(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016 年 11 月 10 日(10.11.2016)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2016/178346 A1

(51) 国際特許分類:
G02B 5/22 (2006.01) *H01L 27/144* (2006.01)
C09B 57/00 (2006.01) *C09B 19/02* (2006.01)
G03F 7/004 (2006.01) *C09B 47/04* (2006.01)
H01L 27/14 (2006.01) *C09B 57/04* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2016/060885

(22) 国際出願日: 2016 年 4 月 1 日(01.04.2016)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2015-094218 2015 年 5 月 1 日(01.05.2015) JP

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

(72) 発明者: 尾田　和也(**OOTA Kazuya**); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻４０００番地　富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 荒山　恭平(**ARAYAMA Kyohei**); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻４０００番地　富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 森　全弘(**MORI Masahiro**); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻４０００番地　富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP).

(74) 代理人: 中島　順子, 外(**NAKASHIMA Junko** et al.); 〒2500111 神奈川県南足柄市竹松１２５０番地　ＦＦＴＰ　ＭＯ棟６Ｆ Kanagawa (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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

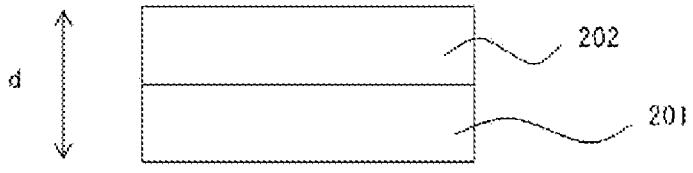
添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

(54) **Title**: FILM, METHOD FOR PRODUCING FILM, SOLID-STATE IMAGING DEVICE, AND INFRARED SENSOR

(54) 発明の名称 : 膜、膜の製造方法、固体撮像素子および赤外線センサ

[図1]



(57) **Abstract**: This film has a maximum light transmittance value of 20% or less in the wavelength range of 450-650 nm in the thickness direction of the film, has a light transmittance of 20% or less at a wavelength of 835 nm in the thickness direction of the film, and has a minimum light transmittance value of 70% or higher in the wavelength range of 1000-1300 nm in the thickness direction of the film. A method for producing this film comprises a step for forming a first spectral layer and a step for forming a second spectral layer, and a kit for producing this film has a first composition and a second composition.

(57) 要約: 膜は、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％以上であり、この膜の製造方法は、第１の分光層を形成する工程と第２の分光層を形成する工程を有し、この膜を製造するためのキットは、第１の組成物と第２の組成物とを有する。

WO 2016/178346 A1

明　細　書

発明の名称 ：

膜、膜の製造方法、固体撮像素子および赤外線センサ

技術分野

[0001] 本発明は、膜、膜の製造方法、固体撮像素子および赤外線センサに関する。更に詳しくは、可視光由来のノイズが少ない状態で、赤外線を透過可能な膜、膜の製造方法、固体撮像素子および赤外線センサに関する。

背景技術

[0002] 固体撮像素子は、様々な用途で光センサとして活用されている。

例えば、赤外線は可視光に比べて波長が長いので散乱しにくく、距離計測や、３次元計測などにも活用可能である。また、赤外線は人間、動物などの目に見えないので、夜間に被写体を赤外線光源で照らしても被写体に気付かれることなく、夜行性の野生動物を撮影する用途、防犯用途として相手を刺激せずに撮影することにも使用可能である。このように、赤外線に感知する光センサ（赤外線センサ）は、様々な用途に展開が可能であり、赤外線センサに用いることができる膜の開発が望まれている。

[0003] 特許文献１には、波長６００ｎｍにおける分光透過率が３０％である着色組成物層を形成した場合に、４００ｎｍにおける分光透過率が２０％以下、波長５５０ｎｍにおける分光透過率が１０％以下、波長７００ｎｍにおける分光透過率が７０％以上、分光透過率５０％を示す波長が、６５０ｎｍ～６８０ｎｍの範囲の条件を満足するカラーフィルタ用着色感放射線性組成物が記載されている。

特許文献２には、波長４００～７００ｎｍの範囲における最高光透過率が１％以下であり、且つ波長８５０～３０００ｎｍの範囲における平均光透過率が６０％以上である樹脂ブラックマトリックスが記載されている。

特許文献３には、膜厚１μｍの膜を形成した際に、膜の厚み方向の光透過率の、波長４００～７５０ｎｍの範囲における最大値が２０％以下であり、

膜の厚み方向の光透過率の、波長９００～１３００ｎｍの範囲における最小値が９０％以上である組成物が記載されている。

特許文献４には、近赤外領域に吸収を有し、４００～７００ｎｍの領域に吸収を有さず不可視性に優れた近赤外線吸収性化合物が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開２０１３－７７００９号公報

特許文献2：特開２００９－６９８２２号公報

特許文献3：特開２０１４－１３０３３８号公報

特許文献4：特開２００９－２６３６１４号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、これまで知られている膜は、長波長側の可視光に対する遮光性が十分ではなかった。このため、波長９００ｎｍ以上の赤外線など、より長波長の赤外線を、光源として用いた光センサ等に適用すると、可視光由来のノイズが生じてセンサとしての性能が低下することが分かった。

また、特許文献１～３においても、波長９００ｎｍ以上の赤外線を光源として用いた光センサ等に適用すると、可視光由来のノイズが生じ易いことが分かった。

一方、特許文献４には、可視光由来のノイズが少ない状態で赤外線を透過可能な膜に関する開示や示唆はない。

[0006] よって、本発明の目的は、可視光由来のノイズが少ない状態で赤外線を透過可能な膜、膜の製造方法、固体撮像素子および赤外線センサを提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは詳細に検討した結果、後述する特定の透過率を有する膜により、上記課題が達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。すな

わち、本発明は、以下の通りである。

＜１＞　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％以上である膜。

＜２＞　膜は、第１の分光層と、第２の分光層とを有し、

第１の分光層は、厚み方向の光透過率の、波長４５０～６５０ｎｍの範囲における最大値が２０％以下であり、厚み方向の光透過率の、波長１０００～１３００ｎｍの範囲における最小値が７０％以上であり、

第２の分光層は、厚み方向における、波長８３５ｎｍの光の透過率が２０％以下であり、厚み方向の光透過率の、波長１０００～１３００ｎｍの範囲における最小値が７０％以上である、＜１＞に記載の膜。

＜３＞　第１の分光層は、可視光吸収色材を含む、＜２＞に記載の膜。

＜４＞　可視光吸収色材は、２種類以上の有彩色着色剤を含む、＜３＞に記載の膜。

＜５＞　可視光吸収色材は、黒色着色剤を含む、＜３＞に記載の膜。

＜６＞　第１の分光層が、サブレイヤーを２層以上有する、＜２＞に記載の膜。

＜７＞　サブレイヤーは、１種類以上の有彩色着色剤を含み、

第１の分光層の全体で、２種類以上の有彩色着色剤を含む、＜６＞に記載の膜。

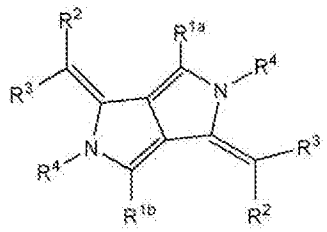
＜８＞　サブレイヤーの少なくとも１層が、黒色着色剤を含む、＜６＞に記載の膜。

＜９＞　第２の分光層は、波長７５０～９５０ｎｍの範囲に極大吸収波長を有する赤外線吸収剤を含む、＜２＞～＜８＞のいずれかに記載の膜。

＜１０＞　第２の分光層は、ピロロピロール化合物を含む、＜２＞～＜９＞のいずれかに記載の膜。

＜１１＞　ピロロピロール化合物は、下記一般式（１）で表される、＜１０＞に記載の膜；

[化1]



(I)

式（１）中、R^{1a}およびR^{1b}は、各々独立にアルキル基、アリール基またはヘテロアリール基を表し、R^{2}およびR^{3}は、各々独立に水素原子または置換基を表し、R^{2}およびR^{3}は、互いに結合して環を形成してもよく、R^{4}は、各々独立に、水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロアリール基、－$BR^{4A}R^{4B}$、または金属原子を表し、R^{4}は、R^{1a}、R^{1b}およびR^{3}から選ばれる少なくとも一つと、共有結合もしくは配位結合していてもよく、R^{4A}およびR^{4B}は、各々独立に、水素原子または置換基を表す。

＜１２＞　第１の分光層と、第２の分光層とが、膜の厚み方向で隣接している、＜２＞～＜１１＞のいずれかに記載の膜。

＜１３＞　赤外線透過フィルタである、＜１＞～＜１２＞のいずれかに記載の膜。

＜１４＞　厚み方向の光透過率の、波長４５０～６５０ｎｍの範囲における最大値が２０％以下であり、厚み方向の光透過率の、波長１０００～１３００ｎｍの範囲における最小値が７０％以上である第１の分光層を形成する工程と、

厚み方向における、波長８３５ｎｍの光の透過率が２０％以下であり、厚み方向の光透過率の、波長１０００～１３００ｎｍの範囲における最小値が７０％以上である第２の分光層を形成する工程と、を有する、膜の製造方法。

＜１５＞　更にパターンを形成する工程を有し、第１の分光層のパターン形成と、第２の分光層のパターン形成を別々に行う、または、第１の分光層と

第２の分光層との積層体に対してパターン形成を行う、＜１４＞に記載の膜の製造方法。

＜１６＞　パターン形成が、フォトリソグラフィによるパターン形成方法、および、ドライエッチングによるパターン形成方法から選ばれる少なくとも１種である、＜１５＞に記載の膜の製造方法。

＜１７＞　パターン形成は、１５０℃以下の温度で行う、＜１５＞または＜１６＞に記載の膜の製造方法。

＜１８＞　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％以上である膜を製造するためのキットであって、

波長４５０～６５０ｎｍの範囲における吸光度の最小値Ａと、波長１０００～１３００ｎｍの範囲における吸光度の最小値Ｂとの比である、Ａ／Ｂが４．５以上である第１の組成物と、

波長７５０～９５０ｎｍの範囲に極大吸収波長を有する赤外線吸収剤を含む第２の組成物と、を有するキット。

＜１９＞　第１の組成物、および、第２の組成物は、重合性化合物および光重合開始剤を含む、＜１８＞に記載のキット。

＜２０＞　＜１＞～＜１３＞のいずれかに記載の膜を有する固体撮像素子。

＜２１＞　＜１＞～＜１３＞のいずれかに記載の膜を有する赤外線センサ。

発明の効果

[0008]　本発明によれば、可視光由来のノイズが少ない状態で赤外線を透過可能な膜、膜の製造方法、固体撮像素子および赤外線センサを提供可能になった。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]本発明の膜の一実施形態を示す概略図である。

[図2]本発明の膜の他の実施形態を示す概略図である。

[図3]本発明の赤外線センサの一実施形態の構成を示す概略断面図である。

[図4]本発明の赤外線センサを適用した撮像装置の機能ブロック図である。

発明を実施するための形態

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

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

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

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

本明細書において、化学式中のＭｅはメチル基を、Ｅｔはエチル基を、Ｐｒはプロピル基を、Ｂｕはブチル基を、Ｐｈはフェニル基をそれぞれ示す。

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

本明細書において、重量平均分子量および数平均分子量は、ＧＰＣ測定によるポリスチレン換算値として定義される。本明細書において、重量平均分子量（Ｍｗ）及び数平均分子量（Ｍｎ）は、例えば、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、溶離液として１０ｍｍｏｌ／Ｌ　リチウムブロミドＮＭＰ（Ｎ－メチルピロリジノン）溶液を用いることによって求めることができる。

本発明に用いられる顔料は、溶剤に溶解しにくい不溶性の色素化合物を意味する。典型的には、組成物中に粒子として分散された状態で存在する色素化合物を意味する。ここで、溶剤とは、任意の溶剤が挙げられ、例えば後述する溶剤の欄で例示する溶剤が挙げられる。本発明に用いられる顔料は、例えば、プロプレングリコールモノメチルエーテルアセテートおよび水のいずれに対しても、２５℃における溶解度が０．１ｇ／１００ｇＳｏｌｖｅｎｔ以下が好ましい。

[0011] ＜膜＞

本発明の膜は、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。

膜の分光特性を上述した範囲とすることで、可視光由来のノイズが少ない状態で赤外線（好ましくは、波長９００ｎｍ以上の光）を透過可能な膜とすることができる。このため、本発明の膜は、赤外線透過フィルタとして好適である。

[0012] 本発明の膜は、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％以下であることが好ましく、１０％以下がより好ましい。

本発明の膜は、膜の厚み方向における光の透過率の、波長６５０～８３５ｎｍの範囲における最大値が、５０％以下であることが好ましく、３０％以下がより好ましい。

本発明の膜は、膜の厚み方向における、波長８３５ｎｍの光の透過率が、

２０％以下であることが好ましく、１０％以下がより好ましい。

本発明の膜は、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く、８０％以上がより好ましい。

本発明の膜の分光特性は、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）の分光光度計を用いて、波長３００～１３００ｎｍの範囲において透過率を測定した値である。

[0013] 本発明の膜の膜厚は、特に限定はないが、０．１～２０μｍが好ましく、０．５～１０μｍがより好ましい。

[0014] 本発明の膜は、１層の膜（単層膜）が上記の分光特性を有していてもよく、２層以上の膜を組み合わせた多層膜（図１、２参照）により上記分光特性を満たしていてもよい。

[0015] ＜＜単層膜＞＞

上記単層膜は、波長７５０～９５０ｎｍの範囲に吸収極大を有する赤外線吸収剤を１種類以上と、可視光吸収色材とを含有することが好ましい。単層膜が含有する可視光吸収色材としては、後述する第１の分光層で説明する、（１）または（２）の要件を満たしていることが好ましく、（１）の要件を満たしていることが更に好ましい。

赤外線吸収剤および有彩色着色剤については、後に詳述する第１の分光層、第２の分光層で説明するものが挙げられ、好ましい範囲も同様である。

上記単層膜の膜厚は、特に限定はないが、０．１～２０μｍが好ましく、０．５～１０μｍがより好ましい。

[0016] ＜＜多層膜＞＞

本発明の膜が２層以上の膜を組み合わせて上記分光特性を満たす場合は、例えば、図１に示すように、厚み方向の光透過率の、波長４５０～６５０ｎｍの範囲における最大値が２０％以下であり、厚み方向の光透過率の、波長１０００～１３００ｎｍの範囲における最小値が７０％以上である第１の分光層２０１と、厚み方向における、波長８３５ｎｍの光の透過率が２０％以

下であり、厚み方向の光透過率の、波長１０００～１３００ｎｍの範囲における最小値が７０％以上である第２の分光層２０２と、を有する構成が好ましい。第１の分光層２０１と、第２の分光層２０２とは、膜の厚み方向（図１における矢印ｄの方向）で隣接していることが好ましい。

第１の分光層により、波長４５０～６５０ｎｍの波長の光を遮光し、第２の分光層により、波長８３５ｎｍの光を遮光できる。このため、上記第１の分光層と第２の分光層とを有することで、上記分光特性を達成でき、可視光由来のノイズが少ない状態で赤外線（好ましくは、波長９００ｎｍ以上の光）を透過できる。

２層以上の膜を組み合わせて上記分光特性を満たす場合、例えば、各層の可視光吸収色材や赤外線吸収剤の濃度を高めることができ、単層膜の場合に比べて膜全体における膜厚をより薄くできることがある。また、材料設計の自由度を高めることができる。

[0017] 第１の分光層２０１は、厚み方向の光透過率の、波長４５０～６５０ｎｍの範囲における最大値が２０％以下であることが好ましく、１０％以下がより好ましい。また、膜の厚み方向における光の透過率の、波長６５０～８３５ｎｍの範囲における最大値が、５０％以下であることが好ましく、３０％以下がより好ましい。また、厚み方向の光透過率の、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く、８０％以上がより好ましい。また、厚み方向の光透過率の、波長９００～１３００ｎｍ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％以上がより好ましい。

第１の分光層の膜厚は、０．１～１０μｍが好ましく、０．２～５μｍがより好ましい。なお、第１の分光層が、図２に示すように、複数のサブレイヤーを組み合わせて上述した分光特性を満たしてなる場合、各サブレイヤーの合計膜厚が上記範囲となることが好ましい。

[0018] 第２の分光層２０２は、厚み方向における、波長８３５ｎｍの光の透過率が２０％以下であることが好ましく、１０％以下がより好ましい。また、厚

み方向の光透過率の、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く、８０％以上がより好ましい。また、厚み方向の光透過率の、波長９００～１３００ｎｍ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％以上がより好ましい。

第２の分光層の膜厚は、０．１～１０μｍが好ましく、０．２～５μｍがより好ましい。

[0019] 第１の分光層２０１は、２層以上有していてもよい。また、第２の分光層２０２は、２層以上有していてもよい。第１の分光層２０１を２層以上有する場合は、２層以上の第１の分光層２０１は隣接していてもよく、隣接していなくてもよい。第１の分光層同士の間に、第２の分光層が配置されていてもよい。第２の分光層２０２を２層以上有する場合も同様である。

[0020] ＜＜＜第１の分光層＞＞＞

上述した第１の分光層２０１は、図１に示すように、単層で上述した分光特性を満たしていてもよい。また、図２に示すように、２層以上のサブレイヤー２０１ａ、２０１ｂの組み合わせにより、上述した分光特性を満たしていてもよい。すなわち、第１の分光層は、厚み方向の光透過率の、波長４５０～６５０ｎｍの範囲の透過率が２０％以下で、かつ、厚み方向の光透過率の、波長１０００～１３００ｎｍの範囲における最小値が７０％以上であるサブレイヤーを２層以上組み合わせて、上述した分光特性を満たしていてもよい。なお、図２は、第１の分光層２０１は、２層のサブレイヤーで構成されているが、３層以上とすることもできる。

第１の分光層が、２層以上のサブレイヤーを組み合わせてなる場合、各サブレイヤーは、膜の厚み方向（図２における矢印ｄの方向）で隣接していることが好ましい。

[0021] 第１の分光層は、可視光吸収色材を含む。また、単一の色材または、複数の色材の組み合わせにより、黒色、灰色、またはそれらに近い色を呈することが好ましい。可視光吸収色材は、以下の（１）または（２）の要件を満たしていることが好ましく、（１）の要件を満たしていることが更に好ましい

。この態様によれば、単層で上述した分光特性を満たす第１の分光層とすることができる。

（１）：２種類以上の有彩色着色剤を含む態様。

（２）：黒色着色剤を含む態様。

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

上記（２）の態様においては、更に、１種類以上の有彩色着色剤を含んでもよい。

[0022] また、第１の分光層は、１種類以上の有彩色着色剤を含むサブレイヤーを２層以上有し、第１の分光層の全体で、２種類以上の有彩色着色剤を含むことも好ましい。この態様によっても、上述した分光特性を満たす第１の分光層とすることができる。

また、第１の分光層は、サブレイヤーを２層以上有し、黒色着色剤を含むサブレイヤーを少なくとも１層有する態様とすることによっても、上述した分光特性を満たす第１の分光層とすることができる。この態様においては、黒色着色剤を含むサブレイヤーを１層以上と、有彩色着色剤を含むサブレイヤーを１層以上とを有する態様とすることが分光の観点から好ましい。

第１の分光層は、可視光吸収色材の含有量が１～８０質量％であることが好ましく、５～７０質量％がより好ましい。

また、第１の分光層が２層以上のサブレイヤーを組み合わせてなる場合、サブレイヤーは、可視光吸収色材の含有量が１～８０質量％であることが好ましく、５～７０質量％がより好ましい。

[0023] なお、本発明において、有彩色着色剤とは、白色着色剤および黒色着色剤以外の着色剤を意味する。有彩色着色剤は、波長４００～７００ｎｍの範囲に極大吸収波長を有する着色剤が好ましい。また、「波長４００～７００ｎｍの範囲に極大吸収波長を有する」とは、吸収スペクトルにおいて、波長４００～７００ｎｍ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

。例えば、波長３５０～１３００ｎｍの範囲における吸収スペクトルにおいて、波長４００～７００ｎｍの範囲に最大の吸光度を示す波長を有することが好ましい。

[0024] 本発明において、有彩色着色剤は、顔料であってもよく、染料であってもよい。好ましくは顔料である。

顔料は、平均粒径（ｒ）が、好ましくは２０ｎｍ≦ｒ≦３００ｎｍ、より好ましくは２５ｎｍ≦ｒ≦２５０ｎｍ、特に好ましくは３０ｎｍ≦ｒ≦２００ｎｍを満たすことが好ましい。ここでいう「平均粒径」とは、顔料の一次粒子が集合した二次粒子についての平均粒径を意味する。

また、使用しうる顔料の二次粒子の粒径分布（以下、単に「粒径分布」ともいう。）は、（平均粒径±１００）ｎｍに入る二次粒子が全体の７０質量％以上、好ましくは８０質量％以上であることが好ましい。なお、二次粒子の粒径分布は、散乱強度分布を用いて測定することができる。

[0025] 上述した二次粒径及び二次粒子の粒径分布を有する顔料は、市販の顔料を、場合により使用される他の顔料（二次粒子の平均粒径は通常、３００ｎｍを越える。）と共に、好ましくは樹脂及び有機溶媒と混合した顔料混合液として、例えばビーズミル、ロールミル等の粉砕機を用いて、粉砕しつつ混合・分散することにより調製することができる。このようにして得られる顔料は、通常、顔料分散液の形態をとる。

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

[0026] 顔料は、有機顔料であることが好ましく、以下のものを挙げることができる。但し本発明は、これらに限定されない。

カラーインデックス（Ｃ．Ｉ．）Ｐｉｇｍｅｎｔ　Ｙｅｌｌｏｗ　１，２，３，４，５，６，１０，１１，１２，１３，１４，１５，１６，１７，１８，２０，２４，３１，３２，３４，３５，３５：１，３６，３６：１，３７，３７：１，４０，４２，４３，５３，５５，６０，６１，６２，６３，

６５，７３，７４，７７，８１，８３，８６，９３，９４，９５，９７，９８，１００，１０１，１０４，１０６，１０８，１０９，１１０，１１３，１１４，１１５，１１６，１１７，１１８，１１９，１２０，１２３，１２５，１２６，１２７，１２８，１２９，１３７，１３８，１３９，１４７，１４８，１５０，１５１，１５２，１５３，１５４，１５５，１５６，１６１，１６２，１６４，１６６，１６７，１６８，１６９，１７０，１７１，１７２，１７３，１７４，１７５，１７６，１７７，１７９，１８０，１８１，１８２，１８５，１８７，１８８，１９３，１９４，１９９，２１３，２１４等（以上、黄色顔料）、

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

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

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

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

Ｃ．Ｉ．Ｐｉｇｍｅｎｔ Ｂｌｕｅ １，２，１５，１５：１，１５：２，１５：３，１５：４，１５：６，１６，２２，６０，６４，６６，７９，

８０等（以上、青色顔料）、

これら有機顔料は、単独若しくは種々組合せて用いることができる。

[0027] 染料としては特に制限はなく、カラーフィルタ用として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、トリフェニルメタン系、アントラキノン系、アンスラピリドン系、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。

[0028] また、染料としては、酸性染料及び／又はその誘導体が好適に使用できる場合がある。

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

[0029] 以下に酸性染料の具体例を挙げるが、これらに限定されない。例えば、以下の染料および、これらの染料の誘導体が挙げられる。

ａｃｉｄ ａｌｉｚａｒｉｎ ｖｉｏｌｅｔ Ｎ、

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

ａｃｉｄ ｃｈｒｏｍｅ ｖｉｏｌｅｔ Ｋ、

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

ａｃｉｄ ｏｒａｎｇｅ ６，７，８，１０，１２，５０，５１，５２，

５６，６３，７４，９５、

ａｃｉｄ ｒｅｄ １，４，８，１４，１７，１８，２６，２７，２９，３１，３４，３５，３７，４２，４４，５０，５１，５２，５７，６６，７３，８０，８７，８８，９１，９２，９４，９７，１０３，１１１，１１４，１２９，１３３，１３４，１３８，１４３，１４５，１５０，１５１，１５８，１７６，１８３，１９８，２１１，２１５，２１６，２１７，２４９，２５２，２５７，２６０，２６６，２７４、

ａｃｉｄ ｖｉｏｌｅｔ ６Ｂ，７，９，１７，１９、

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

Ｆｏｏｄ Ｙｅｌｌｏｗ ３

[0030] また、上記以外の、アゾ系、キサンテン系、フタロシアニン系の酸性染料も好ましく、Ｃ．Ｉ．Ｓｏｌｖｅｎｔ Ｂｌｕｅ ４４、３８；Ｃ．Ｉ．Ｓｏｌｖｅｎｔ ｏｒａｎｇｅ ４５；Ｒｈｏｄａｍｉｎｅ Ｂ、Ｒｈｏｄａｍｉｎｅ １１０等の酸性染料及びこれらの染料の誘導体も好ましく用いられる。

[0031] なかでも、染料としては、トリアリールメタン系、アントラキノン系、アゾメチン系、ベンジリデン系、オキソノール系、シアニン系、フェノチアジン系、ピロロピラゾールアゾメチン系、キサンテン系、フタロシアニン系、ベンゾピラン系、インジゴ系、ピラゾールアゾ系、アニリノアゾ系、ピラゾロトリアゾールアゾ系、ピリドンアゾ系、アンスラピリドン系ピロメテン系から選ばれる着色剤であることが好ましい。

さらに、顔料と染料を組み合わせて使用してもよい。

[0032] 第１の分光層は、有彩色着色剤として、赤色着色剤、黄色着色剤、青色着色剤、および、紫色着色剤から選ばれる２種以上の着色剤を含有することが好ましい。また、赤色着色剤、黄色着色剤および紫色着色剤から選ばれる少なくとも１種と、青色着色剤とを含有することが好ましい。

なかでも、以下の（１）～（３）のいずれかの態様が好ましい。

（１）赤色着色剤、黄色着色剤、青色着色剤、および、紫色着色剤を含有する態様。

（２）赤色着色剤、黄色着色剤および青色着色剤を含有する態様

（３）黄色着色剤、青色着色剤、および、紫色着色剤を含有する態様。

[0033] 上記（１）の態様の具体例としては、赤色顔料としてのＣ．Ｉ．Ｐｉｇｍｅｎｔ　Ｒｅｄ　２５４と、黄色顔料としてのＣ．Ｉ．Ｐｉｇｍｅｎｔ　Ｙｅｌｌｏｗ　１３９と、青色顔料としてのＣ．Ｉ．Ｐｉｇｍｅｎｔ　Ｂｌｕｅ　１５：６と、紫色顔料としてのＣ．Ｉ．Ｐｉｇｍｅｎｔ　Ｖｉｏｌｅｔ　２３とを含有する態様が挙げられる。

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

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

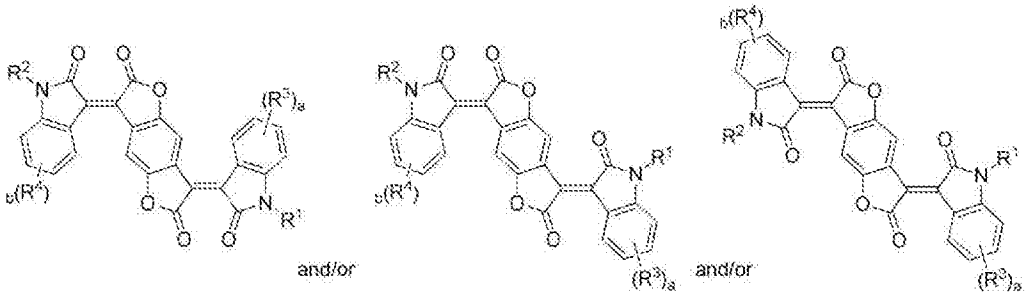
[0034] 本発明では、可視光吸収色材として黒色着色剤を用いることができる。黒色着色剤は、有機の黒色着色剤が好ましい。なお、本発明において、可視光吸収色材としての黒色着色剤は、可視光を吸収するが、赤外線の少なくとも一部は透過する材料を意味する。したがって、本発明において、可視光吸収色材としての黒色着色剤は、カーボンブラックおよびチタンブラックを含まない。

本発明において、黒色着色剤としては、ビスベンゾフラノン化合物、アゾメチン化合物、ペリレン化合物、アゾ化合物などを用いることもできる。

[0035] ビスベンゾフラノン化合物は、顔料、染料のいずれでもよく、顔料が好ましい。

ビスベンゾフラノン化合物は、例えば、特表２０１０－５３４７２６号公報、特表２０１２－５１５２３３号公報、特表２０１２－５１５２３４号公報などに記載のものが挙げられる。ビスベンゾフラノン化合物は、下記一般式で表される化合物およびこれらの混合物であることが好ましい。

[化2]



式中、R^1およびR^2は、それぞれ独立して、水素原子又は置換基を表し、

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

[0036] R^1～R^4が表す置換基は、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロアリール基、－OR^{301}、－COR^{302}、－$COOR^{303}$、－$OCOR^{304}$、－$NR^{305}R^{306}$、－$NHCOR^{307}$、－$CONR^{308}R^{309}$、－$NHCONR^{310}R^{311}$、－$NHCOOR^{312}$、－SR^{313}、－SO_2R^{314}、－SO_2OR^{315}、－$NHSO_2R^{316}$または－$SO_2NR^{317}R^{318}$を表し、R^{301}～R^{318}は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基またはヘテロアリール基を表す。

ハロゲン原子は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子およびヨウ素原子が挙げられる。

アルキル基の炭素数は、１～１２が好ましい。アルキル基は、直鎖、分岐、環状のいずれでもよい。

アルケニル基の炭素数は、２～１２が好ましい。アルケニル基は、直鎖、

分岐、環状のいずれでもよい。

アルキニル基の炭素数は、２～１２が好ましい。アルキニル基は、直鎖、分岐のいずれでもよい。

アリール基の炭素数は、６～１２が好ましい。

[0037] アルキル基の炭素数は、１～２０が好ましく、１～１２がさらに好ましく、１～８が特に好ましい。アルキル基は、直鎖、分岐、環状のいずれでもよい。

アルケニル基の炭素数は、２～２０が好ましく、２～１２がさらに好ましく、２～８が特に好ましい。アルケニル基は、直鎖、分岐、環状のいずれでもよい。

アルキニル基の炭素数は、２～２０が好ましく、２～１２がさらに好ましく、２～８が特に好ましい。アルキニル基は、直鎖、分岐のいずれでもよい。

アリール基の炭素数は、６～２５が好ましく、６～１５がさらに好ましく、６～１２が最も好ましい。

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

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

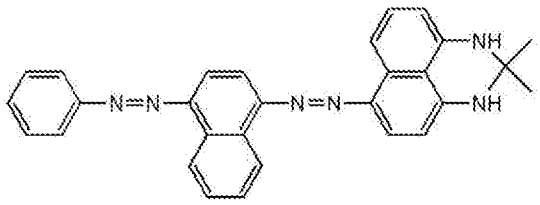
[0038] ビスベンゾフラノン化合物の詳細については、特表２０１０－５３４７２

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

ビスベンゾフラノン化合物は、例えば、ＢＡＳＦ社製の「ＩＲＧＡＰＨＯＲ　ＢＫ」として入手可能である。

[0039] アゾメチン系顔料としては、特開平１－１７０６０１号公報、特開平２－３４６６４号公報などに記載のものが挙げられ、例えば、大日精化社製の「クロモファインブラックＡ１１０３」として入手できる。アゾ染料は、特に限定されないが、下記式（Ａ－１）で表される化合物等を好適に挙げることができる。

[化3]



A-1

[0040] ＜＜＜第２の分光層＞＞＞

上記第２の分光層は、波長７５０～９５０ｎｍの範囲に極大吸収波長を有する赤外線吸収剤を含むことが好ましい。なお、本発明において、「波長７５０～９５０ｎｍの範囲に極大吸収波長を有する」とは、波長７５０～９５０ｎｍ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。例えば、波長３５０～１３００ｎｍの範囲における吸収スペクトルにおいて、波長７５０～９５０ｎｍの範囲に最大の吸光度を示す波長を有することが好ましい。

第２の分光層は、赤外線吸収剤の含有量が１～８０質量％であることが好ましく、５～７０質量％がより好ましい。

[0041] 赤外線吸収剤は、顔料、染料のいずれを用いてもよい。

赤外線吸収剤は、例えば、ピロロピロール化合物、銅化合物、シアニン系化合物、フタロシアニン系化合物、イミニウム系化合物、チオール錯体系化合物、遷移金属酸化物系化合物、スクアリリウム系化合物、ナフタロシアニ

