(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2018年2月22日(22.02.2018)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2018/034082 A1

(51) 国際特許分類:
G02B 5/22 (2006.01)　*C09B 67/46* (2006.01)
C09B 67/20 (2006.01)　*H01L 27/146* (2006.01)
C09B 67/26 (2006.01)

(21) 国際出願番号：　PCT/JP2017/025239

(22) 国際出願日：　2017年7月11日(11.07.2017)

(25) 国際出願の言語：　日本語

(26) 国際公開の言語：　日本語

(30) 優先権データ：
特願 2016-160523　2016年8月18日(18.08.2016)　JP

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

(72) 発明者: 有村　啓佑 (**ARIMURA Keisuke**); 〒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).

(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 ＦＦＴＰＭ０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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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

添付公開書類：
一　国際調査報告（条約第21条(3)）

(54) Title: COMPOSITION, CURED FILM, INFRARED TRANSMITTING FILTER, SOLID-STATE IMAGING ELEMENT, AND INFRARED SENSOR

(54) 発明の名称：　組成物、硬化膜、赤外線透過フィルタ、固体撮像素子および赤外線センサ

(57) Abstract: Provided are: a composition with which it is possible to form a cured film that exhibits excellent pattern formability and solvent resistance; and a cured film, an infrared filter, a solid-state imaging element, and an infrared sensor that use said composition. The composition comprises a near-infrared transmitting black color material, a curable compound, and a solvent, wherein: the near-infrared transmitting black color material contains at least one member selected from dye compounds having a crosslinking group and pigment multimers having a dye compound-derived structure; and the ratio A/B of a minimum value A of absorbance of the composition in a wavelength range of 400-700 nm with respect to a maximum value B of absorbance of the composition in a wavelength range of 1100-1300 nm is 4.5 or higher.

(57) 要約：パターン形成性および耐溶剤性に優れた硬化膜を形成可能な組成物、ならびに前述の組成物を用いた硬化膜、赤外線透過フィルタ、固体撮像素子および赤外線センサを提供する。近赤外線透過黒色色材と、硬化性化合物と、溶剤とを含む組成物であって、近赤外線透過黒色色材は、架橋性基を有する染料化合物、および、染料化合物由来の構造を有する色素多量体から選ばれる少なくとも１種を含有し、組成物の波長４００～７００ｎｍの範囲における吸光度の最小値Ａと、波長１１００～１３００ｎｍ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。

WO 2018/034082 A1

明　細　書

発明の名称 ：

組成物、硬化膜、赤外線透過フィルタ、固体撮像素子および赤外線センサ

技術分野

[0001]　本発明は、赤外線透過フィルタなどの形成に用いることができる組成物に関する。また、組成物を用いた硬化膜、赤外線透過フィルタ、固体撮像素子および赤外線センサにも関する。

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、赤外線は可視光線に比べて波長が長いので散乱しにくく、距離計測や、３次元計測などにも活用可能である。また、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、防犯のため相手を刺激せずに撮影する用途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、近赤外線透過黒色色材を含有するカラーフィルタ組成物が記載されている。また、特許文献１の段落番号００１９には、近赤外線透過黒色色材は顔料であることが好ましい旨の記載がある。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開２０１４－１３０１７３号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005]　近年において、パターンサイズのさらなる微細化が望まれている。染料タイプの近赤外線透過黒色色材を用いた組成物は、顔料タイプの近赤外線透過黒色色材を用いた組成物に比べて、解像性を向上させることができる。また

、組成物の調製に際し、染料タイプの近赤外線透過黒色色材は分散などの手間を省略できるという利点がある。しかしながら、染料タイプの近赤外線透過黒色色材を含む組成物を用いた硬化膜は、顔料タイプの近赤外線透過黒色色材を含む組成物を用いた硬化膜に比べて耐溶剤性が低下しやすい傾向にあった。

[0006] よって、本発明の目的は、パターン形成性および耐溶剤性に優れた硬化膜を形成可能な組成物を提供することにある。また、前述の組成物を用いた硬化膜、赤外線透過フィルタ、固体撮像素子および赤外線センサを提供することにある。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは鋭意検討した結果、近赤外線透過黒色色材として、架橋性基を有する染料化合物、および／または、架橋性基を有する染料化合物由来の構造を有する色素多量体を用いることで、パターン形成性および耐溶剤性に優れた硬化膜を形成できることを見出し、本発明を完成するに至った。本発明は以下を提供する。

＜１＞ 近赤外線透過黒色色材と、硬化性化合物と、溶剤とを含む組成物であって、

近赤外線透過黒色色材は、架橋性基を有する染料化合物、および、染料化合物由来の構造を有する色素多量体から選ばれる少なくとも１種を含有し、

組成物の波長４００～７００ｎｍの範囲における吸光度の最小値Ａと、波長１１００～１３００ｎｍ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。

＜２＞ 染料化合物が有する架橋性基は、エチレン性不飽和結合を有する基、エポキシ基およびアルコキシシリル基から選ばれる少なくとも１種である、＜１＞に記載の組成物。

＜３＞ 架橋性基を有する染料化合物は、キサンテン化合物、ペリレン化合物、アゾ化合物およびビスベンゾフラノン化合物から選ばれる少なくとも１種である、＜１＞または＜２＞に記載の組成物。

＜４＞　色素多量体は、２価以上の連結基に染料化合物由来の構造が２以上結合してなる、＜１＞～＜３＞のいずれか１つに記載の組成物。

＜５＞　色素多量体は、染料化合物由来の構造を有する繰り返し単位を有する、＜１＞～＜３＞のいずれか１つに記載の組成物。

＜６＞　更に、有彩色着色剤を含む、＜１＞～＜５＞のいずれか１つに記載の組成物。

＜７＞　＜１＞～＜６＞のいずれか１つに記載の組成物を硬化してなる硬化膜。

＜８＞　＜７＞に記載の硬化膜を有する赤外線透過フィルタ。

＜９＞　＜７＞に記載の硬化膜を有する固体撮像素子。

＜１０＞　＜７＞に記載の硬化膜を有する赤外線センサ。

発明の効果

[0008]　本発明によれば、パターン形成性および耐溶剤性に優れた硬化膜を形成可能な組成物を提供できる。また、前述の組成物を用いた硬化膜、赤外線透過フィルタ、固体撮像素子および赤外線センサを提供できる。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]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。

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、組成物の全体から溶剤を除いた成分の合計質量をいう。

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

本明細書において「露光」とは、特に断らない限り、光を用いた露光のみならず、電子線、イオンビーム等の粒子線を用いた描画も含む。また、露光に用いられる光としては、水銀灯の輝線スペクトル、エキシマレーザに代表

される遠紫外線、極紫外線（ＥＵＶ光）、Ｘ線、電子線等の活性光線または放射線が挙げられる。

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

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

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

本明細書において、「～」を用いて表される数値範囲は、「～」の前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む範囲を意味する。

[0011] ＜組成物＞

本発明の組成物は、近赤外線透過黒色色材と、硬化性化合物と、溶剤とを含む組成物であって、

近赤外線透過黒色色材は、架橋性基を有する染料化合物、および、架橋性基を有する染料化合物由来の構造を有する色素多量体から選ばれる少なくとも１種を含有し、

組成物の波長４００～７００ｎｍの範囲における吸光度の最小値Ａと、波長１１００～１３００ｎｍ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以上であることを特徴とする。

[0012] 本発明の組成物は、近赤外線透過黒色色材として、架橋性基を有する染料化合物、および／または、架橋性基を有する染料化合物由来の構造を有する色素多量体を用いることで、耐溶剤性に優れた硬化膜を形成できる。また、この組成物は、波長４００～７００ｎｍの範囲における吸光度の最小値Ａと、波長１１００～１３００ｎｍ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以上であるので、可視光を遮光し、特定の波長領域の赤外線を透過する硬化膜を形成できる。このため、本発明の組成物を用いることで、耐溶剤性に優れた赤外線透過フィルタ等を形成することができる。

