９３】

赤外線透過フィルタ１１４は、使用する赤外ＬＥＤの発光波長によりその特性は選択される。例えば、赤外ＬＥＤの発光波長が８５０ｎｍである場合、赤外線透過フィルタ１１４は、膜の厚み方向における光透過率の、波長４００～６５０ｎｍ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。

【０１９４】

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

【０１９５】

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

赤外線透過フィルタ１１４の分光特性、膜厚等の測定方法を以下に示す。

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

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

【０１９６】

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

【実施例】

【０１９７】

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。

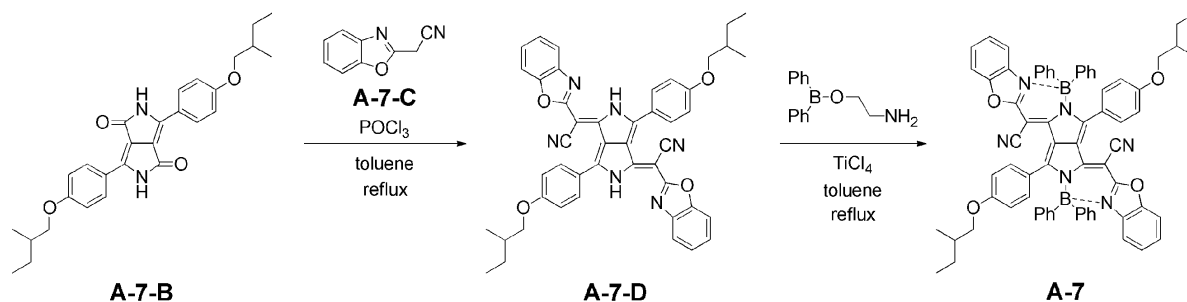
【０１９８】

<合成例１>

（近赤外線吸収化合物Ａ－７の合成）

下記スキームに従い、近赤外線吸収化合物Ａ－７を合成した。

【化 2 1】



10

【化合物 A-7-D の合成】

化合物 A-7-B の 120 質量部と、化合物 A-7-C の 198 質量部とを、トルエン 1350 mL に懸濁させ、90～100℃にてオキシ塩化リンの 240 質量部を滴下した。この反応液を加熱還流下 2 時間攪拌した後、30℃以下に冷却した。この反応液に、氷冷下、内温が 20～30℃になるように、メタノール 1350 mL を滴下し、20～30℃で 30 分攪拌した。この反応液をろ過し、ろ物をメタノール 670 mL でかけ洗いし、化合物 A-7-D を 77.5 質量部得た。

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 0.96–1.03 (t, 6H, J=7.5 Hz), 1.04–1.10 (d, 6H, J=6.7 Hz), 1.29–1.41 (m, 2H), 1.56–1.71 (m, 2H), 1.83–2.06 (m, 2H), 3.82–4.01 (m, 4H), 7.09–7.20 (m, 4H), 7.26–7.37 (m, 4H), 7.46–7.56 (m, 2H), 7.56–7.65 (m, 2H), 7.70–7.80 (m, 4H), 12.4 (s, 2H)

20

【0199】

【近赤外線吸収化合物 A-7 の合成】

化合物 A-7-D の 100 質量部と、ジフェニルボリン酸 2-アミノエチルの 76 質量部とを、トルエン 1600 mL に懸濁させ、20～40℃にて四塩化チタン 61.5 質量部を滴下した。この反応液を 40℃にて 30 分攪拌した後、加熱還流下 3 時間攪拌した。この反応液を 30℃まで冷却し、氷冷下、内温が 20～30℃になるように、メタノール 800 mL を滴下し、20～30℃で 30 分攪拌した。この反応液をろ過し、ろ物をメタノール 800 mL でかけ洗いし、近赤外線吸収化合物 A-7 を 143 質量部得た。

30

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 0.94–1.05 (t, 6H, J=7.5 Hz), 1.00–1.05 (d, 6H, J=6.8 Hz), 1.56–2.27 (m, 6H), 3.60–3.84 (m, 4H), 6.37–6.52 (m, 6H), 6.61–6.70 (m, 4H), 6.97–7.04 (m, 2H), 7.06–7.39 (m, 24H)

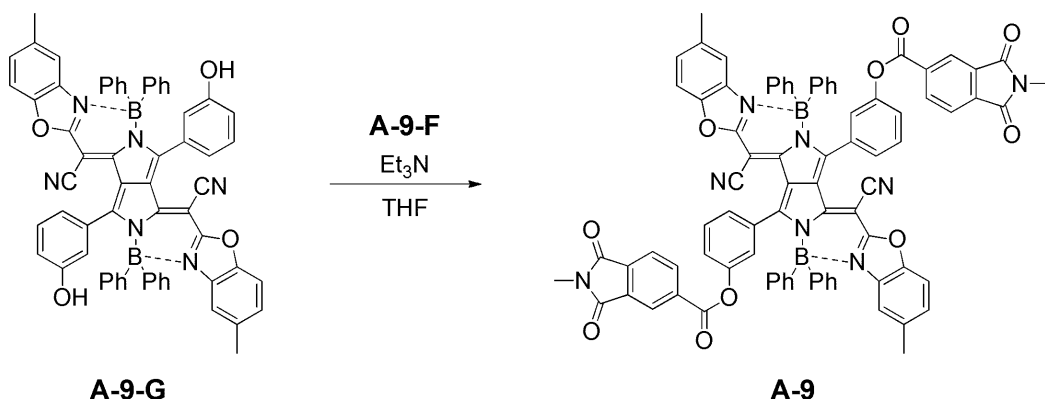
< 合成例 2 >

(近赤外線吸収化合物 A-9 の合成)

下記スキームに従い、化合物 A-9 を合成した。

40

A-9-F



20

30

【 0 2 0 0 】

【 0 2 0 1 】

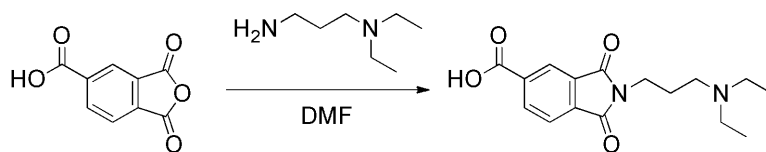
40

【 0 2 0 2 】

＜顔料誘導体 B-9, B-10 の合成＞

近赤外線吸収化合物 A-9 の合成例と同様の方法で合成した。なお、顔料誘導体 B-9 および B-10 の中間体として使用する化合物 B-9-E は下記の通り合成した。

【化 23】



B-9-E

10

トリメリット酸無水物 60 質量部を DMF 420 質量部に溶解し、氷冷下、3-ジエチルアミノプロピルアミン 42.7 質量部を内温が 30℃以下になるように滴下した。この反応液を 20～30℃で 20 分間攪拌した後、155℃まで昇温し、3 時間加熱還流した。この反応液を 30℃まで放冷して酢酸エチル 420 mL を添加し、20～30℃で 20 分間攪拌した。この反応液をろ過し、酢酸エチル 420 mL でかけ洗いし、化合物 B-9-E を 90 質量部得た。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, D_2O) δ 1.22 (t, 6H), 1.98–2.12 (m, 2H), 3.11–3.25 (m, 6H), 3.71 (t, 2H), 7.77–7.82 (m, 1H), 8.10 (s, 1H), 8.13–8.18 (m, 1H)

20

【0203】

＜近赤外線吸収化合物の溶解度の測定＞

大気圧下にて、25℃のプロピレングリコールメチルエーテルアセテートの 1 L に対し近赤外線吸収化合物約 100 mg (精秤した値を X mg とする) を添加し、30 分間攪拌した。次いで、5 分間静置した後ろ過し、ろ物を 80℃2 時間で減圧乾燥し、精秤した (精秤した値を Y mg とする)。プロピレングリコールメチルエーテルアセレートに溶解した近赤外線吸収化合物の溶解度を下記式から算出した。

溶解度 (mg / L) = X - Y

【0204】

30

＜近赤外線吸収化合物の極大吸収波長の測定＞

下記表に記載の近赤外線吸収化合物を、下記表に記載の測定溶媒に溶解させて試料溶液を調製した。分光光度計 U-4100 (日立ハイテクノロジーズ社製) を用いて、試料溶液の波長 300～1300 nm の吸光度を測定して極大吸収波長を求めた。

【0205】

40

50

【表 1】

近赤外線吸収化合物	溶解度 [mg/L]	極大吸収波長 [nm]	極大吸収波長測定溶媒
A-1	0.12	717	クロロホルム
A-2	0.64	765	塩化メチレン
A-3	0.33	775	クロロホルム
A-4	5.82	740	ジメチルホルムアミド
A-5	22.4	794	クロロホルム
A-6	15.5	744	クロロホルム
A-7	0.13	740	クロロホルム
AR-1	100	780	クロロホルム
AR-2	100	750	クロロホルム
AR-3	100	808	クロロホルム
AR-4	32.1	765	クロロホルム
AR-5	0.00	700	クロロホルム
A-8	0.03	750	クロロホルム
A-9	1.63	750	クロロホルム
A-10	0.05	745	クロロホルム
A-11	12.4	740	クロロホルム
A-12	1.27	869	クロロホルム
A-13	0.08	746	クロロホルム
A-14	0.01	750	クロロホルム
A-15	14.4	748	クロロホルム
A-16	22.3	740	クロロホルム
A-17	0.57	732	クロロホルム
A-18	2.05	726	クロロホルム
A-19	1.25	726	クロロホルム
A-20	0.02	718	クロロホルム
A-21	5.47	710	クロロホルム
A-22	0.03	757	クロロホルム
A-23	5.62	708	クロロホルム
A-24	7.88	711	クロロホルム
A-25	2.51	680	クロロホルム
A-26	11.2	665	クロロホルム
A-27	6.74	810	クロロホルム
A-28	1.92	737	クロロホルム
A-29	0.57	810	クロロホルム
A-30	3.58	737	クロロホルム
A-31	7.69	823	クロロホルム
A-32	0.42	705	クロロホルム
A-33	10.7	709	クロロホルム
A-34	7.72	680	クロロホルム
A-35	5.11	700	クロロホルム
A-36	4.29	715	クロロホルム
A-37	0.65	675	クロロホルム
A-38	0.88	750	クロロホルム
A-39	2.68	698	クロロホルム
A-40	11.2	706	クロロホルム
A-41	0.94	710	クロロホルム
A-42	0.33	703	クロロホルム
A-43	2.22	848	クロロホルム
A-44	11.3	854	クロロホルム
A-45	11.6	724	クロロホルム
A-46	13.9	782	クロロホルム
A-47	15.2	740	テトラヒドロフラン
A-48	10.1	798	塩化メチレン
A-49	6.4	752	塩化メチレン
A-50	29.4	725	塩化メチレン
A-51	28.3	751	クロロホルム
A-52	27.5	762	クロロホルム