ン系化合物、クオタリレン系化合物、ジチオール金属錯体系化合物、クロコニウム化合物等が挙げられる。

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

[0042] また、本発明では、赤外線吸収剤として、特開平０７－１６４７２９号公報の段落０００４～００１６に開示の化合物や、特開２００２－１４６２５４号公報の段落００２７～００６２に開示の化合物、特開２０１１－１６４５８３号公報の段落００３４～００６７に開示のＣｕおよび／またはＰを含む酸化物の結晶子からなり数平均凝集粒子径が５～２００ｎｍである近赤外線吸収粒子を使用してもよく、この内容は本明細書に組み込まれる。また、ＦＤ－２５（山田化学社製）、ＩＲＡ８４２（ナフタロシアニン化合物、Ｅｘｉｔｏｎ社製）なども使用できる。

[0043] 本発明において、赤外線吸収剤は、ピロロピロール化合物、フタロシアニン化合物、ナフタロシアニン化合物、スクアリリウム化合物およびシアニン化合物から選ばれる少なくとも１種が好ましく、ピロロピロール化合物、フタロシアニン化合物およびナフタロシアニン化合物から選ばれる少なくとも１種がより好ましく、ピロロピロール化合物が更に好ましい。ピロロピロール化合物を用いることで、第２の分光層の分光特性を上述した範囲に調整しやすい。また、耐熱性に優れた膜を形成できる。

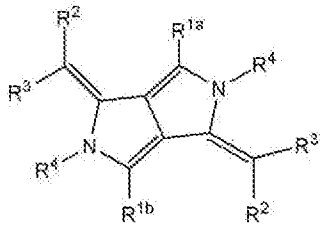
[0044] （ピロロピロール化合物）

ピロロピロール化合物は、顔料であってもよく、染料であってもよい。顔

料は、平均粒径（ｒ）が、好ましくは２０ｎｍ≦ｒ≦３００ｎｍ、より好ましくは２５ｎｍ≦ｒ≦２５０ｎｍ、特に好ましくは３０ｎｍ≦ｒ≦２００ｎｍを満たすことが好ましい。また、使用しうる顔料の二次粒子の粒径分布（以下、単に「粒径分布」ともいう。）は、（平均粒径±１００）ｎｍに入る二次粒子が全体の７０質量％以上、好ましくは８０質量％以上であることが好ましい。

[0045] ピロロピロール化合物としては、下記一般式（１）で表される化合物が好ましい。下記一般式（１）で表される化合物を用いることで、優れた分光特性が得られる。さらには、耐熱性に優れた膜を形成できる。

[0046] [化4]



(I)

式（１）中、R^{1a}およびR^{1b}は、各々独立にアルキル基、アリール基またはヘテロアリール基を表し、R^{2}およびR^{3}は、各々独立に水素原子または置換基を表し、R^{2}およびR^{3}は、互いに結合して環を形成してもよく、R^{4}は、各々独立に、水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロアリール基、－$BR^{4A}R^{4B}$、または金属原子を表し、R^{4}は、R^{1a}、R^{1b}およびR^{3}から選ばれる少なくとも一つと、共有結合もしくは配位結合していてもよく、R^{4A}およびR^{4B}は、各々独立に、水素原子または置換基を表す。

[0047] 一般式（１）中、R^{1a}又はR^{1b}で表されるアルキル基としては、好ましくは炭素数１～３０、より好ましくは炭素数１～２０、特に好ましくは炭素数１～１０のアルキル基であり、例えばメチル、エチル、ｉｓｏ－プロピル、ｔｅｒｔ－ブチル、ｎ－オクチル、ｎ－デシル、ｎ－ヘキサデシル、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシルなどが挙げられる。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。置換基は、例えば後述する置換基Ｔや、後述する式Ａで表される基が挙げられる。

R^{1a}又はR^{1b}で表されるアリール基としては、好ましくは炭素数６～３０、より好ましくは炭素数６～２０、特に好ましくは炭素数６～１２のアリール基であり、例えばフェニル、オルト－メチルフェニル、パラ－メチルフェニル、ビフェニル、ナフチル、アントラニル、フェナントリルなどの基が挙げられる。アリール基は、置換基を有していてもよく、無置換であってもよい。置換基は、例えば後述する置換基Ｔや、後述する式Ａで表される基が挙げられる。

R^{1a}又はR^{1b}で表されるヘテロアリール基は、５員環または６員環が好ましい。また、ヘテロアリール基は、単環または縮合環が好ましく、単環または縮合数が２～８の縮合環が好ましく、単環または縮合数が２～４の縮合環がより好ましい。ヘテロアリール基を構成するヘテロ原子の数は、１～３が好ましく、１～２がより好ましい。ヘテロ原子としては、例えば、窒素原子、酸素原子、硫黄原子が例示される。ヘテロアリール基としては、具体的には例えばイミダゾリル、ピリジル、キノリル、フリル、チエニル、ベンズオキサゾリル、ベンズイミダゾリル、ベンズチアゾリル、ナフトチアゾリル、ベンズオキサゾリル、メタ－カルバゾリル、アゼピニルなどが挙げられる。ヘテロアリール基は、置換基を有していてもよく、無置換であってもよい。置換基は、例えば後述する置換基Ｔや、後述する式Ａで表される基が挙げられる。

R^{1a}、R^{1b}で表される基は、分岐アルキル基を有するアルコキシ基を有するアリール基であることが好ましい。分岐アルキル基の炭素数は、３～３０が好ましく、３～２０がより好ましい。

一般式（１）中のR^{1a}及びR^{1b}は、互いに同一でも異なってもよい。

[0048] R^{2}およびR^{3}は各々独立に水素原子または置換基を表す。R^{2}およびR^{3}は結合して環を形成していてもよい。R^{2}およびR^{3}の少なくとも一方は電子吸引性基が好ましい。R^{2}およびR^{3}は各々独立にシアノ基またはヘテロ環基を表すことが好ましい。

置換基としては例えば、特開２００９－２６３６１４号公報の段落番号０

０２０～００２２に記載された置換基が挙げられる。本明細書には、上記内容が組み込まれることとする。

置換基の一例としては、以下の置換基Ｔが一例として挙げることができる。

（置換基Ｔ）

アルキル基（好ましくは炭素数１～３０。例えば、メチル基、エチル基、シクロヘキシル基など）、アルケニル基（好ましくは炭素数２～３０）、アルキニル基（好ましくは炭素数２～３０）、アリール基（好ましくは炭素数６～３０。例えば、フェニル基、パラ－メチルフェニル基、ビフェニル基、ナフチル基など）、アミノ基（好ましくは炭素数０～３０）、アルコキシ基（好ましくは炭素数１～３０。例えば、メトキシ基、２－エチルヘキシルオキシ基など）、アリールオキシ基（好ましくは炭素数６～３０。例えば、フェニルオキシ基、１－ナフチルオキシ基、２－ナフチルオキシ基など）、ヘテロアリールオキシ基（好ましくは炭素数１～３０。例えば、ピリジルオキシ基など）、アシル基（好ましくは炭素数１～３０）、アルコキシカルボニル基（好ましくは炭素数２～３０）、アリールオキシカルボニル基（好ましくは炭素数７～３０）、アシルオキシ基（好ましくは炭素数２～３０）、アシルアミノ基（好ましくは炭素数２～３０）、アルコキシカルボニルアミノ基（好ましくは炭素数２～３０）、アリールオキシカルボニルアミノ基（好ましくは炭素数７～３０）、スルホニルアミノ基（好ましくは炭素数１～３０）、スルファモイル基（好ましくは炭素数０～３０）、カルバモイル基（好ましくは炭素数１～３０）、アルキルチオ基（好ましくは炭素数１～３０）、アリールチオ基（好ましくは炭素数６～３０）、ヘテロアリールチオ基（好ましくは炭素数１～３０）、アルキルスルフィニル基（好ましくは炭素数１～３０）、アリールスルフィニル基（好ましくは炭素数６～３０）、ウレイド基（好ましくは炭素数１～３０）、リン酸アミド基（好ましくは炭素数１～３０）、ヒドロキシ基、メルカプト基、ハロゲン原子（例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子など）、シアノ基、スルホ基、カ

ルボキシル基、ニトロ基、ヒドロキサム酸基、スルフィノ基、ヒドラジノ基、イミノ基、ヘテロアリール基。

これらの基は、さらに置換されていてもよい。置換基としては、上記置換基Ｔで挙げた基や、下式Ａで表される基が挙げられる。

Ａ：　　－Ｌ^{1}－Ｘ^{1}

式中Ｌ^{1}は、単結合または２価の連結基を表し、Ｘ^{1}は、（メタ）アクリロイルオキシ基、エポキシ基、オキセタニル基、イソシアナート基、ヒドロキシル基、アミノ基、カルボキシル基、チオール基、アルコキシシリル基、メチロール基、ビニル基、（メタ）アクリルアミド基、スルホ基、スチリル基またはマレイミド基を表す。

Ｌ^{1}が２価の連結基を表す場合、Ｌ^{1}は、炭素数１～２０のアルキレン基、炭素数６～１８のアリーレン基、炭素数３～１８のヘテロアリーレン基、－Ｏ－、－Ｓ－、－Ｃ（＝Ｏ）－、またはこれらの基の組み合わせからなる基が好ましい。

Ｘ^{1}は、（メタ）アクリロイルオキシ基、ビニル基、エポキシ基およびオキセタニル基から選択される１種以上であることがより好ましく、（メタ）アクリロイルオキシ基が更に好ましい。

[0049] Ｒ^{2}およびＲ^{3}のうち、少なくとも一方は電子吸引性基が好ましい。Ｈａｍｍｅｔｔのσｐ値（シグマパラ値）が正の置換基は、電子吸引基として作用する。

本発明においては、Ｈａｍｍｅｔｔのσｐ値が０．２以上の置換基を電子求引性基として例示することができる。σｐ値として好ましくは０．２５以上であり、より好ましくは０．３以上であり、特に好ましくは０．３５以上である。上限は特に制限はないが、好ましくは０．８０である。

[0050] 具体例としては、シアノ基（０．６６）、カルボキシル基（－ＣＯＯＨ：０．４５）、アルコキシカルボニル基（－ＣＯＯＭｅ：０．４５）、アリールオキシカルボニル基（－ＣＯＯＰｈ：０．４４）、カルバモイル基（－ＣＯＮＨ$_{2}$：０．３６）、アルキルカルボニル基（－ＣＯＭｅ：０．５０）、ア

リールカルボニル基（－ＣＯＰｈ：０．４３）、アルキルスルホニル基（－SO_2Ｍｅ：０．７２）、またはアリールスルホニル基（－SO_2Ｐｈ：０．６８）などが挙げられる。特に好ましくは、シアノ基である。ここで、Ｍｅはメチル基を、Ｐｈはフェニル基を表す。

ハメットの置換基定数σ値については、例えば、特開２０１１－６８７３１号公報の段落００１７～００１８を参酌でき、この内容は本明細書に組み込まれる。

[0051] R^2及びR^3が結合して環を形成する場合は、５ないし７員環（好ましくは５ないし６員環）の環を形成し、形成される環としては通常メロシアニン色素で酸性核として用いられるものが好ましい。その具体例としては、特開２００９－２６３６１４号公報の段落番号００２６に記載された構造が挙げられ、この内容は本明細書に組み込まれることとする。

[0052] なお、環を形成する場合のR^2及びR^3のσｐ値を規定することができないが、本発明においてはR^2及びR^3にそれぞれ環の部分構造が置換しているとみなして、環形成の場合のσｐ値を定義することとする。例えば１，３－インダンジオン環を形成している場合、R^2及びR^3にそれぞれベンゾイル基が置換したものとして考える。

[0053] R^2及びR^3が結合して形成される環としては、好ましくは１，３－ジカルボニル核、ピラゾリノン核、２，４，６－トリケトヘキサヒドロピリミジン核（チオケトン体も含む）、２－チオ－２，４－チアゾリジンジオン核、２－チオ－２，４－オキサゾリジンジオン核、２－チオ－２，５－チアゾリジンジオン核、２，４－チアゾリジンジオン核、２，４－イミダゾリジンジオン核、２－チオ－２，４－イミダゾリジンジオン核、２－イミダゾリン－５－オン核、３，５－ピラゾリジンジオン核、ベンゾチオフェン－３－オン核、またはインダノン核であり、更に好ましくは１，３－ジカルボニル核、２，４，６－トリケトヘキサヒドロピリミジン核（チオケトン体も含む）、３，５－ピラゾリジンジオン核、ベンゾチオフェン－３－オン核、またはインダノン核である。

[0054] R^3はヘテロアリール基であることが特に好ましい。ヘテロアリール基は、５員環または６員環が好ましい。また、ヘテロアリール基は、単環または縮合環が好ましく、単環または縮合数が２～８の縮合環が好ましく、単環または縮合数が２～４の縮合環がより好ましい。ヘテロアリール基を構成するヘテロ原子の数は、１～３が好ましく、１～２がより好ましい。ヘテロ原子としては、例えば、窒素原子、酸素原子、硫黄原子が例示される。ヘテロアリール基としては、キノリン基、ベンゾチアゾール基またはナフトチアゾール基あることが好ましく、ベンゾチアゾール基がより好ましい。ヘテロアリール基は、無置換であってもよく、置換基を有していてもよい。置換基は、上述した置換基Ｔや、上述した式Ａで表される基が挙げられる。

一般式（１）中の２つのR^2は、互いに同一でも異なってもよく、また、２つのR^3は、互いに同一でも異なってもよい。

[0055] R^4が、アルキル基、アリール基またはヘテロアリール基を表す場合、アルキル基、アリール基およびヘテロアリール基としては、R^{1a}、R^{1b}で説明したものと同義であり、好ましい範囲も同様である。

R^4が、－Ｂ$R^{4A}R^{4B}$を表す場合、R^{4A}、R^{4B}は、各々独立に、水素原子または置換基を表し、R^{4A}とR^{4B}は互いに結合して環を形成していてもよい。R^{4A}およびR^{4B}が表す置換基としては、上述した置換基Ｔが挙げられ、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、または、ヘテロアリール基が好ましく、アルキル基、アリール基、または、ヘテロアリール基がより好ましく、アリール基が特に好ましい。－Ｂ$R^{4A}R^{4B}$で表される基の具体例としては、ジフルオロホウ素、ジフェニルホウ素、ジブチルホウ素、ジナフチルホウ素、カテコールホウ素が挙げられる。中でもジフェニルホウ素が特に好ましい。

R^4が金属原子を表す場合、金属原子としては、マグネシウム、アルミニウム、カルシウム、バリウム、亜鉛、スズ、アルミニウム、亜鉛、スズ、バナジウム、鉄、コバルト、ニッケル、銅、パラジウム、イリジウム、白金が挙げられ、アルミニウム、亜鉛、バナジウム、鉄、銅、パラジウム、イリジウ

ム、白金が特に好ましい。

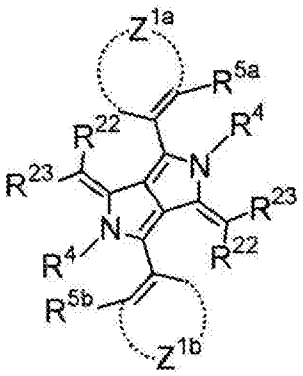
R^4は、R^{1a}、R^{1b}およびR^3の少なくとも１種と共有結合もしくは配位結合していてもよく、特にR^4がR^3と配位結合していることが好ましい。

R^4としては、水素原子または－$BR^{4A}R^{4B}$で表される基（特にジフェニルホウ素）であることが好ましい。

式（１）中の２つのR^4は、互いに同じでも異なっていてもよい。

[0056] 一般式（１）で表される化合物は、好ましくは下記一般式（２）、（３）又は（４）のいずれかで表される化合物である。

[0057] [化5]



(2)

[0058] 一般式（２）中、Z^{1a}及びZ^{1b}はそれぞれ独立にアリール環もしくはヘテロアリール環を形成する原子団を表す。R^{5a}及びR^{5b}は各々独立に炭素数６～２０のアリール基、炭素数４～２０のヘテロアリール基、炭素数１～２０のアルキル基、炭素数１～２０のアルコキシ基、炭素数１～２０のアルコキシカルボニル基、カルボキシル基、炭素数１～２０のカルバモイル基、ハロゲン原子、又はシアノ基を表し、R^{5a}又はR^{5b}と、Z^{1a}又はZ^{1b}とは、互いに結合して縮合環を形成しても良い。R^{22}及びR^{23}は、それぞれ独立にシアノ基、炭素数１～６のアシル基、炭素数１～６のアルコキシカルボニル基、炭素数１～１０のアルキルスルフィニル基、炭素数６～１０のアリールスルフィニル基、又は炭素数３～２０の含窒素ヘテロアリール基を表す。R^{22}とR^{23}は、互いに結合して環状酸性核を形成してもよい。R^4は水素原子、炭素数１～２０のアルキル基、炭素数６～２０のアリール基、炭素数４～２０のヘテロアリー

ル基、－ＢＲ^{4A}Ｒ^{4B}、または金属原子を表し、Ｒ^{23}と共有結合もしくは配位結合を有しても良い。Ｒ^{4A}およびＲ^{4B}は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭素数１～１０のアルキル基、炭素数１～１０のアルコキシ基、炭素数６～２０のアリール基、もしくは炭素数４～２０のヘテロアリール基を表す。

[0059] 一般式（２）中、Ｚ^{1a}及びＺ^{1b}は、それぞれ独立にアリール環もしくはヘテロアリール環を形成する原子団を表す。形成されるアリール環、ヘテロアリール環は、一般式（１）におけるＲ^{2}及びＲ^{3}の置換基として説明したアリール基、ヘテロアリール基と同義であり、好ましい範囲も同様である。Ｚ^{1a}及びＺ^{1b}は同一であることが好ましい。

Ｒ^{5a}及びＲ^{5b}は、一般式（１）におけるＲ^{2}及びＲ^{3}で説明した例と同義であり、好ましい範囲も同様である。Ｒ^{5a}及びＲ^{5b}は同一であることが好ましい。

Ｒ^{5a}又はＲ^{5b}と、Ｚ^{1a}又はＺ^{1b}は、互いに結合し縮合環を形成しても良い、かかる、縮合環としてはナフチル環、キノリン環などが挙げられる。Ｚ^{1a}又はＺ^{1b}が形成するアリール環もしくはヘテロアリール環に、Ｒ^{5a}又はＲ^{5b}で表される基を導入することで、不可視性を大きく向上することができる。

Ｒ^{22}及びＲ^{23}は、一般式（１）におけるＲ^{2}及びＲ^{3}で説明した例と同義であり、好ましい範囲も同様である。

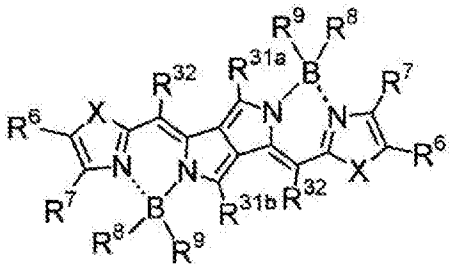
Ｒ^{4}は一般式（１）におけるＲ^{4}と同義であり、好ましい範囲も同様である。Ｒ^{4}はＲ^{23}と共有結合もしくは配位結合を有しても良い。

一般式（２）で表される化合物は更に置換基を有しても良く、置換基としてはＲ^{2}及びＲ^{3}の置換基と同義であり、好ましい範囲も同様である。

[0060] 一般式（２）における好ましい組合せとしては、Ｚ^{1a}及びＺ^{1b}が、それぞれ独立にベンゼン環もしくはピリジン環を形成し、Ｒ^{5a}及びＲ^{5b}が、それぞれ独立にアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子又はシアノ基であり、Ｒ^{22}及びＲ^{23}が、それぞれ独立にヘテロアリール基、シアノ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、又はＲ^{22}及びＲ^{23}が結合した環状酸性核であり、Ｒ^{4}が水素原子、－ＢＲ^{4A}Ｒ^{4B}、遷移金属原子、マグネシウム、アルミニウム、カルシウム、バリウム、亜鉛又はスズである場合である。特に好ましい組合せとしては、

Z^{1a}及びZ^{1b}が共にベンゼン環を形成し、R^{5a}及びR^{5b}が共にアルキル基、ハロゲン原子、又はシアノ基であり、R^{22}及びR^{23}が、それぞれ独立に含窒素ヘテロアリール基とシアノ基もしくはアルコキシカルボニル基との組合せ、又はR^{22}及びR^{23}が結合した環状酸性核であり、R^{4}が水素原子、－ＢＲ^{4A}Ｒ^{4B}、アルミニウム、亜鉛、バナジウム、鉄、銅、パラジウム、イリジウム、白金である場合である。

[0061] [化6]



(3)

[0062] 一般式（３）中、R^{31a}及びR^{31b}は、それぞれ独立に炭素数１～２０のアルキル基、炭素数６～２０のアリール基または炭素数３～２０のヘテロアリール基を表す。R^{32}はシアノ基、炭素数１～６のアシル基、炭素数１～６のアルコキシカルボニル基、炭素数１～１０のアルキルスルフィニル基、炭素数６～１０のアリールスルフィニル基、又は炭素数３～１０の含窒素ヘテロアリール基を表す。R^{6}及びR^{7}は、それぞれ独立に水素原子、炭素数１～１０のアルキル基、炭素数６～１０のアリール基、又は炭素数４～１０のヘテロアリール基を表す。R^{6}とびR^{7}は、互いに結合して縮合環を形成してよく、形成する環としては炭素数５～１０の脂環、炭素数６～１０のアリール環、又は炭素数３～１０のヘテロアリール環が好ましい。R^{8}及びR^{9}は、それぞれ独立に炭素数１～１０のアルキル基、炭素数１～１０のアルコキシ基、炭素数６～２０のアリール基、又は炭素数３～１０のヘテロアリール基を表す。Ｘは酸素原子、イオウ原子、－ＮＲ－、－ＣＲＲ’－を表し、Ｒ及びＲ’は水素原子、炭素数１～１０のアルキル基、又は炭素数６～１０のアリール基を表す。

[0063] 一般式（３）中、R^{31a}及びR^{31b}は、一般式（１）におけるR^{1a}及びR^{1b}で説明した例と同義であり、好ましい範囲も同様である。R^{31a}及びR^{31b}は同一である

ことが好ましい。

R^{32}は、一般式（１）におけるR^{2}の例と同義であり、好ましい範囲も同様である。

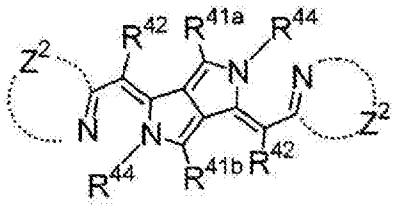
R^{6}及びR^{7}は、一般式（１）におけるR^{2}及びR^{3}の置換基の例と同義であり、好ましい範囲も同様である。また、R^{6}及びR^{7}は結合して環を形成してよく、形成する環としては炭素数５～１０の脂環、炭素数６～１０のアリール環、炭素数３～１０のヘテロアリール環であり、好ましい例としてはベンゼン環やナフタレン環、ビリジン環などが挙げられる。R^{6}及びR^{7}が置換した５員含窒素ヘテロアリール環を導入し、更にホウ素錯体とすることで、高い堅牢性、高い不可視性を両立する赤外線吸収色素を実現することができる。

R^{8}及びR^{9}は、一般式（１）におけるR^{2}及びR^{3}の置換基の例と同義であり、好ましい範囲も同様である。

Ｘは、酸素原子、イオウ原子、－ＮＲ－、－ＣＲＲ’－を表す。Ｒ及びＲ’は各々独立に水素原子、炭素数１～１０のアルキル基、又は炭素数６～１０のアリール基を表し、好ましくは水素原子、炭素数１～６のアルキル基、フェニル基である。

[0064] 一般式（３）における好ましい組合せとしては、R^{31a}及びR^{31b}が、それぞれ独立に炭素数１～１０のアルキル基、ベンゼン環もしくはピリジン環であり、R^{32}がシアノ基又はアルコキシカルボニル基であり、R^{6}及びR^{7}が結合してベンゼン環もしくはピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環を形成し、R^{8}及びR^{9}が各々独立に炭素原子１～６のアルキル基、フェニル基、ナフチル基であり、Ｘが酸素原子、イオウ原子、－ＮＲ－、－ＣＲＲ’－であり、Ｒ及びＲ’が各々独立に水素原子、炭素数１～６のアルキル基、フェニル基である場合である。特に好ましい組合せとしては、R^{31a}及びR^{31b}が共に炭素数１～１０のアルキル基またはベンゼン環であり、R^{32}がシアノ基であり、R^{6}及びR^{7}が結合してベンゼン環もしくはピリジン環を形成しており、R^{8}及びR^{9}が、それぞれ独立に炭素原子１～６のアルキル基、フェニル基、ナフチル基であり、Ｘが酸素、硫黄である場合である。

[0065] [化7]



(4)

[0066] 一般式（４）中、R^{41a}及びR^{41b}は互いに異なる基を表し、炭素数１～２０のアルキル基、炭素数６～２０のアリール基または炭素数３～２０のヘテロアリール基を表す。R^{42}はシアノ基、炭素数１～６のアシル基、炭素数１～６のアルコキシカルボニル基、炭素数１～１０のアルキルスルフィニル基、炭素数６～１０のアリールスルフィニル基、又は炭素数３～１０の含窒素ヘテロアリール基を表す。Z^2は－Ｃ＝Ｎ－と共に含窒素ヘテロ５又は６員環を形成する原子団を表し、含窒素ヘテロアリール環としてはピラゾール環、チアゾール環、オキサゾール環、イミダゾール環、オキサジアゾール環、チアジアゾール環、トリアゾール環、ピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環、これらのベンゾ縮環もしくはナフト縮環、又はこれら縮環の複合体を表す。R^{44}は水素原子、炭素数１～２０のアルキル基、炭素数６～２０のアリール基、炭素数４～２０のヘテロアリール基、－ＢＲ^{44A}Ｒ^{44B}、または金属原子を表し、R^{44}は、Z^2が形成する含窒素ヘテロ環と共有結合もしくは配位結合を有しても良く、R^{44A}およびR^{44B}は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭素数１～１０のアルキル基、炭素数６～２０のアリール基、もしくは炭素数４～２０のヘテロアリール基を表す。

[0067] 一般式（４）中、R^{41a}及びR^{41b}は炭、一般式（１）におけるR^{1a}及びR^{1b}で説明した例と同義であり、好ましい範囲も同様である。ただし、R^{41a}及びR^{41b}は互いに異なる基を表す。

R^{42}は、一般式（１）におけるR^2の例と同義であり、好ましい範囲も同様である。

Z^2は、－Ｃ＝Ｎ－と共に含窒素ヘテロ５又は６員環を形成する原子団を表し、含窒素ヘテロアリール環としてはピラゾール環、チアゾール環、オキサ

ゾール環、イミダゾール環、オキサジアゾール環、チアジアゾール環、トリアゾール環、ピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環、これらのベンゾ縮環もしくはナフト縮環、又はこれら縮環の複合体を表す。

R^{44}は、水素原子、炭素数１～２０のアルキル基、炭素数６～２０のアリール基、炭素数４～２０のヘテロアリール基、金属原子、又は置換基としてハロゲン原子、炭素数１～１０のアルキル基、炭素数６～２０のアリール基、－$BR^{44A}R^{44B}$、または金属原子を表し、R^{44}は、Z^2が形成する含窒素ヘテロ環と共有結合もしくは配位結合を有しても良く、R^{44A}およびR^{44B}は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭素数１～１０のアルキル基、炭素数６～２０のアリール基、もしくは炭素数４～２０のヘテロアリール基を表す。

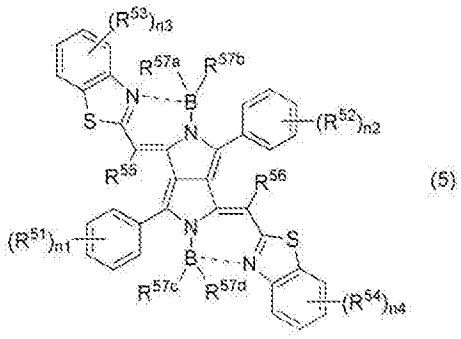
互いに異なるR^{41a}及びR^{41b}で表される基を導入し、Z^2が－Ｃ＝Ｎ－と共に形成する含窒素ヘテロ５又は６員環を導入することで、高い堅牢性、高い不可視性、優れた分散性、および高い有機溶媒溶解性を付与することができる。

[0068] 一般式（４）における好ましい組合せとしては、R^{41a}及びR^{41b}が、それぞれ独立に炭素数１～１０のアルキル基、ベンゼン環又はピリジン環であり、R^{42}がシアノ基、炭素数１～１０のアルキルもしくはアリールスルフィニル基、又は、アルコキシカルボニル基であり、Z^2が－Ｃ＝Ｎ－と共にチアゾール環、オキサゾール環、イミダゾール環、チアジアゾール環、トリアゾール環、ピリジン環、ピリミジン環、ピラジン環、又はこれらのベンゾ縮環もしくはナフト縮環を形成し、R^{44}が水素原子、－$BR^{44A}R^{44B}$、遷移金属原子、マグネシウム、アルミニウム、カルシウム、バリウム、亜鉛、又はスズである場合である。特に好ましい組合せとしては、R^{41a}及びR^{41b}が、それぞれ独立に炭素数１～１０のアルキル基またはベンゼン環であり、R^{42}がシアノ基であり、Z^2が－Ｃ＝Ｎ－と共にチアゾール環、オキサゾール環、イミダゾール環、トリアゾール環、ピリジン環、ピリミジン環、又はこれらのベンゾ縮環もしくはナフト縮環を形成し、R^{44}が水素原子、－$BR^{44A}R^{44B}$（R^{44A}およびR^{44B}としては、それぞれ独立に、炭素数１～１０のアルキル基、ベンゼン環、ピリジン

環、又はチオフェン環）、アルミニウム、亜鉛、バナジウム、鉄、銅、パラジウム、イリジウム、又は白金である場合である。

[0069] ピロロピロール化合物は、下記一般式（５）で表される化合物が特に好ましい。

[化8]



(5)

一般式（５）中、R^{51}～R^{54}は、それぞれ独立に置換基を表し、

R^{55}～R^{56}は、それぞれ独立に、シアノ基、炭素数１～６のアシル基、炭素数１～６のアルコキシカルボニル基、炭素数１～１０のアルキルスルフィニル基、炭素数６～１０のアリールスルフィニル基、又は炭素数３～１０の含窒素ヘテロアリール基を表し、

R^{57a}～R^{57d}は、それぞれ独立に、炭素数１～１０のアルキル基、炭素数１～１０のアルコキシ基、炭素数６～２０のアリール基、又は炭素数３～１０のヘテロアリール基を表し、

ｎ１およびｎ２は、それぞれ独立に０～５の整数を表し、

ｎ３およびｎ４は、それぞれ独立に０～４の整数を表す。

[0070] R^{51}およびR^{52}が表す置換基は、上述した置換基Ｔで説明した置換基が挙げられる。

R^{51}およびR^{52}は、それぞれ独立に、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロアリールオキシ基、ハロゲン原子またはシアノ基が好ましく、アルコキシ基またはアリールオキシ基が更に好ましく、アルコキシ基が特に好ましい。

アルキル基の炭素数は、１～３０が好ましく、１～２０がより好ましい。

アルキル基は、直鎖、分岐、環状のいずれでもよく、直鎖または分岐が好ましい。

アリール基およびアリールオキシ基の炭素数は、６～３０が好ましく、６～２０がより好ましい。

アルコキシ基の炭素数は、１～３０が好ましく、１～２０がより好ましい。アルコキシ基は、直鎖または分岐が好ましく、分岐がより好ましい。

ヘテロアリールオキシ基が有するヘテロアリール環は、５員環または６員環が好ましい。また、ヘテロアリール環は、単環または縮合環が好ましく、単環または縮合数が２～８の縮合環が好ましく、単環または縮合数が２～４の縮合環がより好ましい。ヘテロアリール環を構成するヘテロ原子の数は、１～３が好ましく、１～２がより好ましい。ヘテロ原子としては、例えば、窒素原子、酸素原子、硫黄原子が例示される。