また、赤外線センサ等のデバイスの製造プロセスにおいて、赤外線透過フィルタ上にカラーフィルタや保護膜などを積層することがある。赤外線透過フィルタの耐溶剤性が劣ると、赤外線透過フィルタ上にこれらの膜を積層した際に、赤外線透過フィルタから近赤外線透過黒色色材などが溶出して赤外線透過フィルタの分光特性が変動することがある。これに対し、本発明の組成物によれば、耐溶剤性に優れた硬化膜を形成できるので、本発明の組成物を用いて形成した硬化膜上にカラーフィルタや保護膜などを形成した場合であっても、硬化膜から近赤外線透過黒色色材が溶出することなどを抑制できる。

また、本発明の組成物は、近赤外線透過黒色色材として、架橋性基を有する染料化合物、および／または、染料化合物由来の構造を有する色素多量体を用いるので、パターン形成性が良好であり、より微細なパターンを形成することができる。

また、近赤外線透過黒色色材は、ｉ線（３６５ｎｍ）などの透過性が低いため、パターンサイズが高解像になるに従いパターンの矩形性が低下したり、パターンはがれが生じる場合があるが、近赤外線透過黒色色材として、架橋性基（好ましくはエチレン性不飽和結合を有する基）を有する染料化合物を用いることで、少ない露光量でも膜の下部まで硬化させることができ、高解像のパターンであっても、矩形性および密着性などに優れたパターンを形

成することができる。

[0013] 本発明の組成物において、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。例えば、近赤外線透過黒色色材の種類およびその含有量を調整したり、更に、有彩色着色剤および／または赤外線吸収剤を含有させるとともに、これら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。なお、赤外線吸収剤は、透過させる光（赤外線）をより長波長側に限定する役割を有している。

[0014] 本発明の組成物が有する分光特性について、上述したＡ／Ｂの値は、７以上が好ましく、７．５以上がより好ましく、１０以上が更に好ましく、１５以上が更により好ましく、３０以上が特に好ましい。

[0015] 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／１００）　　・・・（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。

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、乾燥後の膜の厚さが所定の厚さとなるように組成物を塗布し、ホットプレートを用いて１００℃、１２０秒間乾燥して調製した膜を用いて測定することが好ましい。膜の厚さは、膜を有する基板について、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。

[0016] 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４００～７００ｎｍ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１１００～１３００ｎｍ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４００～７００ｎｍ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。

[0017] 本発明の組成物により形成される膜の分光特性、膜厚等の測定方法の具体例を以下に示す。

本発明の組成物を、ガラス基板上にスピンコート等の方法により、乾燥後の膜の厚さが所定の厚さとなるように塗布し、ホットプレートを用いて１００℃、１２０秒間乾燥する。膜の厚さは、膜を有する乾燥後の基板を、触針式表面形状測定器（ＵＬＶＡＣ社製　ＤＥＫＴＡＫ１５０）を用いて測定する。こ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）を用いて、波長３００～１３００ｎｍの範囲において透過率を測定する。

[0018] 本発明の組成物は、赤外線を透過することから、赤外線透過性組成物とも言える。以下に、本発明の組成物を構成し得る各成分について説明する。

[0019] ＜＜近赤外線透過黒色色材＞＞

本発明の組成物は近赤外線透過黒色色材を含有する。本発明における近赤外線透過黒色色材は、架橋性基を有する染料化合物、および、架橋性基を有する染料化合物由来の構造を有する色素多量体から選ばれる少なくとも１種を含有する。

近赤外線透過黒色色材は、紫色から赤色の波長域の光を吸収する材料であることが好ましい。近赤外線透過黒色色材は、波長４００～７００ｎｍの範囲の光を遮光する色材であることが好ましい。近赤外線透過黒色色材は、波長４００～７００ｎｍの範囲における吸光度の最小値Ａ１と、波長９００～１３００ｎｍの範囲における吸光度の最小値Ｂ１との比であるＡ１／Ｂ１が４．５以上であることが好ましい。近赤外線透過黒色色材は、波長８００～１３００ｎｍの範囲の光の少なくとも一部を透過させる色材であることが好ましい。

[0020] （架橋性基を有する染料化合物）

架橋性基を有する染料化合物（架橋性染料ともいう）は、キサンテン化合物、ペリレン化合物、アゾ化合物およびビスベンゾフラノン化合物から選ばれる少なくとも１種の化合物であることが好ましく、キサンテン化合物がより好ましい。

[0021] 架橋性染料は、２３℃のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート１００ｇに対して１ｇ以上溶解する化合物であることが好ましく、３ｇ以上溶解する化合物であることがより好ましい。

[0022] 架橋性染料が有する架橋性基の種類としては、特に限定はない。熱、光、ラジカルなどの作用により架橋反応が生じうる基が挙げられる。架橋性基の具体例としては、エチレン性不飽和結合を有する基、エポキシ基、アルコキシシリル基及びメチロール基などが挙げられる。エチレン性不飽和結合を有する基としては、ビニル基、（メタ）アリル基、（メタ）アクリロイル基などが挙げられる。アルコキシシリル基としては、モノアルコキシシリル基、ジアルコキシシリル基、トリアルコキシシリル基が挙げられる。アルコキシシリル基におけるアルコキシ基の炭素数は、１～５が好ましく、１～３がより好ましく、１または２が更に好ましい。架橋性基としては、エポキシ基およびアルコキシシリル基が好ましく、エポキシ基がより好ましい。この態様によれば、膜の上部（表面側）および下部（支持体側）で架橋率に差が無く、膜全体をほぼ均等に架橋することができる。また、パターン形成性が良好で、得られるパターン形状が良好である。さらには、パターン剥を効果的に抑制できる。

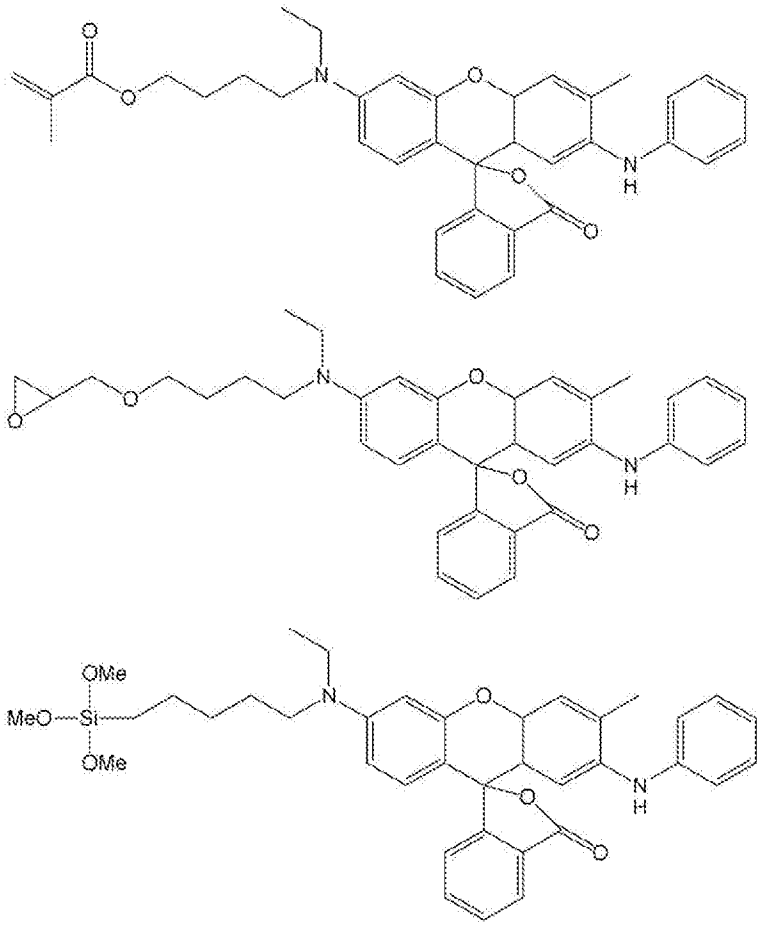
[0023] 架橋性染料は、架橋性基を１分子中に１～４個有することが好ましく、１～３個有することがより好ましく、１～２個有することがさらに好ましい。この態様によれば、溶剤に対する耐性が向上するという効果が期待できる。

[0024] 架橋性染料は、モノマータイプの化合物であることが好ましい。架橋性染料は、色素骨格を１分子中に１個有する化合物であることが好ましい。また、架橋性染料の分子量は３００～３０００が好ましく、５００～１５００がより好ましい。なお、架橋性染料の分子量の値は構造式から算出した値であ