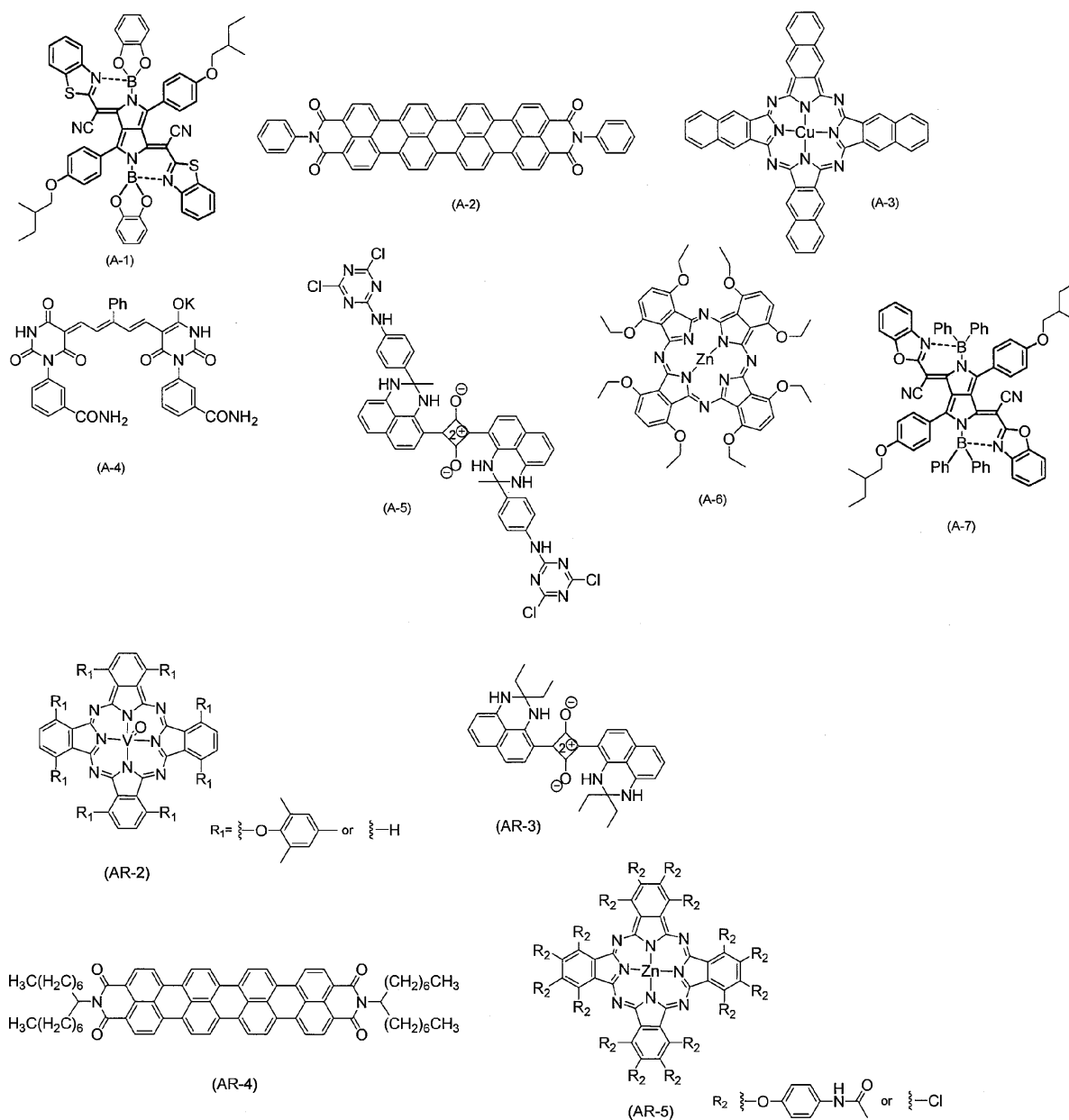
【0206】

A-1～A-7、AR-2～AR-5：下記構造の化合物。なお、AR-2において、R¹における波線は結合手である。R¹の4個は「-H」である。AR-5において、R²における波線は結合手である。R²の8個は「-Cl」である。

A-8～A-52：上述した近赤外線吸収化合物の具体例で説明した化合物A-8～A-52

AR-1：4，5-オクタキス（フェニルチオ）-3，6-｛テトラキス（2，6-ジメチルフェノキシ）-テトラキス（n-ヘキシルアミノ）｝銅フタロシアニン（特開2010-160380号公報の段落番号0092に記載の（A-1））

【化 2 4】



【 0 2 0 7 】

<分散液の調製>

下記表に記載の近赤外線吸収化合物 10 質量部、下記表に記載の顔料誘導体 3 質量部、下記表に記載の分散剤 7.8 質量部、プロピレングリコールメチルエーテルアセート (PGMEA) 150 質量部、および直径 0.3 mm のジルコニアビーズ 230 質量部を混合し、ペイントシェーカーを用いて 5 時間分散処理を行い、ビーズをろ過で分離して分散液を製造した。

なお、分散液 8 は、近赤外線吸収化合物として A-1 と A-2 とを質量比で、 $A-1/A-2 = 1/5$ の割合で混合して使用した。また、分散液 9 は、近赤外線吸収化合物として A-4 と A-5 とを質量比で、 $A-4/A-5 = 3/1$ の割合で混合して使用した。また、分散液 69 は、近赤外線吸収化合物として A-8 と A-9 とを質量比で、 $A-8/A-9 = 1/2$ の割合で混合して使用した。また、分散液 70 は、近赤外線吸収化合物として A-9 と A-18 とを質量比で、 $A-9/A-18 = 1/4$ の割合で混合して使用した。また、分散液 71 は、近赤外線吸収化合物として A-9 と A-23 とを質量比で、 $A-9/A-23 = 3/1$ の割合で混合して使用した。また、分散液 72 は、近赤外線吸収化合物として A-32 と A-38 とを質量比で、 $A-32/A-38 = 1/1$ の割合で混合し

て使用した。

【0208】

<分散性の評価>

以下の方法で、分散液の粘度及び分散液中における近赤外線吸収化合物の平均粒子径を測定し、分散性を評価した。なお、分散液10～12については、近赤外線吸収化合物が溶剤中に溶解していたため、分散性の評価は行わなかった。

(粘度)

E型粘度計を用いて、25℃での分散液の粘度を、回転数1000rpmの条件で測定し、下記基準で評価した。

A：1mPa・s以上15mPa・s以下

B：15mPa・sを超え30mPa・s以下

C：30mPa・sを超え100mPa・s以下

D：100mPa・sを超える

【0209】

分散液中における近赤外線吸収化合物の平均粒子径を、日機装（株）製のMICROTRACUPA 150を用いて、体積基準で測定した。

A：近赤外線吸収化合物の平均粒子径が5nm以上50nm以下

B：近赤外線吸収化合物の平均粒子径が50nmを超え100nm以下

C：近赤外線吸収化合物の平均粒子径が100nmを超え500nm以下

D：近赤外線吸収化合物の平均粒子径が500nmを超える

【0210】

【表2】

	近赤外線吸収化合物	顔料誘導体	分散剤	分散性	
				粘度	平均粒子径
分散液1	A-1	B-1	D-2	A	A
分散液2	A-2	B-1	D-2	A	A
分散液3	A-3	B-2	D-1	A	A
分散液4	A-4	B-2	D-1	A	A
分散液5	A-5	B-1	D-2	A	A
分散液6	A-6	B-1	D-2	A	A
分散液7	A-7	B-3	D-2	A	A
分散液8	A-1/A-2=1/5	B-1	D-2	A	A
分散液9	A-4/A-5=3/1	B-1	D-2	A	A
分散液10	AR-1	B-1	D-2	—	—
分散液11	AR-2	B-2	D-1	—	—
分散液12	AR-3	B-1	D-2	—	—
分散液13	AR-4	B-1	D-2	C	C
分散液14	AR-5	B-2	D-1	C	C

10

20

30

40

50

【表 3】

	近赤外線吸収化合物	顔料誘導体	分散剤	分散性	
				粘度	平均粒子径
分散液15	A-8	B-4	D-2	A	A
分散液16	A-9	B-4	D-2	A	A
分散液17	A-9	B-5	D-2	A	A
分散液18	A-9	B-6	D-2	A	A
分散液19	A-9	B-7	D-2	A	A
分散液20	A-9	B-8	D-2	A	A
分散液21	A-9	B-9	D-3	A	A
分散液22	A-9	B-10	D-3	A	A
分散液23	A-10	B-5	D-2	A	A
分散液24	A-11	B-3	D-2	A	A
分散液25	A-12	B-5	D-2	A	A
分散液26	A-13	B-6	D-2	A	A
分散液27	A-13	B-7	D-2	A	A
分散液28	A-13	B-9	D-3	A	A
分散液29	A-13	B-10	D-3	A	A
分散液30	A-14	B-6	D-2	A	A
分散液31	A-15	B-6	D-2	A	A
分散液32	A-16	B-6	D-2	B	A
分散液33	A-17	B-7	D-2	A	A
分散液34	A-18	B-5	D-2	A	A
分散液35	A-19	B-5	D-2	A	A
分散液36	A-20	B-4	D-2	A	A
分散液37	A-21	B-1	D-2	A	A
分散液38	A-22	B-8	D-2	A	A
分散液39	A-23	B-13	D-2	A	A
分散液40	A-24	B-13	D-2	A	A
分散液41	A-25	B-13	D-2	A	A
分散液42	A-26	B-14	D-2	A	A
分散液43	A-27	B-11	D-2	A	A
分散液44	A-28	B-14	D-2	B	A
分散液45	A-29	B-11	D-2	A	A
分散液46	A-30	B-13	D-2	A	A
分散液47	A-31	B-11	D-2	A	A
分散液48	A-32	B-14	D-2	A	A
分散液49	A-33	B-14	D-2	A	A
分散液50	A-34	B-12	D-2	B	A
分散液51	A-35	B-13	D-2	A	A
分散液52	A-36	B-12	D-2	B	A
分散液53	A-37	B-13	D-2	A	A
分散液54	A-38	B-13	D-2	A	A
分散液55	A-39	B-13	D-2	A	A
分散液56	A-40	B-13	D-2	A	A
分散液57	A-41	B-13	D-2	A	A
分散液58	A-42	B-13	D-2	A	A
分散液59	A-43	B-14	D-2	A	A
分散液60	A-44	B-14	D-2	A	A
分散液61	A-45	B-2	D-1	B	A
分散液62	A-46	B-2	D-1	B	A
分散液63	A-47	B-2	D-1	B	A
分散液64	A-48	B-2	D-1	A	A
分散液65	A-49	B-2	D-1	A	A
分散液66	A-50	B-2	D-1	B	B
分散液67	A-51	B-2	D-1	B	B
分散液68	A-52	B-2	D-1	B	B
分散液69	A-8/A-9=1/2	B-8	D-2	A	A
分散液70	A-9/A-18=1/4	B-8	D-2	A	A
分散液71	A-9/A-23=3/1	B-8	D-2	A	A
分散液72	A-32/A-38=1/1	B-13	D-2	A	A