[0071] R^{53}およびR^{54}が表す置換基は、上述した置換基Ｔで説明した置換基が挙げられる。

R^{53}およびR^{54}は、それぞれ独立に、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロアリールオキシ基、ハロゲン原子またはシアノ基が好ましい。

[0072] R^{55}～R^{56}は、それぞれ独立に、シアノ基、炭素数１～６のアシル基、炭素数１～６のアルコキシカルボニル基、炭素数１～１０のアルキルスルフィニル基、炭素数６～１０のアリールスルフィニル基、又は炭素数３～１０の含窒素ヘテロアリール基を表し、シアノ基が好ましい。

[0073] R^{57a}～R^{57d}は、それぞれ独立に、炭素数１～１０のアルキル基、炭素数１～１０のアルコキシ基、炭素数６～２０のアリール基、又は炭素数３～１０のヘテロアリール基を表し、炭素数１～１０のアルキル基または炭素数６～２０のアリール基が好ましく、炭素数６～２０のアリール基が更に好ましく、フェニル基が特に好ましい。

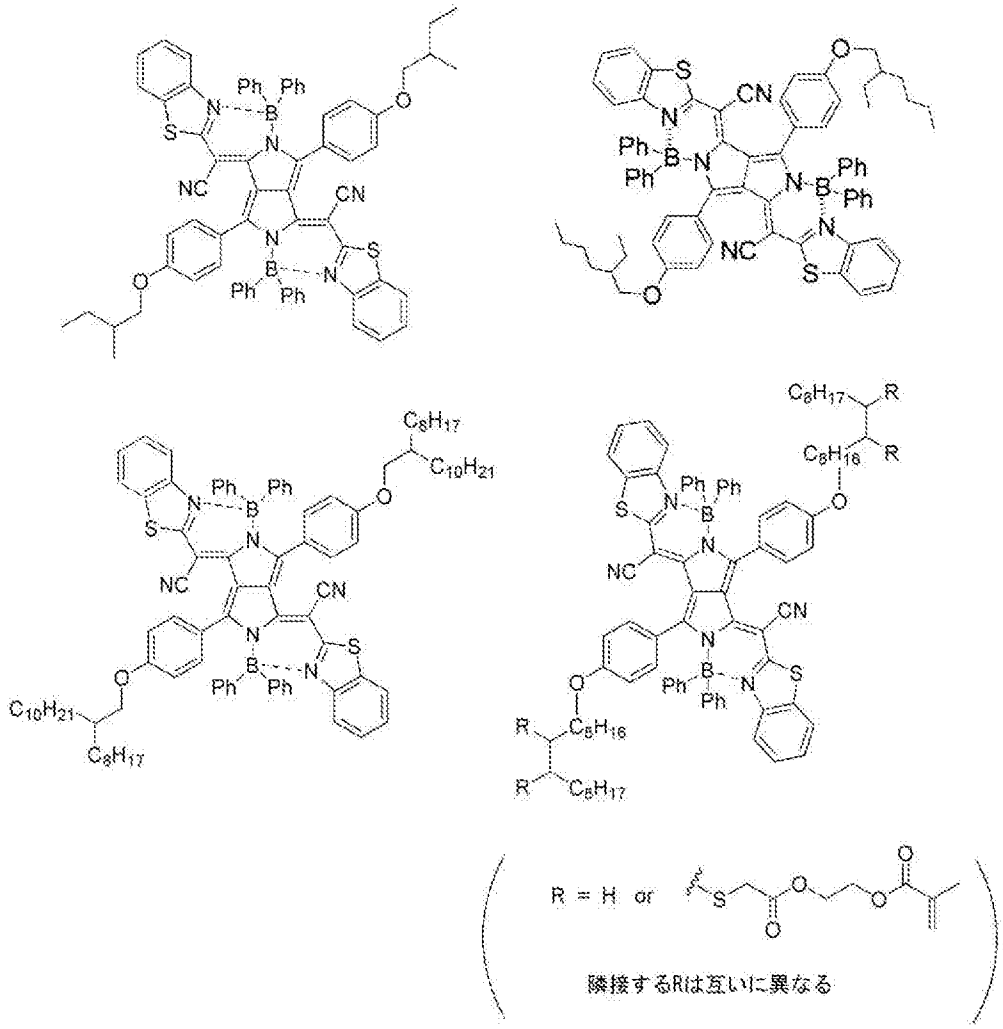
[0074] ｎ１およびｎ２は、それぞれ独立に０～５の整数を表し、０～３が好ましく、０～２が好ましく、１が特に好ましい。ｎ１およびｎ２が１で、R^{51}およ

びＲ[52]がアルコキシ基である組み合わせが特に好ましい。

ｎ３およびｎ４は、それぞれ独立に０～４の整数を表し、０～２が好ましい。

[0075] 一般式（１）で表される化合物の具体例としては、例えば以下の化合物が挙げられる。また、特開２００９－２６３６１４号公報の段落番号００４９～００５８に記載の化合物が挙げられる。

[化9]



[0076] ＜＜単層膜で上記分光特性を有する膜を製造する場合の組成物＞＞

上記分光特性を有する単層膜は、例えば、可視光吸収色材と赤外線吸収剤と樹脂とを含み、波長４００～８３０ｎｍの範囲における吸光度の最小値Ａと、波長１０００～１３００ｎｍの範囲における吸光度の最大値Ｂとの比で

あるＡ／Ｂが、４．５以上である組成物を用いて製造できる。上述したＡ／Ｂは、１０以上が好ましく、１５以上がより好ましく、３０以上が更に好ましい。

[0077] 上記吸光度の条件は、どのような手段によって達成されても良いが、例えば、可視光吸収色材と赤外線吸収剤との種類及び含有量を調整することにより、上記吸光度の条件を好適に達成できる。

[0078] ある波長λにおける吸光度Ａλは、以下の式（１）により定義される。

Ａλ＝－ｌｏｇ（Ｔλ） ・・・（１）

Ａλは、波長λにおける吸光度であり、Ｔλは、波長λにおける透過率である。

本発明において、吸光度の値は、溶液の状態で測定した値であってもよく、組成物を用いて製膜した膜での値であってもよい。膜の状態で吸光度を測定する場合は、ガラス基板上にスピンコート等の方法により、乾燥後の膜厚が所定の膜厚となるように組成物を塗布し、１００℃、１２０秒間ホットプレートで乾燥して調製した膜を用いることが好ましい。膜の膜厚は、膜を有する基板を、触針式表面形状測定器（ＵＬＶＡＣ社製　ＤＥＫＴＡＫ１５０）を用いて測定することができる。

[0079] また、吸光度は、従来公知の分光光度計を用いて測定できる。吸光度の測定条件は特に限定はないが、波長４００～８３０ｎｍの範囲における吸光度の最小値Ａが、０．１～３．０になるように調整した条件で、波長１０００～１３００ｎｍの範囲における吸光度の最大値Ｂを測定することが好ましい。このような条件で吸光度を測定することで、測定誤差をより小さくできる。波長４００～８３０ｎｍの範囲における吸光度の最小値Ａが、０．１～３．０になるように調整する方法としては、特に限定はない。例えば、組成物の状態で吸光度を測定する場合は、試料セルの光路長を調整する方法が挙げられる。また、膜の状態で吸光度を測定する場合は、膜厚を調整する方法などが挙げられる。

[0080] 膜の分光特性、膜厚等の測定方法を以下に示す。

組成物を、ガラス基板上にスピンコート等の方法により、乾燥後の膜厚が前述した所定の膜厚となるように塗布し、１００℃、１２０秒間ホットプレートで乾燥した。

膜の膜厚は、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。

この膜を有する乾燥後の基板を、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）の分光光度計を用いて、波長３００～１３００ｎｍの範囲において透過率を測定した。

[0081] ＜＜＜可視光吸収色材、赤外線吸収剤＞＞＞

上記組成物は、可視光吸収色材と、波長７５０～９５０ｎｍｎｍの範囲に吸収極大を有する赤外線吸収剤とを含有することが好ましい。

赤外線吸収剤および有彩色着色剤については、第１の分光層、第２の分光層で説明した着色剤が挙げられ、好ましい範囲も同様である。

[0082] なかでも、可視光吸収色材は、２種以上の有彩色着色剤を含むことが好ましい。また、赤外線吸収剤は、ピロロピロール化合物が好ましく、上述した式（１）で表される化合物がより好ましい。

[0083] 赤外線吸収剤は、可視光吸収色材１００質量部に対し、赤外線吸収剤を10～２００質量部含有することが好ましく、２０～１５０質量部がより好ましく、３０～８０質量部が更に好ましい。これにより、組成物の上述した吸光度の条件を好適に達成できる。

上記組成物は、赤外線吸収剤の含有量は、組成物の全固形分の１～６０質量％であることが好ましく、１０～４０質量％であることがより好ましい。

[0084] また、可視光吸収色材として２種以上の有彩色着色剤を含む場合、有彩色着色剤は、赤色着色剤、黄色着色剤、青色着色剤、および、紫色着色剤から選ばれる２種以上の着色剤を含有することが好ましい。また、赤色着色剤、黄色着色剤および紫色着色剤から選ばれる少なくとも１種と、青色着色剤とを含有することが好ましい。

なかでも、以下の（１）～（３）のいずれかの態様が好ましい。

（１）赤色着色剤、黄色着色剤、青色着色剤、および、紫色着色剤を含有する態様。

（２）赤色着色剤、黄色着色剤および青色着色剤を含有する態様

（３）黄色着色剤、青色着色剤、および、紫色着色剤を含有する態様。

[0085] 上記（１）の態様の具体例としては、赤色顔料としてのＣ．Ｉ．Ｐｉｇｍｅｎｔ Ｒｅｄ ２５４と、黄色顔料としてのＣ．Ｉ．Ｐｉｇｍｅｎｔ Ｙｅｌｌｏｗ １３９と、青色顔料としてのＣ．Ｉ．Ｐｉｇｍｅｎｔ Ｂｌｕｅ １５：６と、紫色顔料としてのＣ．Ｉ．Ｐｉｇｍｅｎｔ Ｖｉｏｌｅｔ ２３とを含有する態様が挙げられる。

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

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

[0086] 上記組成物が、有彩色着色剤として、赤色着色剤と、黄色着色剤と、青色着色剤と、紫色着色剤とを含有する場合、有彩色着色剤全量に対する質量比において、赤色着色剤の質量比が０．１～０．６で、黄色着色剤の質量比が０．１～０．４で、青色着色剤の質量比が０．１～０．６で、紫色着色剤の質量比が０．０１～０．３であることが好ましい。赤色着色剤の質量比が０．２～０．５で、黄色着色剤の質量比が０．１～０．３で、青色着色剤の質量比が０．２～０．５で、紫色着色剤の質量比が０．０５～０．２５であることがより好ましい。

また、有彩色着色剤として、赤色着色剤と、黄色着色剤と、青色着色剤とを含有する場合、有彩色着色剤全量に対する質量比において、赤色着色剤の質量比が０．２～０．７で、黄色着色剤の質量比が０．１～０．４で、青色

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

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

[0087] ＜＜＜樹脂＞＞＞

上記組成物は、樹脂を含有することができる。樹脂は、例えば、可視光吸収色材や赤外線吸収剤などを組成物中で分散させる用途、バインダーの用途で配合される。なお、主に可視光吸収色材や赤外線吸収剤などを分散させるために用いられる樹脂を分散剤ともいう。ただし、樹脂のこのような用途は一例であって、このような用途以外を目的で使用することもできる。

[0088] 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。

[0089] 樹脂の含有量は、組成物の全固形分の１０～８０質量％であることが好ましく、２０～６０質量％であることがより好ましい。上記組成物は、樹脂を、１種類のみを含んでいてもよいし、２種類以上含んでいてもよい。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。

[0090] （分散剤）

上記組成物は、樹脂として分散剤を含有することができる。

分散剤としては、高分子分散剤〔例えば、アミン基を有する樹脂（ポリアミドアミンとその塩など）、オリゴイミン系樹脂、ポリカルボン酸とその塩、高分子量不飽和酸エステル、変性ポリウレタン、変性ポリエステル、変性

ポリ（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル系共重合体、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物〕等を挙げることができる。

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

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

[0091] 末端変性型高分子としては、例えば、特開平３－１１２９９２号公報、特表２００３－５３３４５５号公報等に記載の末端にりん酸基を有する高分子、特開２００２－２７３１９１号公報等に記載の末端にスルホン酸基を有する高分子、特開平９－７７９９４号公報等に記載の有機色素の部分骨格や複素環を有する高分子などが挙げられる。また、特開２００７－２７７５１４号公報に記載の高分子末端に２個以上の顔料表面へのアンカー部位（酸基、塩基性基、有機色素の部分骨格やヘテロ環等）を導入した高分子も分散安定性に優れ好ましい。

[0092] グラフト型高分子としては、例えば、特開昭５４－３７０８２号公報、特表平８－５０７９６０号公報、特開２００９－２５８６６８公報等に記載のポリ（低級アルキレンイミン）とポリエステルの反応生成物、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。

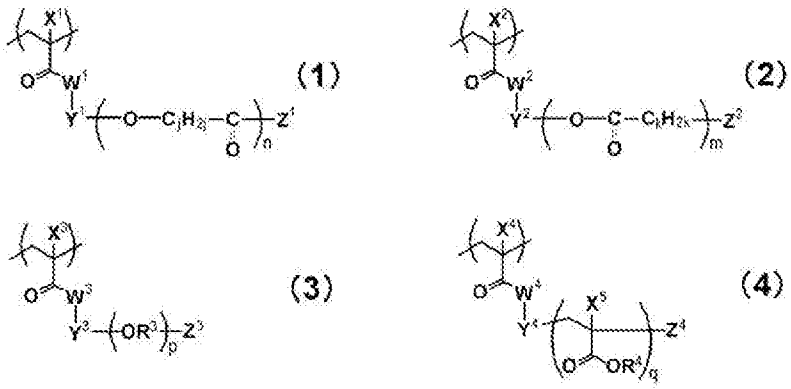
[0093] グラフト型高分子をラジカル重合で製造する際に用いるマクロモノマーとしては、公知のマクロモノマーを用いることができ、東亜合成（株）製のマクロモノマーＡＡ－６（末端基がメタクリロイル基であるポリメタクリル酸

メチル）、ＡＳ－６（末端基がメタクリロイル基であるポリスチレン）、ＡＮ－６Ｓ（末端基がメタクリロイル基であるスチレンとアクリロニトリルの共重合体）、ＡＢ－６（末端基がメタクリロイル基であるポリアクリル酸ブチル）、ダイセル化学工業（株）製のプラクセルＦＭ５（メタクリル酸２－ヒドロキシエチルのε－カプロラクトン５モル当量付加品）、ＦＡ１０Ｌ（アクリル酸２－ヒドロキシエチルのε－カプロラクトン１０モル当量付加品）、及び特開平２－２７２００９号公報に記載のポリエステル系マクロモノマー等が挙げられる。これらの中でも、特に柔軟性且つ親溶剤性に優れるポリエステル系マクロモノマーが、顔料分散物の分散性、分散安定性、及び顔料分散物を用いた組成物が示す現像性の観点から特に好ましく、更に、特開平２－２７２００９号公報に記載のポリエステル系マクロモノマーで表されるポリエステル系マクロモノマーが最も好ましい。

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

[0094] 樹脂は、下記式（１）～式（４）のいずれかで表される構造単位を含むグラフト共重合体を用いることもできる。

[0095] [化10]



[0096] X^1、X^2、X^3、X^4、及び、X^5はそれぞれ独立に水素原子或いは１価の有機基を表す。水素原子または炭素数１～１２のアルキル基が好ましく、水素原子またはメチル基がより好ましく、メチル基が特に好ましい。

W^1、W^2、W^3、及び、W^4はそれぞれ独立に酸素原子またはＮＨを表し、酸

素原子が好ましい。

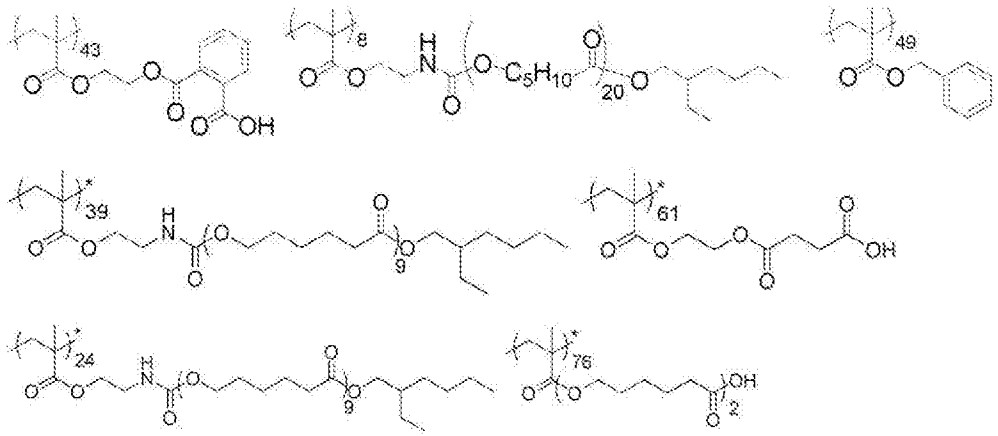
R^3は、分岐若しくは直鎖のアルキレン基（炭素数は１～１０が好ましく、２又は３であることがより好ましい）を表し、分散安定性の観点から、－CH_2－CH（CH_3）－で表される基、又は、－CH（CH_3）－CH_2－で表される基が好ましい。

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

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

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

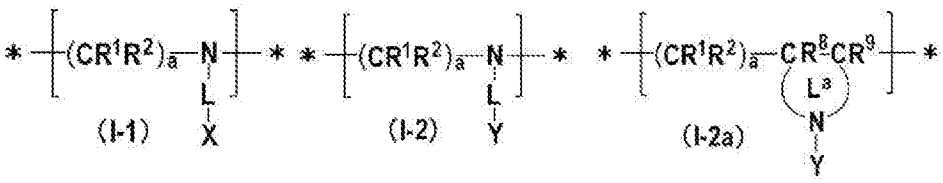
[化11]



[0097] また、樹脂は、主鎖及び側鎖の少なくとも一方に窒素原子を含むオリゴイミン系分散剤を用いることもできる。オリゴイミン系分散剤としては、ｐＫａ１４以下の官能基を有する部分構造Ｘを含む構造単位と、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。

[0098] [化12]



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。

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

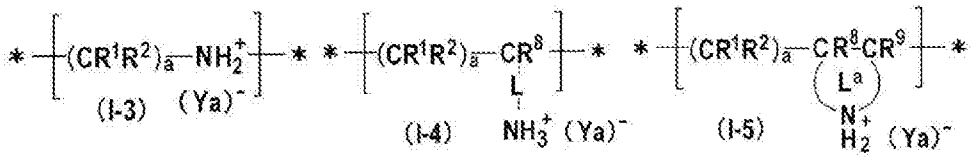
Ｌ[a]はＣＲ[8]ＣＲ[9]とＮとともに環構造形成する構造部位であり、ＣＲ[8]ＣＲ[9]の炭素原子と合わせて炭素数３～７の非芳香族複素環を形成する構造部位であることが好ましい。さらに好ましくは、ＣＲ[8]ＣＲ[9]の炭素原子及びＮ（窒素原子）を合わせて５～７員の非芳香族複素環を形成する構造部位であり、より好ましくは５員の非芳香族複素環を形成する構造部位であり、ピロリジンを形成する構造部位であることが特に好ましい。この構造部位はさらにアルキル基等の置換基を有していてもよい。

ＸはｐＫａ１４以下の官能基を有する基を表す。

Ｙは原子数４０～１０，０００の側鎖を表す。

上記分散剤（オリゴイミン系分散剤）は、さらに式（Ｉ－３）、式（Ｉ－４）、および、式（Ｉ－５）で表される構造単位から選ばれる１種以上を共重合成分として含有していてもよい。上記分散剤が、このような構造単位を含むことで、分散性能を更に向上させることができる。

[0099] [化13]



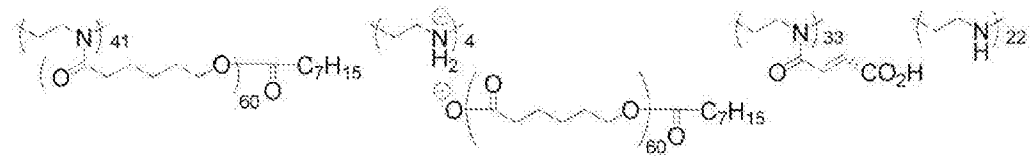
[0100] Ｒ[1]、Ｒ[2]、Ｒ[8]、Ｒ[9]、Ｌ、Ｌａ、ａ及び＊は式（Ｉ－１）、（Ｉ－２）、（Ｉ－２ａ）における規定と同義である。

Ｙａはアニオン基を有する原子数４０～１０，０００の側鎖を表す。式（Ｉ－３）で表される構造単位は、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。

[0101] オリゴイミン系分散剤については、特開２０１２－２５５１２８号公報の段落番号０１０２～０１６６の記載を参酌でき、本明細書には上記内容が組み込まれることとする。

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。

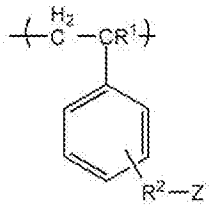
[化14]



[0102] 樹脂は、下式（Ｐ１）で表される構造単位を含む樹脂を用いることもできる。以下の樹脂を用いることで、赤外線吸収剤（特に、式（１）で表される

ピロロピロール色素化合物）の分散性をさらに向上できる。

[化15]



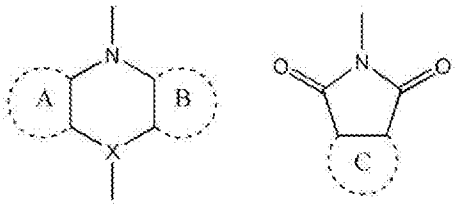
(P1)

一般式（Ｐ１）において、Ｒ[1]は水素またはメチル基を表し、Ｒ[2]はアルキレン基を表し、Ｚは含窒素複素環構造を表す。

[0103] Ｒ[2]が表すアルキレン基としては、特に限定されないが、例えば、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ヘキサメチレン基、２－ヒドロキシプロピレン基、メチレンオキシ基、エチレンオキシ基、メチレンオキシカルボニル基、メチレンチオ基、等が好適に挙げられ、メチレン基、メチレンオキシ基、メチレンオキシカルボニル基、メチレンチオ基がより好ましい。

[0104] Ｚが表す含窒素複素環構造は、例えば、ピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環、ピロール環、イミダゾール環、トリアゾール環、テトラゾール環、インドール環、キノリン環、アクリジン環、フェノチアジン環、フェノキサジン環、アクリドン環、アントラキノン環、ベンズイミダゾール構造、ベンズトリアゾール構造、ベンズチアゾール構造、環状アミド構造、環状ウレア構造、および環状イミド構造を有するものが挙げられる。これらのうち、Ｚが表す含窒素複素環構造としては、下記一般式（Ｐ２）または（Ｐ３）で表される構造が好ましい。

[0105] [化16]



(P2) (P3)

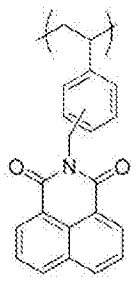
[0106] 一般式（Ｐ２）中、Ｘは単結合、アルキレン基（例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基など）、－Ｏ－、－Ｓ－、－ＮＲ－、及び、－Ｃ（＝Ｏ）－からなる群より選ばれるいずれかである。なお、ここでＲは水素原子またはアルキル基を表し、Ｒがアルキル基を表す場合のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、ｉ－プロピル基、ｎ－ブチル基、ｔ－ブチル基、ｎ－ヘキシル基、ｎ－オクチル基、２－エチルヘキシル基、ｎ－オクタデシル基などが挙げられる。

これらのうち、Ｘは単結合、メチレン基、－Ｏ－、－Ｃ（＝Ｏ）－が好ましく、－Ｃ（＝Ｏ）－が特に好ましい。

[0107] 一般式（Ｐ２）および一般式（Ｐ３）中、環Ａ、環Ｂ、および環Ｃはそれぞれ独立に芳香環を表す。芳香環としては、例えば、ベンゼン環、ナフタレン環、インデン環、アズレン環、フルオレン環、アントラセン環、ピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環、ピロール環、イミダゾール環、インドール環、キノリン環、アクリジン環、フェノチアジン環、フェノキサジン環、アクリドン環、アントラキノン環等が挙げられ、なかでも、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、ピリジン環、フェノキサジン環、アクリジン環、フェノチアジン環、フェノキサジン環、アクリドン環、アントラキノン環が好ましく、ベンゼン環、ナフタレン環、ピリジン環が特に好ましい。

[0108] 一般式（Ｐ１）で表される構造単位の具体例としては、例えば以下が挙げられる。その他、特開２００８－００９４２６号公報の段落番号００２３の記載を参酌でき、この内容は本明細書に組み込まれることとする。

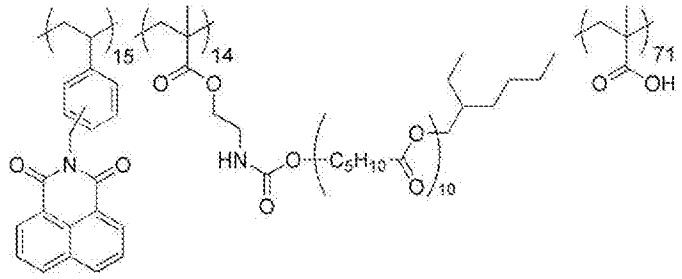
[化17]



[0109] 一般式（Ｐ１）で表される構造単位を含む樹脂は、上述した樹脂の式（１）～式（４）のいずれかで表される構造単位をさらに含んでいてもよい。また、上述した樹脂の式（Ｉ－１）、式（Ｉ－２）、式（Ｉ－２ａ）、式（Ｉ－３）、式（Ｉ－４）、および、式（Ｉ－５）のいずれかで表される構造単位をさらに含んでいてもよい。

式（Ｐ１）で表される構造単位を含む樹脂の具体例としては以下が挙げられる。

[化18]



[0110] 樹脂は、市販品としても入手可能であり、そのような具体例としては、ＢＹＫＣｈｅｍｉｅ社製「Ｄｉｓｐｅｒｂｙｋ－１０１（ポリアミドアミン燐酸塩）、１０７（カルボン酸エステル）、１１０、１１１（酸基を含む共重合物）、１３０（ポリアミド）、１６１、１６２、１６３、１６４、１６５、１６６、１７０（高分子共重合物）」、「ＢＹＫ－Ｐ１０４、Ｐ１０５（高分子量不飽和ポリカルボン酸）、ＥＦＫＡ社製「ＥＦＫＡ４０４７、４０５０～４０１０～４１６５（ポリウレタン系）、ＥＦＫＡ４３３０～４３４０（ブロック共重合体）、４４００～４４０２（変性ポリアクリレート）、５０１０（ポリエステルアミド）、５７６５（高分子量ポリカルボン酸塩）、６２２０（脂肪酸ポリエステル）、６７４５（フタロシアニン誘導体）、６７５０（アゾ顔料誘導体）」、味の素ファンテクノ社製「アジスパーＰＢ８２１、ＰＢ８２２、ＰＢ８８０、ＰＢ８８１」、共栄社化学社製「フローレンＴＧ－７１０（ウレタンオリゴマー）」、「ポリフローＮｏ．５０Ｅ、Ｎｏ．３００（アクリル系共重合体）」、楠本化成社製「ディスパロンＫＳ－８６０、８７３ＳＮ、８７４、＃２１５０（脂肪族多価カルボン酸）、＃

７００４（ポリエーテルエステル）、ＤＡ－７０３－５０、ＤＡ－７０５、ＤＡ－７２５」、花王社製「デモールＲＮ、Ｎ（ナフタレンスルホン酸ホルマリン重縮合物）、ＭＳ、Ｃ、ＳＮ－Ｂ（芳香族スルホン酸ホルマリン重縮合物）」、「ホモゲノールＬ－１８（高分子ポリカルボン酸）」、「エマルゲン９２０、９３０、９３５、９８５（ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル）」、「アセタミン８６（ステアリルアミンアセテート）」、日本ルーブリゾール（株）製「ソルスパース５０００（フタロシアニン誘導体）、２２０００（アゾ顔料誘導体）、１３２４０（ポリエステルアミン）、３０００、１７０００、２７０００（末端部に機能部を有する高分子）、２４０００、２８０００、３２０００、３８５００（グラフト型高分子）」、日光ケミカル社製「ニッコールＴ１０６（ポリオキシエチレンソルビタンモノオレート）、ＭＹＳ－ＩＥＸ（ポリオキシエチレンモノステアレート）」、川研ファインケミカル（株）製　ヒノアクトＴ－８０００Ｅ等、信越化学工業（株）製、オルガノシロキサンポリマーＫＰ３４１、裕商（株）製「Ｗ０１：カチオン系界面活性剤」、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等のノニオン系界面活性剤、「Ｗ００４、Ｗ００５、Ｗ０１７」等のアニオン系界面活性剤、森下産業（株）製「ＥＦＫＡ－４６、ＥＦＫＡ－４７、ＥＦＫＡ－４７ＥＡ、ＥＦＫＡポリマー１００、ＥＦＫＡポリマー４００、ＥＦＫＡポリマー４０１、ＥＦＫＡポリマー４５０」、サンノプコ（株）製「ディスパースエイド６、ディスパースエイド８、ディスパースエイド１５、ディスパースエイド９１００」等の高分子分散剤、（株）ＡＤＥＫＡ製「アデカプルロニックＬ３１、Ｆ３８、Ｌ４２、Ｌ４４、Ｌ６１、Ｌ６４、Ｆ６８、Ｌ７２、Ｐ９５、Ｆ７７、Ｐ８４、Ｆ８７、Ｐ９４、Ｌ１０１、Ｐ１０３、Ｆ１０８、Ｌ１２１、Ｐ－１２３」、及び三洋化成（株）製「イオネットＳ－２０」等が

挙げられる。

[0111] これらの樹脂は、単独で使用してもよく、２種以上を組み合わせて使用してもよい。本発明においては、特に、後述する顔料誘導体と、高分子分散剤とを組み合わせて使用することが好ましい。また、樹脂は、顔料表面へのアンカー部位を有する末端変性型高分子、グラフト型高分子、ブロック型高分子と伴に、後述のアルカリ可溶性樹脂と併用して用いても良い。アルカリ可溶性樹脂としては、（メタ）アクリル酸共重合体、イタコン酸共重合体、クロトン酸共重合体、マレイン酸共重合体、部分エステル化マレイン酸共重合体等、並びに側鎖にカルボン酸を有する酸性セルロース誘導体、水酸基を有するポリマーに酸無水物を変性した樹脂が挙げられるが、特に（メタ）アクリル酸共重合体が好ましい。また、特開平１０－３００９２２号公報に記載のＮ位置換マレイミドモノマー共重合体、特開２００４－３００２０４号公報に記載のエーテルダイマー共重合体、特開平７－３１９１６１号公報に記載の重合性基を含有するアルカリ可溶性樹脂も好ましい。

[0112] 分散剤の含有量は、顔料１００質量部に対して、１～８０質量部であることが好ましく、５～７０質量部がより好ましく、１０～６０質量部であることが更に好ましい。

[0113]（アルカリ可溶性樹脂）

上記組成物は、樹脂としてアルカリ可溶性樹脂を含有することが好ましい。アルカリ可溶性樹脂を含有することにより、現像性およびパターン形成性が向上する。なお、アルカリ可溶性樹脂は、分散剤やバインダーとして用いることもできる。

[0114] アルカリ可溶性樹脂の分子量としては、特に定めるものではないが、重量平均分子量（Ｍｗ）が５０００～１００，０００であることが好ましい。また、数平均分子量（Ｍｎ）は、１０００～２０，０００であることが好ましい。

アルカリ可溶性樹脂としては、線状有機高分子重合体であってもよく、分子（好ましくは、アクリル系共重合体、スチレン系共重合体を主鎖とする分

子）中に少なくとも１つのアルカリ可溶性を促進する基を有するアルカリ可溶性樹脂の中から適宜選択することができる。

[0115] アルカリ可溶性樹脂としては、耐熱性の観点からは、ポリヒドロキシスチレン系樹脂、ポリシロキサン系樹脂、アクリル系樹脂、アクリルアミド系樹脂、アクリル／アクリルアミド共重合体樹脂が好ましく、現像性制御の観点からは、アクリル系樹脂、アクリルアミド系樹脂、アクリル／アクリルアミド共重合体樹脂が好ましい。