る。

[0025] 架橋性染料の具体例としては、下記化合物が挙げられる。また、架橋性染料は市販品を用いることもできる。例えば、Ｋ０１（和光純薬工業（株）製、キサンテン化合物）、Ｒ５６（和光純薬工業（株）製、キサンテン化合物）などが挙げられる。以下の構造式中、Ｍｅはメチル基である。

[化1]



[0026] （色素多量体）

近赤外線透過黒色色材として用いる色素多量体は、架橋性基を有する染料化合物由来の構造を有する色素多量体（以下、色素多量体Ａともいう）である。

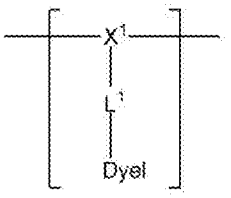
[0027] 色素多量体Ａは、２３℃のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート１００ｇに対して１ｇ以上溶解することが好ましく、３ｇ以上溶解することがより好ましい。

[0028] 色素多量体Ａは、１分子中に上述した架橋性染料由来の構造を２以上有することが好ましく、３以上有することがより好ましい。上限は、特に限定されないが、１００以下とすることもできる。

[0029] 色素多量体Ａは、２価以上の連結基に染料化合物（架橋性染料）由来の構造が２以上結合してなる構造を有する化合物であることが好ましい。２価以上の連結基としては、アルキレン基、アリーレン基、－Ｏ－、－Ｓ－、－ＳＯ－、－ＣＯ－、－ＣＯＯ－、－ＯＣＯ－、－SO_2－、－ＮＲ－（Ｒは水素原子または、炭素数１～２０のアルキル基を表す）、または、これらの組み合わせからなる基が挙げられる。

[0030] また、色素多量体Ａは、染料化合物（架橋性染料）由来の繰り返し単位を有する化合物（ポリマー）であることが好ましい。色素多量体Ａは、式（Ａ）で表される繰り返し単位を含むポリマーであることが好ましい。色素多量体Ａは、式（Ａ）で表される繰り返し単位の割合が、色素多量体Ａを構成する全繰り返し単位の１０～１００質量％であることが好ましい。下限は、２０質量％以上がより好ましく、３０質量％以上がさらに好ましく、５０質量％以上が一層好ましい。上限は、９５質量％以下がより好ましい。

[化2]

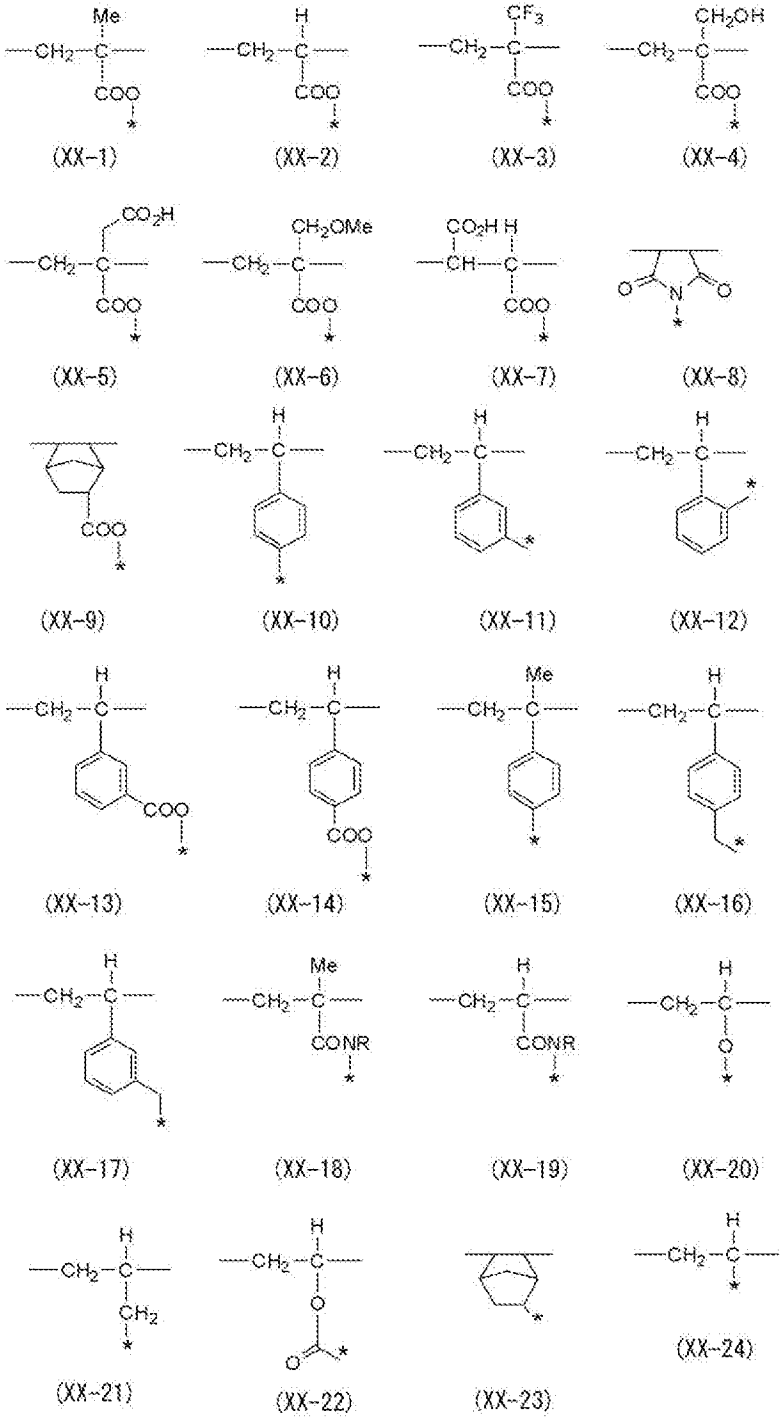


(A)

式（Ａ）中、X^1は繰り返し単位の主鎖を表し、L^1は単結合または２価の連結基を表す。Ｄｙｅｌは色素構造を表す。

[0031] 式（Ａ）中、X^1は繰り返し単位の主鎖を表す。繰り返し単位の主鎖は、架橋性染料が有する架橋性基の種類により異なる。例えば、架橋性染料が、架橋性基としてエチレン性不飽和結合を有する化合物の場合、X^1としては、下記（ＸＸ－１）～（ＸＸ－２４）で表される構造が挙げられ、（ＸＸ－１）または（ＸＸ－２４）で表される構造が好ましい。

[化3]



[0032] 式中、＊は、L^1との連結手を表す。Ｍｅはメチル基を表す。また、（ＸＸ－１８）および（ＸＸ－１９）中のＲは、水素原子、炭素数１～５のアルキル基またはフェニル基を表す。

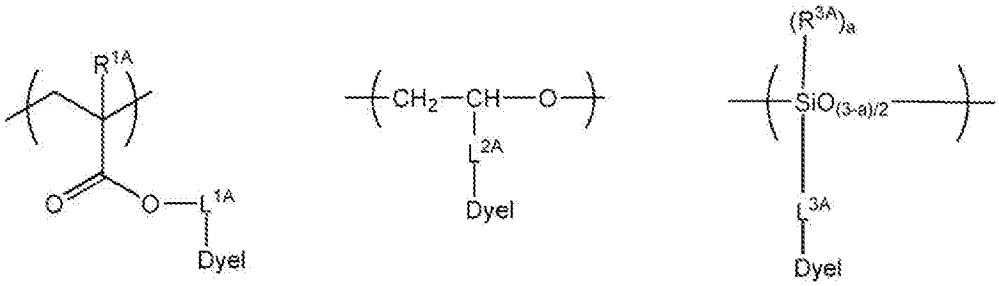
[0033] L^1は単結合または２価の連結基を表す。２価の連結基としては、炭素数１