10

20

30

40

【0 2 1 1】

上記表に記載の原料は以下の通りである。

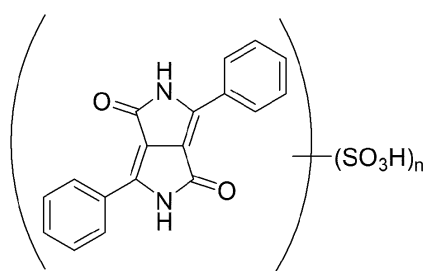
（近赤外線吸収化合物）

A-1～A-52、AR-1～AR-5：上述した化合物

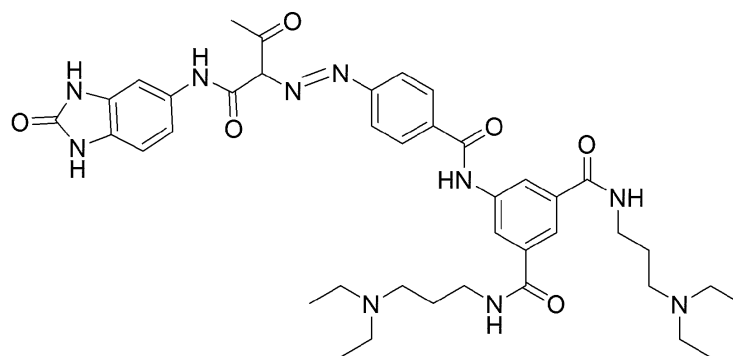
（顔料誘導体）

B-1～B-14：下記構造の化合物

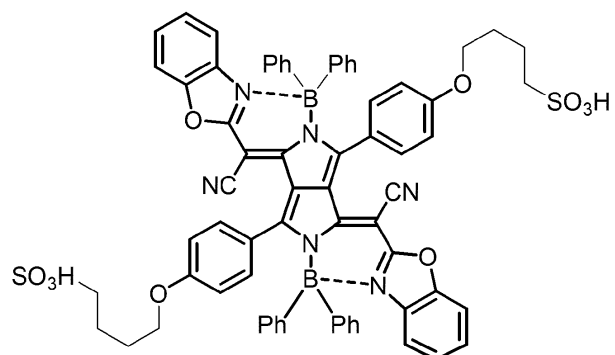
【化 2 5】



(B-1)



(B-2)



(B-3)

10

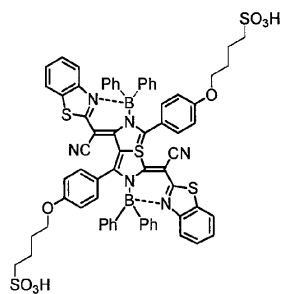
20

30

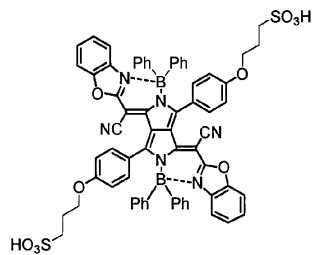
40

50

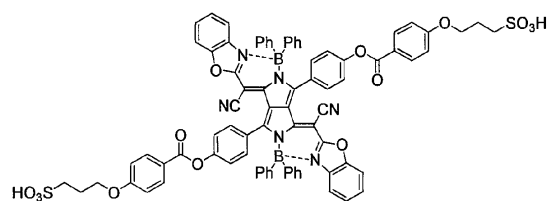
【化 2 6】



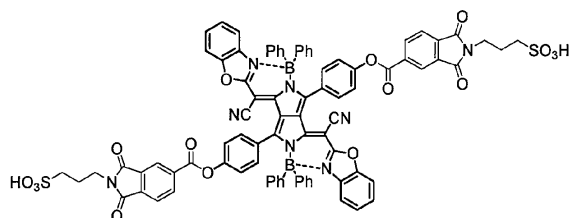
(B-4)



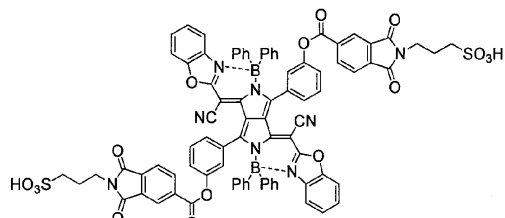
(B-5)



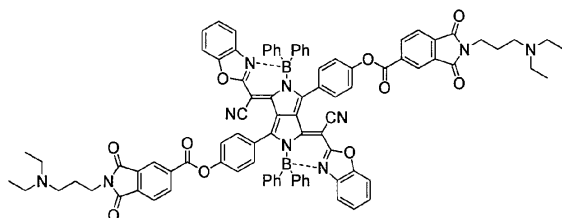
(B-6)



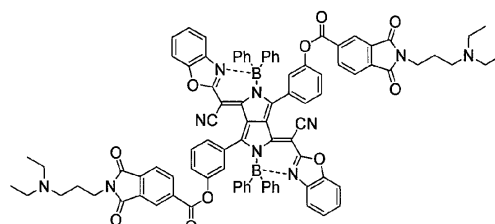
(B-7)



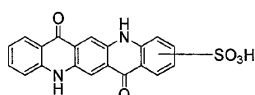
(B-8)



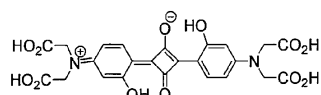
(B-9)



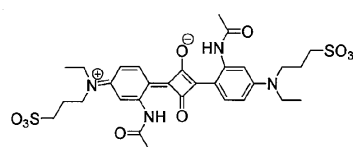
(B-10)



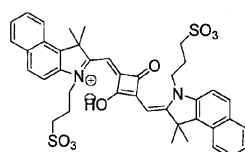
(B-11)



(B-12)



(B-13)



(B-14)

(分散剤)

D-1: 下記構造の樹脂 (酸価 = 105 mg KOH / g、重量平均分子量 = 8000)。主鎖に付記した数値は繰り返し単位の質量比を表し、側鎖に付記した数値は、繰り返し単位の数を表す。

D-2: 下記構造の樹脂 (酸価 = 32.3 mg KOH / g、アミン価 = 45.0 mg KOH / g、重量平均分子量 = 22900)。主鎖に付記した数値は繰り返し単位の質量比を表し、側鎖に付記した数値は、繰り返し単位の数を表す。

D-3: 下記構造を有する樹脂 (酸価 = 99.1 mg KOH / g、重量平均分子量 = 38000)。主鎖に付記した数値は繰り返し単位の質量比を表し、側鎖に付記した数値は、繰り返し単位の数を表す。