アルカリ可溶性を促進する基（以下、酸基ともいう）としては、例えば、カルボキシル基、リン酸基、スルホン酸基、フェノール性ヒドロキシル基などが挙げられるが、有機溶剤に可溶で弱アルカリ水溶液により現像可能なものが好ましく、（メタ）アクリル酸が特に好ましいものとして挙げられる。これら酸基は、１種のみであってもよいし、２種以上であってもよい。

[0116] アルカリ可溶性樹脂の製造には、例えば、公知のラジカル重合法による方法を適用することができる。ラジカル重合法でアルカリ可溶性樹脂を製造する際の温度、圧力、ラジカル開始剤の種類およびその量、溶媒の種類等々の重合条件は、当業者において容易に設定可能であり、実験的に条件を定めるようにすることもできる。

[0117] アルカリ可溶性樹脂としては、側鎖にカルボン酸を有するポリマーが好ましく、メタクリル酸共重合体、アクリル酸共重合体、イタコン酸共重合体、クロトン酸共重合体、マレイン酸共重合体、部分エステル化マレイン酸共重合体、ノボラック型樹脂などのアルカリ可溶性フェノール樹脂等、並びに側鎖にカルボキシル基を有する酸性セルロース誘導体、ヒドロキシル基を有するポリマーに酸無水物を付加させたもの挙げられる。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、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として、Ｎ―フェニルマレイミド、Ｎ－シクロヘキシルマレイミド等を挙げることができる。なお、これらの（メタ）アクリル酸と共重合可能な他のモノマーは１種のみであってもよいし、２種以上であってもよい。

[0118] また、膜の架橋効率を向上させるために、重合性基を有したアルカリ可溶性樹脂を使用してもよい。重合性基としては、（メタ）アリル基、（メタ）アクリロイル基等が挙げられる。重合性基を有したアルカリ可溶性樹脂は、重合性基を側鎖に含有したアルカリ可溶性樹脂等が有用である。

重合性基を含有するアルカリ可溶性樹脂としては、ダイヤナールＮＲシリーズ（三菱レイヨン株式会社製）、Ｐｈｏｔｏｍｅｒ６１７３（ＣＯＯＨ含有 ｐｏｌｙｕｒｅｔｈａｎｅ ａｃｒｙｌｉｃ ｏｌｉｇｏｍｅｒ．Ｄｉａｍｏｎｄ Ｓｈａｍｒｏｃｋ Ｃｏ．Ｌｔｄ．，製）、ビスコートＲ－２６４、ＫＳレジスト１０６（いずれも大阪有機化学工業株式会社製）、サイクロマーＰシリーズ（例えば、ＡＣＡ２３０ＡＡ）、プラクセル ＣＦ２００シリーズ（いずれもダイセル化学工業株式会社製）、Ｅｂｅｃｒｙｌ３８００（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。

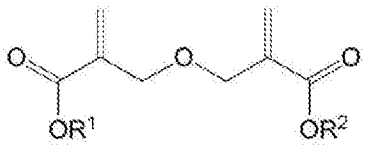
[0119] アルカリ可溶性樹脂は、ベンジル（メタ）アクリレート／（メタ）アクリル酸共重合体、ベンジル（メタ）アクリレート／（メタ）アクリル酸／２－

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

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

[0120] アルカリ可溶性樹脂は、下記一般式（ＥＤ１）で示される化合物および／または下記一般式（ＥＤ２）で表される化合物（以下、これらの化合物を「エーテルダイマー」と称することもある。）を含むモノマー成分を重合してなるポリマー（ａ）を含むことも好ましい。

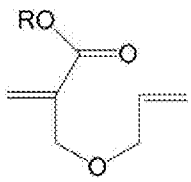
[0121] [化19]



(ED1)

[0122] 一般式（ＥＤ１）中、R^1およびR^2は、それぞれ独立して、水素原子または置換基を有していてもよい炭素数１～２５の炭化水素基を表す。

[化20]



(ED2)

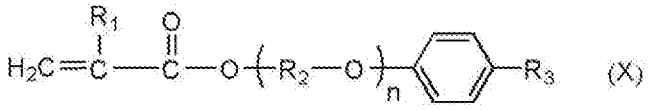
一般式（ＥＤ２）中、Ｒは、水素原子または炭素数１～３０の有機基を表す。一般式（ＥＤ２）の具体例としては、特開２０１０－１６８５３９号公報の記載を参酌できる。

[0123] 一般式（ＥＤ１）中、R^1およびR^2で表される置換基を有していてもよい炭素数１～２５の炭化水素基としては、特に制限はないが、例えば、メチル、エチル、ｎ－プロピル、イソプロピル、ｎ－ブチル、イソブチル、ｔｅｒｔ－ブチル、ｔｅｒｔ－アミル、ステアリル、ラウリル、２－エチルヘキシル等の直鎖状または分岐状のアルキル基；フェニル等のアリール基；シクロヘキシル、ｔｅｒｔ－ブチルシクロヘキシル、ジシクロペンタジエニル、トリシクロデカニル、イソボルニル、アダマンチル、２－メチル－２－アダマンチル等の脂環式基；１－メトキシエチル、１－エトキシエチル等のアルコキシで置換されたアルキル基；ベンジル等のアリール基で置換されたアルキル基；等が挙げられる。これらの中でも特に、メチル、エチル、シクロヘキシル、ベンジル等のような酸や熱で脱離しにくい１級または２級炭素の置換基が耐熱性の点で好ましい。

[0124] 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。一般式（ＥＤ）で示される化合物由来の構造体は、その他のモノマーを共重合させてもよい。

[0125] アルカリ可溶性樹脂は、下記式（Ｘ）で示される化合物に由来する構造単位を含んでいてもよい。

[化21]

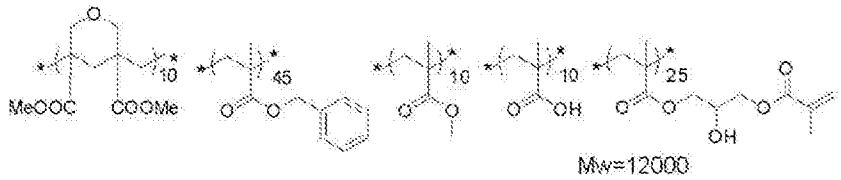


式（Ｘ）において、R_1は、水素原子またはメチル基を表し、R_2は炭素数２～１０のアルキレン基を表し、R_3は、水素原子またはベンゼン環を含んでもよい炭素数１～２０のアルキル基を表す。ｎは１～１５の整数を表す。

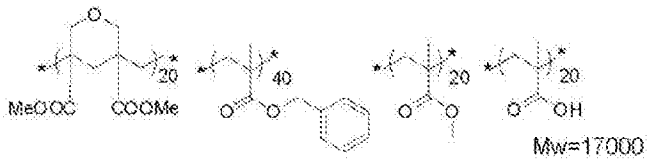
[0126] 上記式（Ｘ）において、R_2のアルキレン基の炭素数は、２～３が好ましい。また、R_3のアルキル基の炭素数は１～２０であるが、より好ましくは１～１０であり、R_3のアルキル基はベンゼン環を含んでもよい。R_3で表されるベンゼン環を含むアルキル基としては、ベンジル基、２－フェニル（イソ）プロピル基等を挙げることができる。

[0127] アルカリ可溶性樹脂の具体例としては、以下が挙げられる。

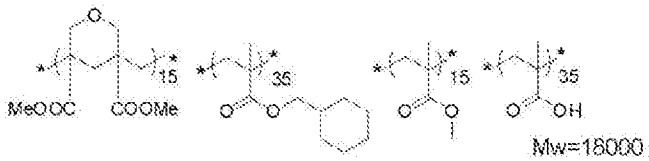
[化22]



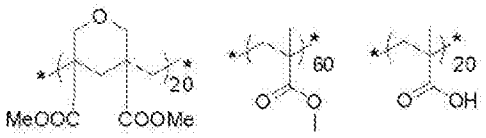
Mw=12000



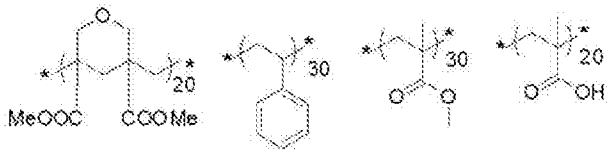
Mw=17000



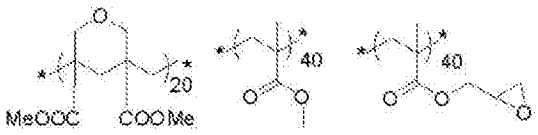
Mw=18000



Mw=18000

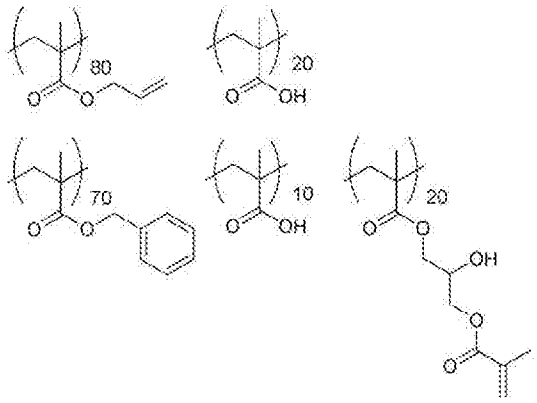


Mw=18000



Mw=19000

[化23]



[0128] アルカリ可溶性樹脂は、特開２０１２－２０８４９４号公報段落０５５８～０５７１（対応する米国特許出願公開第２０１２／０２３５０９９号明細書の＜０６８５＞～[０７００]）以降の記載を参酌でき、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

さらに、特開２０１２－３２７６７号公報に記載の段落番号００２９～００６３に記載の共重合体（Ｂ）および実施例で用いられているアルカリ可溶性樹脂、特開２０１２－２０８４７４号公報の段落番号００８８～００９８に記載のバインダー樹脂および実施例で用いられているバインダー樹脂、特開２０１２－１３７５３１号公報の段落番号００２２～００３２に記載のバインダー樹脂および実施例で用いられているバインダー樹脂、特開２０１３－０２４９３４号公報の段落番号０１３２～０１４３に記載のバインダー樹脂および実施例で用いられているバインダー樹脂、特開２０１１－２４２７５２号公報の段落番号００９２～００９８および実施例で用いられているバインダー樹脂、特開２０１２－０３２７７０号公報の段落番号００３０～００７２の記載のバインダー樹脂を用いることもできる。これらの内容は本明細書に組み込まれる。

[0129] アルカリ可溶性樹脂の酸価は、３０～５００ｍｇＫＯＨ／ｇが好ましい。下限は、５０ｍｇＫＯＨ／ｇ以上がより好ましく、７０ｍｇＫＯＨ／ｇ以上が更に好ましい。上限は、４００ｍｇＫＯＨ／ｇ以下がより好ましく、２００ｍｇＫＯＨ／ｇ以下がさらに好ましく、１５０ｍｇＫＯＨ／ｇ以下が特に

好ましく、１２０ｍｇＫＯＨ／ｇ以下が一層も好ましい。

[0130] アルカリ可溶性樹脂の含有量は、組成物の全固形分に対して、０．１～５０質量％が好ましい。下限は、０．５質量％以上が好ましく、１質量％以上がより好ましく、２質量％以上が更に好ましく、３質量％以上が特に好ましい。上限は、３０質量％以下がより好ましく、１０質量％以下が更に好ましい。本発明の組成物は、アルカリ可溶性樹脂を、１種類のみを含んでいてもよいし、２種類以上含んでいてもよい。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。

[0131] ＜＜＜顔料誘導体＞＞＞

上記組成物は、顔料誘導体を含有することができる。顔料誘導体としては、顔料の一部分を、酸性基、塩基性基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る。顔料誘導体は、分散性及び分散安定性の観点から、酸性基又は塩基性基を有する顔料誘導体を含有することが好ましい。

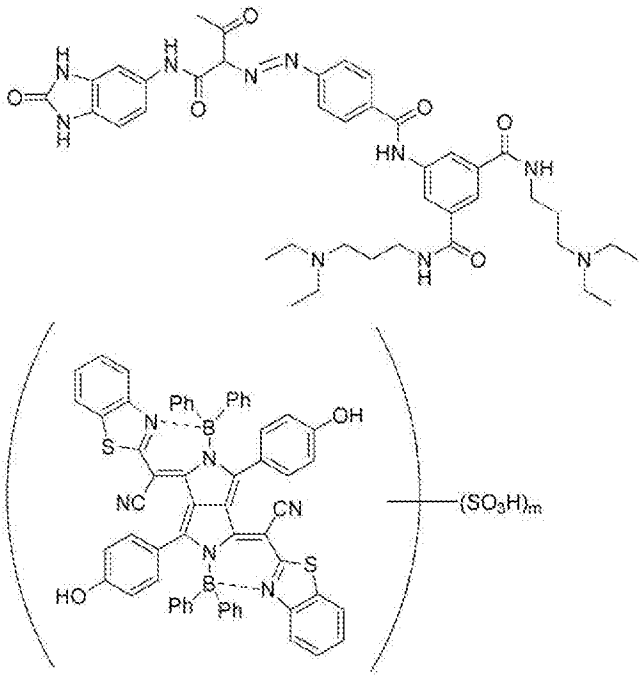
顔料誘導体を構成するための有機顔料としては、ピロロピロール顔料、ジケトピロロピロール顔料、アゾ顔料、フタロシアニン顔料、アントラキノン顔料、キナクリドン顔料、ジオキサジン顔料、ペリノン顔料、ペリレン顔料、チオインジゴ顔料、イソインドリン顔料、イソインドリノン顔料、キノフタロン顔料、スレン顔料、金属錯体顔料等が挙げられる。

また、顔料誘導体が有する酸性基としては、スルホン酸、カルボン酸及びその４級アンモニウム塩が好ましく、カルボン酸基及びスルホン酸基がさらに好ましく、スルホン酸基が特に好ましい。顔料誘導体が有する塩基性基としては、アミノ基が好ましく、特に三級アミノ基が好ましい。

顔料誘導体としては、ピロロピロール顔料誘導体、キノリン顔料誘導体、ベンズイミダゾロン顔料誘導体、イソインドリン顔料誘導体が好ましく、ピロロピロール顔料誘導体が特に好ましい。

[0132] 顔料誘導体の具体例としては、以下が挙げられる。

[化24]



[0133] 顔料誘導体の含有量は、顔料の全質量に対し、１～５０質量％が好ましく、３～３０質量％がさらに好ましい。顔料誘導体は、１種のみを用いてもよいし、２種以上を併用してもよい。

[0134] ＜＜＜硬化性化合物＞＞＞

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

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

[0135] （重合性化合物）

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

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

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

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

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

[0136] 本発明において、重合性化合物としては、エチレン性不飽和結合を有する基を１個以上有する、常圧下で１００℃以上の沸点を持つ化合物も好ましい

。その例としては、例えば、特開２０１３－２９７６０号公報の段落０２２７、特開２００８－２９２９７０号公報の段落番号０２５４～０２５７に記載の化合物を参酌でき、この内容は本明細書に組み込まれる。

[0137] 重合性化合物は、ジペンタエリスリトールトリアクリレート（市販品としてはＫＡＹＡＲＡＤ　Ｄ－３３０；日本化薬株式会社製）、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；日本化薬株式会社製）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；日本化薬株式会社製）、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；日本化薬株式会社製、Ａ－ＤＰＨ－１２Ｅ；新中村化学社製）、およびこれらの（メタ）アクリロイル基がエチレングリコール、プロピレングリコール残基を介している構造（例えば、サートマー社から市販されている、ＳＲ４５４、ＳＲ４９９）が好ましい。これらのオリゴマータイプも使用できる。また、ＫＡＹＡＲＡＤ　ＲＰ－１０４０、ＤＰＣＡ－２０（日本化薬株式会社製）を使用することもできる。

以下に好ましい重合性化合物の態様を示す。

[0138] 重合性化合物は、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基等の酸基を有していてもよい。酸基を有する重合性化合物としては、脂肪族ポリヒドロキシ化合物と不飽和カルボン酸とのエステルが好ましく、脂肪族ポリヒドロキシ化合物の未反応のヒドロキシル基に非芳香族カルボン酸無水物を反応させて酸基を持たせた重合性化合物がより好ましく、特に好ましくは、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及び／又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、東亞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、Ｍ－３０５、Ｍ－５１０、Ｍ－５２０などが挙げられる。

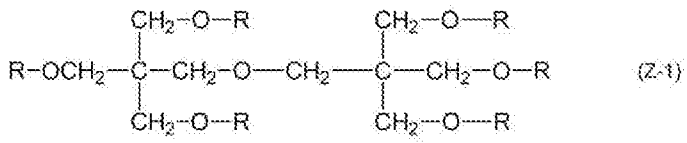
[0139] 酸基を有する重合性化合物の好ましい酸価としては、０．１～４０ｍｇＫＯＨ／ｇであり、特に好ましくは５～３０ｍｇＫＯＨ／ｇである。重合性化合物の酸価が０．１ｍｇＫＯＨ／ｇ以上であれば、現像溶解特性が良好であ

り、４０ｍｇＫＯＨ／ｇ以下であれば、製造や取扱い上、有利である。さらには、光重合性能が良好で、硬化性に優れる。

[0140] 重合性化合物は、カプロラクトン構造を有する化合物も好ましい態様である。

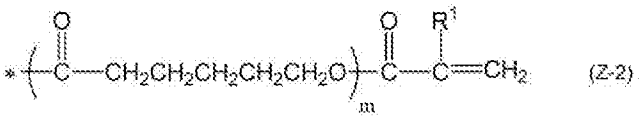
カプロラクトン構造を有する化合物としては、分子内にカプロラクトン構造を有する限り特に限定されないが、例えば、トリメチロールエタン、ジトリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ジトリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、グリセリン、ジグリセロール、トリメチロールメラミン等の多価アルコールと、（メタ）アクリル酸及びε－カプロラクトンをエステル化することにより得られる、ε－カプロラクトン変性多官能（メタ）アクリレートを挙げることができる。なかでも下記一般式（Ｚ－１）で表されるカプロラクトン構造を有する化合物が好ましい。

[0141] [化25]



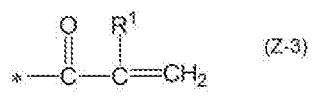
[0142] 一般式（Ｚ－１）中、６個のＲは全てが下記一般式（Ｚ－２）で表される基であるか、又は６個のＲのうち１～５個が下記一般式（Ｚ－２）で表される基であり、残余が下記一般式（Ｚ－３）で表される基である。

[0143] [化26]



[0144] 一般式（Ｚ－２）中、Ｒ^{1}は水素原子又はメチル基を示し、ｍは１又は２の数を示し、「＊」は結合手であることを示す。

[0145] [化27]

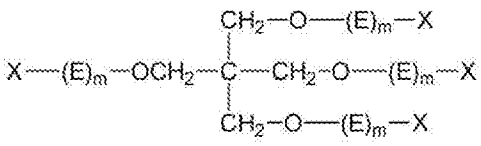


[0146] 一般式（Ｚ－３）中、Ｒ[1]は水素原子又はメチル基を示し、「＊」は結合手であることを示す。）

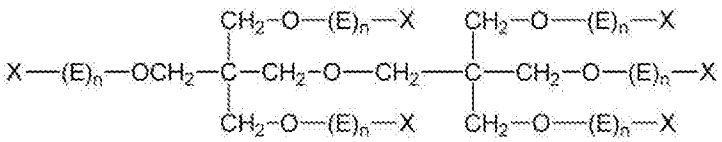
[0147] カプロラクトン構造を有する重合性化合物は、例えば、日本化薬（株）からＫＡＹＡＲＡＤ　ＤＰＣＡシリーズとして市販されており、ＤＰＣＡ－２０（上記式（Ｚ－１）～（Ｚ－３）においてｍ＝１、式（Ｚ－２）で表される基の数＝２、Ｒ[1]が全て水素原子である化合物）、ＤＰＣＡ－３０（同式、ｍ＝１、式（Ｚ－２）で表される基の数＝３、Ｒ[1]が全て水素原子である化合物）、ＤＰＣＡ－６０（同式、ｍ＝１、式（Ｚ－２）で表される基の数＝６、Ｒ[1]が全て水素原子である化合物）、ＤＰＣＡ－１２０（同式においてｍ＝２、式（Ｚ－２）で表される基の数＝６、Ｒ[1]が全て水素原子である化合物）等が挙げられる。

[0148] 重合性化合物は、下記一般式（Ｚ－４）又は（Ｚ－５）で表される化合物を用いることもできる。

[0149] [化28]



(Z-4)



(Z-5)

[0150] 一般式（Ｚ－４）及び（Ｚ－５）中、Ｅは、各々独立に、－（（CH_2）$_y$$CH_2O$）－、又は－（（$CH_2$）$_y$ＣＨ（$CH_3$）Ｏ）－を表し、ｙは、各々独立に０～１０の整数を表し、Ｘは、各々独立に、（メタ）アクリロイル基、水素原子、又はカルボキシル基を表す。

一般式（Ｚ－４）中、（メタ）アクリロイル基の合計は３個又は４個であり、ｍは各々独立に０～１０の整数を表し、各ｍの合計は０～４０の整数である。

一般式（Ｚ－５）中、（メタ）アクリロイル基の合計は５個又は６個であ

り、ｎは各々独立に０～１０の整数を表し、各ｎの合計は０～６０の整数である。

[0151] 一般式（Ｚ－４）中、ｍは、０～６の整数が好ましく、０～４の整数がより好ましい。

また、各ｍの合計は、２～４０の整数が好ましく、２～１６の整数がより好ましく、４～８の整数が特に好ましい。

一般式（Ｚ－５）中、ｎは、０～６の整数が好ましく、０～４の整数がより好ましい。

また、各ｎの合計は、３～６０の整数が好ましく、３～２４の整数がより好ましく、６～１２の整数が特に好ましい。

また、一般式（Ｚ－４）又は一般式（Ｚ－５）中の－（（CH_2）$_y$$CH_2O$）－又は－（（$CH_2$）$_y$ＣＨ（$CH_3$）Ｏ）－は、酸素原子側の末端がＸに結合する形態が好ましい。

[0152] 一般式（Ｚ－４）又は一般式（Ｚ－５）で表される化合物は１種単独で用いてもよいし、２種以上併用してもよい。特に、一般式（Ｚ－５）において、６個のＸ全てがアクリロイル基である形態が好ましい。

[0153] また、一般式（Ｚ－４）又は一般式（Ｚ－５）で表される化合物の重合性化合物中における全含有量としては、２０質量％以上が好ましく、５０質量％以上がより好ましい。

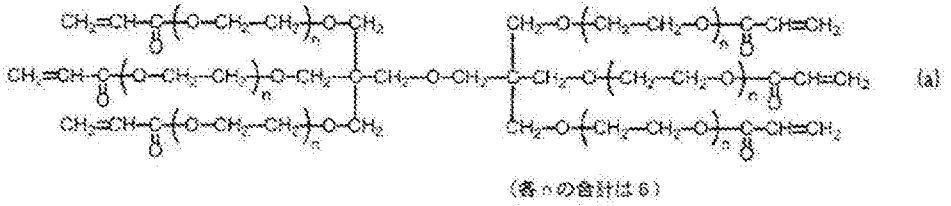
[0154] 一般式（Ｚ－４）又は一般式（Ｚ－５）で表される化合物は、従来公知の工程である、ペンタエリスリトール又はジペンタエリスリトールにエチレンオキシド又はプロピレンオキシドを開環付加反応により開環骨格を結合する工程と、開環骨格の末端ヒドロキシル基に、例えば（メタ）アクリロイルクロライドを反応させて（メタ）アクリロイル基を導入する工程と、から合成することができる。各工程は良く知られた工程であり、当業者は容易に一般式（Ｚ－４）又は（Ｚ－５）で表される化合物を合成することができる。

[0155] 一般式（Ｚ－４）又は一般式（Ｚ－５）で表される化合物の中でも、ペンタエリスリトール誘導体及び／又はジペンタエリスリトール誘導体がより好

ましい。

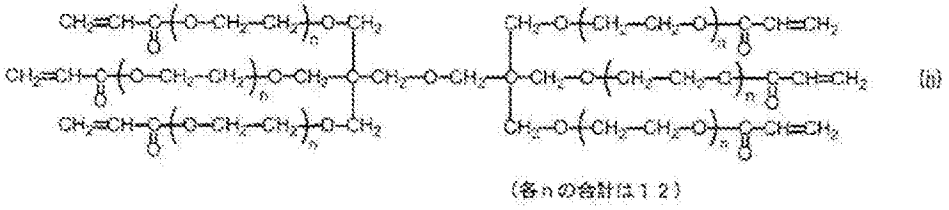
具体的には、下記式（ａ）～（ｆ）で表される化合物（以下、「例示化合物（ａ）～（ｆ）」とも称する。）が挙げられ、中でも、例示化合物（ａ）、（ｂ）、（ｅ）、（ｆ）が好ましい。

[0156] [化29]



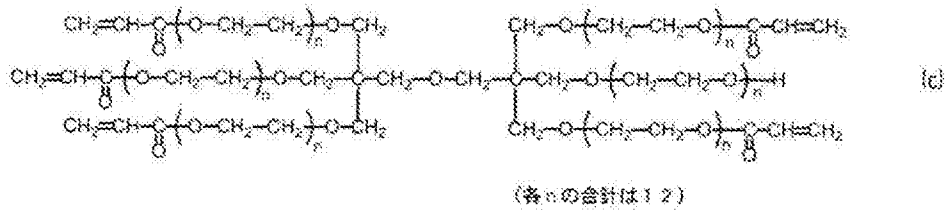
(a)

（各ｎの合計は６）



(b)

（各ｎの合計は１２）

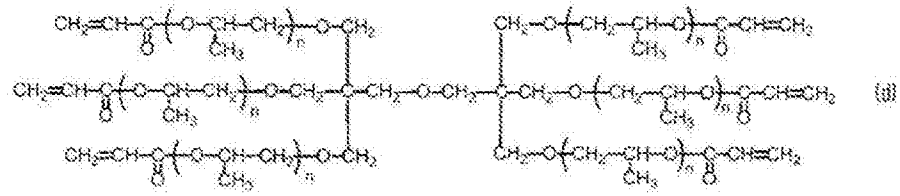


(c)

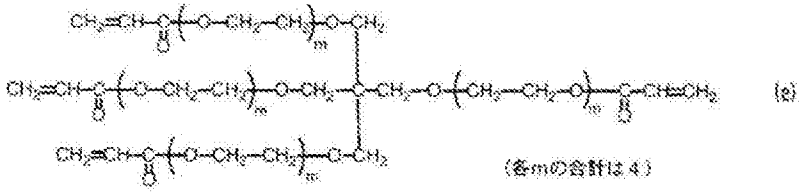
（各ｎの合計は１２）

[0157]

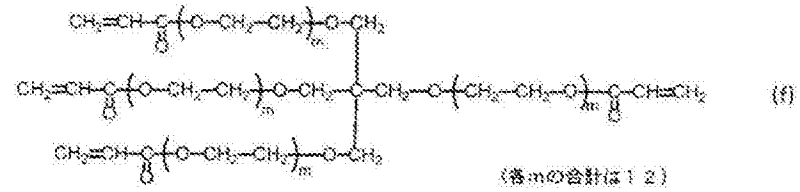
[化30]



(各nの合計は６)



(各mの合計は４)



(各mの合計は１２)

[0158] 一般式（Ｚ－４）、（Ｚ－５）で表される重合性化合物の市販品としては、例えばサートマー社製のエチレンオキシ鎖を４個有する４官能アクリレートであるＳＲ－４９４、日本化薬株式会社製のペンチレンオキシ鎖を６個有する６官能アクリレートであるＤＰＣＡ－６０、イソブチレンオキシ鎖を３個有する３官能アクリレートであるＴＰＡ－３３０などが挙げられる。

[0159] 重合性化合物としては、特公昭４８－４１７０８号公報、特開昭５１－３７１９３号公報、特公平２－３２２９３号公報、特公平２－１６７６５号公報に記載されているようなウレタンアクリレート類や、特公昭５８－４９８６０号公報、特公昭５６－１７６５４号公報、特公昭６２－３９４１７号公報、特公昭６２－３９４１８号公報記載のエチレンオキサイド系骨格を有するウレタン化合物類も好適である。また、特開昭６３－２７７６５３号公報、特開昭６３－２６０９０９号公報、特開平１－１０５２３８号公報に記載される、分子内にアミノ構造やスルフィド構造を有する付加重合性化合物類

を用いることによって、非常に感光スピードに優れた着色硬化性組成物を得ることができる。

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

[0160]（エポキシ基を有する化合物）

本発明では、硬化性化合物として、エポキシ基を有する化合物を用いることもできる。

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

エポキシ基を有する化合物としては、１分子内にエポキシ基を２つ以上有するものが好ましい。１分子内にエポキシ基を２つ以上有する化合物を用いることにより、本発明の効果をより効果的に達成することができる。エポキシ基は、１分子内に２～１０個が好ましく、２～５個がより好ましく、３個が特に好ましい。

[0161] 本発明においてエポキシ基を有する化合物は、２つのベンゼン環が炭化水素基で連結した構造を有するものが好ましく用いられる。炭化水素基は、炭素数１～６のアルキレン基が好ましい。

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

[0162] エポキシ基を有する化合物は、エポキシ当量（＝エポキシ基を有する化合物の分子量／エポキシ基の数）が５００ｇ／ｅｑ以下であることが好ましく、１００～４００ｇ／ｅｑであることがより好ましく、１００～３００ｇ／

ｅｑであることがさらに好ましい。

[0163] 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、３０００以下が好ましく、２０００以下がより好ましく、１５００以下が更に好ましい。

エポキシ基を有する化合物は、特開２０１３－０１１８６９号公報の段落番号００３４～００３６、特開２０１４－０４３５５６号公報の段落番号０１４７～０１５６、特開２０１４－０８９４０８号公報の段落番号００８５～００９２に記載された化合物を用いることもできる。これらの内容は、本明細書に組み込まれることとする。

市販品としては、例えば、「ＥＨＰＥ３１５０、ダイセル化学工業（株）社製」、「ＥＰＩＣＬＯＮ　Ｎ６６０（ＤＩＣ（株）社製）」などが挙げられる。

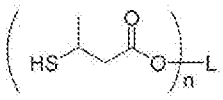
[0164] 硬化性化合物の含有量は、組成物の全固形分に対し、０．１～４０質量％が好ましい。下限は、例えば０．５質量％以上がより好ましく、１質量％以上が更に好ましい。上限は、例えば、３０質量％以下がより好ましく、２０質量％以下が更に好ましい。硬化性化合物は、１種単独であってもよいし、２種以上を併用してもよい。２種以上を併用する場合は、合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0165] ＜＜＜多官能チオール化合物＞＞＞

上記組成物は、重合性化合物の反応を促進させることなどを目的として、分子内に２個以上のメルカプト基を有する多官能チオール化合物を含んでいてもよい。多官能チオール化合物は、２級のアルカンチオール類であることが好ましく、特に下記一般式（Ｔ１）で表される構造を有する化合物であることが好ましい。

一般式（Ｔ１）

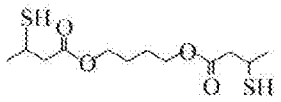
[化31]



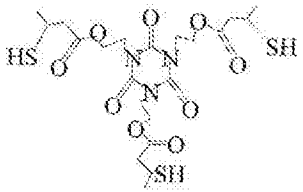
（式（Ｔ１）中、ｎは２～４の整数を表し、Ｌは２～４価の連結基を表す。）

[0166] 上記一般式（Ｔ１）において、連結基Ｌは炭素数２～１２の脂肪族基であることが好ましく、ｎが２であり、Ｌが炭素数２～１２のアルキレン基であることが特に好ましい。多官能チオール化合物の具体的としては、下記の構造式（Ｔ２）～（Ｔ４）で表される化合物が挙げられ、式（Ｔ２）で表される化合物が特に好ましい。多官能チオール化合物は１種または複数組み合わせて使用することが可能である。

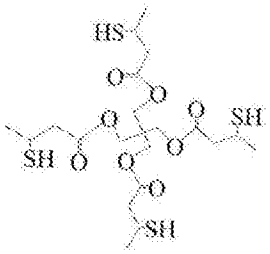
[0167] [化32]



(T2)



(T3)



(T4)