～３０のアルキレン基、炭素数６～３０のアリーレン基、ヘテロ環連結基、－ＣＨ＝ＣＨ－、－Ｏ－、－Ｓ－、－Ｃ（＝Ｏ）－、－ＣＯＯ－、－ＮＲ－、－ＣＯＮＲ－、－ＯＣＯ－、－ＳＯ－、－SO_2－およびこれらを２個以上連結して形成される連結基が挙げられる。ここで、Ｒは、それぞれ独立して、水素原子、アルキル基、アリール基、またはヘテロアリール基を表す。アルキレン基の炭素数は、１～３０が好ましい。上限は、２５以下がより好ましく、２０以下がさらに好ましい。下限は、２以上がより好ましく、３以上がさらに好ましい。アルキレン基は、直鎖、分岐、環状のいずれでもよい。アリーレン基の炭素数は、６～２０がより好ましく、６～１２がさらに好ましい。ヘテロ環連結基は、５員環または６員環が好ましい。ヘテロ環連結基が有するヘテロ原子は、酸素原子、窒素原子および硫黄原子が好ましい。ヘテロ環連結基が有するヘテロ原子の数は、１～３個が好ましい。

[0034] Ｄｙｅｌが表す色素構造は、架橋性染料由来の色素構造である。例えば、キサンテン色素構造、ペリレン色素構造、アゾ色素構造およびビスベンゾフラノン色素構造が挙げられる。

[0035] 式（Ａ）で表される繰り返し単位は、下記の式（Ａ－１）～（Ａ－３）で表される繰り返し単位であることが好ましい。

[化4]



(A-1) (A-2) (A-3)

[0036] 式（Ａ－１）において、R^{1A}は水素原子またはアルキル基を表し、L^{1A}は単結合または２価の連結基を表し、Ｄｙｅｌは色素構造を表す。式（Ａ－２）において、L^{2A}は単結合または２価の連結基を表し、Ｄｙｅｌは色素構造を表す。式（Ａ－３）において、R^{3A}はアルキル基またはアリール基を表し、L^{3A}

は単結合または２価の連結基を表し、ａは０または１を表し、Ｄｙｅｌは色素構造を表す。

[0037] 式（Ａ－１）～（Ａ－３）におけるＬ^{1A}～Ｌ^{3A}が表す２価の連結基は、式（Ａ）におけるＬ^{1}が表す２価の連結基と同義であり、好ましい範囲も同様である。式（Ａ－１）～（Ａ－３）におけるＤｙｅｌが表す色素構造は、式（Ａ）におけるＤｙｅｌが表す色素構造と同義であり、好ましい範囲も同様である。

式（Ａ－１）におけるＲ^{1A}が表すアルキル基の炭素数は、１～５が好ましく、１～３がより好ましく、１が更に好ましい。Ｒ^{1A}は、水素原子またはメチル基が好ましい。

式（Ａ－３）におけるアルキル基の炭素数は、１～１０が好ましく、１～８がより好ましく、１～６がさらに好ましい。また、アルキル基は、直鎖、分岐、環状のいずれであってもよく、直鎖が好ましい。式（Ａ－３）におけるアリール基の炭素数は、６～２０が好ましく、６～１４がより好ましく、６～１０がさらに好ましい。

[0038] 色素多量体Ａは、式（Ａ）で表される繰り返し単位の他に、他の繰り返し単位を含んでいてもよい。他の繰り返し単位は、架橋性基、酸基等の官能基を含んでいてもよい。また、他の繰り返し単位は、官能基を含んでいなくてもよい。架橋性基としては、エチレン性不飽和結合を有する基、エポキシ基、アルコキシシリル基及びメチロール基などが挙げられる。酸基としては、カルボキシル基、スルホ基、リン酸基などが挙げられる。

[0039] 色素多量体Ａが架橋性基を有する繰り返し単位を含む場合、架橋性基を有する繰り返し単位の割合は、色素多量体Ａを構成する全繰り返し単位の０質量％超５０質量％以下であることが好ましい。下限は、１質量％以上がより好ましく、３質量％以上がさらに好ましい。上限は、３５質量％以下がより好ましく、３０質量％以下がさらに好ましい。

[0040] 色素多量体Ａが酸基を有する繰り返し単位を含む場合、酸基を有する繰り返し単位の割合は、色素多量体Ａを構成する全繰り返し単位の０質量％超５

０質量％以下であることが好ましい。下限は、１質量％以上がより好ましく、３質量％以上がさらに好ましい。上限は、３５質量％以下がより好ましく、３０質量％以下がさらに好ましい。

[0041] 本発明の組成物において、近赤外線透過黒色色材の含有量は、組成物の全固形分の１～６０質量％であることが好ましい。下限は５質量％以上がより好ましく、１０質量％以上がさらに好ましい。上限は５０質量％以下がより好ましく、４０質量％以下がさらに好ましい。

[0042] 本発明の組成物が近赤外線透過黒色色材として架橋性染料を含有する場合、架橋性染料の含有量は、組成物の全固形分の１～６０質量％であることが好ましい。下限は５質量％以上がより好ましく、１０質量％以上がさらに好ましい。上限は５０質量％以下がより好ましく、４０質量％以下がさらに好ましい。また、近赤外線透過黒色色材の全質量中における架橋性染料の含有量は、１０～１００質量％が好ましく、２５～１００質量％がより好ましく、５０～１００質量％がさらに好ましい。架橋性染料は１種のみを用いてもよく、２種以上を併用してもよい。架橋性染料を２種以上を併用する場合は合計量が上記範囲であることが好ましい。

[0043] 本発明の組成物が近赤外線透過黒色色材として色素多量体Ａを含有する場合、色素多量体Ａ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い。下限は５質量％以上がより好ましく、１０質量％以上がさらに好ましい。上限は５０質量％以下がより好ましく、４０質量％以下がさらに好ましい。また、近赤外線透過黒色色材の全質量中における色素多量体Ａの含有量は、１０～１００質量％が好ましく、２５～１００質量％がより好ましく、５０～１００質量％がさらに好ましい。色素多量体Ａは１種のみを用いてもよく、２種以上を併用してもよい。色素多量体Ａを２種以上を併用する場合は合計量が上記範囲であることが好ましい。

[0044] 本発明の組成物は近赤外線透過黒色色材として架橋性染料と色素多量体Ａとを併用することも好ましい。両者を併用する場合、架橋性染料の含有量が、色素多量体Ａ１００質量部に対して、１０～９０質量部であることが好ま

しく、２５～７５質量部であることがより好ましく、４０～６０質量部であることが更に好ましい。

[0045]（他の近赤外線透過黒色色材）

本発明の組成物は、近赤外線透過黒色色材として、上述した架橋性染料および上述した色素多量体Ａ以外の近赤外線透過黒色色材（以下、他の近赤外線透過黒色色材ともいう）を含有してもよい。他の近赤外線透過黒色色材は、顔料タイプの近赤外線透過黒色色材や、染料タイプの近赤外線透過黒色色材であって、架橋性基を有さない染料化合物が挙げられる。他の近赤外線透過黒色色材としては、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、アゾ系化合物などが挙げられ、ビスベンゾフラノン化合物、ペリレン化合物が好ましい。

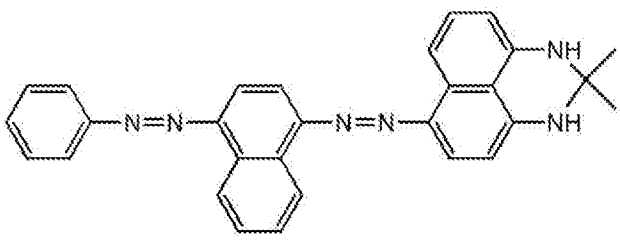
ビスベンゾフラノン化合物としては、特表２０１０－５３４７２６号公報、特表２０１２－５１５２３３号公報、特表２０１２－５１５２３４号公報などに記載のものが挙げられ、例えば、ＢＡＳＦ社製の「Ｉｒｇａｐｈｏｒ Ｂｌａｃｋ」として入手可能である。

ペリレン化合物としては、Ｃ．Ｉ．Ｐｉｇｍｅｎｔ Ｂｌａｃｋ ３１、３２などが挙げられる。

アゾメチン化合物としては、特開平１－１７０６０１号公報、特開平２－３４６６４号公報などに記載のものが挙げられ、例えば、大日精化社製の「クロモファインブラックＡ１１０３」として入手できる。