10

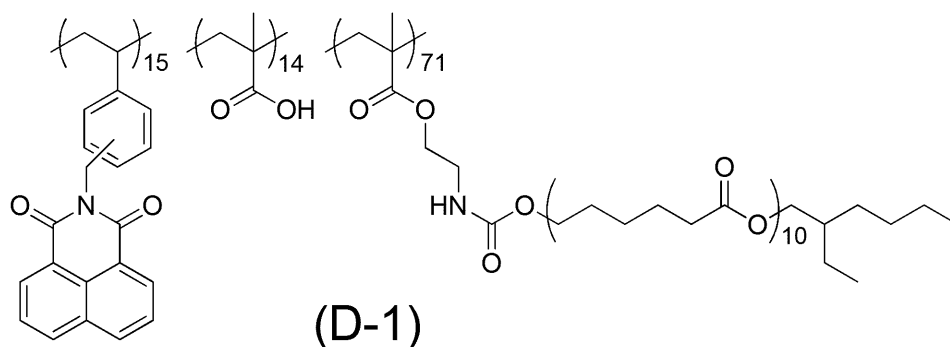
20

30

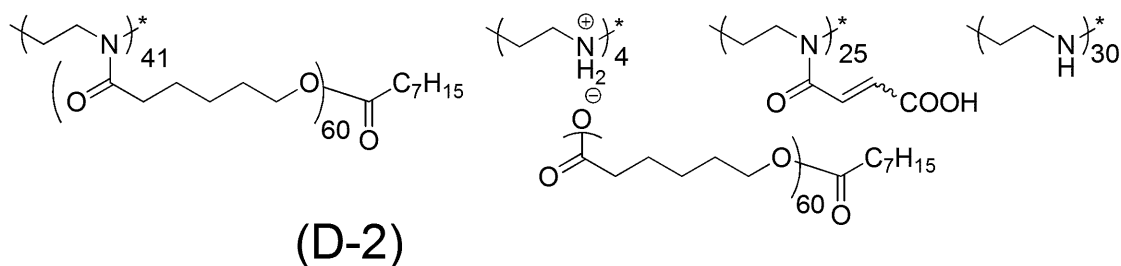
40

50

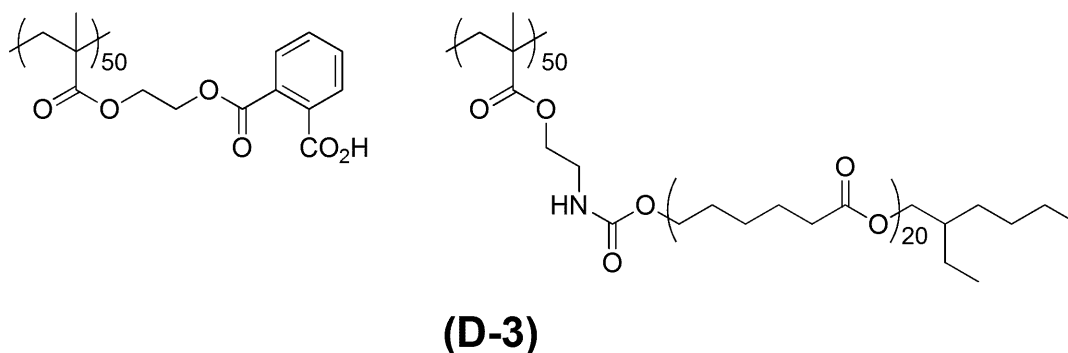
【化 2 7】



10



20



30

【 0 2 1 2 】

〔試験例 1〕

＜硬化性組成物の調製＞

下記の成分を混合して、硬化性組成物を作製した。なお、実施例 3 は、樹脂として、E-1 と E-3 とを質量比で E-1 / E-3 = 2 / 1 の割合で混合して用いた。また、実施例 5 は、樹脂として、E-1 と E-2 とを質量比で E-1 / E-2 = 4 / 1 の割合で混合して用いた。また、実施例 14、21、24、30、38、44、56、63 についても同様に、樹脂として下記表に記載の樹脂を下記表に記載の割合で混合して用いた。

40

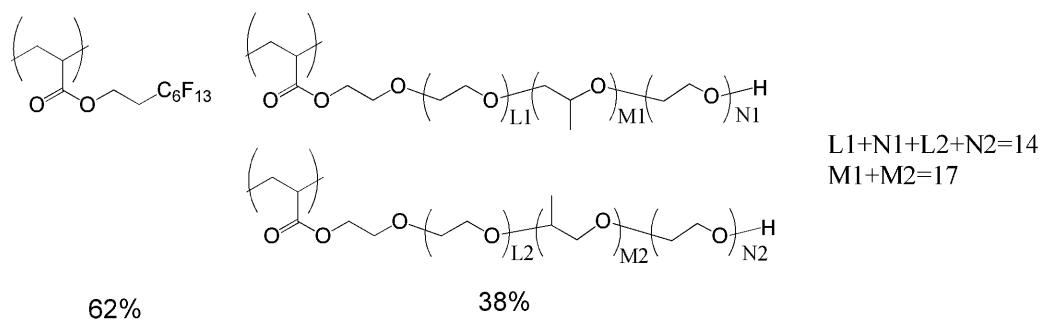
【 0 2 1 3 】

(硬化性組成物の組成)

- ・ 上記で得られた分散液：55 質量部
- ・ 樹脂：7.0 質量部
- ・ 重合性化合物：4.5 質量部
- ・ 光重合開始剤：0.8 質量部
- ・ 重合禁止剤 (p-メトキシフェノール)：0.001 質量部
- ・ 界面活性剤 (下記混合物 (Mw = 14000)。下記の式中、繰り返し単位の割合を示す % は質量 % である。)：0.03 質量部

50

【化 2 8】



- ・紫外線吸収剤（UV-503、大東化学（株）製）：1.3質量部
- ・溶剤（プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート）：31質量部

【 0 2 1 4 】

【表 4】

	分散液	樹脂	光重合開始剤	重合性化合物
実施例1	分散液1	E-1	C-7	M-1
実施例2	分散液2	E-1	C-7	M-1
実施例3	分散液3	E-1/E-3 = 2/1	C-8	M-1
実施例4	分散液4	E-1	C-8	M-1
実施例5	分散液5	E-1/E-2 = 4/1	C-7	M-1
実施例6	分散液6	E-1	C-7	M-1
実施例7	分散液7	E-1	C-7	M-1
実施例8	分散液8	E-1	C-7	M-1
実施例9	分散液9	E-1	C-8	M-1
比較例1	分散液10	E-1	C-7	M-1
比較例2	分散液11	E-1	C-8	M-1
比較例3	分散液12	E-1	C-8	M-1
比較例4	分散液13	E-1	C-7	M-1
比較例5	分散液14	E-1	C-7	M-1

【表 5】

	分散液	樹脂	光重合開始剤	重合性化合物
実施例10	分散液15	E-1	C-7	M-1
実施例11	分散液16	E-1	C-7	M-1
実施例12	分散液17	E-1	C-7	M-1
実施例13	分散液18	E-1	C-7	M-1
実施例14	分散液19	E-1/E-3 = 5/1	C-7	M-1
実施例15	分散液20	E-1	C-8	M-1
実施例16	分散液21	E-1	C-7	M-1
実施例17	分散液22	E-1	C-7	M-1
実施例18	分散液23	E-1	C-7	M-1
実施例19	分散液24	E-1	C-7	M-1
実施例20	分散液25	E-1	C-7	M-1
実施例21	分散液26	E-1/E-3 = 3/1	C-8	M-1
実施例22	分散液27	E-1	C-7	M-1
実施例23	分散液28	E-1	C-7	M-1
実施例24	分散液29	E-1/E-2 = 3/1	C-7	M-1
実施例25	分散液30	E-1	C-7	M-1
実施例26	分散液31	E-1	C-7	M-1
実施例27	分散液32	E-1	C-8	M-1
実施例28	分散液33	E-1	C-7	M-1
実施例29	分散液34	E-1	C-7	M-1
実施例30	分散液35	E-1/E-3 = 4/1	C-7	M-1
実施例31	分散液36	E-1	C-7	M-1
実施例32	分散液37	E-1	C-7	M-1
実施例33	分散液38	E-1	C-7	M-1
実施例34	分散液39	E-1	C-7	M-1
実施例35	分散液40	E-1	C-8	M-1
実施例36	分散液41	E-1	C-7	M-1
実施例37	分散液42	E-1	C-7	M-1
実施例38	分散液43	E-1/E-2 = 5/1	C-7	M-1
実施例39	分散液44	E-1	C-7	M-1
実施例40	分散液45	E-1	C-7	M-1
実施例41	分散液46	E-1	C-7	M-1
実施例42	分散液47	E-1	C-7	M-1
実施例43	分散液48	E-1	C-7	M-1
実施例44	分散液49	E-1/E-2 = 5/1	C-8	M-1
実施例45	分散液50	E-1	C-7	M-1
実施例46	分散液51	E-1	C-7	M-1
実施例47	分散液52	E-1	C-7	M-1
実施例48	分散液53	E-1	C-7	M-1
実施例49	分散液54	E-1	C-7	M-1
実施例50	分散液55	E-1	C-8	M-1
実施例51	分散液56	E-1	C-7	M-1
実施例52	分散液57	E-1	C-7	M-1
実施例53	分散液58	E-1	C-7	M-1
実施例54	分散液59	E-1	C-7	M-1
実施例55	分散液60	E-1	C-7	M-1
実施例56	分散液61	E-1/E-3 = 2/1	C-7	M-1
実施例57	分散液62	E-1	C-7	M-1
実施例58	分散液63	E-1	C-7	M-1
実施例59	分散液64	E-1	C-7	M-1
実施例60	分散液65	E-1	C-8	M-1
実施例61	分散液66	E-1	C-7	M-1
実施例62	分散液67	E-1	C-7	M-1
実施例63	分散液68	E-1/E-2 = 2/1	C-7	M-1
実施例64	分散液69	E-1	C-8	M-1
実施例65	分散液70	E-1	C-7	M-1
実施例66	分散液71	E-1	C-7	M-1
実施例67	分散液72	E-1	C-7	M-1

【 0 2 1 5 】

上記表に記載の成分は以下である。

（樹脂）

E-1：アクリベース F F-426（藤倉化成（株）製、アルカリ可溶性樹脂）

E-2：ARTON F4520（JSR（株）製）

E-3：ARTON D4540（JSR（株）製）

（光重合開始剤）

C-7、C-8：下記構造の化合物

10

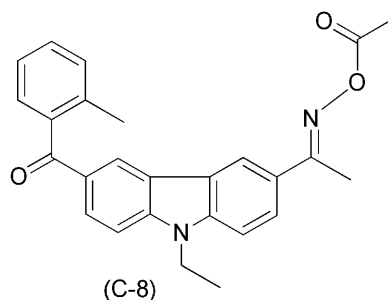
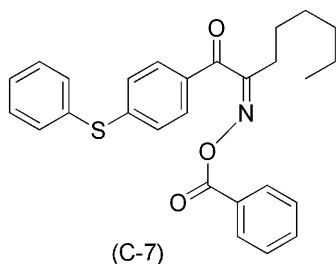
20

30

40

50

【化 2 9】

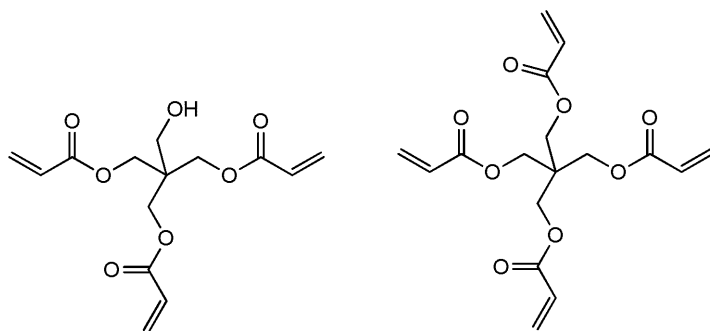


10

(重合性化合物)

M-1: アロニックス M-305 (東亜合成(株)製、下記化合物の混合物。トリアクリレートの含有量が 55 ~ 63 質量%)

【化 3 0】



20

【0216】

<膜の作製>

硬化性組成物をガラス基板上にスピンコート法で塗布し、その後ホットプレートを用いて 100℃で2分間加熱して組成物層を得た。得られた組成物層を、i線ステッパーあるいはアライナーを用い、500mJ/cm²の露光量にて露光した。次いで、露光後の組成物層に対してホットプレートを用いて220℃で5分間硬化処理を行い、厚さ0.7μmの膜を得た。