[0168] 多官能チオール化合物の含有量は、組成物の全固形分に対して０．３～８．９質量％が好ましく、０．８～６．４質量％がより好ましい。また、多官能チオール化合物は安定性、臭気、解像性、現像性、密着性等の改良を目的

として添加してもよい。

[0169] ＜＜＜光重合開始剤＞＞＞

上記組成物は、光重合開始剤を含有することが好ましい。

光重合開始剤としては、重合性化合物の重合を開始する能力を有する限り、特に制限はなく、公知の光重合開始剤の中から適宜選択することができる。例えば、紫外線領域から可視の光線に対して感光性を有するものが好ましい。また、光励起された増感剤と何らかの作用を生じ、活性ラジカルを生成する活性剤であってもよく、モノマーの種類に応じてカチオン重合を開始させるような開始剤であってもよい。

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

[0170] 光重合開始剤としては、例えば、ハロゲン化炭化水素誘導体（例えば、トリアジン骨格を有するもの、オキサジアゾール骨格を有するもの、など）、アシルホスフィンオキサイド等のアシルホスフィン化合物、ヘキサアリールビイミダゾール、オキシム誘導体等のオキシム化合物、有機過酸化物、チオ化合物、ケトン化合物、芳香族オニウム塩、ケトオキシムエーテル、アミノアセトフェノン化合物、ヒドロキシアセトフェノンなどが挙げられる。トリアジン骨格を有するハロゲン化炭化水素化合物としては、例えば、若林ら著、Ｂｕｌｌ．Ｃｈｅｍ．Ｓｏｃ．Ｊａｐａｎ，４２、２９２４（１９６９）記載の化合物、英国特許１３８８４９２号明細書記載の化合物、特開昭５３－１３３４２８号公報記載の化合物、独国特許３３３７０２４号明細書記載の化合物、Ｆ．Ｃ．ＳｃｈａｅｆｅｒなどによるＪ．Ｏｒｇ．Ｃｈｅｍ．；２９、１５２７（１９６４）記載の化合物、特開昭６２－５８２４１号公報記載の化合物、特開平５－２８１７２８号公報記載の化合物、特開平５－３４９２０号公報記載化合物、米国特許第４２１２９７６号明細書に記載されている化合物、などが挙げられる。

[0171] また、露光感度の観点から、トリハロメチルトリアジン化合物、ベンジル

ジメチルケタール化合物、α－ヒドロキシケトン化合物、α－アミノケトン化合物、アシルホスフィン化合物、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、トリアリルイミダゾールダイマー、オニウム化合物、ベンゾチアゾール化合物、ベンゾフェノン化合物、アセトフェノン化合物及びその誘導体、シクロペンタジエン－ベンゼン－鉄錯体及びその塩、ハロメチルオキサジアゾール化合物、３－アリール置換クマリン化合物からなる群より選択される化合物が好ましい。

[0172] さらに好ましくは、トリハロメチルトリアジン化合物、α－アミノケトン化合物、アシルホスフィン化合物、フォスフィンオキサイド化合物、オキシム化合物、トリアリルイミダゾールダイマー、オニウム化合物、ベンゾフェノン化合物、アセトフェノン化合物であり、トリハロメチルトリアジン化合物、α－アミノケトン化合物、オキシム化合物、トリアリルイミダゾールダイマー、ベンゾフェノン化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種の化合物が特に好ましい。

[0173] 特に、本発明の膜を固体撮像素子に使用する場合には、微細なパターンをシャープな形状で形成する必要があるために、硬化性とともに未露光部に残渣がなく現像されることが重要である。このような観点からは、光重合開始剤としてはオキシム化合物を使用することが特に好ましい。特に、固体撮像素子において微細なパターンを形成する場合、硬化用露光にステッパー露光機を用いるが、この露光機はハロゲンにより損傷される場合があり、光重合開始剤の添加量も低く抑える必要があるため、これらの点を考慮すれば、固体撮像素子の如き微細パターンを形成するには光重合開始剤としては、オキシム化合物を用いるのが特に好ましい。また、オキシム化合物を用いることにより、色移り性をより良化できる。

光重合開始剤の具体例としては、例えば、特開２０１３－２９７６０号公報の段落０２６５～０２６８を参酌することができ、この内容は本明細書に組み込まれる。

[0174] 光重合開始剤としては、ヒドロキシアセトフェノン化合物、アミノアセト

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

ヒドロキシアセトフェノン系開始剤としては、ＩＲＧＡＣＵＲＥ－１８４、ＤＡＲＯＣＵＲ－１１７３、ＩＲＧＡＣＵＲＥ－５００、ＩＲＧＡＣＵＲＥ－２９５９，ＩＲＧＡＣＵＲＥ－１２７（商品名：いずれもＢＡＳＦ社製）を用いることができる。

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

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

[0175] 光重合開始剤として、より好ましくはオキシム化合物が挙げられる。

オキシム化合物の具体例としては、特開２００１－２３３８４２号公報記載の化合物、特開２０００－８００６８号公報記載の化合物、特開２００６－３４２１６６号公報記載の化合物を用いることができる。

本発明において、好適に用いることのできるオキシム化合物としては、例えば、３－ベンゾイロキシイミノブタン－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－ベンゾイロキシイミノ－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号公報記載の化合物、特開２０００－８００６８号公報、特表２００４－５３４７９７号公報、特開２００６－３４２１６６号公報の各公報に記載の化合物等も挙げられる。

市販品ではＩＲＧＡＣＵＲＥ－ＯＸＥ０１（ＢＡＳＦ社製）、ＩＲＧＡＣＵＲＥ－ＯＸＥ０２（ＢＡＳＦ社製）も好適に用いられる。また、ＴＲ－ＰＢＧ－３０４（常州強力電子新材料有限公司社製）、アデカアークルズＮＣＩ－８３１およびアデカアークルズＮＣＩ－９３０（ＡＤＥＫＡ社製）も用いることができる。

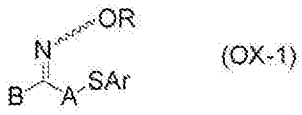
[0176] また上記記載以外のオキシム化合物として、カルバゾールＮ位にオキシムが連結した特表２００９－５１９９０４号公報に記載の化合物、ベンゾフェノン部位にヘテロ置換基が導入された米国特許第７６２６９５７号公報に記載の化合物、色素部位にニトロ基が導入された特開２０１０－１５０２５号公報及び米国特許公開２００９－２９２０３９号記載の化合物、国際公開特許２００９－１３１１８９号公報に記載のケトオキシム化合物、トリアジン骨格とオキシム骨格を同一分子内に含有する米国特許７５５６９１０号公報に記載の化合物、４０５ｎｍに吸収極大を有しｇ線光源に対して良好な感度を有する特開２００９－２２１１１４号公報記載の化合物、などを用いてもよい。

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

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

の混合物であってもよい。

[0177] [化33]



(OX-1)

[0178] 一般式（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。

一般式（ＯＸ－１）中、Ｒで表される一価の置換基としては、一価の非金属原子団であることが好ましい。

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

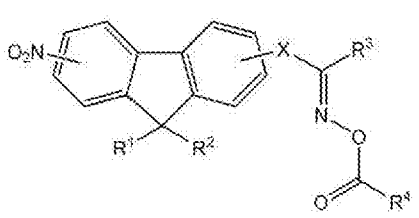
置換基としてはハロゲン原子、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基またはアリールオキシカルボニル基、アシルオキシ基、アシル基、アルキル基、アリール基等が挙げられる。

一般式（ＯＸ－１）中、Ｂで表される一価の置換基としては、アリール基、複素環基、アリールカルボニル基、又は、複素環カルボニル基が好ましい。これらの基は１以上の置換基を有していてもよい。置換基としては、前述した置換基が例示できる。

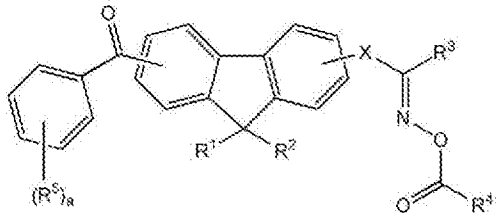
一般式（ＯＸ－１）中、Ａで表される二価の有機基としては、炭素数１～１２のアルキレン基、シクロアルキレン基、アルキニレン基が好ましい。これらの基は１以上の置換基を有していてもよい。置換基としては、前述した置換基が例示できる。

[0179] 本発明は、光重合開始剤として、下記一般式（１）または（２）で表される化合物を用いることもできる。

[化34]



(1)



(2)

[0180] 式（１）において、Ｒ[1]及びＲ[2]は、それぞれ独立に、炭素数１～２０のアルキル基、炭素数４～２０の脂環式炭化水素基、炭素数６～３０のアリール基、または、炭素数７～３０のアリールアルキル基を表し、Ｒ[1]及びＲ[2]がフェニル基の場合、フェニル基どうしが結合してフルオレン基を形成してもよく、Ｒ[3]及びＲ[4]は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数１～２０のアルキル基、炭素数６～３０のアリール基、炭素数７～３０のアリールアルキル基または炭素数４～２０の複素環基を表し、Ｘは、直接結合またはカルボニル基を示す。

[0181] 式（２）において、Ｒ[1]、Ｒ[2]、Ｒ[3]及びＲ[4]は、式（１）におけるＲ[1]、Ｒ[2]、Ｒ[3]及びＲ[4]と同義であり、Ｒ[5]は、－Ｒ[6]、－ＯＲ[6]、－ＳＲ[6]、－ＣＯＲ[6]、－ＣＯＮＲ[6]Ｒ[6]、－ＮＲ[6]ＣＯＲ[6]、－ＯＣＯＲ[6]、－ＣＯＯＲ[6]、－ＳＣＯＲ[6]、－ＯＣＳＲ[6]、－ＣＯＳＲ[6]、－ＣＳＯＲ[6]、－ＣＮ、ハロゲン原子または水酸基を表し、Ｒ[6]は、炭素数１～２０のアルキル基、炭素数６～３０のアリール基、炭素数７～３０のアリールアルキル基または炭素数４～２０の複素環基を表し、Ｘは、直接結合またはカルボニル基を表し、ａは０～４の整数を表す。

[0182] 上記式（１）及び式（２）において、Ｒ[1]及びＲ[2]は、それぞれ独立に、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、ｉ－プロピル、シクロヘキシル基またはフェニル基が好ましい。Ｒ[3]はメチル基、エチル基、フェニル基、トリル基またはキシリル基が好ましい。Ｒ[4]は炭素数１～６のアルキル基又はフェニル基が好ましい。Ｒ[5]はメチル基、エチル基、フェニル基、トリル基又はナフチル基が好ましい。Ｘは直接結合が好ましい。

式（１）及び式（２）で表される化合物の具体例としては、例えば、特開

２０１４－１３７４６６号公報の段落番号００７６～００７９に記載された化合物が挙げられる。この内容は本明細書に組み込まれることとする。

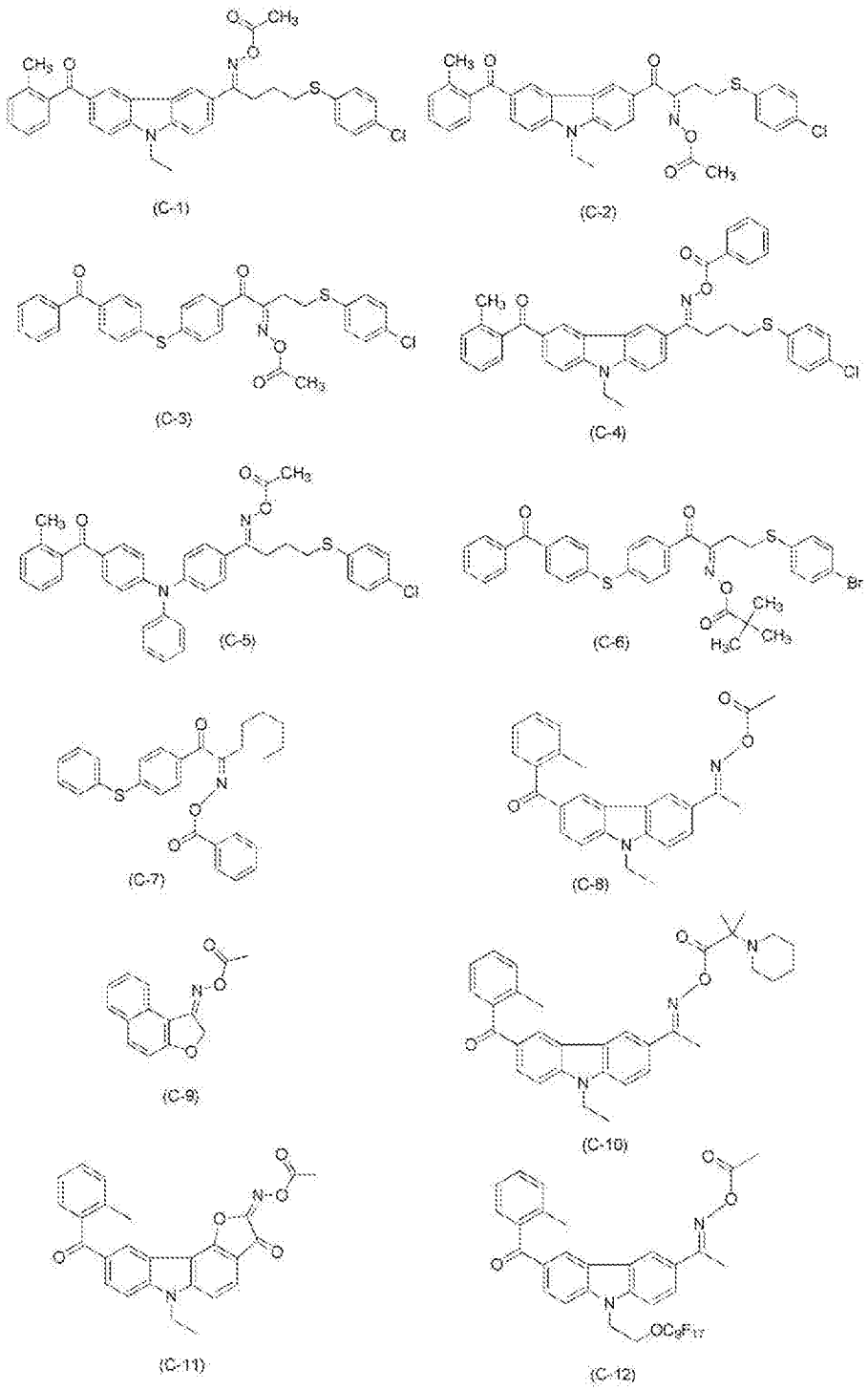
[0183] オキシム化合物は、３５０ｎｍ～５００ｎｍの波長領域に極大吸収波長を有するものが好ましく、３６０ｎｍ～４８０ｎｍの波長領域に吸収波長を有するものがより好ましく、３６５ｎｍ及び４０５ｎｍの吸光度が高いものが特に好ましい。

オキシム化合物は、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、公知の方法を用いることができるが、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。

[0184] 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ない。

[化35]



[0185] 本発明は、光重合開始剤として、フッ素原子を含むオキシムエステル系光重合開始剤（以下、含フッ素オキシムエステル系光重合開始剤ともいう）を用いることもできる。含フッ素オキシムエステル系光重合開始剤を用いることで、少ない露光量で組成物を硬化できる。このため、例えば、低温プロセ

スにより本発明の膜を製造する場合であっても、低露光量で組成物の硬化を十分に行うことができる。このため、パターン形成時において、可視光吸収色材や赤外線吸収剤の溶出などを抑制でき、低露光量で、優れた分光特性を有する膜を得ることができる。

[0186] 本発明において、含フッ素オキシムエステル系光重合開始剤は、３５０～５００ｎｍの波長領域に極大吸収波長を有する化合物が好ましく、３６０～４８０ｎｍの波長領域に吸収波長を有する化合物がより好ましく、３６５ｎｍの吸光度が高い化合物が特に好ましい。

含フッ素オキシムエステル系光重合開始剤は、３６５ｎｍ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、公知の方法を用いることができるが、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。

[0187] 含フッ素オキシムエステル系光重合開始剤は、フッ素原子を含む基を有することが好ましい。フッ素原子を含む基は、フッ素原子を有するアルキル基（以下、含フッ素アルキル基ともいう）、および／または、フッ素原子を有するアルキル基を含む基（以下、含フッ素基ともいう）が好ましい。

含フッ素基としては、－ＯＲ^{X11}、－ＳＲ^{X11}、－ＣＯＲ^{X11}、－ＣＯＯＲ^{X11}、－ＯＣＯＲ^{X11}、－ＮＲ^{X11}Ｒ^{X12}、－ＮＨＣＯＲ^{X11}、－ＣＯＮＲ^{X11}Ｒ^{X12}、－ＮＨＣＯＮＲ^{X11}Ｒ^{X12}、－ＮＨＣＯＯＲ^{X11}、－ＳＯ$_2$Ｒ^{X11}、－ＳＯ$_2$ＯＲ^{X11}および－ＮＨＳＯ$_2$Ｒ^{X11}から選ばれる少なくとも１種の基が好ましい。Ｒ^{X11}は、含フッ素アルキル基を表し、Ｒ^{X12}は、水素原子、アルキル基、含フッ素アルキル基、アリール基またはヘテロ環基を表す。含フッ素基は、－ＯＲ^{X11}がより好ましい。

フッ素原子を含む基は、含フッ素アルキル基、および／または、－ＯＲ^{X11}が好ましい。

フッ素原子を含む基は、下式（１）または（２）で表される末端構造を有することが好ましい。式中の＊は、連結手を表す。

＊－ＣＨＦ$_2$　　（１）

＊－ＣＦ$_3$　　（２）

[0188] 含フッ素オキシムエステル系光重合開始剤は、化合物中の全フッ素原子数が、３以上が好ましく、４～１０がより好ましい。

[0189] アルキル基および含フッ素アルキル基の炭素数は、１～２０が好ましく、１～１５がより好ましく、１～１０が更に好ましく、１～４が特に好ましい。アルキル基および含フッ素アルキル基は、直鎖、分岐、環状のいずれでもよいが、直鎖または分岐が好ましい。

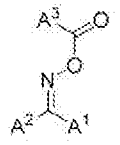
含フッ素アルキル基は、フッ素原子の置換率が、４０～１００％であることが好ましく、５０～１００％であることがより好ましく、６０～１００％であることがさらに好ましい。なお、フッ素原子の置換率とは、アルキル基が有する全水素原子の数のうち、フッ素原子に置換されている数の比率（％）をいう。

[0190] アリール基の炭素数は、６～２０が好ましく、６～１５がより好ましく、６～１０が更に好ましい。アリール基は、単環であってもよく、縮合環であってもよい。

[0191] ヘテロ環基は、５員環または６員環が好ましい。ヘテロ環基は、単環であってもよく、縮合環であってもよい。縮合数は、２～８が好ましく、２～６がより好ましく、３～５が更に好ましく、３～４が特に好ましい。ヘテロ環基を構成する炭素原子の数は３～４０が好ましく、３～３０がより好ましく、３～２０がより好ましい。ヘテロ環基を構成するヘテロ原子の数は１～３が好ましい。ヘテロ環基を構成するヘテロ原子は、窒素原子、酸素原子または硫黄原子が好ましく、窒素原子がより好ましい。

[0192] 本発明において、含フッ素オキシムエステル系光重合開始剤は、例えば、下式（１ａ）で表される化合物が挙げられる。

[化36]



(1a)

一般式（１ａ）中、A^1およびA^2は、それぞれ独立に、アルキル基、アシル基、アリール基またはヘテロ環基を表し、A^3は、アルキル基、アリール基またはヘテロ環基を表す；ただし、A^1～A^3の少なくとも１つは、フッ素原子を含む。

[0193] A^1は、アルキル基、アシル基、アリール基またはヘテロ環基を表し、アリール基またはヘテロ環基が好ましく、ヘテロ環基がより好ましい。

アルキル基の炭素数は、１～２０が好ましく、１～１５がより好ましく、１～１０が更に好ましく、１～４が特に好ましい。アルキル基は、直鎖、分岐、環状のいずれでもよいが、直鎖または分岐が好ましい。

アシル基の炭素数は、２～２０が好ましく、２～１５がより好ましい。アシル基としては、アセチル基、ベンゾイル基などが挙げられる。

アリール基の炭素数は、６～２０が好ましく、６～１５がより好ましく、６～１０が更に好ましい。アリール基は、単環であってもよく、縮合環であってもよい。

ヘテロ環基は、５員環または６員環が好ましい。ヘテロ環基は、単環であってもよく、縮合環であってもよい。縮合数は、２～８が好ましく、２～６がより好ましく、３～５が更に好ましく、３～４が特に好ましい。ヘテロ環基を構成する炭素原子の数は３～４０が好ましく、３～３０がより好ましく、３～２０がより好ましい。ヘテロ環基を構成するヘテロ原子の数は１～３が好ましい。ヘテロ環基を構成するヘテロ原子は、窒素原子、酸素原子または硫黄原子が好ましく、窒素原子がより好ましい。

[0194] A^1が表す上述した基は、無置換であってもよく、置換基を有していてもよい。置換基としては、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、ニトロ基、シアノ基、ハロゲン原子、－ＯＲ^{X1}、－ＳＲ^{X1}、－ＣＯＲ^{X1}、－ＣＯＯＲ^{X1}、－Ｏ

COR^{X1}、$-NR^{X1}R^{X2}$、$-NHCOR^{X1}$、$-CONR^{X1}R^{X2}$、$-NHCONR^{X1}R^{X2}$、$-NHCOOR^{X1}$、$-SO_2R^{X1}$、$-SO_2OR^{X1}$、$-NHSO_2R^{X1}$などが挙げられる。R^{X1}およびR^{X2}は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アリール基またはヘテロ環基を表す。

ハロゲン原子は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などが挙げられ、フッ素原子が好ましい。

置換基としてのアルキル基、ならびに、R^{X1}およびR^{X2}が表すアルキル基の炭素数は、１～２０が好ましい。アルキル基は、直鎖、分岐、環状のいずれでもよいが、直鎖または分岐が好ましい。アルキル基は、水素原子の一部または全部がハロゲン原子（好ましくは、フッ素原子）で置換されていてもよい。また、アルキル基は、水素原子の一部または全部が、上記置換基で置換されていてもよい。

置換基としてのアリール基、ならびに、R^{X1}およびR^{X2}が表すアリール基の炭素数は、６～２０が好ましく、６～１５がより好ましく、６～１０が更に好ましい。アリール基は、単環であってもよく、縮合環であってもよい。また、アリール基は、水素原子の一部または全部が、上記置換基で置換されていてもよい。

置換基としてのヘテロ環基、ならびに、R^{X1}およびR^{X2}が表すヘテロ環基は、５員環または６員環が好ましい。ヘテロ環基は、単環であってもよく、縮合環であってもよい。ヘテロ環基を構成する炭素原子の数は３～３０が好ましく、３～１８がより好ましく、３～１２がより好ましい。ヘテロ環基を構成するヘテロ原子の数は１～３が好ましい。ヘテロ環基を構成するヘテロ原子は、窒素原子、酸素原子または硫黄原子が好ましい。また、ヘテロ基は、水素原子の一部または全部が、上記置換基で置換されていてもよい。

[0195] A^2は、アルキル基、アシル基、アリール基またはヘテロ環基を表し、アルキル基またはアリール基が好ましく、アリール基が特に好ましい。アルキル基、アシル基、アリール基およびヘテロ環基は、A^1で説明した範囲と同義である。これらの基は、無置換であってもよく、置換基を有していてもよい。

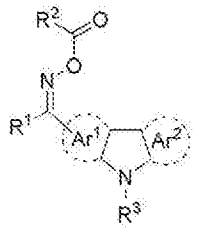
置換基を有していることが好ましい。

置換基としては、A^1で説明した置換基が挙げられ、アルキル基、－ＯＲ^{X1}およびハロゲン原子が好ましい。R^{X1}は、水素原子、アルキル基、アリール基またはヘテロ環基を表し、アルキル基が好ましい。置換基としてのアルキル基および、R^{X1}が表すアルキル基は、水素原子の一部または全部がフッ素原子で置換されていることが好ましい。

[0196] A^3は、アルキル基、アリール基またはヘテロ環基を表し、アルキル基またはアリール基が好ましい。これらの基は、無置換であってもよく、置換基を有していてもよい。置換基としては、A^1で説明した置換基が挙げられる。

[0197] 含フッ素オキシムエステル系光重合開始剤は、下式（１）で表される化合物が好ましい。

[化37]



(1)

式（１）において、Ａｒ^{1}およびＡｒ^{2}は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環を表し、R^1は、フッ素原子を含む基を有するアリール基を表し、R^2およびR^3は、それぞれ独立に、アルキル基またはアリール基を表す。

[0198] Ａｒ^{1}およびＡｒ^{2}は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環を表す。

芳香族炭化水素環は、単環でもよく、縮合環であってもよい。芳香族炭化水素環の環を構成する炭素原子数は、６～２０が好ましく、６～１５がより好ましく、６～１０が特に好ましい。芳香族炭化水素環は、ベンゼン環およびナフタレン環が好ましい。なかでも、Ａｒ^{1}およびＡｒ^{2}の少なくとも一方がベンゼン環であることが好ましく、Ａｒ^{1}がベンゼン環であることがより好ましい。Ａｒ^{1}は、ベンゼン環またはナフタレン環が好ましく、ナフタレン環が

より好ましい。

Ar^1およびAr^2が有してもよい置換基としては、A^1で説明した置換基が挙げられる。

Ar^1は、無置換が好ましい。Ar^1は、無置換であってもよく、置換基を有していてもよい。置換基としては、$-COR^{X1}$が好ましい。R^{X1}は、アルキル基、アリール基またはヘテロ環基が好ましく、アリール基がより好ましい。アリール基は置換基を有していてもよく、無置換であってもよい。置換基としては、炭素数１～１０のアルキル基などが挙げられる。

[0199] R^1は、フッ素原子を含む基を有するアリール基を表す。

アリール基の炭素数は、６～２０が好ましく、６～１５がより好ましく、６～１０が更に好ましい。アリール基は、単環であってもよく、縮合環であってもよい。

フッ素原子を含む基は、フッ素原子を有するアルキル基（含フッ素アルキル基）、および／または、フッ素原子を有するアルキル基を含む基（含フッ素基）が好ましい。

含フッ素基は、$-OR^{X11}$、$-SR^{X11}$、$-COR^{X11}$、$-COOR^{X11}$、$-OCOR^{X11}$、$-NR^{X11}R^{X12}$、$-NHCOR^{X11}$、$-CONR^{X11}R^{X12}$、$-NHCONR^{X11}R^{X12}$、$-NHCOOR^{X11}$、$-SO_2R^{X11}$、$-SO_2OR^{X11}$および$-NHSO_2R^{X11}$から選ばれる少なくとも１種の基が好ましく、$-OR^{X11}$がより好ましい。R^{X11}は、含フッ素アルキル基を表し、R^{X12}は、水素原子、アルキル基、含フッ素アルキル基、アリール基またはヘテロ環基を表す。

フッ素原子を含む基は、含フッ素アルキル基、および／または、$-OR^{X11}$が好ましい。

[0200] 含フッ素アルキル基の炭素数は、１～２０が好ましく、１～１５がより好ましく、１～１０が更に好ましく、１～４が特に好ましい。含フッ素アルキル基は、直鎖、分岐、環状のいずれでもよいが、直鎖または分岐が好ましい。

含フッ素アルキル基は、フッ素原子の置換率が、４０～１００％であるこ

とが好ましく、５０～１００％であることがより好ましく、６０～１００％であることがさらに好ましい。

[0201] R^{X12}が表すアルキル基、アリール基およびヘテロ環基は、A^1のR^{X1}およびR^{X2}が表すアルキル基、アリール基およびヘテロ環基で説明した範囲と同義である。

[0202] R^2は、アルキル基またはアリール基を表し、アルキル基が好ましい。アルキル基およびアリール基は、無置換であってもよく、置換基を有していてもよい。置換基としては、上述したA^1で説明した置換基が挙げられる。

アルキル基の炭素数は、１～２０が好ましく、１～１５がより好ましく、１～１０が更に好ましく、１～４が特に好ましい。アルキル基は、直鎖、分岐、環状のいずれでもよいが、直鎖または分岐が好ましい。

アリール基の炭素数は、６～２０が好ましく、６～１５がより好ましく、６～１０が更に好ましい。アリール基は、単環であってもよく、縮合環であってもよい。

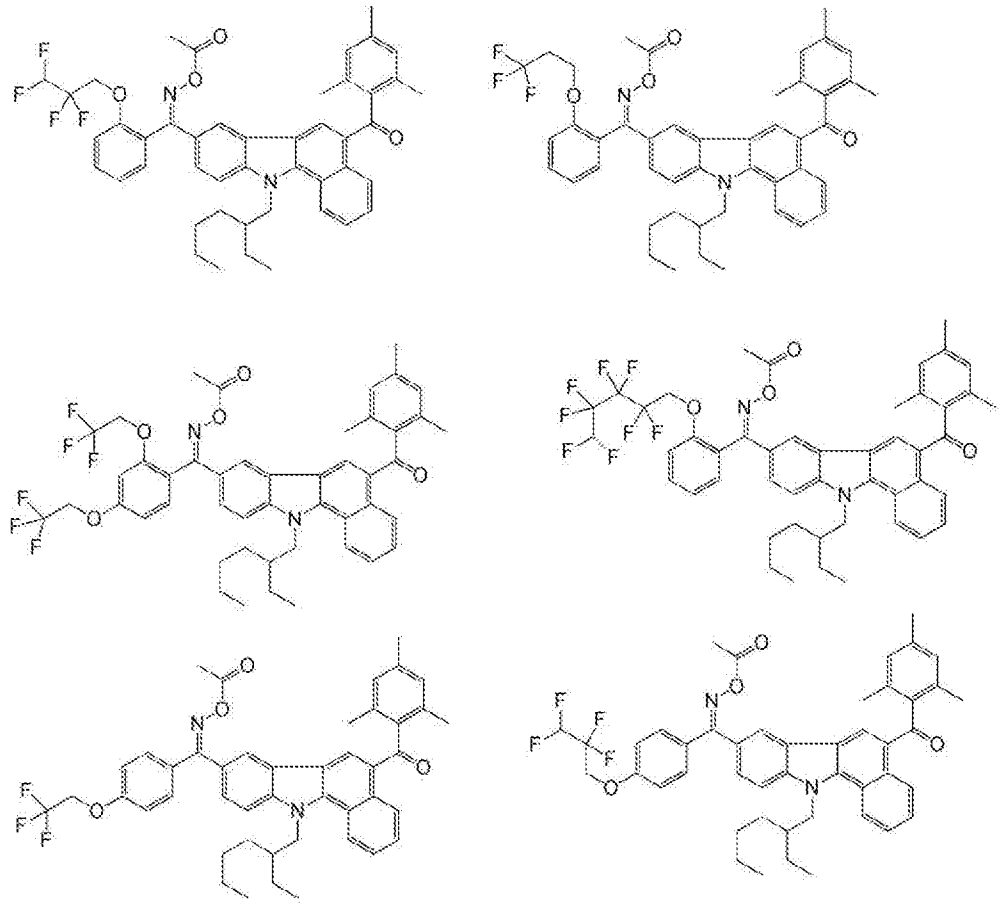
[0203] R^3は、アルキル基またはアリール基を表し、アルキル基が好ましい。アルキル基およびアリール基は、無置換であってもよく、置換基を有していてもよい。置換基としては、上述したA^1で説明した置換基が挙げられる。

アルキル基の炭素数は、１～２０が好ましく、１～１５がより好ましく、１～１０が更に好ましい。アルキル基は、直鎖、分岐、環状のいずれでもよいが、直鎖または分岐が好ましい。

アリール基の炭素数は、６～２０が好ましく、６～１５がより好ましく、６～１０が更に好ましい。アリール基は、単環であってもよく、縮合環であってもよい。

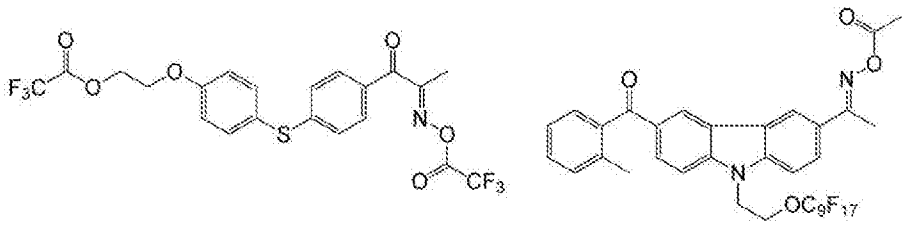
[0204] 式（１）で表される化合物の具体例としては、例えば、下記化合物が挙げられる。