アゾ系化合物は、特に限定されないが、下記式（Ａ－１）で表される化合物等を好適に挙げることができる。

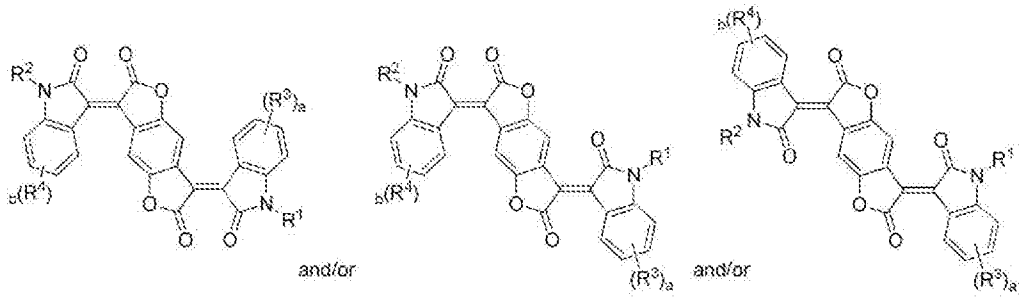
[0046] [化5]



A-1

[0047] 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6]



式中、R^1およびR^2はそれぞれ独立して水素原子又は置換基を表し、R^3およびR^4はそれぞれ独立して置換基を表し、ａおよびｂはそれぞれ独立して０～４の整数を表す。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い。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。

[0048] ビスベンゾフラノン化合物の詳細については、特表２０１０－５３４７２６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。

[0049] 本発明の組成物が他の近赤外線透過黒色色材を含有する場合、他の近赤外線透過黒色色材の含有量は、組成物の全固形分の１～６０質量％であることが好ましく、１～３０質量％であることがより好ましい。また、近赤外線透過黒色色材の全量中における他の近赤外線透過黒色色材の含有量は、５～５０質量％であることが好ましく、５～３０質量％であることがより好ましい。

また、本発明の組成物は、他の近赤外線透過黒色色材を実質的に含有しないこともできる。他の近赤外線透過黒色色材を実質的に含有しない場合とは、近赤外線透過黒色色材中における他の近赤外線透過黒色色材の含有量が３質量％以下であることが好ましく、１質量％以下であることがより好ましく、含有しないことが更に好ましい。

[0050] ＜＜赤外線吸収剤＞＞

本発明の組成物は、赤外線吸収剤を含有することができる。赤外線透過フィルタにおいて、赤外線吸収剤は、透過する光（近赤外線）をより長波長側に限定する役割を有している。

[0051] 本発明において、赤外線吸収剤としては、赤外領域（好ましくは、波長７００ｎｍを超え１３００ｎｍ以下）の波長領域に極大吸収波長を有する化合物を好ましく用いることができる。赤外線吸収剤は、顔料であってもよく、染料であってもよい。

[0052] 赤外線吸収剤としては、例えば、ピロロピロール化合物、銅化合物、シアニン化合物、フタロシアニン化合物、ジイミニウム化合物、遷移金属酸化物、スクアリリウム化合物、ナフタロシアニン化合物、クアテリレン化合物、ジチオール金属錯体化合物、クロコニウム化合物等が挙げられる。ピロロピロール化合物としては、例えば、特開２００９－２６３６１４号公報の段落番号００１６～００５８に記載の化合物、特開２０１１－６８７３１号公報の段落番号００３７～００５２に記載の化合物などが挙げられ、これらの内容は本明細書に組み込まれる。スクアリリウム化合物としては、例えば、特開２０１１－２０８１０１号公報の段落番号００４４～００４９に記載の化合物が挙げられ、この内容は本明細書に組み込まれる。シアニン化合物としては、例えば、特開２００９－１０８２６７号公報の段落番号００４４～００４５に記載の化合物、特開２００２－１９４０４０号公報の段落番号００２６～００３０に記載の化合物が挙げられ、これらの内容は本明細書に組み込まれる。ジイミニウム化合物としては、例えば、特表２００８－５２８７０６号公報に記載の化合物が挙げられ、この内容は本明細書に組み込まれる。フタロシアニン化合物としては、例えば、特開２０１２－７７１５３号公報の段落番号００９３に記載の化合物、特開２００６－３４３６３１号公報に記載のオキシチタニウムフタロシアニン、特開２０１３－１９５４８０号公報の段落番号００１３～００２９に記載の化合物が挙げられ、これらの内容は本明細書に組み込まれる。ナフタロシアニン化合物としては、例えば、

特開２０１２－７７１５３号公報の段落番号００９３に記載の化合物が挙げられ、この内容は本明細書に組み込まれる。また、シアニン化合物、フタロシアニン化合物、ジイミニウム化合物、スクアリリウム化合物及びクロコニウム化合物は、特開２０１０－１１１７５０号公報の段落番号００１０～００８１に記載の化合物を使用してもよく、この内容は本明細書に組み込まれる。また、シアニン系化合物は、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。

[0053] 本発明では、赤外線吸収剤として、特開平０７－１６４７２９号公報の段落番号０００４～００１６に記載の化合物や、特開２００２－１４６２５４号公報の段落番号００２７～００６２に記載の化合物、特開２０１１－１６４５８３号公報の段落番号００３４～００６７に記載の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い。これらの内容は本明細書に組み込まれる。また、ＦＤ－２５（山田化学工業（株）製）、ＩＲＡ８４２（ナフタロシアニン化合物、Ｅｘｉｔｏｎ社製）なども使用できる。

[0054] 赤外線吸収剤として、無機微粒子を用いることもできる。無機微粒子は、赤外線遮蔽性がより優れる点で、金属酸化物微粒子または金属微粒子が好ましい。金属酸化物粒子としては、例えば、酸化インジウムスズ（ＩＴＯ）粒子、酸化アンチモンスズ（ＡＴＯ）粒子、酸化亜鉛（ＺｎＯ）粒子、Ａｌドープ酸化亜鉛（ＡｌドープＺｎＯ）粒子、フッ素ドープ二酸化スズ（ＦドープＳｎO_2）粒子、ニオブドープ二酸化チタン（ＮｂドープＴｉO_2）粒子などが挙げられる。金属微粒子としては、例えば、銀（Ａｇ）粒子、金（Ａｕ）粒子、銅（Ｃｕ）粒子、ニッケル（Ｎｉ）粒子など挙げられる。また、無機微粒子としては酸化タングステン系化合物が使用できる。酸化タングステン系化合物は、セシウム酸化タングステンであることが好ましい。酸化タングステン系化合物の詳細については、特開２０１６－００６４７６号公報の段落番号００８０を参酌でき、この内容は本明細書に組み込まれる。無機微粒

子の形状は特に制限されず、球状、非球状を問わず、シート状、ワイヤー状、チューブ状であってもよい。

[0055] 本発明の組成物が赤外線吸収剤を含有する場合、赤外線吸収剤の含有量は、組成物の全固形分の１～６０質量％であることが好ましく、１０～４０質量％であることがより好ましい。また、赤外線吸収剤の含有量は、近赤外線透過黒色色材１００質量部に対し、１０～２００質量部が好ましく、２０～１５０質量部がより好ましく、３０～８０質量部が更に好ましい。赤外線吸収剤は１種単独で用いてもよく、２種以上併用してもよい。赤外線吸収剤を２種以上併用する場合は、その合計が上記範囲であることが好ましい。

[0056] ＜＜有彩色着色剤＞＞

本発明の組成物は、有彩色着色剤を含有することが好ましい。なお、本明細書において、有彩色着色剤とは、白色着色剤および黒色着色剤以外の着色剤を意味する。有彩色着色剤は、極大吸収波長が４００～６５０ｎｍの範囲に有する着色剤が好ましい。

[0057] 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。染料であることが好ましい。また、有彩色着色剤は、架橋性基を有する化合物であることが好ましい。

[0058] 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、これらに限定されるものではない。

カラーインデックス（Ｃ．Ｉ．）Ｐｉｇｍｅｎｔ　Ｙｅｌｌｏｗ　１，２，３，４，５，６，１０，１１，１２，１３，１４，１５，１６，１７，１８，２０，２４，３１，３２，３４，３５，３５：１，３６，３６：１，３７，３７：１，４０，４２，４３，５３，５５，６０，６１，６２，６３，６５，７３，７４，７７，８１，８３，８６，９３，９４，９５，９７，９８，１００，１０１，１０４，１０６，１０８，１０９，１１０，１１３，１１４，１１５，１１６，１１７，１１８，１１９，１２０，１２３，１２５，１２６，１２７，１２８，１２９，１３７，１３８，１３９，１４７，１４８，１５０，１５１，１５２，１５３，１５４，１５５，１５６，１６