30

【0217】

<耐熱性の評価>

得られた膜を、ホットプレートを用いて、260℃で300秒加熱した。加熱前後の膜の波長400~1200nmの光に対する透過率を分光光度計U-4100(日立ハイテクノロジーズ社製)を用いて測定した。400~1200nmの範囲において、加熱前後の透過率の変化が最も大きい波長における透過率変化を下記式から算出し、下記基準で透過率変化を評価した。

40

透過率変化 = | (加熱後の透過率 - 加熱前の透過率) |

A: 透過率変化が3%未満

B: 透過率変化が3%以上5%未満

C: 透過率変化が5%以上

また、加熱前後における極大吸収波長の吸光度について、その残存率を下記式から算出し、下記基準で残存率を評価した。

残存率(%) = { (加熱後の吸光度) ÷ (加熱前の吸光度) } × 100

A: 残存率が95%を超え100%以下

B: 残存率が80%を超え95%以下

C: 残存率が80%以下

50

【0218】

＜耐光性の評価＞

得られた膜をスーパーキセノンランプ（10万ルクス）搭載の退色試験機にセットし、紫外線カットフィルタを使用しない条件下にて、10万ルクスの光を50時間照射した。次に、光照射後の膜の透過スペクトルを、分光光度計U-4100（日立ハイテクノロジーズ社製）を用いて測定した。400～1200nmの範囲において、光照射前後の透過率の変化が最も大きい波長における透過率変化を下記式から算出し、下記基準で耐熱性を評価した。

透過率変化＝|（光照射後の透過率－光照射前の透過率）|

A：透過率変化が3%未満

B：透過率変化が3%以上5%未満

C：透過率変化が5%以上

また、光照射前後における極大吸収波長の吸光度について、その残存率を下記式から算出し、下記基準で評価した。

残存率（%）＝{（光照射後の吸光度）÷（光照射前の吸光度）}×100

A：残存率が95%を超え100%以下

B：残存率が80%を超え95%以下

C：残存率が80%以下

【0219】

＜フォトリソグラフィ性の評価＞

硬化性組成物を、塗布後の膜厚が0.7μmになるように、下塗り層付きシリコンウェハ上にスピコート法で塗布し、その後ホットプレートで、100℃で2分間加熱して組成物層を得た。次いで、得られた組成物層に対し、i線ステッパー露光装置FPA-3000i5+（Canon（株）製）を用い、1.1μm四方のペイヤーパターンを有するマスクを介して露光（露光量は線幅1.1μmとなる最適露光量を選択）した。次いで、露光後の組成物層に対し、水酸化テトラメチルアンモニウム（TMAH）0.3質量%水溶液を用い、23℃で60秒間パドル現像を行った。その後、スピンシャワーにてリンスを行い、さらに純水にて水洗し、パターンを得た。得られたパターンの下地上に残る残渣の量を画像の2値化処理により、下記基準で評価した。

A：残渣量が下地全面積の1%以下

B：残渣量が下地全面積の1%を超え3%以下

C：残渣量が下地全面積の3%超

【0220】

10

20

30

40

50

【表 6】

	耐熱性		耐光性		フォトリソグラフィ性
	透過率変化	残存率	透過率変化	残存率	
実施例1	A	A	A	A	A
実施例2	A	A	A	A	A
実施例3	A	A	A	A	A
実施例4	A	A	A	A	A
実施例5	A	A	A	A	A
実施例6	A	A	A	A	A
実施例7	A	A	A	A	A
実施例8	A	A	A	A	A
実施例9	A	A	A	A	A
比較例1	B	B	B	B	C
比較例2	C	C	B	B	C
比較例3	C	C	C	C	C
比較例4	C	C	B	B	C
比較例5	B	B	B	B	C

10

20

30

40

50

【表 7】

	耐熱性		耐光性		フォトリソグラフィ性
	透過率変化	残存率	透過率変化	残存率	
実施例10	A	A	A	A	A
実施例11	A	A	A	A	A
実施例12	A	A	A	A	A
実施例13	A	A	A	A	A
実施例14	A	A	A	A	A
実施例15	A	A	A	A	A
実施例16	A	A	A	A	A
実施例17	A	A	A	A	A
実施例18	A	A	A	A	A
実施例19	A	A	A	A	A
実施例20	A	A	A	A	A
実施例21	A	A	A	A	A
実施例22	A	A	A	A	A
実施例23	A	A	A	A	A
実施例24	A	A	A	A	A
実施例25	A	A	A	A	A
実施例26	A	A	A	A	A
実施例27	A	A	A	A	B
実施例28	A	A	A	A	A
実施例29	A	A	A	A	A
実施例30	A	A	A	A	A
実施例31	A	A	A	A	A
実施例32	A	A	A	A	A
実施例33	A	A	A	A	A
実施例34	A	A	A	A	A
実施例35	A	A	A	A	A
実施例36	A	A	A	A	A
実施例37	A	A	A	A	A
実施例38	A	A	A	A	A
実施例39	A	A	A	A	B
実施例40	A	A	A	A	A
実施例41	A	A	A	A	A
実施例42	A	A	A	A	A
実施例43	A	A	A	A	A
実施例44	A	A	A	A	A
実施例45	A	A	A	A	B
実施例46	A	A	A	A	A
実施例47	A	A	A	A	B
実施例48	A	A	A	A	A
実施例49	A	A	A	A	A
実施例50	A	A	A	A	A
実施例51	A	A	A	A	A
実施例52	A	A	A	A	A
実施例53	A	A	A	A	A
実施例54	A	A	A	A	A
実施例55	A	A	A	A	A
実施例56	A	A	B	B	A
実施例57	A	A	B	B	A
実施例58	A	A	B	B	A
実施例59	A	A	A	A	A
実施例60	A	A	A	A	A
実施例61	A	A	B	B	B
実施例62	A	A	B	B	B
実施例63	A	A	B	B	B
実施例64	A	A	A	A	A
実施例65	A	A	A	A	A
実施例66	A	A	A	A	A
実施例67	A	A	A	A	A

10

20

30

40

【0 2 2 1】

上記表に示す通り、実施例の組成物を用いた膜は、耐熱性および耐光性に優れていた。さらには、実施例の組成物は、フォトリソグラフィ性にも優れていた。

【0 2 2 2】

〔試験例 2〕

＜硬化性組成物の調製＞

下記の表に記載のエポキシ基を有する化合物を 50.0 質量部と、メチルエチルケトン 100 質量部とを容器に入れ、20～35℃の温度にて2時間攪拌してエポキシ基を有する化合物をメチルエチルケトンに溶解させた。次に、この混合溶液に下記の表に記載の分散

50

液を 6.20 質量部添加し、20～35℃の温度にて均一になるまで攪拌した。次いで、下記の表に記載のエポキシ硬化剤を 0.500 質量部（エポキシ基を有する化合物に対し 1.00 質量%）を添加し、20～35℃の温度にて 1 時間攪拌して硬化性組成物を調製した。

【0223】

【表 8】

	分散液	エポキシ基を有する化合物	エポキシ硬化剤
実施例101	分散液1	F - 1	G - 1
実施例102	分散液2	F - 2	G - 4
実施例103	分散液3	F - 3	G - 2
実施例104	分散液4	F - 4	G - 3
実施例105	分散液5	F - 5	G - 5
実施例106	分散液6	F - 4	G - 4
実施例107	分散液7	F - 1	G - 3
実施例108	分散液8	F - 3	G - 2
実施例109	分散液9	F - 1	G - 1
比較例101	分散液10	F - 1	G - 1
比較例102	分散液11	F - 2	G - 4
比較例103	分散液12	F - 1	G - 1
比較例104	分散液13	F - 5	G - 5
比較例105	分散液14	F - 3	G - 2

10

20

30

40

50

【表 9】

	分散液	エポキシ基を有する化合物	エポキシ硬化剤
実施例110	分散液15	F-3	G-1
実施例111	分散液16	F-3	G-1
実施例112	分散液17	F-3	G-1
実施例113	分散液18	F-3	G-2
実施例114	分散液19	F-3	G-1
実施例115	分散液20	F-3	G-3
実施例116	分散液21	F-3	G-1
実施例117	分散液22	F-3	G-3
実施例118	分散液23	F-3	G-1
実施例119	分散液24	F-3	G-5
実施例120	分散液25	F-3	G-1
実施例121	分散液26	F-3	G-1
実施例122	分散液27	F-3	G-1
実施例123	分散液28	F-3	G-1
実施例124	分散液29	F-3	G-2
実施例125	分散液30	F-3	G-1
実施例126	分散液31	F-3	G-5
実施例127	分散液32	F-3	G-1
実施例128	分散液33	F-2	G-1
実施例129	分散液34	F-3	G-3
実施例130	分散液35	F-3	G-1
実施例131	分散液36	F-3	G-2
実施例132	分散液37	F-1	G-1
実施例133	分散液38	F-3	G-1
実施例134	分散液39	F-2	G-3
実施例135	分散液40	F-3	G-1
実施例136	分散液41	F-3	G-1
実施例137	分散液42	F-2	G-1
実施例138	分散液43	F-3	G-1
実施例139	分散液44	F-3	G-2
実施例140	分散液45	F-3	G-1
実施例141	分散液46	F-3	G-5
実施例142	分散液47	F-1	G-1
実施例143	分散液48	F-3	G-1
実施例144	分散液49	F-5	G-3
実施例145	分散液50	F-3	G-1
実施例146	分散液51	F-3	G-1
実施例147	分散液52	F-3	G-1
実施例148	分散液53	F-3	G-2
実施例149	分散液54	F-3	G-1
実施例150	分散液55	F-1	G-1
実施例151	分散液56	F-3	G-2
実施例152	分散液57	F-5	G-1
実施例153	分散液58	F-2	G-3
実施例154	分散液59	F-1	G-2
実施例155	分散液60	F-3	G-1
実施例156	分散液61	F-4	G-1
実施例157	分散液62	F-3	G-1
実施例158	分散液63	F-4	G-1
実施例159	分散液64	F-3	G-5
実施例160	分散液65	F-3	G-1
実施例161	分散液66	F-1	G-1
実施例162	分散液67	F-3	G-3
実施例163	分散液68	F-1	G-1
実施例164	分散液69	F-3	G-5
実施例165	分散液70	F-2	G-2
実施例166	分散液71	F-3	G-1
実施例167	分散液72	F-3	G-1

10

20

30

40

【0224】

上記表に記載の成分は以下である。

(エポキシ基を有する化合物)