[化38]



[0205] 本発明において、含フッ素オキシムエステル系光重合開始剤は、下記化合物を用いることもできる。また、特開２０１０－２６２０２８号公報記載の化合物、特開２０１３－１６４４７１号公報記載の化合物（Ｃ－３）などを用いることができる。この内容は本明細書に組み込まれることとする。

[化39]



[0206] 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、より好ましくは０．５～３０質量％であり、さらに好ましくは１～２０質量％である。この範囲で、より良好な感度とパターン形成性が得ら

れる。上記組成物は、光重合開始剤を、１種類のみを含んでいてもよいし、２種類以上含んでいてもよい。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。

また、含フッ素オキシムエステル系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、より好ましくは０．５～３０質量％であり、さらに好ましくは１～２０質量％である。この範囲とすることで、密着性の良好なパターンが得られる。上記組成物は、含フッ素オキシムエステル系光重合開始剤を、１種類のみを含んでいてもよいし、２種類以上含んでいてもよい。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。

光重合開始剤全量中における含フッ素オキシムエステル系光重合開始剤の含有量は、１０～１００質量％が好ましく、２０～１００質量％がより好ましく、５０～１００質量％が更に好ましい。

[0207] ＜＜＜有機溶剤＞＞＞

上記組成物は、有機溶剤を含有することができる。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。

[0208] 有機溶剤の例としては、例えば、以下のものが挙げられる。

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

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

[0209] 有機溶剤は、１種単独で用いてもよく、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

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

ート、プロピレングリコールメチルエーテル、及びプロピレングリコールメチルエーテルアセテートから選択される２種以上で構成される混合溶液である。

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。

[0210] 上記組成物に含まれる有機溶剤の量としては、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。

[0211] ＜＜＜重合禁止剤＞＞＞

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

重合禁止剤としては、ハイドロキノン、パラ－メトキシフェノール、ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－パラ－クレゾール、ピロガロール、ｔｅｒｔ－ブチルカテコール、ベンゾキノン、４，４’－チオビス（３－メチル－６－ｔｅｒｔ－ブチルフェノール）、２，２’－メチレンビス（４－メチル－６－ｔ－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第一セリウム塩等が挙げられる。中でも、パラ－メトキシフェノールが好ましい。

重合禁止剤の添加量は、組成物の質量に対して、０．０１～５質量％が好ましい。

[0212] ＜＜＜基板密着剤＞＞＞

上記組成物は、基板密着剤を含有することができる。

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

シラン系カップリング剤としては、例えば、γ－メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γ－メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、γ－アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γ－アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、γ－メルカプトプロピルトリメトキシシラン、γ－アミ

ノプロピルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、等が挙げられる。中でも、基板密着剤としては、γ－メタクリロキシプロピルトリメトキシシランが好ましい。

[0213] また、シランカップリング剤は、分子内に少なくとも珪素原子と窒素原子と硬化性官能基とを有し、かつ、珪素原子に結合した加水分解性基を有するシランカップリング剤Ｙ（以下、単に「シランカップリング剤Ｙ」ともいう。）を用いることもできる。

加水分解性基とは、珪素原子に直結し、加水分解反応及び／又は縮合反応によってシロキサン結合を生じ得る置換基をいう。加水分解性基としては、例えば、ハロゲン原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、アルケニルオキシ基が挙げられる。加水分解性基が炭素原子を有する場合、その炭素数は６以下であることが好ましく、４以下であることがより好ましい。特に、炭素数４以下のアルコキシ基又は炭素数４以下のアルケニルオキシ基が好ましい。

[0214] シランカップリング剤Ｙは、分子内に少なくとも１つの珪素原子を有すればよく、珪素原子は、以下の原子、置換基と結合できる。それらは同じ原子、置換基であっても異なっていてもよい。結合しうる原子、置換基は、水素原子、ハロゲン原子、水酸基、炭素数１から２０のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アルキル基及び／又はアリール基で置換可能なアミノ基、シリル基、炭素数１から２０のアルコキシ基、アリーロキシ基などが挙げられる。これらの置換基はさらに、シリル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アルコキシ基、アリーロキシ基、チオアルコキシ基、アルキル基及び／又はアリール基で置換可能なアミノ基、ハロゲン原子、スルホンアミド基、アルコキシカルボニル基、アミド基、ウレア基、アンモニウム基、アルキルアンモニウム基、カルボキシル基、又はその塩、スルホ基、又はその塩などで置換されていてもよい。

なお、珪素原子には少なくとも一つの加水分解性基が結合している。加水分解性基の定義は、上述の通りである。

シランカップリング剤Ｙは、式（Ｚ）で表される基が含まれていてもよい

。

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

Ｒ^{z1}はアルキル基を表し、Ｒ^{z2}は加水分解性基を表し、ｍは１～３の整数を表す。Ｒ^{z1}が表すアルキル基の炭素数は、１～５が好ましく、１～３がより好ましい。Ｒ^{z2}が表す加水分解性基の定義は上述の通りである。

[0215] シランカップリング剤Ｙは、分子内に窒素原子を少なくとも１つ以上有し、窒素原子は、２級アミノ基或いは３級アミノ基の形態で存在することが好ましく、即ち、窒素原子は置換基として少なくとも１つの有機基を有することが好ましい。なお、アミノ基の構造としては、含窒素ヘテロ環の部分構造の形態で分子内に存在してもよく、アニリンなど置換アミノ基として存在していてもよい。ここで、有機基としては、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、または、これらの組み合わせなどが挙げられる。これらはさらに置換基を有してもよく、導入可能な置換基としては、シリル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アルコキシ基、アリーロキシ基、チオアルコキシ基、アミノ基、ハロゲン原子、スルホンアミド基、アルコキシカルボニル基、カルボニルオキシ基、アミド基、ウレア基、アルキレンオキシ基アンモニウム基、アルキルアンモニウム基、カルボキシル基、又はその塩、スルホ基などが挙げられる。

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

[0216] シランカップリング剤Ｙに含まれる硬化性官能基は、（メタ）アクリロイルオキシ基、エポキシ基、オキセタニル基、イソシアナート基、ヒドロキシル基、アミノ基、カルボキシル基、チオール基、アルコキシシリル基、メチロール基、ビニル基、（メタ）アクリルアミド基、スチリル基、及び、マレイミド基からなる群から選択される１種以上であることが好ましく、（メタ）アクリロイルオキシ基、エポキシ基、及びオキセタニル基からなる群から選択される１種以上であることがより好ましく、（メタ）アクリロイルオキ

シ基、エポキシ基、及び、オキセタニル基からなる群から選択される１種以上がより好ましい。

[0217] シランカップリング剤Ｙには、硬化性官能基は一分子中に少なくとも一つ以上有していればよいが、硬化性官能基を２以上有する態様をとることも可能であり、感度、安定性の観点からは、硬化性官能基を２～２０有することが好ましく、４～１５有することがさらに好ましく、最も好ましくは分子内に硬化性官能基を６～１０有する態様である。

[0218] シランカップリング剤Ｙは、例えば以下の式（Ｙ）で表される化合物が挙げられる。

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

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

ＬＮは、窒素原子を有する（ｎ＋１）価の連結基を表し、

ｍは１～３の整数を表し、ｎは１以上の整数を表す。

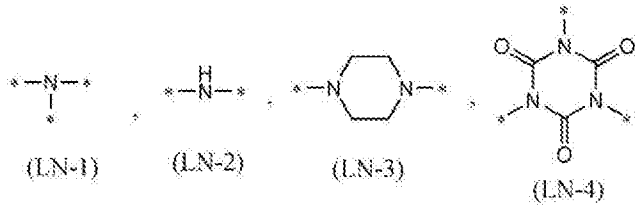
式（Ｙ）のR^{y1}、R^{y2}、R^{y3}およびｍは、式（Ｗ）のR^{z1}、R^{z2}、R^{z3}およびｍと同義であり、好ましい範囲も同様である。

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

式（Ｙ）のＬＮは、窒素原子を有する基を表す。

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

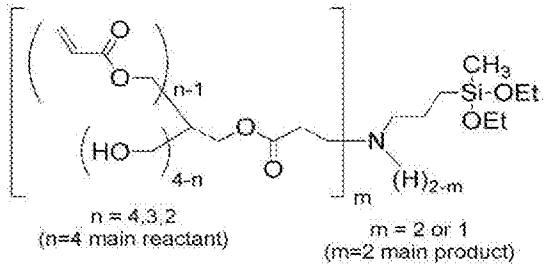
[化40]



式中、＊は、連結手を表す。

[0219] シランカップリング剤Ｙの具体例としては、例えば下記化合物が挙げられる。式中Ｅｔはエチル基を表す。また、特開２００９－２８８７０３号公報の段落番号００１８～００３６に記載の化合物が挙げられ、この内容は本明細書に組み込まれることとする。

[化41]



[0220] 基板密着剤の含有量は、組成物の全固形分に対して、０．１～３０質量％が好ましく、０．５～２０質量％がより好ましく、１～１０質量％が特に好ましい。

[0221] ＜＜＜界面活性剤＞＞＞

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

[0222] 上記組成物にフッ素系界面活性剤を含有させることで、塗布液として調製したときの液特性（特に、流動性）がより向上し、塗布厚の均一性や省液性をより改善することができる。

即ち、フッ素系界面活性剤を含有する組成物を適用した塗布液を用いて膜

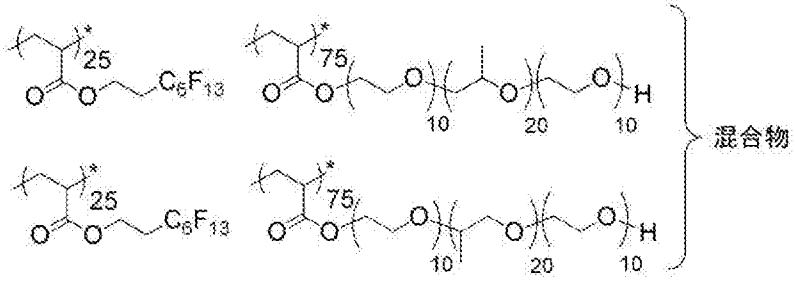
形成する場合においては、被塗布面と塗布液との界面張力が低下して、被塗布面への濡れ性が改善され、被塗布面への塗布性が向上する。このため、厚みムラの小さい均一厚の膜形成をより好適に行うことができる。

[0223] 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。

[0224] フッ素系界面活性剤としては、例えば、メガファックＦ１７１、同Ｆ１７２、同Ｆ１７３、同Ｆ１７６、同Ｆ１７７、同Ｆ１４１、同Ｆ１４２、同Ｆ１４３、同Ｆ１４４、同Ｒ３０、同Ｆ４３７、同Ｆ４７５、同Ｆ４７９、同Ｆ４８２、同Ｆ５５４、同Ｆ７８０、ＲＳ－７２－Ｋ（以上、ＤＩＣ（株）製）、フロラードＦＣ４３０、同ＦＣ４３１、同ＦＣ１７１（以上、住友スリーエム（株）製）、サーフロンＳ－３８２、同ＳＣ－１０１、同ＳＣ－１０３、同ＳＣ－１０４、同ＳＣ－１０５、同ＳＣ１０６８、同ＳＣ－３８１、同ＳＣ－３８３、同Ｓ３９３、同ＫＨ－４０（以上、旭硝子（株）製）、ＰＦ６３６、ＰＦ６５６、ＰＦ６３２０、ＰＦ６５２０、ＰＦ７００２（ＯＭＮＯＶＡ社製）等が挙げられる。フッ素系界面活性剤としてブロックポリマーを用いることもでき、具体例としては、例えば特開２０１１－８９０９０号公報に記載された化合物が挙げられる。

また、下記化合物も本発明で用いられるフッ素系界面活性剤として例示される。

[化42]



上記の化合物の重量平均分子量は、例えば、１４，０００である。

[0225] ノニオン系界面活性剤として具体的には、グリセロール、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン並びにそれらのエトキシレート及びプロポキシレート（例えば、グリセロールプロポキシレート、グリセリンエトキシレート等）、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレート、ソルビタン脂肪酸エステル（ＢＡＳＦ社製のプルロニックＬ１０、Ｌ３１、Ｌ６１、Ｌ６２、１０Ｒ５、１７Ｒ２、２５Ｒ２、テトロニック３０４、７０１、７０４、９０１、９０４、１５０Ｒ１、ソルスパース２００００（日本ルーブリゾール（株）製）等が挙げられる。また、和光純薬工業社製の、ＮＣＷ－１０１、ＮＣＷ－１００１、ＮＣＷ－１００２を使用することもできる。

[0226] カチオン系界面活性剤として具体的には、フタロシアニン誘導体（商品名：ＥＦＫＡ－７４５、森下産業（株）製）、オルガノシロキサンポリマーＫＰ３４１（信越化学工業（株）製）、（メタ）アクリル酸系（共）重合体ポリフローＮｏ．７５、Ｎｏ．９０、Ｎｏ．９５（共栄社化学（株）製）、Ｗ００１（裕商（株）製）等が挙げられる。

[0227] アニオン系界面活性剤として具体的には、Ｗ００４、Ｗ００５、Ｗ０１７（裕商（株）社製）等が挙げられる。

[0228] 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、Ｋ

Ｆ６００１、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。

[0229] 界面活性剤は、１種のみを用いてもよいし、２種類以上を組み合わせてもよい。

界面活性剤の添加量は、組成物の全質量に対して、０．００１～２．０質量％が好ましく０．００５～１．０質量％がより好ましい。

[0230] ＜＜＜その他成分＞＞＞

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

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

[0231] 用いる原料等により組成物中に金属元素が含まれることがあるが、欠陥発生抑制等の観点で、組成物中の第２族元素（カルシウム、マグネシウム等）の含有量は５０ｐｐｍ以下であることが好ましく、０．０１～１０ｐｐｍに制御することが好ましい。また、組成物中の無機金属塩の総量は１００ｐｐｍ以下であることが好ましく、０．５～５０ｐｐｍに制御することがより好ましい。

[0232] （組成物の調製方法）

上記組成物は、前述の成分を混合して調製できる。

組成物の調製に際しては、各成分を一括配合してもよいし、各成分を溶剤に溶解・分散した後に逐次配合してもよい。また、配合する際の投入順序や

作業条件は特に制約を受けない。例えば、全成分を同時に溶剤に溶解・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２つ以上の溶液・分散液としておいて、使用時（塗布時）にこれらを混合して組成物として調製してもよい。

[0233] また、可視光吸収色材および／または赤外線吸収剤として顔料を用いる場合、顔料を必要により、樹脂、有機溶剤、顔料誘導体等のその他の成分等と共に分散して、顔料分散液を調製し、得られた顔料分散液を、その他の成分と混合して調製することが好ましい。

顔料分散液は、赤外線吸収剤と、可視光吸収色材とをそれぞれ別々に分散して調製してもよく、赤外線吸収剤と可視光吸収色材とを分散（共分散）させて製造することができる。特に、赤外線吸収剤としてピロロピロール化合物（好ましくは、式（１）で表されるピロロピロール化合物）を用いる場合、有彩色着色剤と共分散することが好ましい。この態様によれば、ピロロピロール化合物の分散安定性を向上できる。

[0234] 組成物の調製にあたり、異物の除去や欠陥の低減などの目的で、フィルタでろ過することが好ましい。フィルタとしては、従来からろ過用途等に用いられているものであれば特に限定されることなく用いることができる。例えば、ポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）等のフッ素樹脂、ナイロン－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、超高分子量を含む）等によるフィルタが挙げられる。これら素材の中でもポリプロピレン（高密度ポリプロピレンを含む）が好ましい。

フィルタの孔径は、０．０１～７．０μｍ程度が適しており、好ましくは０．０１～３．０μｍ程度、さらに好ましくは０．０５～０．５μｍ程度である。この範囲とすることにより、後工程において均一及び平滑な組成物の調製を阻害する、微細な異物を確実に除去することが可能となる。

[0235] フィルタを使用する際、異なるフィルタを組み合わせてもよい。その際、第１のフィルタでのフィルタリングは、１回のみでもよいし、２回以上行っ

てもよい。

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

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

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

[0236] ＜＜多層膜で上記分光特性を有する膜を製造する場合の組成物＞＞

本発明の膜が上述した第１の分光層２０１と、第２の分光層２０２とを有する多層膜で上記分光特性を満たす場合、第１の分光層２０１は、可視光吸収色材を含む組成物（第１の組成物ともいう）を用いて形成できる。また、第２の分光層２０２は、波長７５０～９５０ｎｍの範囲に極大吸収波長を有する赤外線吸収剤を含む組成物（以下、第２の組成物ともいう）を用いて形成できる。

[0237] ＜＜＜第１の組成物＞＞＞

第１の組成物は、可視光吸収色材を含む。可視光吸収色材は、有彩色着色剤、黒色着色剤が挙げられる。これらの好ましい範囲については、第１の分光層で説明した範囲と同様である。

可視光吸収色材の含有量は、組成物の全固形分の１０～８０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、３０～７０質量％が更に好ましい。第１の組成物は、可視光吸収色材を、１種類のみを含んでいてもよいし、２種類以上含んでいてもよい。可視光吸収色材を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。

[0238] 第１の組成物が、有彩色着色剤として、赤色着色剤と、黄色着色剤と、青

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

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

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

[0239] また、第１の分光層が、図２に示すように、２層以上のサブレイヤーの組み合わせにより、上述した分光特性を満たす場合は、異なる有彩色着色剤を含有する組成物（第１の組成物）を２種類用いて形成することができる。

[0240] 第１の組成物は、樹脂（分散剤、アルカリ可溶性樹脂）、顔料誘導体、硬化性化合物、多官能チオール化合物、光重合開始剤、有機溶剤、重合禁止剤、基板密着剤、界面活性剤などを含有できる。これらの詳細については、上述した「単層膜で上記分光特性を有する膜を製造する場合の組成物」で説明した材料が挙げられ、好ましい範囲および含有量も同様である。

[0241] 第１の組成物は、前述の成分を混合して調製できる。

組成物の調製に際しては、各成分を一括配合してもよいし、各成分を溶剤に溶解・分散した後に逐次配合してもよい。また、配合する際の投入順序や作業条件は特に制約を受けない。例えば、全成分を同時に溶剤に溶解・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２つ以上の溶液・分散液としておいて、使用時（塗布時）にこれらを混合して組成物として調製してもよい。組成物の調製方法については、上述した「単層膜で上記分光特性を有する膜を製造する場合の組成物」で説明した方法と同様の方法で行うことができる。

[0242] （第１の組成物の好ましい態様）

本発明において、第１の組成物は、波長４５０～６５０ｎｍの範囲における吸光度の最小値Ａと、波長１０００～１３００ｎｍの範囲における吸光度の最小値Ｂとの比である、Ａ／Ｂが４．５以上である組成物であることが好ましい。このような組成物を用いることで、図１に示すように、単層で上述した分光特性を満たす第１の分光層を形成することもできる。

[0243] 第１の組成物の上記吸光度の条件は、どのような手段によって達成されても良いが、例えば、組成物に、可視光吸収色材の種類及び含有量を調整することにより、上記吸光度の条件を好適に達成できる。

例えば、第１の組成物が、可視光吸収色材として有彩色着色剤を含有する場合、次のようにすることで上述した吸光度の条件を達成することができる。

有彩色着色剤として、赤色着色剤と、黄色着色剤と、青色着色剤と、紫色着色剤とを含有する場合、有彩色着色剤全量に対する質量比において、好ましくは、赤色着色剤の質量比が０．１～０．６で、黄色着色剤の質量比が０．１～０．４で、青色着色剤の質量比が０．１～０．６で、紫色着色剤の質量比が０．０１～０．３とし、より好ましくは、赤色着色剤の質量比が０．２～０．５で、黄色着色剤の質量比が０．１～０．３で、青色着色剤の質量比が０．２～０．５で、紫色着色剤の質量比が０．０５～０．２５とすることで、上述した吸光度の条件を達成することができる。

また、有彩色着色剤として、赤色着色剤と、黄色着色剤と、青色着色剤とを含有する場合、有彩色着色剤全量に対する質量比において、好ましくは、赤色着色剤の質量比が０．２～０．７で、黄色着色剤の質量比が０．１～０．４で、青色着色剤の質量比が０．１～０．６とし、より好ましくは、赤色着色剤の質量比が０．３～０．６で、黄色着色剤の質量比が０．１～０．３で、青色着色剤の質量比が０．２～０．５とすることで、上述した吸光度の条件を達成することができる。

また、有彩色着色剤として、黄色着色剤と、青色着色剤と、紫色着色剤とを含有する場合、有彩色着色剤全量に対する質量比において、好ましくは、黄色着色剤の質量比が０．１～０．４で、青色着色剤の質量比が０．１～０．６で、紫色着色剤の質量比が０．２～０．７とし、より好ましくは、黄色着色剤の質量比が０．１～０．３で、青色着色剤の質量比が０．２～０．５で、紫色着色剤の質量比が０．３～０．６とすることで、上述した吸光度の条件を達成することができる。

[0244] ＜＜＜第２の組成物＞＞＞

第２の組成物は、赤外線吸収剤を含む。赤外線吸収剤は、上述した第２の分光層で説明した赤外線吸収剤が挙げられ、ピロロピロール化合物が好ましい。ピロロピロール化合物の好ましい範囲は、上述した範囲と同様である。

赤外線吸収剤の含有量は、組成物の全固形分の２０～７０質量％であることが好ましく、２５～６５質量％であることがより好ましく、３０～６０質量％が更に好ましい。第２の分光層形成用組成物は、赤外線吸収剤を、１種類のみを含んでいてもよいし、２種類以上含んでいてもよい。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。

[0245] 第２の組成物は、有彩色着色剤を含有することができる。有彩色着色剤としては、上述した第１の分光層で説明した有彩色着色剤が挙げられる。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。顔料が好ましい。顔料としては、従来公知の種々の無機顔料又は有機顔料を挙げることができ、有機顔料が好ましい。有機顔料を含有することで、赤外線吸収剤（好まし

くは、ピロロピロール化合物、さらに好ましくは式（１）で表されるピロロピロール化合物）の分散性を向上できる。特に、赤外線吸収剤と有機顔料とを共分散して組成物を調製した場合において、赤外線吸収剤の分散性を向上できる。また、有彩色着色剤は、組成物のチキソトロピー性を低く抑えることができるという理由から、赤色顔料および青色顔料から選ばれる少なくとも一種が好ましい。

有彩色着色剤の含有量は、赤外線吸収剤１００質量部に対し、有彩色着色剤が５～３００質量部が好ましく、１０～２００質量部がより好ましい。

第２の組成物は、有彩色着色剤を、１種類のみを含んでいてもよいし、２種類以上含んでいてもよい。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。

[0246] 第２の組成物は、樹脂（分散剤、アルカリ可溶性樹脂）、顔料誘導体、硬化性化合物、多官能チオール化合物、光重合開始剤、有機溶剤、重合禁止剤、基板密着剤、界面活性剤などを含有できる。これらの詳細については、上述した「単層膜で上記分光特性を有する膜を製造する場合の組成物」で説明した材料が挙げられ、好ましい範囲および含有量も同様である。

[0247] 第２の組成物は、前述の成分を混合して調製できる。

組成物の調製に際しては、各成分を一括配合してもよいし、各成分を溶剤に溶解・分散した後に逐次配合してもよい。また、配合する際の投入順序や作業条件は特に制約を受けない。例えば、全成分を同時に溶剤に溶解・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２つ以上の溶液・分散液としておいて、使用時（塗布時）にこれらを混合して組成物として調製してもよい。組成物の調製方法については、上述した「単層膜で上記分光特性を有する膜を製造する場合の組成物」で説明した方法と同様の方法で行うことができる。

[0248] ＜膜の製造方法＞

（単層膜の製造方法）

本発明の膜が、単層膜で上述した分光特性を有する場合、可視光吸収色材

と、赤外線吸収剤とを含み、波長４００～８３０ｎｍの範囲における吸光度の最小値Ａと、波長１０００～１３００ｎｍの範囲における吸光度の最大値Ｂとの比であるＡ／Ｂが、４．５以上である組成物を用いて製造できる。

[0249] （多層膜の製造方法）

本発明の膜が、上述した第１の分光層と第２の分光層とを有する膜である場合、本発明の膜の製造方法は、波長４５０～６５０ｎｍの範囲における最大値が２０％以下であり、厚み方向の光透過率の、波長１０００～１３００ｎｍの範囲における最小値が７０％以上である第１の分光層を形成する工程と、

厚み方向における、波長８３５ｎｍの光の透過率が２０％以下であり、厚み方向の光透過率の、波長１０００～１３００ｎｍの範囲における最小値が７０％以上である第２の分光層を形成する工程と、を有する。

上記第１の分光層は、上述した第１の組成物を用いて形成できる。また、上記第２の分光層は、上述した第２の組成物を用いて形成できる。

[0250] 本発明の膜の製造方法は、更にパターンを形成する工程を有することが好ましい。

また、本発明の膜が多層膜である場合、第１の分光層のパターン形成と、第２の分光層のパターン形成は、別々に行ってもよい。また、第１の分光層と第２の分光層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、第１の分光層と第２の分光層とのパターン形成を同時に行ってもよい）。

[0251] 第１の分光層のパターン形成と、第２の分光層のパターン形成とを、別々に行う場合とは、次の態様を意味する。第１の分光層および第２の分光層のいずれか一方に対してパターン形成を行う。次いで、パターン形成した分光層上に、他方の分光層を形成する。次いで、パターン形成を行っていない分光層に対してパターン形成を行う。

また、第１の分光層が、図２に示すように、２層以上のサブレイヤーの組み合わせにより上記分光特性を満たす場合は、サブレイヤー毎にパターン形成を行ってもよく、複数のサブレイヤーを積層したのち、複数のサブレイヤ

ーに対して同時にパターン形成を行ってもよい。

パターン形成を別々に行うことで、サブレイヤー毎に硬化したパターンを形成できるため、サブレイヤー間の相関混合が小さいという効果がある。

また、パターン形成を複数の層に対して同時に行うことで、一度にパターンを形成できるため工程数を削減できるという効果がある。

[0252] パターン形成方法は、フォトリソグラフィによるパターン形成方法であってもよく、ドライエッチングによるパターン形成方法であってもよい。

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

ドライエッチングによるパターン形成方法であると、フォトリソ機能が不要なため、組成物中の色材濃度を上げることができるという効果が得られる。

第１の分光層のパターン形成と、第２の分光層のパターン形成とを、別々に行う場合、各分光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、一方の分光層をフォトリソグラフィ法でパターン形成し、他方の分光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層目にパターンは、ドライエッチング法によりパターン形成を行い、２層目以降のパターンは、フォトリソグラフィ法によりパターン形成を行うことが好ましい。

[0253] 上記パターン形成は、１５０℃以下（好ましくは１２０℃以下、さらに好ましくは１００℃以下、特に好ましくは９０℃以下）の温度で行うことが好ましい。なお、パターン形成を１５０℃以下で行うとは、パターン形成の各工程において、１５０℃以下の温度で行うことを意味する。

[0254] フォトリソグラフィ法によるパターン形成は、各組成物を用いて支持体上に組成物層を形成する工程と、組成物層をパターン状に露光する工程と、未露光部を現像除去してパターンを形成する工程と、を含むことが好ましい。必要に応じて、組成物層をベークする工程（プリベーク工程）、および、現

像されたパターンをベークする工程（ポストベーク工程）を設けてもよい。

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

以下これらの詳細を述べる。

[0255] ＜＜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。

[0256] 支持体としては、例えば、基板（例えば、シリコン基板）上にＣＣＤやＣＭＯＳ等の固体撮像素子（受光素子）が設けられた固体撮像素子用基板を用いることができる。

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

支持体上には、必要により、上部の層との密着改良、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。

[0257] 支持体上への組成物の適用方法としては、スリット塗布、インクジェット法、回転塗布、流延塗布、ロール塗布、スクリーン印刷法等の各種の方法を用いることができる。

[0258] 支持体上に形成した組成物層は、乾燥（プリベーク）してもよい。低温プロセスによりパターンを形成する場合は、プリベークを行わなくてもよい。

プリベークを行う場合、プリベーク温度は、１５０℃以下が好ましく、１２０℃以下がより好ましく、１１０℃以下が更に好ましい。下限は、例えば、５０℃以上とすることができ、８０℃以上とすることもできる。プリベーク温度を１５０℃以下で行うことにより、例えば、イメージセンサの光電変

換膜を有機素材で構成した場合において、これらの特性をより効果的に維持することができる。

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

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

[0259] （フォトリソグラフィ法でパターン形成する場合）

＜＜露光工程＞＞

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

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

[0260] 硬化膜の膜厚は１．０μｍ以下が好ましく、０．１～０．９μｍがより好ましく、０．２～０．８μｍがさらに好ましい。膜厚を、１．０μｍ以下とすることにより、高解像性、高密着性が得られ易い。

[0261] ＜＜現像工程＞＞

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

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

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

[0262] 現像液に用いるアルカリ剤としては、例えば、アンモニア水、エチルアミン、ジエチルアミン、ジメチルエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド、ベンジルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、コリン、ピロール、ピペリジン、１，８－ジアザビシクロ－［５、４、０］－７－ウンデセンなどの有機アルカリ性化合物が挙げられる。これらのアルカリ剤を濃度が０．００１～１０質量％、好ましくは０．０１～１質量％となるように純水で希釈したアルカリ性水溶液が現像液として好ましく使用される。

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

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

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

[0263] 現像後、乾燥を施した後に加熱処理（ポストベーク）を行うこともできる。第１の分光層と第２の分光層とを別々にパターン形成する場合は、各層ごとに工程を順次繰り返して製造することができる。

[0264] ポストベークは、膜の硬化を完全なものとするための現像後の加熱処理である。ポストベークを行う場合、ポストベーク温度は、例えば１００～２４０℃が好ましい。膜硬化の観点から、２００～２３０℃がより好ましい。また、発光光源として有機エレクトロルミネッセンス（有機ＥＬ）素子を用い

た場合や、イメージセンサの光電変換膜を有機素材で構成した場合は、ポストベーク温度は、１５０℃以下が好ましく、１２０℃以下がより好ましく、１００℃以下が更に好ましく、９０℃以下が特に好ましい。下限は、例えば、５０℃以上とすることができる。

ポストベークは、現像後の膜を、上記条件になるようにホットプレートやコンベクションオーブン（熱風循環式乾燥機）、高周波加熱機等の加熱手段を用いて、連続式あるいはバッチ式で行うことができる。

また、低温プロセスによりパターンを形成する場合は、ポストベークは行わなくてもよい。

[0265] （ドライエッチング法でパターン形成する場合）

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

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

[0266] フォトレジスト層としては、例えば、紫外線（ｇ線、ｈ線、ｉ線）、エキシマレーザ等を含む遠紫外線、電子線、イオンビームおよびＸ線等の放射線に感応するポジ型の感放射線性組成物が好ましく用いられる。放射線のうち、ｇ線、ｈ線、ｉ線が好ましく、中でもｉ線が好ましい。

具体的には、ポジ型の感放射線性組成物として、キノンジアジド化合物およびアルカリ可溶性樹脂を含有する組成物が好ましい。キノンジアジド化合物およびアルカリ可溶性樹脂を含有するポジ型の感放射線性組成物は、５００ｎｍ以下の波長の光照射によりキノンジアジド基が分解してカルボキシル基を生じ、結果としてアルカリ不溶状態からアルカリ可溶性になることを利

用するものである。このポジ型フォトレジストは解像力が著しく優れているので、ＩＣ（ｉｎｔｅｇｒａｔｅｄ　ｃｉｒｃｕｉｔ）やＬＳＩ（Ｌａｒｇｅ　Ｓｃａｌｅ　Ｉｎｔｅｇｒａｔｉｏｎ）等の集積回路の作製に用いられている。キノンジアジド化合物としては、ナフトキノンジアジド化合物が挙げられる。市販品としては例えばＦＨｉ６２２ＢＣ」（富士フイルムエレクトロニクスマテリアルズ社製）などが挙げられる。

[0267] フォトレジスト層の厚みとしては、０．１～３μｍが好ましく、０．２～２．５μｍがより好ましく、０．３～２μｍがさらに好ましい。なお、ポジ型の感放射線性組成物の塗布方法は、上述した組成物の塗布方法を用いて好適に行なえる。