１，１６２，１６４，１６６，１６７，１６８，１６９，１７０，１７１，１７２，１７３，１７４，１７５，１７６，１７７，１７９，１８０，１８１，１８２，１８５，１８７，１８８，１９３，１９４，１９９，２１３，２１４等（以上、黄色顔料）、

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

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

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

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

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

これら有機顔料は、単独若しくは種々組み合わせて用いることができる。

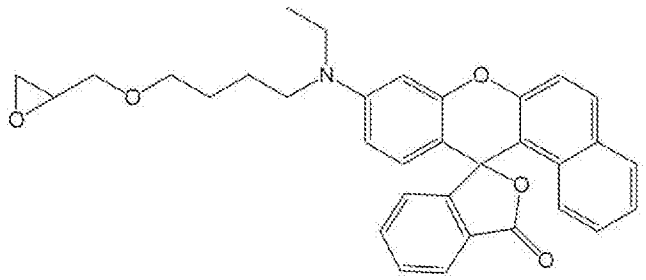
[0059] 染料としては特に制限はなく、公知の染料が使用できる。化学構造としては、ピラゾールアゾ系、アニリノアゾ系、トリアリールメタン系、アントラキノン系、アントラピリドン系、ベンジリデン系、オキソノール系、ピラゾ

ロトリアゾールアゾ系、ピリドンアゾ系、シアニン系、フェノチアジン系、ピロロピラゾールアゾメチン系、キサンテン系、フタロシアニン系、ベンゾピラン系、インジゴ系、ピロメテン系等の染料が使用できる。

[0060] 有彩色着色剤として色素多量体を用いてもよい。色素多量体は、溶剤に溶解して用いられる染料であることが好ましいが、粒子を形成していてもよい。色素多量体が粒子である場合は、色素多量体を溶剤などに分散して用いられる。粒子状態の色素多量体は、例えば乳化重合によって得ることができ、例えば、特開２０１５－２１４６８２号公報に記載されている化合物および製造方法が具体例として挙げられる。また、色素多量体は、特開２０１１－２１３９２５号公報、特開２０１３－０４１０９７号公報、特開２０１５－０２８１４４号公報、特開２０１５－０３０７４２号公報等に記載されている化合物を用いることもできる。

[0061] 架橋性基を有する有彩色着色剤としては、下記化合物が挙げられる。この化合物は、赤色染料である。

[化7]



[0062] 本発明の組成物は、有彩色着色剤としては赤色着色剤、青色着色剤および紫色着色剤から選ばれる少なくとも１種の着色剤を含有することが好ましく、赤色着色剤および／または青色着色剤を含有することがより好ましい。この態様によれば、可視領域の遮光性をより効果的に高めることができる。

[0063] 本発明の組成物が、有彩色着色剤を含有する場合、有彩色着色剤の含有量は、本発明の組成物の全固形分中０．１～６０質量％とすることが好ましい。下限は、０．５質量％以上がより好ましく、１．０質量％以上がさらに好ましい。上限は、５０質量％以下がより好ましく、４０質量％以下がさらに

好ましい。

有彩色着色剤の含有量は、近赤外線透過黒色色材の１００質量部に対し、１～１００質量部が好ましく、３０～１００質量部がより好ましい。また、有彩色着色剤の含有量は、上述した架橋性染料と上述した色素多量体Ａとの合計１００質量部に対し、１～１００質量部が好ましく、３０～１００質量部がより好ましい。

有彩色着色剤は１種単独で用いてもよく、２種以上併用してもよい。有彩色着色剤を２種以上併用する場合、その合計量が上記範囲内であることが好ましい。

[0064] ＜＜硬化性化合物＞＞

本発明の組成物は、硬化性化合物を含有する。硬化性化合物としては、重合性化合物、樹脂等が挙げられる。樹脂は、非架橋性の樹脂（架橋性基を有さない樹脂）であってもよく、架橋性の樹脂（架橋性基を有する樹脂）であってもよい。架橋性基としては、エチレン性不飽和結合を有する基、エポキシ基、アルコキシシリル基などが挙げられる。本発明では、硬化性化合物として、重合性化合物（好ましくはラジカル重合性化合物）と樹脂とを併用することが好ましい。また、樹脂は、後述するアルカリ可溶性樹脂を含むことが好ましい。なお、本発明において、硬化性化合物は、近赤外線透過黒色色材以外の成分である。

[0065] 本発明の組成物において、硬化性化合物の含有量は、組成物の全固形分に対して、１質量％以上が好ましく、５質量％以上がより好ましく、１０質量％以上が更に好ましく、１５質量％以上が特に好ましい。上限は、９０質量％以下が好ましく、８０質量％以下がより好ましく、７５質量％以下が更に好ましい。

[0066] ＜＜＜重合性化合物＞＞＞

重合性化合物は、モノマー、ポリマーのいずれの形態であってもよいが、モノマーが好ましい。モノマータイプの重合性化合物は、分子量が１００～３０００であることが好ましい。上限は、２０００以下が好ましく、１５０

０以下が更に好ましい。下限は、１５０以上が好ましく、２５０以上が更に好ましい。また、重合性化合物は、分子量分布を実質的に有さない化合物であることも好ましい。ここで、分子量分布を実質的に有さないとは、化合物の分散度（重量平均分子量（Ｍｗ）／数平均分子量（Ｍｎ））が、１．０～１．５であることが好ましく、１．０～１．３がより好ましい。重合性化合物は、ラジカルの作用により重合可能な化合物が好ましい。すなわち、重合性化合物は、ラジカル重合性化合物であることが好ましい。重合性化合物は、エチレン性不飽和結合を有する基を１個以上有する化合物が好ましく、エチレン性不飽和結合を有する基を２個以上有する化合物がより好ましく、エチレン性不飽和結合を有する基を３個以上有する化合物が更に好ましい。エチレン性不飽和結合を有する基の個数の上限は、たとえば、１５個以下が好ましく、６個以下がより好ましい。エチレン性不飽和結合を有する基としては、ビニル基、スチリル基、（メタ）アリル基、（メタ）アクリロイル基などが挙げられ、（メタ）アクリロイル基が好ましい。重合性化合物は、３～１５官能の（メタ）アクリレート化合物であることが好ましく、３～６官能の（メタ）アクリレート化合物であることがより好ましい。

[0067] 重合性化合物の例としては、特開２０１３－２５３２２４号公報の段落番号００３３～００３４の記載を参酌することができ、この内容は本明細書に組み込まれる。上記化合物としては、エチレンオキシ変性ペンタエリスリトールテトラアクリレート（市販品としては、ＮＫエステルＡＴＭ－３５Ｅ；新中村化学工業（株）製）、ジペンタエリスリトールトリアクリレート（市販品としては、ＫＡＹＡＲＡＤ　Ｄ－３３０；日本化薬（株）製）、ジペンタエリスリトールテトラアクリレート（市販品としては、ＫＡＹＡＲＡＤ　Ｄ－３２０；日本化薬（株）製）、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート（市販品としては　ＫＡＹＡＲＡＤ　Ｄ－３１０；日本化薬（株）製）、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート（市販品としては、ＫＡＹＡＲＡＤ　ＤＰＨＡ；日本化薬（株）製、Ａ－ＤＰＨ－１２Ｅ；新中村化学工業（株）製）、およびこれらの（メタ）アクリロイル基が

エチレングリコール、プロピレングリコール残基を介して結合している構造が好ましい。またこれらのオリゴマータイプも使用できる。また、特開２０１３－２５３２２４号公報の段落番号００３４～００３８の重合性化合物の記載を参酌することができ、この内容は本明細書に組み込まれる。また、特開２０１２－２０８４９４号公報の段落番号０４７７（対応する米国特許出願公開第２０１２／０２３５０９９号明細書の段落番号０５８５）に記載の重合性モノマー等が挙げられ、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

また、ジグリセリンＥＯ（エチレンオキシド）変性（メタ）アクリレート（市販品としては　Ｍ－４６０；東亞合成（株）製）が好ましい。ペンタエリスリトールテトラアクリレート（新中村化学工業（株）製、Ａ－ＴＭＭＴ）、１，６－ヘキサンジオールジアクリレート（日本化薬（株）製、ＫＡＹＡＲＡＤ　ＨＤＤＡ）も好ましい。これらのオリゴマータイプも使用できる。例えば、ＲＰ－１０４０（日本化薬（株）製）などが挙げられる。