F-1: メタクリル酸グリシジル骨格ランダムポリマー (日油 (株) 製、マープルーフ G-0150M、重量平均分子量 10000)

F-2: EPICLON HP-4700 (DIC (株) 製)

F-3: JER1031S (三菱化学 (株) 製)

F-4: EHPE3150 ((株) ダイセル製)

F-5: EOCN-1020 (日本化薬 (株) 製)

50

(エポキシ硬化剤)

G-1: コハク酸

G-2: トリメリット酸

G-3: ピロメリット酸無水物

G-4: N, N-ジメチル-4-アミノピリジン

G-5: ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトプロピオネート)

【0225】

<膜の作製>

上記で調製した各硬化性組成物を、ガラス基板上にスピンコート法で塗布し、その後ホットプレートを用いて80℃で10分間加熱(プリベーク)し、次いで、150℃で3時間加熱して厚さ0.7 μmの膜を得た。

【0226】

<耐熱性、耐光性の評価>

試験例1と同様の方法で耐熱性および耐光性を評価した。

【0227】

【表10】

	耐熱性		耐光性	
	透過率変化	残存率	透過率変化	残存率
実施例101	A	A	A	A
実施例102	A	A	A	A
実施例103	A	A	A	A
実施例104	A	A	A	A
実施例105	A	A	A	A
実施例106	A	A	A	A
実施例107	A	A	A	A
実施例108	A	A	A	A
実施例109	A	A	A	A
比較例101	B	B	B	B
比較例102	C	C	B	B
比較例103	C	C	C	C
比較例104	C	C	B	B
比較例105	B	B	B	B

10

20

30

40

50

【表 1 1】

	耐熱性		耐光性	
	透過率変化	残存率	透過率変化	残存率
実施例110	A	A	A	A
実施例111	A	A	A	A
実施例112	A	A	A	A
実施例113	A	A	A	A
実施例114	A	A	A	A
実施例115	A	A	A	A
実施例116	A	A	A	A
実施例117	A	A	A	A
実施例118	A	A	A	A
実施例119	A	A	A	A
実施例120	A	A	A	A
実施例121	A	A	A	A
実施例122	A	A	A	A
実施例123	A	A	A	A
実施例124	A	A	A	A
実施例125	A	A	A	A
実施例126	A	A	A	A
実施例127	A	A	A	A
実施例128	A	A	A	A
実施例129	A	A	A	A
実施例130	A	A	A	A
実施例131	A	A	A	A
実施例132	A	A	A	A
実施例133	A	A	A	A
実施例134	A	A	A	A
実施例135	A	A	A	A
実施例136	A	A	A	A
実施例137	A	A	A	A
実施例138	A	A	A	A
実施例139	A	A	A	A
実施例140	A	A	A	A
実施例141	A	A	A	A
実施例142	A	A	A	A
実施例143	A	A	A	A
実施例144	A	A	A	A
実施例145	A	A	A	A
実施例146	A	A	A	A
実施例147	A	A	A	A
実施例148	A	A	A	A
実施例149	A	A	A	A
実施例150	A	A	A	A
実施例151	A	A	A	A
実施例152	A	A	A	A
実施例153	A	A	A	A
実施例154	A	A	A	A
実施例155	A	A	A	A
実施例156	A	A	B	B
実施例157	A	A	B	B
実施例158	A	A	B	B
実施例159	A	A	A	A
実施例160	A	A	A	A
実施例161	A	A	B	B
実施例162	A	A	B	B
実施例163	A	A	B	B
実施例164	A	A	A	A
実施例165	A	A	A	A
実施例166	A	A	A	A
実施例167	A	A	A	A

10

20

30

40

【0 2 2 8】

上記表に示す通り、実施例の組成物を用いた膜は、耐熱性および耐光性に優れていた。

【0 2 2 9】

実施例101～167において、エポキシ基を有する化合物を2種併用しても同様の効果が得られる。また、実施例101～167において、エポキシ硬化剤を2種併用しても同様の効果が得られる。

【0 2 3 0】

〔試験例3〕

<硬化性組成物の調製>

50

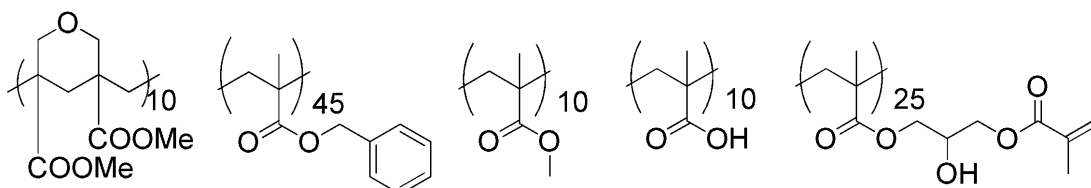
下記の成分を混合して、硬化性組成物を作製した。

【0231】

(硬化性組成物の組成)

- ・上記で得られた分散液：55質量部
- ・下記構造の樹脂（酸価：70mg KOH/g、Mw=11000、構造単位における比はモル比である）：7.0質量部

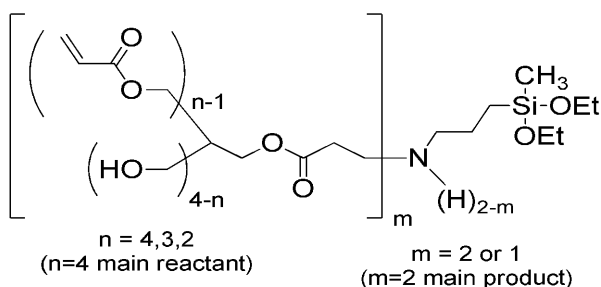
【化31】



10

- ・エポキシ基を有する化合物（EHPE3150、(株)ダイセル製）：0.42質量部
- ・シランカップリング剤（下記構造の化合物）：0.14質量部
- ・溶剤（プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート）：31質量部

【化32】



20

【0232】

<赤外線カットフィルタの作製>

上記で調製した各硬化性組成物を、下記表に記載の基板上にスピンコート法で塗布し、その後ホットプレートを用いて100℃で2分間加熱（プリバーク）し、次いで、220℃で5分加熱して厚さ0.7μmの膜を得た。なお、基板1として、フツリン酸塩ガラス基板（AGCテクノグラス(株)製、NF-50、厚さ0.5mm）を用いた。また、基板2としてガラス基板（コーニング社製、イーグルXG、厚さ0.5mm）を用いた。次に、得られた膜上、および、基板の裏面（膜が形成されていない側の面）に高屈折率材料層であるTiO₂層と低屈折率材料層であるSiO₂層を蒸着により交互に10層ずつ積層して誘電体多層膜（TiO₂膜とSiO₂膜との合計積層数が片面ずつ20層、両面で40層）を形成し、近赤外線カットフィルタを作製した。

30

【0233】

<耐熱性、耐光性の評価>

試験例1と同様の方法で耐熱性および耐光性を評価した。

40

【0234】

<視野角依存性の評価>

入射角を赤外線カットフィルタ面に対し垂直（角度0度）及び40度に変化させ、波長600nm以上の可視から近赤外線領域における、分光透過率の低下によるスロープの透過率が50%となる波長のシフト量を、下記基準に従って評価した。

A：波長のシフト量が5nm未満

B：波長のシフト量が5nm以上20nm未満

C：波長のシフト量が20nm以上

【0235】

50

【表 1 2】

	分散液	基板	耐熱性		耐光性		視野角依存性
			透過率変化	残存率	透過率変化	残存率	
実施例201	分散液1	基板1	A	A	A	A	A
実施例202	分散液2	基板1	A	A	A	A	A
実施例203	分散液3	基板1	A	A	A	A	A
実施例204	分散液4	基板1	A	A	A	A	A
実施例205	分散液5	基板1	A	A	A	A	A
実施例206	分散液6	基板1	A	A	A	A	A
実施例207	分散液7	基板1	A	A	A	A	A
実施例208	分散液8	基板1	A	A	A	A	A
実施例209	分散液9	基板1	A	A	A	A	A
実施例210	分散液1	基板2	A	A	A	A	B
実施例211	分散液2	基板2	A	A	A	A	B
実施例212	分散液3	基板2	A	A	A	A	B
実施例213	分散液4	基板2	A	A	A	A	B
実施例214	分散液5	基板2	A	A	A	A	B
実施例215	分散液6	基板2	A	A	A	A	B
実施例216	分散液7	基板2	A	A	A	A	B
実施例217	分散液8	基板2	A	A	A	A	B
実施例218	分散液9	基板2	A	A	A	A	B