[0268] 次いで、フォトレジスト層を露光および現像することにより、レジスト貫通孔群が設けられたレジストパターン（パターニングされたフォトレジスト層）を形成する。レジストパターンの形成は、特に制限なく、従来公知のフォトリソグラフィの技術を適宜最適化して行なうことができる。露光および現像によりフォトレジスト層に、レジスト貫通孔群が設けられることによって、次のエッチングで用いられるエッチングマスクとしてのレジストパターンが、硬化物層上に設けられる。

[0269] フォトレジスト層の露光は、所定のマスクパターンを介して、ポジ型またはネガ型の感放射線性組成物に、ｇ線、ｈ線、ｉ線等、好ましくはｉ線で露光を施すことにより行なうことができる。露光後は、現像液で現像処理することにより、着色パターンを形成しようとする領域に合わせてフォトレジストが除去される。

[0270] 現像液としては、硬化物層には影響を与えず、ポジレジストの露光部およびネガレジストの未硬化部を溶解するものであればいずれも使用可能である。例えば、種々の溶剤の組み合わせやアルカリ性の水溶液を用いることができる。アルカリ性の水溶液としては、アルカリ性化合物を濃度が０．００１～１０質量％、好ましくは０．０１～５質量％となるように溶解して調製されたアルカリ性水溶液が好適である。アルカリ性化合物は、例えば、水酸化

ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム，硅酸ナトリウム、メタ硅酸ナトリウム、アンモニア水、エチルアミン、ジエチルアミン、ジメチルエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、コリン、ピロール、ピペリジン、１，８－ジアザビシクロ［５．４．０］－７－ウンデセン等が挙げられる。尚、アルカリ性水溶液を用いた場合は、一般に現像後に水で洗浄処理が施される。

[0271] 次に、レジストパターンをエッチングマスクとして、硬化物層に貫通孔群が形成されるようにドライエッチングによりパターニングする。

[0272] ドライエッチングとしては、パターン断面をより矩形に近く形成する観点や支持体へのダメージをより低減する観点から、以下の形態で行なうのが好ましい。

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

[0273] ドライエッチングは、下記手法により事前にエッチング条件を求めて行なう。

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

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

（３）上述した（２）で算出したエッチング時間に従って第１段階のエッ

チングを実施する。

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

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

[0274] 第１段階のエッチング工程で用いる混合ガスとしては、被エッチング膜である有機材料を矩形に加工する観点から、フッ素系ガスおよび酸素ガス（O_2）を含むことが好ましい。また、第１段階のエッチング工程は、支持体が露出しない領域までエッチングする形態にすることで、支持体のダメージを回避することができる。また、第２段階のエッチング工程およびオーバーエッチング工程は、第１段階のエッチング工程でフッ素系ガスおよび酸素ガスの混合ガスにより支持体が露出しない領域までエッチングを実施した後、支持体のダメージ回避の観点から、窒素ガスおよび酸素ガスの混合ガスを用いてエッチング処理を行なうのが好ましい。

[0275] 第１段階のエッチング工程でのエッチング量と、第２段階のエッチング工程でのエッチング量との比率は、第１段階のエッチング工程でのエッチング処理による矩形性を損なわないように決定することが重要である。なお、全エッチング量（第１段階のエッチング工程でのエッチング量と第２段階のエッチング工程でのエッチング量との総和）中における後者の比率は、０％より大きく５０％以下である範囲が好ましく、１０～２０％がより好ましい。エッチング量とは、被エッチング膜の残存する膜厚とエッチング前の膜厚との差から算出される量のことをいう。

[0276] また、エッチングは、オーバーエッチング処理を含むことが好ましい。オーバーエッチング処理は、オーバーエッチング比率を設定して行なうことが好ましい。また、オーバーエッチング比率は、初めに行なうエッチング処理時間より算出することが好ましい。オーバーエッチング比率は任意に設定で

きるが、フォトレジストのエッチング耐性と被エッチングパターンの矩形性維持の点で、エッチング工程におけるエッチング処理時間の３０％以下であることが好ましく、５～２５％であることがより好ましく、１０～１５％であることが特に好ましい。

[0277] 次いで、エッチング後に残存するレジストパターン（すなわちエッチングマスク）を除去する。レジストパターンの除去は、レジストパターン上に剥離液または溶剤を付与して、レジストパターンを除去可能な状態にする工程と、レジストパターンを洗浄水を用いて除去する工程とを含むことが好ましい。

[0278] レジストパターン上に剥離液または溶剤を付与し、レジストパターンを除去可能な状態にする工程としては、例えば、剥離液または溶剤を少なくともレジストパターン上に付与し、所定の時間停滞させてパドル現像する工程を挙げることができる。剥離液または溶剤を停滞させる時間としては、特に制限はないが、数十秒から数分であることが好ましい。

[0279] また、レジストパターンを洗浄水を用いて除去する工程としては、例えば、スプレー式またはシャワー式の噴射ノズルからレジストパターンに洗浄水を噴射して、レジストパターンを除去する工程を挙げることができる。洗浄水としては、純水を好ましく用いることができる。また、噴射ノズルとしては、その噴射範囲内に支持体全体が包含される噴射ノズルや、可動式の噴射ノズルであってその可動範囲が支持体全体を包含する噴射ノズルを挙げることができる。噴射ノズルが可動式の場合、レジストパターンを除去する工程中に支持体中心部から支持体端部までを２回以上移動して洗浄水を噴射することで、より効果的にレジストパターンを除去することができる。

[0280] 剥離液は、一般には有機溶剤を含有するが、無機溶媒をさらに含有してもよい。有機溶剤としては、例えば、１）炭化水素系化合物、２）ハロゲン化炭化水素系化合物、３）アルコール系化合物、４）エーテルまたはアセタール系化合物、５）ケトンまたはアルデヒド系化合物、６）エステル系化合物、７）多価アルコール系化合物、８）カルボン酸またはその酸無水物系化合

物、９）フェノール系化合物、１０）含窒素化合物、１１）含硫黄化合物、１２）含フッ素化合物が挙げられる。剥離液としては、含窒素化合物を含有することが好ましく、非環状含窒素化合物と環状含窒素化合物とを含むことがより好ましい。

[0281] 非環状含窒素化合物としては、ヒドロキシル基を有する非環状含窒素化合物であることが好ましい。具体的には、例えば、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、トリイソプロパノールアミン、Ｎ－エチルエタノールアミン、Ｎ，Ｎ－ジブチルエタノールアミン、Ｎ－ブチルエタノールアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどが挙げられ、好ましくはモノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンであり、より好ましくはモノエタノールアミン（$H_2NCH_2CH_2OH$）である。また、環状含窒素化合物としては、イソキノリン、イミダゾール、Ｎ－エチルモルホリン、ε－カプロラクタム、キノリン、１，３－ジメチル－２－イミダゾリジノン、α－ピコリン、β－ピコリン、γ－ピコリン、２－ピペコリン、３－ピペコリン、４－ピペコリン、ピペラジン、ピペリジン、ピラジン、ピリジン、ピロリジン、Ｎ－メチル－２－ピロリドン、Ｎ－フェニルモルホリン、２，４－ルチジン、２，６－ルチジンなどが挙げられ、好ましくは、Ｎ－メチル－２－ピロリドン、Ｎ－エチルモルホリンであり、より好ましくはＮ－メチル－２－ピロリドン（ＮＭＰ）である。

[0282] 剥離液は、非環状含窒素化合物と環状含窒素化合物とを含むことが好ましいが、中でも、非環状含窒素化合物として、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、およびトリエタノールアミンから選ばれる少なくとも１種と、環状含窒素化合物として、Ｎ－メチル－２－ピロリドンおよびＮ－エチルモルホリンから選ばれる少なくとも１種とを含むことがより好ましく、モノエタノールアミンとＮ－メチル－２－ピロリドンとを含むことがさらに好ましい。

[0283] 剥離液で除去するときには、パターンの上に形成されたレジストパターン

が除去されていればよく、パターンの側壁にエッチング生成物であるデポ物が付着している場合でも、デポ物が完全に除去されていなくてもよい。デポ物とは、エッチング生成物が硬化物層の側壁に付着し堆積したものをいう。

[0284] 剥離液としては、非環状含窒素化合物の含有量が、剥離液１００質量部に対して９質量部以上１１質量部以下であって、環状含窒素化合物の含有量が、剥離液１００質量部に対して６５質量部以上７０質量部以下であるものが望ましい。また、剥離液は、非環状含窒素化合物と環状含窒素化合物との混合物を純水で希釈したものが好ましい。

[0285] 本発明の膜の製造方法は、必要に応じ、上記以外の工程として、固体撮像素子用カラーフィルタの製造方法として公知の工程を有していてもよい。

[0286] また、塗布装置吐出部のノズルや配管部の目詰まり、塗布機内への組成物の付着・沈降・乾燥による汚染等を効率よく洗浄するためには、本発明の組成物に関する溶剤を洗浄液として用いることが好ましい。また、特開平７－１２８８６７号公報、特開平７－１４６５６２号公報、特開平８－２７８６３７号公報、特開２０００－２７３３７０号公報、特開２００６－８５１４０号公報、特開２００６－２９１１９１号公報、特開２００７－２１０１号公報、特開２００７－２１０２号公報、特開２００７－２８１５２３号公報などに記載の洗浄液を好適に用いることができる。

上記のうち、アルキレングリコールモノアルキルエーテルカルボキシレートおよびアルキレングリコールモノアルキルエーテルが好ましい。

これら溶媒は、単独で用いても２種以上を混合して用いてもよい。２種以上を混合する場合、ヒドロキシル基を有する溶剤とヒドロキシル基を有しない溶剤とを混合することが好ましい。ヒドロキシル基を有する溶剤とヒドロキシル基を有しない溶剤との質量比は、１／９９～９９／１、好ましくは１０／９０～９０／１０、さらに好ましくは２０／８０～８０／２０である。プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（ＰＧＭＥＡ）とプロピレングリコールモノメチルエーテル（ＰＧＭＥ）の混合溶剤で、その比率が６０／４０であることが特に好ましい。なお、汚染物に対する洗浄液の浸

透性を向上させるために、洗浄液には上述した本発明の組成物に関する界面活性剤を添加してもよい。

[0287] ＜キット＞

次に本発明のキットについて説明する。

本発明のキットは、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％以上である膜を製造するためのキットであって、

波長４５０～６５０ｎｍの範囲における吸光度の最小値Ａと、波長１０００～１３００ｎｍの範囲における吸光度の最小値Ｂとの比である、Ａ／Ｂが４．５以上である第１の組成物と、

波長７５０～９５０ｎｍの範囲に極大吸収波長を有する赤外線吸収剤を含む第２の組成物と、を有する。

[0288] 本発明のキットにおける第１の組成物は、上述した本発明の膜の、第１の分光層を形成しうる第１の組成物と同義であり、好ましい範囲も同様である。

本発明のキットにおける第２の組成物は、上述した本発明の膜の、第２の分光層を形成しうる第２の組成物と同義であり、好ましい範囲も同様である。

[0289] ＜固体撮像素子＞

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

[0290] 支持体上に、固体撮像素子（電荷結合素子（ＣＣＤ）イメージセンサ、相補型金属酸化膜半導体（ＣＭＯＳ）イメージセンサ等）の受光エリアを構成する複数のフォトダイオードおよびポリシリコン等からなる転送電極を有し

、フォトダイオードおよび転送電極上にフォトダイオードの受光部のみ開口したタングステン等からなる遮光膜を有し、遮光膜上に遮光膜全面およびフォトダイオード受光部を覆うように形成された窒化シリコン等からなるデバイス保護膜を有し、デバイス保護膜上に、本発明の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。

[0291] ＜赤外線センサ＞

本発明の赤外線センサは、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、本発明の膜を有し、赤外線センサとして機能する構成であれば特に限定はない。

[0292] 以下、本発明の赤外線センサの一実施形態について、図３を用いて説明する。

図３に示す赤外線センサ１００において、図番１１０は、固体撮像素子である。

固体撮像素子１１０上に設けられている撮像領域は、赤外線吸収フィルタ１１１とカラーフィルタ１１２とを有する。

[0293] 赤外線吸収フィルタ１１１は、可視領域の光（例えば、波長４００～７００ｎｍの光）を透過し、赤外領域の光（例えば、波長８００～１３００ｎｍの光、好ましくは波長９００～１３００ｎｍの光、更に好ましくは波長９００～１０００ｎｍの光）を遮蔽するもので構成されていることが好ましい。

[0294] 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、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。

[0295] 赤外線透過フィルタ１１３と固体撮像素子１１０との間には赤外線吸収フィルタ１１１が形成されていない領域１１４が設けられている。領域１１４には、赤外線透過フィルタ１１３を透過した波長の光が透過可能な樹脂層（例えば、透明樹脂層など）が配置されている。

[0296] 赤外線透過フィルタ１１３は、可視光の遮蔽性を有し、かつ、特定波長の赤外線を透過させるフィルタであって、上述した分光を有する本発明の膜である。

[0297] カラーフィルタ１１２および赤外線透過フィルタ１１３の入射光ｈν側には、マイクロレンズ１１５が配置されている。マイクロレンズ１１５を覆うように平坦化層１１６が形成されている。

[0298] 図３に示す実施形態では、領域１１４に樹脂層が配置されているが、領域１１４に赤外線透過フィルタ１１３を形成してもよい。すなわち、固体撮像素子１１０上に、赤外線透過フィルタ１１３を形成してもよい。

また、図３に示す実施形態では、カラーフィルタ１１２の膜厚と、赤外線透過フィルタ１１３の膜厚が同一であるが、両者の膜厚は異なっていてもよい。

また、図３に示す実施形態では、カラーフィルタ１１２が、赤外線吸収フィルタ１１１よりも入射光ｈν側に設けられているが、赤外線吸収フィルタ１１１と、カラーフィルタ１１２との順序を入れ替えて、赤外線吸収フィルタ１１１を、カラーフィルタ１１２よりも入射光ｈν側に設けてもよい。

また、図３に示す実施形態では、赤外線吸収フィルタ１１１とカラーフィルタ１１２は隣接して積層しているが、両フィルタは必ずしも隣接している必要はなく、間に他の層が設けられていても良い。

また、図３に示す実施形態では、赤外線透過フィルタ１１３は、単層膜となっているが、２層以上の膜で構成されていてもよい。すなわち、本発明の第１の分光層と、第２の分光層とを有する膜であってもよい。また、第１の分光層は、２層以上のサブレイヤーを有していてもよい。

この赤外線センサによれば、画像情報を同時に取り込むことができるため、動きを検知する対象を認識したモーションセンシングなどが可能である。更には、距離情報を取得できるため、３Ｄ情報を含んだ画像の撮影等も可能である。

[0299] 次に、本発明の赤外線センサを適用した例として撮像装置について説明す

る。撮像装置としては、カメラモジュールなどが挙げられる。

図４は、撮像装置の機能ブロック図である。撮像装置は、レンズ光学系１と、固体撮像素子１０と、信号処理部２０と、信号切替部３０と、制御部４０と、信号蓄積部５０と、発光制御部６０と、赤外光を発光する発光素子の赤外発光ダイオード（ＬＥＤ）７０と、画像出力部８０および８１とを備える。なお、固体撮像素子１０としては、上述した赤外線センサ１００を用いることができる。また、固体撮像素子１０とレンズ光学系１以外の構成は、そのすべてが、または、その一部が、同一の半導体基板に形成することもできる。撮像装置の各構成については、特開２０１１－２３３９８３号公報の段落００３２～００３６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。

実施例

[0300] 以下、本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明はその主旨を越えない限り、以下の実施例に限定されない。なお、特に断りのない限り、「部」、「％」は、質量基準である。

[0301] ［顔料分散液１－１～１－３、Ｒ－１、Ｒ－２の調製］

下記表１に記載の組成となるように各成分を、０．３ｍｍ径のジルコニアビーズを使用して、ビーズミル（減圧機構付き高圧分散機ＮＡＮＯ－３０００－１０（日本ビーイーイー（株）製））で、混合し、分散させて、顔料分散液１－１～１－３、Ｒ－１およびＲ－２を調製した。また、顔料分散液１－１については、赤外線吸収剤が表１に示す平均粒径（二次粒子）となるまで、混合し、分散させて調製した。表１には、該当する成分の使用量（単位：質量部）を示す。

各顔料分散液中の顔料の平均粒径は、日機装（株）製のＭＩＣＲＯＴＲＡＣＵＰＡ　１５０を用いて、体積基準で測定した。測定結果を表１に示す。

[0302] ［顔料分散液２－１～２－４の調製］

下記表１に記載の組成となるように各成分を、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－３００

０－１０（日本ビーイーイー（株）製））で、３時間混合し、分散させて、顔料分散液２－１～２－４を調製した。表１には、該当する成分の使用量（単位：質量部）を示す。

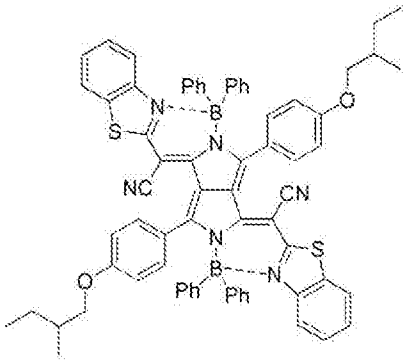
[0303] [表1]

	赤外線吸収剤		有彩色着色剤	その他	樹脂	有機溶剤
	種類	平均粒径(nm)				
顔料分散液1-1	ピロロピロール顔料1(13.5)	75			樹脂1(4.0)	PGMEA (82.5)
顔料分散液1-2	赤外線吸収剤1(13.5)	〃			樹脂1(4.0)	PGMEA (82.5)
顔料分散液1-3	赤外線吸収剤2(13.5)	〃			樹脂1(4.0)	PGMEA (82.5)
顔料分散液2-1		〃	PR254(13.5)		樹脂2(2.0) 樹脂5(2.0)	PGMEA (82.5)
顔料分散液2-2		〃	PB15:6(13.5)		樹脂3(4.0)	PGMEA (82.5)
顔料分散液2-3		〃	PY139(14.6)		樹脂1(3.0) 樹脂5(2.2)	PGMEA (80.0)
顔料分散液2-4		〃	PV23(14.8)		樹脂1(3.0) 樹脂5(2.2)	PGMEA (80.0)
顔料分散液R-1		〃		カーボンブラック(20.0)	樹脂1(3.3)	PGMEA (76.7)
顔料分散液R-2		〃		チタンブラック(23.3)	樹脂1(2.3)	PGMEA (74.4)

[0304] 表中の各成分の略語は以下のとおりである。

・ピロロピロール顔料１：下記構造を有する化合物（特開２００９－２６３６１４号公報に記載の方法で合成した）（波長７５０～９５０ｎｍの範囲に吸収極大を有する赤外線吸収剤）

[化43]



・赤外線吸収剤１：商品名；ＩＲＡ８４２（ナフタロシアニン化合物、Ｅｘｉｔｏｎ社製）

・赤外線吸収剤２：商品名；ＦＤ－２５（山田化学社製）

・カーボンブラック：商品名；Ｐｉｇｍｅｎｔ　Ｂｌａｃｋ７

・チタンブラック：商品名；三菱マテリアル社製

・ＰＲ２５４：　Ｐｉｇｍｅｎｔ　Ｒｅｄ　２５４

・ＰＢ１５：６：　Ｐｉｇｍｅｎｔ　Ｂｌｕｅ　１５：６

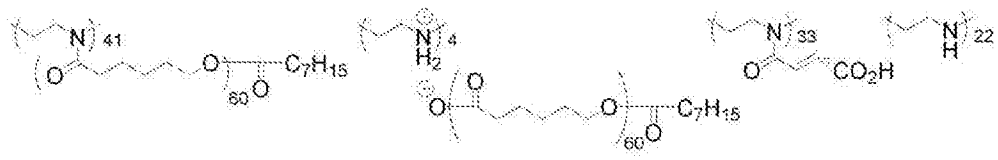
・ＰＹ１３９：　Ｐｉｇｍｅｎｔ　Ｙｅｌｌｏｗ　１３９

・ＰＶ２３：　Ｐｉｇｍｅｎｔ　Ｖｉｏｌｅｔ　２３

・樹脂１：　商品名；ＢＹＫ－１１１（ＢＹＫ社製）

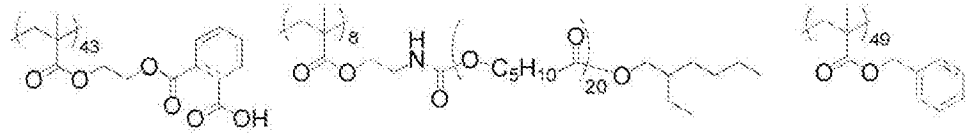
・樹脂２：下記構造を有する樹脂（Ｍｗ：７９５０）

[化44]



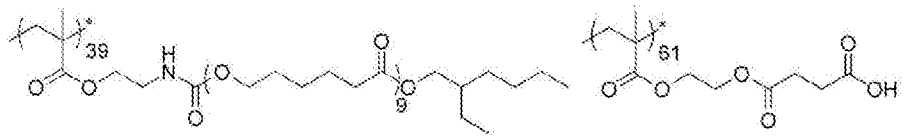
・樹脂３：下記構造を有する樹脂（Ｍｗ：３００００）

[化45]



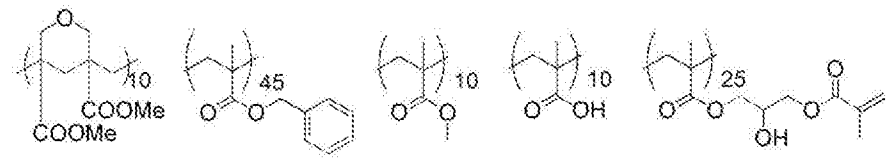
・樹脂４：下記構造を有する樹脂（Ｍｗ：２４０００）

[化46]



・樹脂５：下記構造を有する樹脂（Ｍｗ：１２０００）

[化47]



・ＰＧＭＥＡ：プロピレングリコールメチルエーテルアセテート

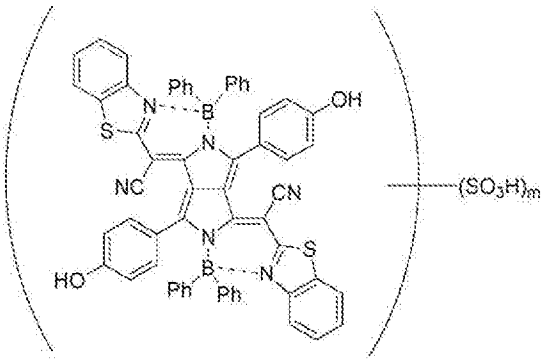
[0305] ［顔料分散液３－１の調製］

ソルトミリング処理を行ったピロロピロール顔料１を１０質量部と、顔料

誘導体１を３．０質量部と、樹脂２を７．８質量部と、ＰＧＭＥＡを１０９質量部と、０．５ｍｍ径ジルコニアビーズ５２０質量部とを、ペイントシェーカーで３０分間分散処理を行った後、日本ポール製ＤＦＡ４２０１ＮＸＥＹ（０．４５μｍナイロンフィルター）を用いてろ過を行い、ビーズをろ過で分離し、顔料分散液３－１を調製した。

[0306] ・顔料誘導体１：下記構造を有する化合物

[化48]

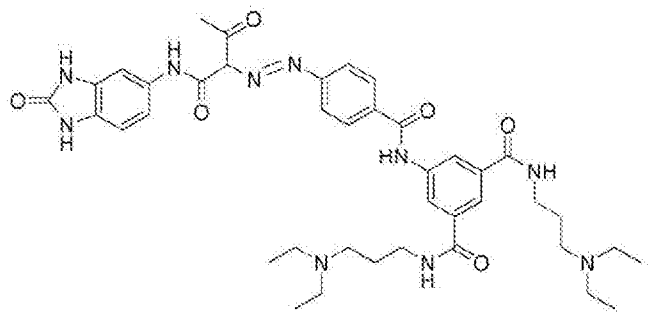


[0307] ［顔料分散液３－２の調製］

顔料分散液３－１の調製において、ピロロピロール顔料１のかわりに、オキソチタニルフタロシアニンを１０質量部と、顔料誘導体１のかわりに、顔料誘導体２を用いた以外は、顔料分散液３－１の調製と同様にして、顔料分散液３－２を調製した。

・顔料誘導体２：下記構造を有する化合物

[化49]



[0308] ［顔料分散液３－３の調製］

顔料分散液３－２の調製において、オキソチタニルフタロシアニンのかわ

りに、オキソバナジルナフタロシアニンを１０質量部用いた以外は、顔料分散液３－２の調製と同様にして、顔料分散液３－３を調製した。

[0309] ［顔料分散液３－４の調製］

顔料分散液３－２の調製において、オキソチタニルフタロシアニンのかわりに、ＦＤ－２５（山田化学社製）を１０質量部用いた以外は、顔料分散液３－２の調製と同様にして、顔料分散液３－４を調製した。

[0310] ［顔料分散液４－１］

下記に記載の組成となるように各成分を、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時間混合し、分散させて、顔料分散液４－１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部

・樹脂１（ＢＹＫ社製　ＢＹＫ－１１１）　：　９．１部

・プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート　：　７９．１部

[0311] ［顔料分散液４－２］

下記に記載の組成となるように各成分を、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時間混合し、分散させて、顔料分散液４－２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部

・樹脂１（ＢＹＫ社製　ＢＹＫ－１１１）　：　２．０部

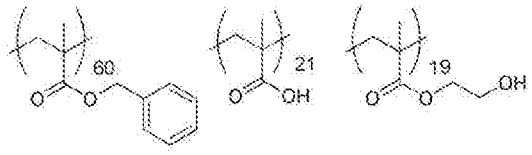
・樹脂７　：　３．３部

・シクロヘキサノン　：　３１．２部

・プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート　：　５０．９部

[0312] 樹脂７：下記構造を有する樹脂（繰り返し単位における比はモル比である、Ｍｗ＝１４，０００）

[化50]



[0313] ［顔料分散液５－１］

７．６６部のＣ．Ｉ．Ｐｉｇｍｅｎｔ Ｒｅｄ ２５４と、３．４４部のＣ．Ｉ．Ｐｉｇｍｅｎｔ Ｙｅｌｌｏｗ１３９と、２．４６部の樹脂（分散剤、ＢＹＫ－１６１（ＢＹＫ社製））と、４．９４部の樹脂（アクリキュア－ＲＤ－Ｆ８（日本触媒））と、８１．５０部のプロピレングリコールメチルエーテルアセテートとを、ビーズミル（ジルコニアビーズ０．３ｍｍ径）により３時間混合及び分散して、顔料分散液を調製した。その後さらに、この調製した顔料分散液に、減圧機構付き高圧分散機ＮＡＮＯ－３０００－１０（日本ビーイーイー（株）製）を用いて、２０００ｋｇ／ｃｍ^{3}の圧力下で流量５００ｇ／ｍｉｎとして分散処理を行なった。この分散処理を１０回繰り返し、顔料分散液５－１を得た。

[0314] （顔料分散液６－１）

８．４８部のＣ．Ｉ．Ｐｉｇｍｅｎｔ Ｂｌｕｅ １５：６と、３．８１部のＣ．Ｉ．Ｐｉｇｍｅｎｔ Ｖｉｏｌｅｔ ２３と、２．６５部の樹脂（分散剤、ＢＹＫ－１６１（ＢＹＫ社製））と、２．６５部の樹脂（アクリキュア－ＲＤ－Ｆ８（日本触媒））と、８２．４１部のプロピレングリコールメチルエーテルアセテートとを、ビーズミル（ジルコニアビーズ０．３ｍｍ径）により３時間混合及び分散して、顔料分散液を調製した。その後さらに、この調製した顔料分散液に、減圧機構付き高圧分散機ＮＡＮＯ－３０００－１０（日本ビーイーイー（株）製）を用いて、２０００ｋｇ／ｃｍ^{3}の圧力下で流量５００ｇ／ｍｉｎとして分散処理を行なった。この分散処理を１０回繰り返し、顔料分散液６－１を得た。

[0315] ［組成物の調製］

下記表２に記載の各成分を、下記表２に記載の割合で混合して、組成物１～１５を調製した。表には、該当する成分の使用量（単位：質量部）を示す。

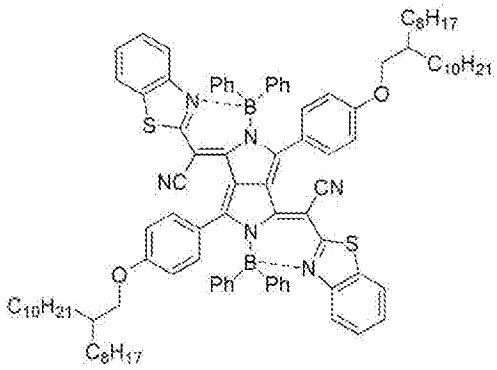
[表2]

	組成物1	組成物2	組成物3	組成物4	組成物5	組成物6	組成物7	組成物8	組成物9	組成物10	組成物11	組成物12	組成物13	組成物14	組成物15
顔料分散液1-1	22.67														
顔料分散液1-2		22.67													
顔料分散液1-3			22.67												
顔料分散液2-1	11.33	11.33	11.33												
顔料分散液2-2	22.67	22.67	22.67												
顔料分散液2-3	10.34	10.34	10.34												
顔料分散液2-4	6.89	6.89	6.89												
顔料分散液3-1						60									
顔料分散液3-2							60								
顔料分散液3-3								60							
顔料分散液3-4									60						
顔料分散液4-1										46.3	46.3				
顔料分散液4-2										37.1	37.1				
顔料分散液5-1												69.44			
顔料分散液6-1													69.44		
顔料分散液R-1														17	
顔料分散液R-2															14.59
ピロロピロール染料1				3.29	3.29										
重合性化合物1	1.37	1.37	1.37											2.74	2.74
重合性化合物2				2.38	2.38	8	8	8	8	8	1.8				
重合性化合物3												1.15	1.15		
重合性化合物4										1.8	1.8				
樹脂10	3.52	3.52	3.52	12.5	12.5									21.46	22.02
樹脂11						4.45	4.45	4.45	4.45						
樹脂12										1.1	1.1				
樹脂13												2.53	2.53		
光重合開始剤1	0.86	0.86	0.86	2.61		1.99	1.99	1.99	1.99			0.61	0.61	1.71	1.71
光重合開始剤2					2.61						0.9				
光重合開始剤3										0.9					
界面活性剤1	0.42	0.42	0.42	9.09	9.09	4.17	4.17	4.17	4.17	4.2	4.2	4.2	4.2	0.42	0.42
界面活性剤2															
重合禁止剤1	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.003	0.003	0.003	0.003	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001
基板密着剤										0.6	0.6				
有機溶剤1	19.93	19.93	19.93	70.14	70.14	23.39	23.39	23.39	23.39	7.6	7.6	22.11	22.11	56.67	58.52

[0316] 表中の各成分の略語は以下である。

・ピロロピロール染料１：下記構造（特開２００９－２６３６１４号公報に記載の方法で合成した）（波長７５０～９５０ｎｍの範囲に吸収極大を有する赤外線吸収剤）

[化51]

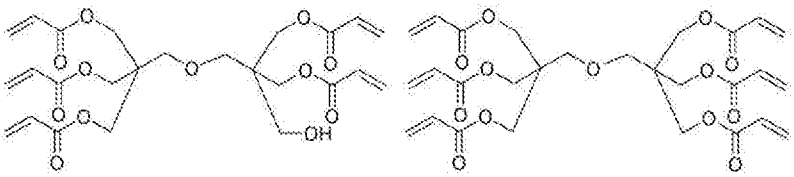


・重合性化合物１：Ｍ－３０５（トリアクリレートが５５～６３質量%、東亜合成社製）

・重合性化合物２：ＫＡＹＡＲＡＤ　ＤＰＨＡ（日本化薬製）

・重合性化合物３：下記構造の化合物の混合物（左側化合物と右側化合物とのモル比が７：３の混合物）

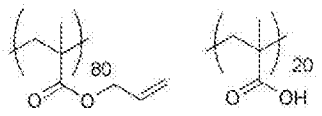
[化52]



・重合性化合物４：ＫＡＹＡＲＡＤ　ＤＰＣＡ－２０（日本化薬製）

・樹脂１０：下記構造の樹脂（Ｍｗ＝４０，０００）

[化53]