[0068] 重合性化合物は、カルボキシ基、スルホ基、リン酸基等の酸基を有していてもよい。酸基を有する重合性化合物は、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基に非芳香族カルボン酸無水物を反応させて酸基を付加した重合性化合物がより好ましく、上述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ジペンタエリスリトールのうちの少なくとも一方である化合物が更に好ましい。市販品としては、アロニックス　Ｍ－５１０、Ｍ－５２０（東亞合成（株）製）、ＣＢＸ－０、ＣＢＸ－１（新中村化学工業（株）製）などが挙げられる。酸基を有する重合性化合物の酸価は、０．１～４０ｍｇＫＯＨ／ｇが好ましい。下限は５ｍｇＫＯＨ／ｇ以上がより好ましい。上限は、３０ｍｇＫＯＨ／ｇ以下がより好ましい。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、硬化性に優れる。

[0069] 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。カプロラクトン構造を有する化合物は、国際公開ＷＯ２０１５／１６６７７９号公報の段落番号０１５３～０１７０の記載を参酌でき、この内容は本明細書に組み込まれる。市販品としては、例えば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）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。

[0070] 重合性化合物は、イソシアヌル酸エチレンオキシド変性（メタ）アクリレートも好ましい。市販品としては、アロニックス　Ｍ－３１５、Ｍ－３１３（東亞合成（株）製）、ＮＫエステル　Ａ－９３００（新中村化学工業（株）製）、ＳＲ３６８（サートマー社製）などが挙げられる。チタニルフタロシアニン顔料と組み合わせて用いる重合性化合物としては、耐熱性の観点からＳＰ値（Ｓｏｌｕｂｉｌｉｔｙ　Ｐａｒａｍｅｔｅｒ）が高いほうが好ましい。ＳＰ値の高い重合性化合物としてはアロニックスＭ－３１５、Ｍ－３１３（東亞合成（株）製）が挙げられる。

[0071] 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号公報に記載のエチレンオキサイド系骨格を有

するウレタン化合物類も好適である。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又は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（新中村化学工業（株）製）、ＤＰＨＡ－４０Ｈ（日本化薬（株）製）、ＵＡ－３０６Ｈ、ＵＡ－３０６Ｔ、ＵＡ－３０６Ｉ、ＡＨ－６００、Ｔ－６００、ＡＩ－６００（共栄社化学（株）製）などが挙げられる。

[0072] 組成物中における重合性化合物の含有量は、組成物の全固形分に対して、０．１～５０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、４５質量％以下がより好ましく、４０質量％以下が更に好ましい。重合性化合物は、１種単独であってもよいし、２種以上を併用してもよい。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。

[0073] ＜＜＜樹脂＞＞＞

本発明の組成物は、硬化性化合物として樹脂を含有することができる。樹脂としては、アルカリ可溶性樹脂などが挙げられる。樹脂の重量平均分子量（Ｍｗ）は、２，０００～２，０００，０００が好ましい。上限は、１，０００，０００以下がより好ましく、５００，０００以下が更に好ましい。下限は、３，０００以上がより好ましく、５，０００以上が更に好ましい。樹脂の含有量は、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。組成物は、樹脂を１種類のみ含んでいてもよいし、２種類以上含んでいてもよい。樹脂を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。

[0074] （アルカリ可溶性樹脂）

本発明の組成物は、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。

[0075] アルカリ可溶性樹脂の分子量は、特に限定されないが、重量平均分子量（Ｍｗ）が５，０００～１００，０００であることが好ましい。数平均分子量（Ｍｎ）は、１，０００～２０，０００であることが好ましい。

アルカリ可溶性樹脂としては、アルカリ溶解を促進する基を有する樹脂の中から適宜選択することができる。アルカリ溶解を促進する基（以下、酸基ともいう）としては、例えば、カルボキシ基、リン酸基、スルホ基、フェノール性ヒドロキシ基などが挙げられ、カルボキシ基が好ましい。これら酸基は、１種のみであってもよいし、２種以上であってもよい。

[0076] 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い。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。

[0077] アルカリ可溶性樹脂は、側鎖にカルボキシ基を有するポリマーが好ましい。具体例としては、メタクリル酸共重合体、アクリル酸共重合体、イタコン酸共重合体、クロトン酸共重合体、マレイン酸共重合体、部分エステル化マレイン酸共重合体、ノボラック樹脂などのアルカリ可溶性フェノール樹脂、側鎖にカルボキシ基を有する酸性セルロース誘導体、ヒドロキシ基を有するポリマーに酸無水物を付加させた樹脂が挙げられる。特に、（メタ）アクリル酸と、これと共重合可能な他のモノマーとの共重合体が、アルカリ可溶性樹脂として好適である。（メタ）アクリル酸と共重合可能な他のモノマーとしては、アルキル（メタ）アクリレート、アリール（メタ）アクリレート、ビニル化合物などが挙げられる。アルキル（メタ）アクリレートおよびアリール（メタ）アクリレートとしては、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、ペンチル（メタ）アクリレ

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

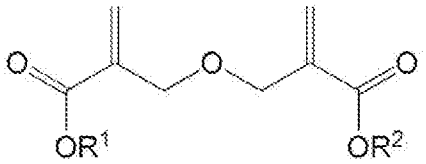
[0078] 膜の架橋効率を向上させるために、重合性基を有するアルカリ可溶性樹脂を使用してもよい。重合性基としては、（メタ）アリル基、（メタ）アクリロイル基等が挙げられる。重合性基を有したアルカリ可溶性樹脂は、重合性基を側鎖に含有したアルカリ可溶性樹脂等が有用である。重合性基を含有するアルカリ可溶性樹脂としては、ダイヤナールＮＲシリーズ（三菱レイヨン株式会社製）、Ｐｈｏｔｏｍｅｒ６１７３（ＣＯＯＨ含有　ｐｏｌｙｕｒｅｔｈａｎｅ　ａｃｒｙｌｉｃ　ｏｌｉｇｏｍｅｒ．Ｄｉａｍｏｎｄ　Ｓｈａｍｒｏｃｋ　Ｃｏ．，Ｌｔｄ．製）、ビスコートＲ－２６４、ＫＳレジスト１０６（いずれも大阪有機化学工業株式会社製）、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（株）ダイセル製）、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。

[0079] 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。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。

[0080] アルカリ可溶性樹脂は、下記式（ＥＤ１）で示される化合物および／または下記式（ＥＤ２）で表される化合物（以下、これらの化合物を「エーテルダイマー」と称することもある。）を含むモノマー成分を重合してなるポリマーを含むことも好ましい。

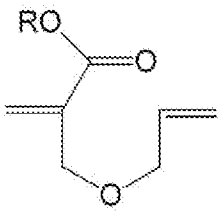
[0081] [化8]



(ED1)

[0082] 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9]



(ED2)

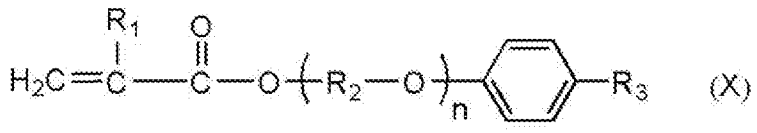
式（ＥＤ２）中、Ｒは水素原子または炭素数１～３０の有機基を表す。式（ＥＤ２）の具体例としては、特開２０１０－１６８５３９号公報の記載を参酌できる。

[0083] 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基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。

[0084] エーテルダイマーの具体例としては、特開２０１３－２９７６０号公報の段落番号０３１７を参酌することができ、この内容は本明細書に組み込まれる。エーテルダイマーは、１種のみであってもよいし、２種以上であってもよい。

[0085] 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10]