10

20

30

40

50

【表 1 3】

	分散液	基板	耐熱性		耐光性		視野角依存性
			透過率変化	残存率	透過率変化	残存率	
実施例219	分散液15	基板1	A	A	A	A	A
実施例220	分散液16	基板1	A	A	A	A	A
実施例221	分散液17	基板1	A	A	A	A	A
実施例222	分散液18	基板1	A	A	A	A	A
実施例223	分散液19	基板1	A	A	A	A	A
実施例224	分散液20	基板1	A	A	A	A	A
実施例225	分散液21	基板1	A	A	A	A	A
実施例226	分散液22	基板1	A	A	A	A	A
実施例227	分散液23	基板1	A	A	A	A	A
実施例228	分散液24	基板1	A	A	A	A	A
実施例229	分散液25	基板1	A	A	A	A	A
実施例230	分散液26	基板1	A	A	A	A	A
実施例231	分散液27	基板1	A	A	A	A	A
実施例232	分散液28	基板1	A	A	A	A	A
実施例233	分散液29	基板1	A	A	A	A	A
実施例234	分散液30	基板1	A	A	A	A	A
実施例235	分散液31	基板1	A	A	A	A	A
実施例236	分散液32	基板1	A	A	A	A	A
実施例237	分散液33	基板1	A	A	A	A	A
実施例238	分散液34	基板1	A	A	A	A	A
実施例239	分散液35	基板1	A	A	A	A	A
実施例240	分散液36	基板1	A	A	A	A	A
実施例241	分散液37	基板1	A	A	A	A	A
実施例242	分散液38	基板1	A	A	A	A	A
実施例243	分散液39	基板1	A	A	A	A	A
実施例244	分散液40	基板1	A	A	A	A	A
実施例245	分散液41	基板1	A	A	A	A	A
実施例246	分散液42	基板1	A	A	A	A	A
実施例247	分散液43	基板1	A	A	A	A	A
実施例248	分散液44	基板1	A	A	A	A	A
実施例249	分散液45	基板1	A	A	A	A	A
実施例250	分散液46	基板1	A	A	A	A	A
実施例251	分散液47	基板1	A	A	A	A	A
実施例252	分散液48	基板1	A	A	A	A	A
実施例253	分散液49	基板1	A	A	A	A	A
実施例254	分散液50	基板1	A	A	A	A	A
実施例255	分散液51	基板1	A	A	A	A	A
実施例256	分散液52	基板1	A	A	A	A	A
実施例257	分散液53	基板1	A	A	A	A	A
実施例258	分散液54	基板1	A	A	A	A	A
実施例259	分散液55	基板1	A	A	A	A	A
実施例260	分散液56	基板1	A	A	A	A	A
実施例261	分散液57	基板1	A	A	A	A	A
実施例262	分散液58	基板1	A	A	A	A	A
実施例263	分散液59	基板1	A	A	A	A	A
実施例264	分散液60	基板1	A	A	A	A	A
実施例265	分散液61	基板1	A	A	B	B	A
実施例266	分散液62	基板1	A	A	B	B	A
実施例267	分散液63	基板1	A	A	B	B	A
実施例268	分散液64	基板1	A	A	A	A	A
実施例269	分散液65	基板1	A	A	A	A	A
実施例270	分散液66	基板1	A	A	B	B	A
実施例271	分散液67	基板1	A	A	B	B	A
実施例272	分散液68	基板1	A	A	B	B	A
実施例273	分散液69	基板1	A	A	A	A	A
実施例274	分散液70	基板1	A	A	A	A	A
実施例275	分散液71	基板1	A	A	A	A	A
実施例276	分散液72	基板1	A	A	A	A	A

10

20

30

40

50

【表 1 4】

	分散液	基板	耐熱性		耐光性		視野角依存性
			透過率変化	残存率	透過率変化	残存率	
実施例277	分散液15	基板2	A	A	A	A	B
実施例278	分散液16	基板2	A	A	A	A	B
実施例279	分散液17	基板2	A	A	A	A	B
実施例280	分散液18	基板2	A	A	A	A	B
実施例281	分散液19	基板2	A	A	A	A	B
実施例282	分散液20	基板2	A	A	A	A	B
実施例283	分散液21	基板2	A	A	A	A	B
実施例284	分散液22	基板2	A	A	A	A	B
実施例285	分散液23	基板2	A	A	A	A	B
実施例286	分散液24	基板2	A	A	A	A	B
実施例287	分散液25	基板2	A	A	A	A	B
実施例288	分散液26	基板2	A	A	A	A	B
実施例289	分散液27	基板2	A	A	A	A	B
実施例290	分散液28	基板2	A	A	A	A	B
実施例291	分散液29	基板2	A	A	A	A	B
実施例292	分散液30	基板2	A	A	A	A	B
実施例293	分散液31	基板2	A	A	A	A	B
実施例294	分散液32	基板2	A	A	A	A	B
実施例295	分散液33	基板2	A	A	A	A	B
実施例296	分散液34	基板2	A	A	A	A	B
実施例297	分散液35	基板2	A	A	A	A	B
実施例298	分散液36	基板2	A	A	A	A	B
実施例299	分散液37	基板2	A	A	A	A	B
実施例300	分散液38	基板2	A	A	A	A	B
実施例301	分散液39	基板2	A	A	A	A	B
実施例302	分散液40	基板2	A	A	A	A	B
実施例303	分散液41	基板2	A	A	A	A	B
実施例304	分散液42	基板2	A	A	A	A	B
実施例305	分散液43	基板2	A	A	A	A	B
実施例306	分散液44	基板2	A	A	A	A	B
実施例307	分散液45	基板2	A	A	A	A	B
実施例308	分散液46	基板2	A	A	A	A	B
実施例309	分散液47	基板2	A	A	A	A	B
実施例310	分散液48	基板2	A	A	A	A	B
実施例311	分散液49	基板2	A	A	A	A	B
実施例312	分散液50	基板2	A	A	A	A	B
実施例313	分散液51	基板2	A	A	A	A	B
実施例314	分散液52	基板2	A	A	A	A	B
実施例315	分散液53	基板2	A	A	A	A	B
実施例316	分散液54	基板2	A	A	A	A	B
実施例317	分散液55	基板2	A	A	A	A	B
実施例318	分散液56	基板2	A	A	A	A	B
実施例319	分散液57	基板2	A	A	A	A	B
実施例320	分散液58	基板2	A	A	A	A	B
実施例321	分散液59	基板2	A	A	A	A	B
実施例322	分散液60	基板2	A	A	A	A	B
実施例323	分散液61	基板2	A	A	B	B	B
実施例324	分散液62	基板2	A	A	B	B	B
実施例325	分散液63	基板2	A	A	B	B	B
実施例326	分散液64	基板2	A	A	A	A	B
実施例327	分散液65	基板2	A	A	A	A	B
実施例328	分散液66	基板2	A	A	B	B	B
実施例329	分散液67	基板2	A	A	B	B	B
実施例330	分散液68	基板2	A	A	B	B	B
実施例331	分散液69	基板2	A	A	A	A	B
実施例332	分散液70	基板2	A	A	A	A	B
実施例333	分散液71	基板2	A	A	A	A	B
実施例334	分散液72	基板2	A	A	A	A	B

10

20

30

40

【0 2 3 6】

上記表に示す通り、実施例の組成物を用いた膜は、耐熱性および耐光性に優れていた。また、実施例の組成物を用いて作製した近赤外線カットフィルタは、視野角依存性に優れていた。

【0 2 3 7】

【試験例 4】

実施例 1 の組成物を、製膜後の膜厚が $1.0 \mu\text{m}$ になるように、シリコンウェハ上にスピコート法で塗布した。その後ホットプレートを用いて、 100°C で 2 分間加熱した。次いで、ホットプレートを用いて、 200°C で 5 分間加熱した。次いでドライエッチング法

50

により $2\text{ }\mu\text{m}$ 四方のベイヤーパターン（近赤外線カットフィルタ）を形成した。

次に、近赤外線カットフィルタのベイヤーパターン上に、Red 組成物を製膜後の膜厚が $1.0\text{ }\mu\text{m}$ になるようにスピンコート法で塗布した。次いで、ホットプレートを用いて、 100°C で 2 分間加熱した。次いで、i 線ステッパー露光装置 FPA-3000i5+（Canon（株）製）を用い、 $1000\text{ mJ}/\text{cm}^2$ の露光量で $2\text{ }\mu\text{m}$ 四方のベイヤーパターンのマスクを介して露光した。次いで、水酸化テトラメチルアンモニウム（TMAH）0.3 質量%水溶液を用い、 23°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。次いで、ホットプレートを用いて、 200°C で 5 分間加熱することで、近赤外線カットフィルタのベイヤーパターン上に、Red 組成物をパターンニングした。同様に Green 組成物、Blue 組成物を順次パターンニングし、赤、緑および青の着色パターンを形成した。

10

次に、上記パターン形成した膜上に、赤外線透過フィルタ形成用組成物を、製膜後の膜厚が $2.0\text{ }\mu\text{m}$ になるようにスピンコート法で塗布した。次いで、ホットプレートを用いて、 100°C で 2 分間加熱した。次いで、i 線ステッパー露光装置 FPA-3000i5+（Canon（株）製）を用い、 $1000\text{ mJ}/\text{cm}^2$ の露光量で $2\text{ }\mu\text{m}$ 四方のベイヤーパターンのマスクを介して露光した。次いで、水酸化テトラメチルアンモニウム（TMAH）0.3 質量%水溶液を用い、 23°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。次いで、ホットプレートを用いて、 200°C で 5 分間加熱することで、近赤外線カットフィルタのベイヤーパターンの抜け部分に、赤外線透過フィルタのパターンニングを行った。これを公知の方法に従い固体撮像素子に組み込んだ。

20

得られた固体撮像素子について、低照度の環境下（ 0.001 Lux ）で赤外発光ダイオード（赤外 LED）光源を照射し、画像の取り込みを行い、画像性能を評価した。画像上で被写体をはっきりと認識できた。

【0238】

試験例 4 で使用した Red 組成物、Green 組成物、Blue 組成物および赤外線透過フィルタ形成用組成物は以下の通りである。

【0239】

（Red 組成物）

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

30

Red 顔料分散液・・・51.7 質量部

樹脂 4（40 質量% PGMEA 溶液）・・・0.6 質量部

硬化性化合物 4・・・0.6 質量部

光重合開始剤 1・・・0.3 質量部

界面活性剤 1・・・4.2 質量部

PGMEA・・・42.6 質量部

【0240】

（Green 組成物）

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

40

Green 顔料分散液・・・73.7 質量部

樹脂 4（40 質量% PGMEA 溶液）・・・0.3 質量部

硬化性化合物 1・・・1.2 質量部

光重合開始剤 1・・・0.6 質量部

界面活性剤 1・・・4.2 質量部

紫外線吸収剤（UV-503、大東化学（株）製）・・・0.5 質量部

PGMEA・・・19.5 質量部

【0241】

（Blue 組成物）

50

下記成分を混合し、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、Blue組成物を調製した。

Blue顔料分散液 44.9質量部
 樹脂4（40質量%PGMEA溶液）・・・2.1質量部
 硬化性化合物1・・・1.5質量部
 硬化性化合物4・・・0.7質量部
 光重合開始剤1・・・0.8質量部
 界面活性剤1・・・4.2質量部
 PGMEA・・・45.8質量部

【0242】

（赤外線透過フィルタ形成用組成物）

下記組成における成分を混合し、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、赤外線透過フィルタ形成用組成物を調製した。

（組成100）

顔料分散液1-1・・・46.5質量部
 顔料分散液1-2・・・37.1質量部
 硬化性化合物5・・・1.8質量部
 樹脂4・・・1.1質量部
 光重合開始剤2・・・0.9質量部
 界面活性剤1・・・4.2質量部
 重合禁止剤（p-メトキシフェノール）・・・0.001質量部
 シランカップリング剤・・・0.6質量部
 PGMEA・・・7.8質量部