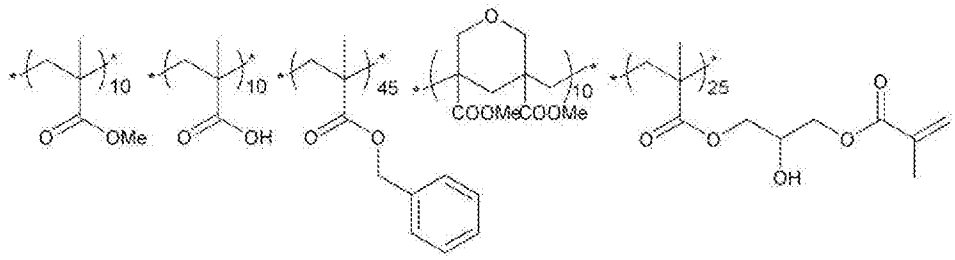


・樹脂１１：サイクロマーＰ（ＡＣＡ）２３０ＡＡ　（ダイセル化学工業（

株）製）

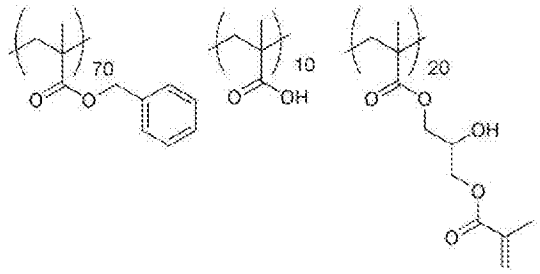
・樹脂１２：下記構造の樹脂（繰り返し単位における比はモル比である、Ｍｗ＝１１，０００）

[化54]



・樹脂１３：下記構造の樹脂（Ｍｗ＝１２，０００、ＰＧＭＥＡ３０％溶液）

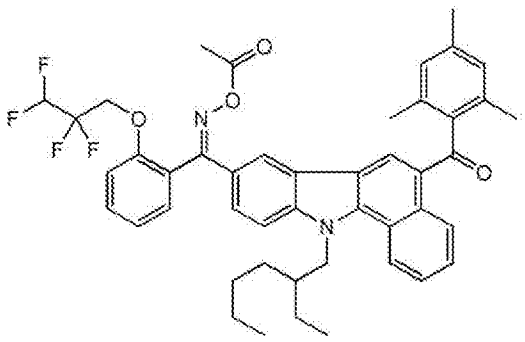
[化55]



・光重合開始剤１：ＩＲＧＡＣＵＲＥ－ＯＸＥ０１（ＢＡＳＦ社製）

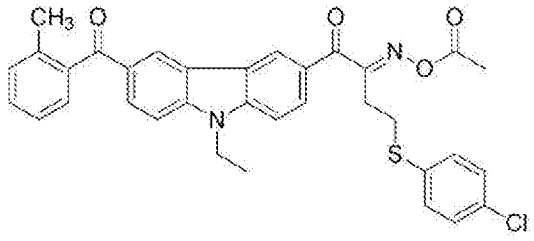
・光重合開始剤２：下記構造の化合物（フッ素原子を含むオキシムエステル系光重合開始剤）

[化56]



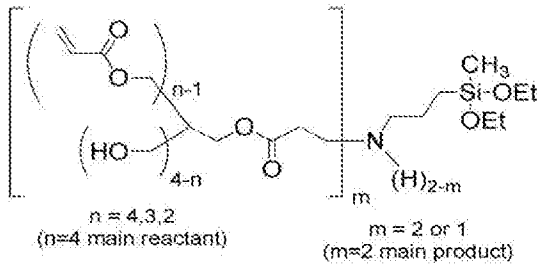
・光重合開始剤３：下記構造の化合物

[化57]



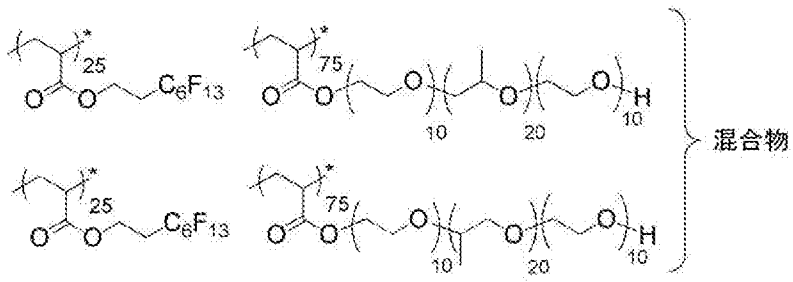
・基板密着剤：下記構造の化合物

[化58]



・界面活性剤１：下記混合物（Ｍｗ＝１４０００、２．５％ＰＧＭＥＡ溶液）

[化59]



・界面活性剤２：メガファックＲＳ－７２－Ｋ（ＤＩＣ製、３０％ＰＧＭＥＡ溶液）

・重合禁止剤１：パラ－メトキシフェノール

・有機溶剤１：ＰＧＭＥＡ

[0317] ［吸光度の測定１］

組成物１～３のそれぞれを、ポストベーク後の膜厚が１．０μｍとなるようにガラス基板上にスピンコートした後、１００℃、１２０秒間ホットプレ

ートで乾燥させた。さらに、２００℃のホットプレートを用いて乾燥後のガラス基板を３００秒間加熱処理（ポストベーク）して、膜を有する基板を得た。

紫外可視近赤外分光光度計Ｕ－４１００（日立ハイテク製）を用いて、得られた膜を有する基板の、波長４００～８３０ｎｍの範囲における吸光度の最小値Ａ、および、波長１０００～１３００ｎｍの範囲における吸光度の最大値Ｂを測定した。

[表3]

	最小吸光度	最大吸光度	吸光度比
	A: 400～830nm	B: 1000～1300nm	A/B
組成物1	2.10	0.04	57.9
組成物2	0.76	0.09	8.3
組成物3	0.74	0.14	5.2

[0318] ［吸光度の測定２］

組成物１０、１１のそれぞれを、ポストベーク後の膜厚が１．０μｍとなるようにガラス基板上にスピンコートした後、１００℃、１２０秒間ホットプレートで乾燥させた。さらに、２００℃のホットプレートを用いて乾燥後のガラス基板を３００秒間加熱処理（ポストベーク）して、膜を有する基板を得た。

紫外可視近赤外分光光度計Ｕ－４１００（日立ハイテク製）を用いて、得られた膜を有する基板の、波長４５０～６５０ｎｍの範囲における吸光度の最小値Ａ、波長１０００～１３００ｎｍの範囲における吸光度の最大値Ｂを測定した。

[表4]

	最小吸光度	最大吸光度	吸光度比
	A: 450～650nm	B: 1000～1300nm	A/B
組成物10	1.13	0.03	41.0
組成物11	1.13	0.03	41.0

[0319] ＜試験例１＞

［膜の製造］

（実施例１～３、比較例１～４）

組成物１～４、１０、１４、および１５のそれぞれを上に乾燥後の膜厚が３．０μｍになるようにシリコンウェハ上にスピンコートした後、１００℃のホットプレートを用いて１２０秒間加熱処理（プリベーク）した。

次いで、ｉ線ステッパー露光装置ＦＰＡ－３０００ｉ５＋（Ｃａｎｏｎ（株）製）に５μｍ角の正方形ピクセルパターンが形成されるフォトマスクを使用して、５０～７５０ｍＪ／ｃｍ^{2}まで５０ｍＪ／ｃｍ^{2}ずつ上昇させながら、上記正方形ピクセルパターンを解像する最適露光量を決定し、この最適露光量にて露光を行った。

その後、露光された膜が形成されているシリコンウェハを、スピン・シャワー現像機（ＤＷ－３０型、（株）ケミトロニクス製）の水平回転テーブル上に載置し、ＣＤ－２０６０（現像液、富士フイルムエレクトロニクスマテリアルズ（株）製）を用いて２３℃で６０秒間パドル現像を行い、シリコンウェハ上に着色パターンを形成した。

着色パターンが形成されたシリコンウェハに純水でリンス処理を行い、その後スプレー乾燥した。

さらに、スプレー乾燥後のシリコンウェハに、２００℃のホットプレートを用いて３００秒間加熱処理（ポストベーク）を行い、実施例１～３、および、比較例１～４の膜を製造した。

[0320] （実施例４～８）

表５に示す、第２の分光層形成用組成物（表５中の第２の分光層の欄に記載される組成物）を、製膜後の膜厚が１．５μｍになるように、シリコンウェハ上にスピンコート法で塗布し、その後ホットプレート上で、１００℃で２分間加熱した。次いで、ｉ線ステッパー露光装置ＦＰＡ－３０００ｉ５＋（Ｃａｎｏｎ（株）製）を用い、１０００ｍＪ／ｃｍ^{2}で、シリコンウェハを全面露光した。露光後のシリコンウェハを、ホットプレート上で、２２０℃で５分間加熱し、第２の分光層を得た。第２の分光層を、ドライエッチング法により５μｍのドットパターンを形成した後に、表５に示す、第１の分光層形成用組成物（組成物１０）を、製膜後の膜厚が１．５μｍになるように

、第２の分光層上にスピンコート法で塗布した。その後、シリコンウェハをホットプレート上で、１００℃で２分間加熱した。次いで、ｉ線ステッパー露光装置ＦＰＡ－３０００ｉ５＋（Ｃａｎｏｎ（株）製）を用い、第２の分光層のドットパターンと重なるように、１０００ｍＪ／ｃｍ^{2}で５μｍのドットパターンを有するマスクを介してシリコンウェハを露光した。次いで、水酸化テトラメチルアンモニウム（ＴＭＡＨ）０．３％水溶液を用い、２３℃で６０秒間パドル現像を行った。その後、スピンシャワーにてリンスを行い、さらに純水にて水洗した後に、ホットプレート上で、２２０℃で５分間加熱することで、実施例４～８の膜を製造した。

[0321]（実施例９、１０）

表５に示す、第２の分光層形成用組成物（表５中の第２の分光層の欄に記載される組成物）を、製膜後の膜厚が１．５μｍになるように、シリコンウェハ上にスピンコート法で塗布した。次いで、ホットプレート上で、１００℃で２分間加熱した。次いで、ｉ線ステッパー露光装置ＦＰＡ－３０００ｉ５＋（Ｃａｎｏｎ（株）製）を用い、１０００ｍＪ／ｃｍ^{2}で、シリコンウェハを全面露光した。露光後のシリコンウェハを、ホットプレート上で、２２０℃で５分間加熱し、第２の分光層を得た。第２の分光層をドライエッチング法により５μｍのドットパターンを形成した後に、第１の分光層形成用組成物（組成物１２）を、製膜後の膜厚が０．７μｍになるように、第２の分光層上にスピンコート法で塗布した。次いで、シリコンウェハをホットプレート上で、１００℃で２分間加熱した。得られたシリコンウェハを、ｉ線ステッパー露光装置ＦＰＡ－３０００ｉ５＋（Ｃａｎｏｎ（株）製）を用い、第２の分光層のドットパターンと重なるように、１０００ｍＪ／ｃｍ^{2}で５μｍのドットパターンを有するマスクを介して露光した。次いで、水酸化テトラメチルアンモニウム（ＴＭＡＨ）０．３％水溶液を用い、２３℃で６０秒間パドル現像を行った。その後、スピンシャワーにてリンスを行い、さらに純水にて水洗した後に、ホットプレート上で、２２０℃で５分間加熱することで、第２の分光層のドットパターン上に、組成物１２による硬化膜のドッ

トパターンを積層した。

次に、組成物１３を、製膜後の膜厚が０．７μｍになるように、組成物１２の硬化膜上にスピンコート法で塗布した。次いで、ホットプレート上で、１００℃で２分間加熱した。ｉ線ステッパー露光装置ＦＰＡ－３０００ｉ５＋（Ｃａｎｏｎ（株）製）を用い、第２の分光層のドットパターンと重なるように、１０００ｍＪ／ｃｍ^{2}で５μｍのドットパターンを有するマスクを介して加熱後のシリコンウェハを露光した。次いで、水酸化テトラメチルアンモニウム（ＴＭＡＨ）０．３％水溶液を用い、２３℃で６０秒間パドル現像を行った。その後、スピンシャワーにてリンスを行い、さらに純水にて水洗した後に、ホットプレート上で、２２０℃で５分間加熱することで、実施例９、および、１０の膜を製造した。

[0322] ［分光特性］

得られたそれぞれの膜について、紫外可視近赤外分光光度計Ｕ－４１００を用いて、波長３００～１３００ｎｍの範囲における光透過率を測定することにより、分光特性を評価した。なお、表中には、波長４５０～６５０ｎｍ（１０００～１３００ｎｍ）の範囲の光の最大透過率を「波長４５０～６５０ｎｍ（１０００～１３００ｎｍ）の範囲における最大値」と記し、波長８３５ｎｍの光の透過率を「波長８３５ｎｍにおける透過率」と記した。

[0323] ［分光認識］

得られたそれぞれの膜を、赤外線吸収フィルタとして、公知の方法に従い固体撮像素子に組み込んだ。低照度の環境下（０．００１Ｌｕｘ）、発光波長９４０ｎｍの近赤外ＬＥＤ光源を用いて、得られた固体撮像素子に光を照射し、画像の取り込みを行い、画像性能（分光認識）を比較評価した。評価基準は、下記に示す。

＜評価基準＞

３：良好　画像上で被写体をはっきりと認識できる。

２：やや良好　画像上で被写体を認識できる。

１：不十分　画像上で被写体を認識できない。

[0324] [表5]

	第1の分光層		第2の分光層	分光特性			分光認識
				波長450～650nmの範囲における最大値	波長835nmにおける透過率	波長1000～1300nmの範囲における最大値	
実施例1	組成物1			≦20%	≦20%	≧70%	3
実施例2	組成物2			≦20%	≦20%	≧70%	3
実施例3	組成物3			≦20%	≦20%	≧70%	3
実施例4	組成物10		組成物4	≦20%	≦20%	≧70%	3
実施例5	組成物10		組成物6	≦20%	≦20%	≧70%	3
実施例6	組成物10		組成物7	≦20%	≦20%	≧70%	3
実施例7	組成物10		組成物8	≦20%	≦20%	≧70%	3
実施例8	組成物10		組成物9	≦20%	≦20%	≧70%	3
実施例9	組成物12	組成物13	組成物4	≦20%	≦20%	≧70%	3
実施例10	組成物12	組成物13	組成物6	≦20%	≦20%	≧70%	3
比較例1	組成物10			≦20%	>20%	≧70%	1
比較例2	組成物4			>20%	≦20%	≧70%	1
比較例3	組成物14			≦20%	≦20%	<70%	1
比較例4	組成物15			≦20%	≦20%	<70%	1

[0325] いずれの実施例においても、可視光由来のノイズが少ない状態で、発光波長９４０ｎｍの近赤外線を透過し、分光認識が良好であった。一方、比較例は、可視光由来のノイズが多く、分光認識が不十分であった。

実施例４～１０において、第１の分光層と第２の分光層の形成順序を入れ替えても、各実施例と同様の分光特性を有する膜を製造できた。

[0326] （実施例１１）

組成物４を、製膜後の膜厚が１．５μｍになるように、シリコンウェハ上にスピンコート法で塗布し、その後ホットプレート上で、１００℃で２分間加熱した後に、ｉ線ステッパー露光装置ＦＰＡ－３０００ｉ５＋（Ｃａｎｏｎ（株）製）を用い、１０００ｍＪ／ｃｍ^{2}で全面露光した。ホットプレート上で、２２０℃で５分間加熱し、組成物４の硬化膜（第２の分光層）を得た。次に、組成物１０を、製膜後の膜厚が１．５μｍになるように、第２の分光層上にスピンコート法で塗布し、その後ホットプレート上で、１００℃で２分間加熱した後に、ｉ線ステッパー露光装置ＦＰＡ－３０００ｉ５＋（Ｃａｎｏｎ（株）製）を用い、１０００ｍＪ／ｃｍ^{2}で全面露光した。ホットプレート上で、２２０℃で５分間加熱し、第２の分光層上に、組成物１０の硬

化膜（第１の分光層）を得た。次いでドライエッチング法により５μｍのドットパターンを形成し、膜を作製した。この膜は、実施例４と同様の分光特性を有していた。また、この膜を用いて分光認識の評価を行ったところ、実施例４と同様の評価が得られた。

[0327] ＜試験例２＞

［膜の製造］

（実施例１０１）

表６に示す、第２の分光層形成用組成物（組成物４）を、製膜後の膜厚が１．５μｍになるように、シリコンウェハ上にスピンコート法で塗布し、その後ホットプレート上で、６０℃で１０分間加熱した後に、ｉ線ステッパー露光装置ＦＰＡ－３０００ｉ５＋（Ｃａｎｏｎ（株）製）を用い、３０００ｍＪ／ｃｍ^{2}で全面露光し、第２の分光層を得た。第２の分光層を、ドライエッチング法により５μｍのドットパターンを形成した後に、表６に示す、第１の分光層形成用組成物（組成物１０）を、製膜後の膜厚が１．５μｍになるように、第２の分光層上にスピンコート法で塗布し、その後ホットプレート上で、１００℃で２分間加熱した。次いで、ｉ線ステッパー露光装置ＦＰＡ－３０００ｉ５＋（Ｃａｎｏｎ（株）製）を用い、第２の分光層のドットパターンと重なるように、３０００ｍＪ／ｃｍ^{2}で５μｍのドットパターンをマスクを介して露光した。次いで、水酸化テトラメチルアンモニウム（ＴＭＡＨ）０．３％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、実施例１０１の膜を製造した。

[0328] （実施例１０２～１０５）

各分光層の組成物、およびパターン形成時の露光量を表６とした以外は、実施例１０１と同様にして、膜を製造した。

[0329] 得られた膜について、試験例１と同様の方法で、分光特性および分光認識を評価した。

[表6]

	第1の分光層	第2の分光層	パターン形成時の露光量		分光特性			分光認識
			第1の分光層	第2の分光層	波長450～830nmの範囲における最大値	波長835nmにおける透過率	波長1300～1300nmの範囲における最大値	
実施例101	組成物10	組成物4	3000mJ/cm^2	3000mJ/cm^2	≦20%	≦20%	≧70%	3
実施例102	組成物10	組成物5	3000mJ/cm^2	3000mJ/cm^2	≦20%	≦20%	≧70%	3
実施例103	組成物10	組成物5	3000mJ/cm^2	1000mJ/cm^2	≦20%	≦20%	≧70%	3
実施例104	組成物11	組成物4	1000mJ/cm^2	3000mJ/cm^2	≦20%	≦20%	≧70%	3
実施例105	組成物11	組成物5	1000mJ/cm^2	1000mJ/cm^2	≦20%	≦20%	≧70%	3

[0330] 上記結果より、いずれの実施例においても、可視光由来のノイズが少ない状態で、発光波長９４０ｎｍの近赤外線を透過し、分光認識が良好であった。特に、光重合開始剤として、フッ素原子を含むオキシムエステル系光重合開始剤を含む組成物を用いることで、パターン形成工程における露光量が少なくても、組成物を十分に硬化できた。このため、パターン形成工程において可視光吸収色材や赤外線吸収剤の溶出などを抑制でき、良好な分光認識性能が得られた。

符号の説明

[0331] １：レンズ光学系、１０：固体撮像素子、２０：信号処理部、３０：信号切替部、４０：制御部、５０：信号蓄積部、６０：発光制御部、７０：赤外ＬＥＤ、８０、８１：画像出力部、１００：赤外線センサ、１１０：固体撮像素子、１１１：赤外線吸収フィルタ、１１２：カラーフィルタ、１１３：赤外線透過フィルタ、１１４：領域、１１５：マイクロレンズ、１１６：平坦化層、ｈν：入射光、２０１：第１の分光層、２０１ａ：第１の分光層のサブレイヤーａ、２０１ｂ：第１の分光層のサブレイヤーｂ、２０２：第２の分光層、ｄ：膜の厚み方向

請求の範囲

[請求項1] 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％以上である膜。

[請求項2] 前記膜は、第１の分光層と、第２の分光層とを有し、

前記第１の分光層は、厚み方向の光透過率の、波長４５０～６５０ｎｍの範囲における最大値が２０％以下であり、厚み方向の光透過率の、波長１０００～１３００ｎｍの範囲における最小値が７０％以上であり、

前記第２の分光層は、厚み方向における、波長８３５ｎｍの光の透過率が２０％以下であり、厚み方向の光透過率の、波長１０００～１３００ｎｍの範囲における最小値が７０％以上である、請求項１に記載の膜。

[請求項3] 前記第１の分光層は、可視光吸収色材を含む、請求項２に記載の膜。

[請求項4] 前記可視光吸収色材は、２種類以上の有彩色着色剤を含む、請求項３に記載の膜。

[請求項5] 前記可視光吸収色材は、黒色着色剤を含む、請求項３に記載の膜。

[請求項6] 前記第１の分光層が、サブレイヤーを２層以上有する、請求項２に記載の膜。

[請求項7] 前記サブレイヤーは、１種類以上の有彩色着色剤を含み、

前記第１の分光層の全体で、２種類以上の有彩色着色剤を含む、請求項６に記載の膜。

[請求項8] 前記サブレイヤーの少なくとも１層が、黒色着色剤を含む、請求項６に記載の膜。

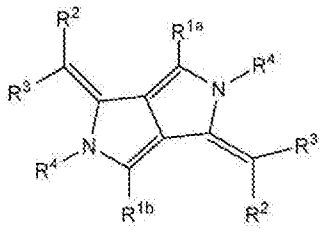
[請求項9] 前記第２の分光層は、波長７５０～９５０ｎｍの範囲に極大吸収波

長を有する赤外線吸収剤を含む、請求項２～８のいずれか１項に記載の膜。

[請求項10] 前記第２の分光層は、ピロロピロール化合物を含む、請求項２～９のいずれか１項に記載の膜。

[請求項11] 前記ピロロピロール化合物は、下記一般式（１）で表される、請求項１０に記載の膜；

[化1]



(I)

式（１）中、R^{1a}およびR^{1b}は、各々独立にアルキル基、アリール基またはヘテロアリール基を表し、R^{2}およびR^{3}は、各々独立に水素原子または置換基を表し、R^{2}およびR^{3}は、互いに結合して環を形成してもよく、R^{4}は、各々独立に、水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロアリール基、－ＢＲ^{4A}Ｒ^{4B}、または金属原子を表し、R^{4}は、R^{1a}、R^{1b}およびR^{3}から選ばれる少なくとも一つと、共有結合もしくは配位結合していてもよく、R^{4A}およびR^{4B}は、各々独立に、水素原子または置換基を表す。

[請求項12] 第１の分光層と、第２の分光層とが、膜の厚み方向で隣接している、請求項２～１１のいずれか１項に記載の膜。

[請求項13] 赤外線透過フィルタである、請求項１～１２のいずれか１項に記載の膜。

[請求項14] 厚み方向の光透過率の、波長４５０～６５０ｎｍの範囲における最大値が２０％以下であり、厚み方向の光透過率の、波長１０００～１３００ｎｍの範囲における最小値が７０％以上である第１の分光層を形成する工程と、

厚み方向における、波長８３５ｎｍの光の透過率が２０％以下であ

り、厚み方向の光透過率の、波長１０００～１３００ｎｍの範囲における最小値が７０％以上である第２の分光層を形成する工程と、を有する、膜の製造方法。

[請求項15] 更にパターンを形成する工程を有し、前記第１の分光層のパターン形成と、前記第２の分光層のパターン形成を別々に行う、または、前記第１の分光層と前記第２の分光層との積層体に対してパターン形成を行う、請求項１４に記載の膜の製造方法。

[請求項16] 前記パターン形成が、フォトリソグラフィによるパターン形成方法、および、ドライエッチングによるパターン形成方法から選ばれる少なくとも１種である、請求項１５に記載の膜の製造方法。

[請求項17] 前記パターン形成は、１５０℃以下の温度で行う、請求項１５または１６に記載の膜の製造方法。

[請求項18] 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％以上である膜を製造するためのキットであって、

波長４５０～６５０ｎｍの範囲における吸光度の最小値Ａと、波長１０００～１３００ｎｍの範囲における吸光度の最小値Ｂとの比である、Ａ／Ｂが４．５以上である第１の組成物と、

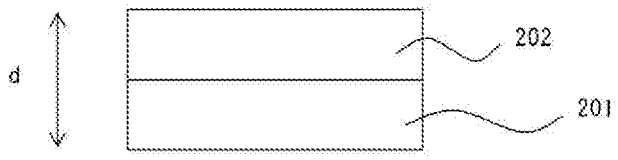
波長７５０～９５０ｎｍの範囲に極大吸収波長を有する赤外線吸収剤を含む第２の組成物と、を有するキット。

[請求項19] 前記第１の組成物、および、前記第２の組成物は、重合性化合物および光重合開始剤を含む、請求項１８に記載のキット。

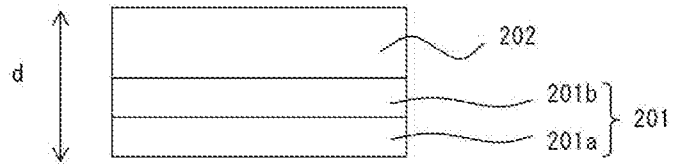
[請求項20] 請求項１～１３のいずれか１項に記載の膜を有する固体撮像素子。

[請求項21] 請求項１～１３のいずれか１項に記載の膜を有する赤外線センサ。

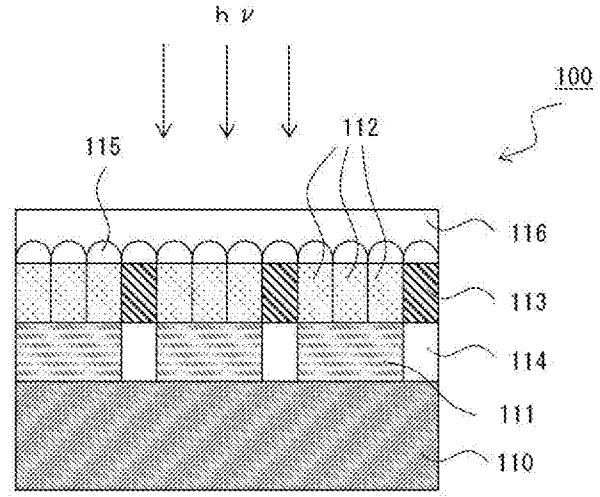
[図1]


d
202
201

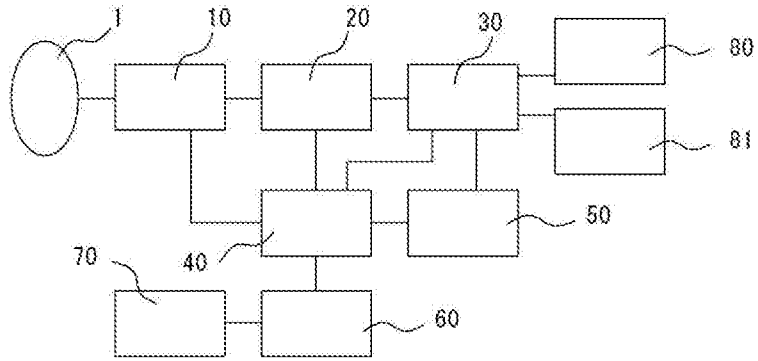
[図2]


d
202
201b
201a
201

[図3]


h ν
100
115
112
116
113
114
111
110

[図4]


1
10
20
30
80
81
50
70
40
60

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/060885

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
G02B5/22(2006.01)i, *C09B57/00*(2006.01)i, *G03F7/004*(2006.01)i, *H01L27/14*(2006.01)i, *H01L27/144*(2006.01)i, *C09B19/02*(2006.01)n, *C09B47/04*(2006.01)n, *C09B57/04*(2006.01)n
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
G02B5/22, C09B57/00, G03F7/004, H01L27/14, H01L27/144, C09B19/02, C09B47/04, C09B57/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2016 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2016

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2007-264116 A (Mitsumi Electric Co., Ltd.), 11 October 2007 (11.10.2007), claims; paragraphs [0002] to [0003], [0023] to [0026]; fig. 1 to 3 (Family: none)	1-3,12-15, 20-21 4-11,16-19
Y	WO 2014/084147 A1 (Fujifilm Corp.), 05 June 2014 (05.06.2014), claims; examples; paragraphs [0326], [0330] to [0332] & JP 2014-130338 A & US 2015/0260885 A1 claims; examples; paragraphs [0448], [0456] to [0459]	4-8,16-19

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
20 June 2016 (20.06.16)	28 June 2016 (28.06.16)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915,Japan	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2015)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/060885

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2009-263614 A (Fujifilm Corp.), 12 November 2009 (12.11.2009), claims; paragraph [0085]; example 14; fig. 2 to 3 & US 2011/0012075 A1 claims; paragraph [0109]; example 14; fig. 2 to 3 & WO 2009/123056 A1 & EP 2272849 A1 & CN 101983200 A & KR 10-2011-0008062 A	9-11
A	JP 2010-222557 A (Fujifilm Corp.), 07 October 2010 (07.10.2010), claims; fig. 2 to 3, 7 & US 2011/0195235 A1 claims; fig. 2 to 3, 7 & WO 2010/041769 A1 & EP 2913375 A1	1-21
A	JP 2002-107538 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 10 April 2002 (10.04.2002), claims; examples (Family: none)	1-21
A	JP 2001-194524 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 19 July 2001 (19.07.2001), claims; examples & JP 2001-228324 A & US 2001/0053034 A1 claims; examples & KR 10-2001-0086340 A	1-21
P,X	WO 2015/166779 A1 (Fujifilm Corp.), 05 November 2015 (05.11.2015), claims; paragraphs [0276] to [0280]; examples; tables 3, 6; fig. 1 (Family: none)	1-21
P,A	WO 2015/151999 A1 (Fujifilm Corp.), 08 October 2015 (08.10.2015), claims; examples & JP 2015-200878 A	1-21

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１６／０６０８８５

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　G02B5/22(2006.01)i, C09B57/00(2006.01)i, G03F7/004(2006.01)i, H01L27/14(2006.01)i, H01L27/144(2006.01)i, C09B19/02(2006.01)n, C09B47/04(2006.01)n, C09B57/04(2006.01)n

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　G02B5/22, C09B57/00, G03F7/004, H01L27/14, H01L27/144, C09B19/02, C09B47/04, C09B57/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１６年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１６年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１６年

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

CAplus/REGISTRY (STN)

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	JP 2007-264116 A（ミツミ電機株式会社）2007.10.11, 請求の範囲, 段落[0002]-[0003], [0023]-[0026], 図 1-3（ファミリーなし）	1-3, 12-15, 20-21
Y		4-11, 16-19
Y	WO 2014/084147 A1（富士フイルム株式会社）2014.06.05, 請求の範囲, 実施例, 段落[0326], [0330]-[0332] & JP 2014-130338 A & US 2015/0260885 A1, 請求の範囲, 実施例, 段落[0448], [0456]-[0459]	4-8, 16-19

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
２０．０６．２０１６	２８．０６．２０１６

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　２Ｏ　４１６０
岩井　好子
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３２７１

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
Y	JP 2009-263614 A (富士フイルム株式会社) 2009.11.12, 請求の範囲,段落[0085],実施例 14,図 2-3 & US 2011/0012075 A1,請求の範囲,段落[0109],実施例 14,図 2-3 & WO 2009/123056 A1 & EP 2272849 A1 & CN 101983200 A & KR 10-2011-0008062 A	9-11
A	JP 2010-222557 A (富士フイルム株式会社) 2010.10.07, 請求の範囲,図 2-3,7 & US 2011/0195235 A1,請求の範囲,図 2-3,7 & WO 2010/041769 A1 & EP 2913375 A1	1-21
A	JP 2002-107538 A (富士写真フイルム株式会社) 2002.04.10, 請求の範囲,実施例 (ファミリーなし)	1-21
A	JP 2001-194524 A (富士写真フイルム株式会社) 2001.07.19, 請求の範囲,実施例 & JP 2001-228324 A & US 2001/0053034 A1,請求の範囲,実施例 & KR 10-2001-0086340 A	1-21
PX	WO 2015/166779 A1 (富士フイルム株式会社) 2015.11.05, 請求の範囲,段落[0276]-[0280],実施例,表 3,6,図 1 (ファミリーなし)	1-21
PA	WO 2015/151999 A1 (富士フイルム株式会社) 2015.10.08, 請求の範囲,実施例 & JP 2015-200878 A	1-21