【0243】

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

【0244】

・Red顔料分散液

C. I. Pigment Red 254を9.6質量部、C. I. Pigment Yellow 139を4.3質量部、分散剤（Disperbyk-161、BYK Chemie社製）を6.8質量部、PGMEAを79.3質量部とからなる混合液を、ビーズミル（ジルコニアビーズ0.3mm径）により3時間混合および分散して、顔料分散液を調製した。その後さらに、減圧機構付き高圧分散機NANO-3000-10（日本ビーイーイー（株）製）を用いて、2000 kg/cm³の圧力下で流量500 g/minとして分散処理を行なった。この分散処理を10回繰り返して、Red顔料分散液を得た。

【0245】

・Green顔料分散液

C. I. Pigment Green 36を6.4質量部、C. I. Pigment Yellow 150を5.3質量部、分散剤（Disperbyk-161、BYK Chemie社製）を5.2質量部、PGMEAを83.1質量部とからなる混合液を、ビーズミル（ジルコニアビーズ0.3mm径）により3時間混合および分散して、顔料分散液を調製した。その後さらに、減圧機構付き高圧分散機NANO-3000-10（日本ビーイーイー（株）製）を用いて、2000 kg/cm³の圧力下で流量500 g/minとして分散処理を行なった。この分散処理を10回繰り返して、Green顔料分散液を得た。

【0246】

・Blue顔料分散液

C. I. Pigment Blue 15:6を9.7質量部、C. I. Pigment Violet 23を2.4質量部、分散剤（Disperbyk-161、BYK Chemie社製）を5.5質量部、PGMEAを82.4質量部とからなる混合液を、ビーズミル（ジルコニアビーズ0.3mm径）により3時間混合および分散して、顔料分散液を

10

20

30

40

50

調製した。その後さらに、減圧機構付き高圧分散機NANO-3000-10（日本ビーイーイー（株）製）を用いて、 2000 kg/cm^3 の圧力下で流量 500 g/min として分散処理を行なった。この分散処理を10回繰り返し、Blue顔料分散液を得た。

【0247】

・顔料分散液1-1

下記組成の混合液を、0.3mm径のジルコニアビーズを使用して、ビーズミル（減圧機構付き高圧分散機NANO-3000-10（日本ビーイーイー（株）製））で、3時間、混合、分散して、顔料分散液1-1を調製した。

- ・赤色顔料（C. I. Pigment Red 254）及び黄色顔料（C. I. Pigment Yellow 139）からなる混合顔料・・・11.8質量部
- ・樹脂（Disperbyk-111、BYK Chemie社製）・・・9.1質量部
- ・PGMEA・・・79.1質量部

【0248】

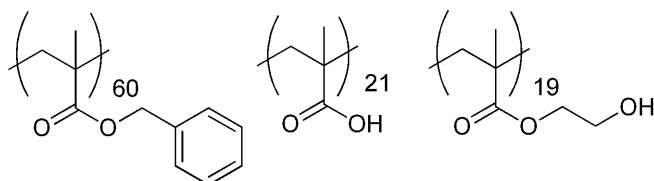
・顔料分散液1-2

下記組成の混合液を、0.3mm径のジルコニアビーズを使用して、ビーズミル（減圧機構付き高圧分散機NANO-3000-10（日本ビーイーイー（株）製））で、3時間、混合、分散して、顔料分散液1-2を調製した。

- ・青色顔料（C. I. Pigment Blue 15：6）及び紫色顔料（C. I. Pigment Violet 23）からなる混合顔料・・・12.6質量部
- ・樹脂（Disperbyk-111、BYK Chemie社製）・・・2.0質量部
- ・樹脂A・・・3.3質量部
- ・シクロヘキサノン・・・31.2質量部
- ・PGMEA・・・50.9質量部

樹脂A：下記構造（ $M_w=14,000$ 、構造単位における比はモル比である）

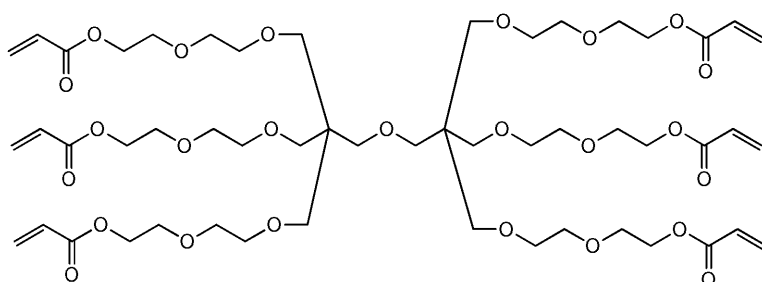
【化33】



【0249】

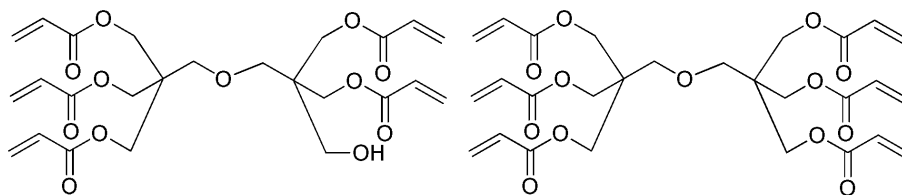
- ・硬化性化合物1：KAYARAD DPHA（日本化薬（株）製）
- ・硬化性化合物4：下記構造

【化34】



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

【化 3 5】

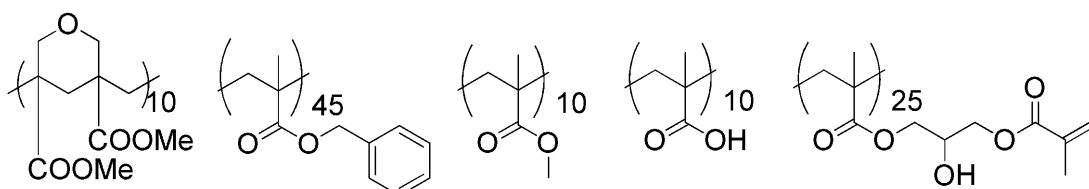


【 0 2 5 0】

・樹脂 4：下記構造（酸価：70 mg KOH / g、Mw = 11000、構造単位における比はモル比である）

10

【化 3 6】

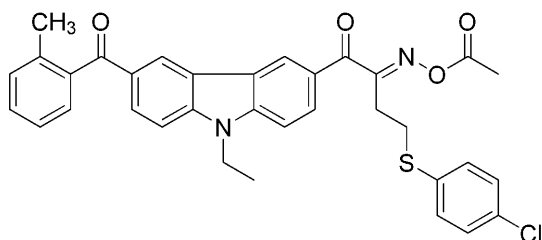


【 0 2 5 1】

20

- ・光重合開始剤 1：IRGACURE-OXE01（BASF 社製）
- ・光重合開始剤 2：下記構造

【化 3 7】

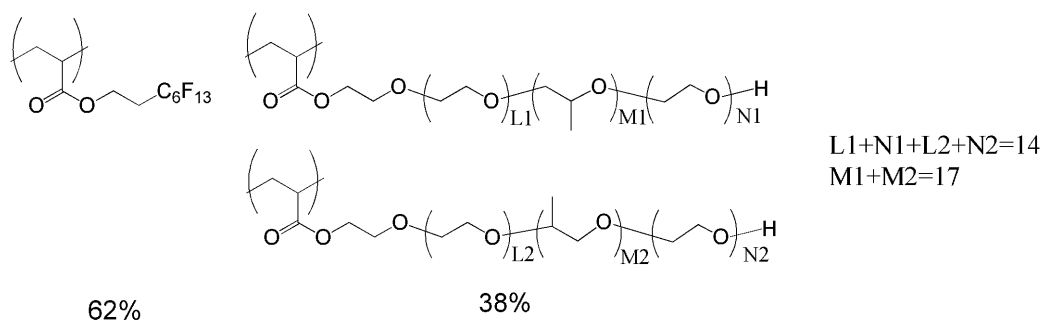


30

【 0 2 5 2】

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

【化 3 8】



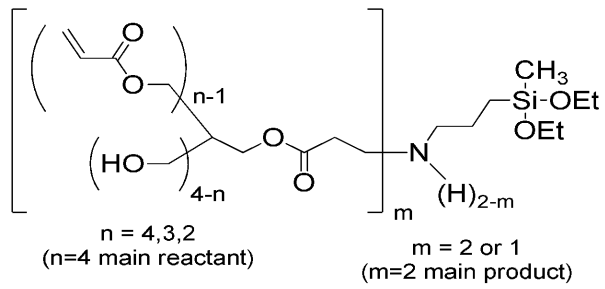
40

【 0 2 5 3】

・シランカップリング剤：下記構造の化合物。以下の構造式中、Et はエチル基を表す。

50

【化 3 9】



10

【符号の説明】

【 0 2 5 4】

1 1 0 : 固体撮像素子、1 1 1 : 近赤外線カットフィルタ、1 1 2 : カラーフィルタ、1
 1 4 : 赤外線透過フィルタ、1 1 5 : マイクロレンズ、1 1 6 : 平坦化層

20

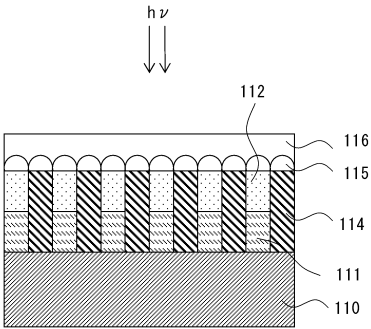
30

40

50

【図面】

【図 1】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

F I

H 0 1 L 27/146 (2006.01)

H 0 1 L 27/146

D

H 0 1 L 27/144 (2006.01)

H 0 1 L 27/144

K

(32)優先日 平成29年7月6日(2017.7.6)

(33)優先権主張国・地域又は機関

日本国(JP)

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

審査官 塚田 剛士

(56)参考文献

国際公開第2016/035695 (WO, A1)

特開2007-271745 (JP, A)

特開2016-172828 (JP, A)

特開2007-169315 (JP, A)

特開2009-235354 (JP, A)

特開2012-236869 (JP, A)

国際公開第2012/169447 (WO, A1)

特開2011-208101 (JP, A)

国際公開第2012/144363 (WO, A1)

特開2009-109774 (JP, A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

G 0 2 B 5/22

G 0 2 B 5/20

G 0 3 F 7/004 - 7/18

G 0 2 F 1/1335

CAplus/REGISTRY (STN)