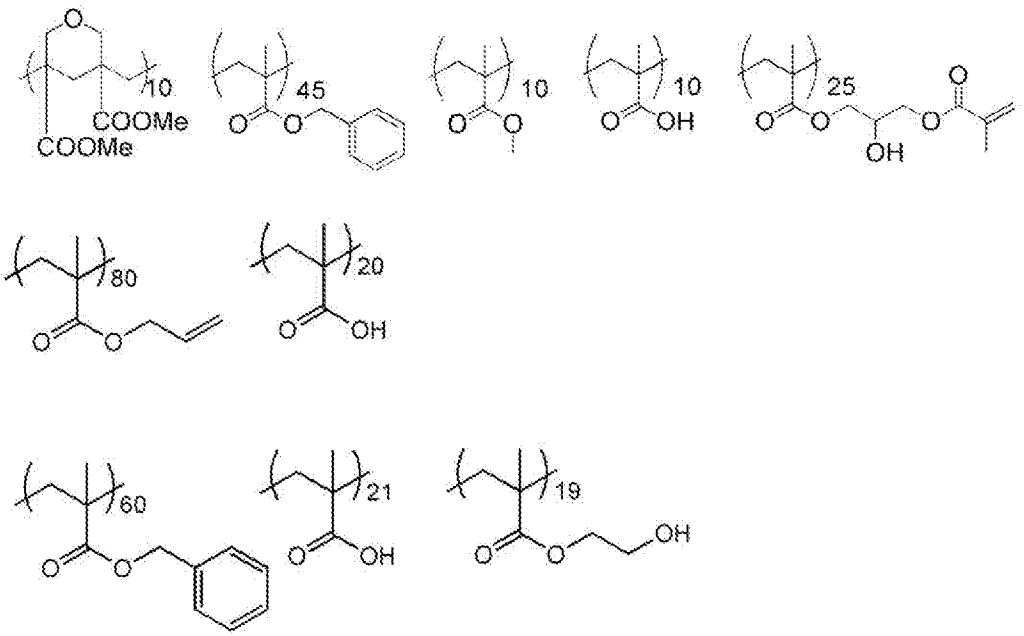
式（Ｘ）において、R_1は水素原子またはメチル基を表し、R_2は炭素数２～１０のアルキレン基を表し、R_3は水素原子またはベンゼン環を含んでもよい炭素数１～２０のアルキル基を表す。ｎは１～１５の整数を表す。

[0086] 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。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。

[0087] 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。下記樹脂中、主鎖に付記した数値はモル比である。

[化11]



[0088] アルカリ可溶性樹脂は、特開２０１２－２０８４９４号公報の段落番号０５５８～０５７１（対応する米国特許出願公開第２０１２／０２３５０９９号明細書の０６８５～０７００）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２０１２－０３２７

７０号公報の段落番号００３０～００７２に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。

[0089] 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以下が更に好ましく、１５０ｍｇＫＯＨ／ｇ以下が更により好ましく、１２０ｍｇＫＯＨ／ｇ以下が特に好ましい。

[0090] 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、０．１～２０質量％が好ましい。下限は、０．５質量％以上がより好ましく、１質量％以上が更に好ましく、２質量％以上が更により好ましく、３質量％以上が特に好ましい。上限は、１２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。

[0091]（その他の樹脂）

本発明の組成物は、上述したアルカリ可溶性樹脂以外（その他の樹脂ともいう）を含有することができる。その他の樹脂としては、例えば、（メタ）アクリル樹脂、（メタ）アクリルアミド樹脂、エン・チオール樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリフェニレン樹脂、ポリアリーレンエーテルフォスフィンオキシド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリオレフィン樹脂、環状オレフィン樹脂、ポリエステル樹脂、スチレン樹脂、シロキサン樹脂、エポキシ樹脂などが挙げられる。環状オレフィン樹脂としては、耐熱性向上の観点からノルボルネン樹脂が好ましく用いることができる。ノルボルネン樹脂の市販品としては、例えば、ＪＳＲ（株）製のＡＲＴＯＮシリーズ（例えば、ＡＲＴＯＮ　Ｆ４５２０）などが挙げられる。

[0092] エポキシ樹脂としては、例えばフェノール化合物のグリシジルエーテル化物であるエポキシ樹脂、各種ノボラック樹脂のグリシジルエーテル化物であ

るエポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、脂肪族系エポキシ樹脂、複素環式エポキシ樹脂、グリシジルエステル系エポキシ樹脂、グリシジルアミン系エポキシ樹脂、ハロゲン化フェノール類をグリシジル化したエポキシ樹脂、エポキシ基をもつケイ素化合物とそれ以外のケイ素化合物との縮合物、エポキシ基を持つ重合性不飽和化合物とそれ以外の他の重合性不飽和化合物との共重合体等が挙げられる。エポキシ基を持つ重合性不飽和化合物とそれ以外の他の重合性不飽和化合物との共重合体としては、市場から入手可能な製品では、マープルーフＧ－０１５０Ｍ、Ｇ－０１０５ＳＡ、Ｇ－０１３０ＳＰ、Ｇ－０２５０ＳＰ、Ｇ－１００５Ｓ、Ｇ－１００５ＳＡ、Ｇ－１０１０Ｓ、Ｇ－２０５０Ｍ、Ｇ－０１１００、Ｇ－０１７５８（日油（株）製）等が挙げられる。

[0093] エポキシ樹脂のエポキシ当量は、３１０～３３００ｇ／ｅｑが好ましく、３１０～１７００ｇ／ｅｑがより好ましく、３１０～１０００ｇ／ｅｑが更に好ましい。エポキシ樹脂は１種又は２種以上を混合して用いても良い。

[0094] エポキシ樹脂は、市販品を用いることもできる。市販品としては、例えば、以下のエポキシ樹脂が挙げられる。ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂として、ＪＥＲ８２７、ＪＥＲ８２８、ＪＥＲ８３４、ＪＥＲ１００１、ＪＥＲ１００２、ＪＥＲ１００３、ＪＥＲ１０５５、ＪＥＲ１００７、ＪＥＲ１００９、ＪＥＲ１０１０（以上、三菱化学（株）製）、ＥＰＩＣＬＯＮ８６０、ＥＰＩＣＬＯＮ１０５０、ＥＰＩＣＬＯＮ１０５１、ＥＰＩＣＬＯＮ１０５５（以上、ＤＩＣ（株）製）等が挙げられる。ビスフェノールＦ型エポキシ樹脂は、ＪＥＲ８０６、ＪＥＲ８０７、ＪＥＲ４００４、ＪＥＲ４００５、ＪＥＲ４００７、ＪＥＲ４０１０（以上、三菱化学（株）製）、ＥＰＩＣＬＯＮ８３０、ＥＰＩＣＬＯＮ８３５（以上、ＤＩＣ（株）製）、ＬＣＥ－２１、ＲＥ－６０２Ｓ（以上、日本化薬（株）製）等が挙げられる。フェノールノボラック型エポキシ樹脂として、ＪＥＲ１５２、ＪＥＲ１５４、ＪＥＲ１５７Ｓ７０、ＪＥＲ１５７Ｓ６５（以上、三菱化学（株）製）、ＥＰＩＣＬＯＮ　Ｎ－７４０、ＥＰＩＣＬＯＮ　Ｎ－７７０、ＥＰＩＣＬＯＮ　Ｎ

－７７５（以上、ＤＩＣ（株）製）等が挙げられる。クレゾールノボラック型エポキシ樹脂として、ＥＰＩＣＬＯＮ　Ｎ－６６０、ＥＰＩＣＬＯＮ　Ｎ－６６５、ＥＰＩＣＬＯＮ　Ｎ－６７０、ＥＰＩＣＬＯＮ　Ｎ－６７３、ＥＰＩＣＬＯＮ　Ｎ－６８０、ＥＰＩＣＬＯＮ　Ｎ－６９０、ＥＰＩＣＬＯＮ　Ｎ－６９５（以上、ＤＩＣ（株）製）、ＥＯＣＮ－１０２０（日本化薬（株）製）等が挙げられる。脂肪族系エポキシ樹脂として、ＡＤＥＫＡ　ＲＥＳＩＮ　ＥＰ－４０８０Ｓ、同ＥＰ－４０８５Ｓ、同ＥＰ－４０８８Ｓ（以上、（株）ＡＤＥＫＡ製）、セロキサイド２０２１Ｐ、セロキサイド２０８１、セロキサイド２０８３、セロキサイド２０８５、ＥＨＰＥ３１５０、ＥＰＯＬＥＡＤ　ＰＢ　３６００、同ＰＢ　４７００（以上、（株）ダイセル製）、デナコール　ＥＸ－２１２Ｌ、ＥＸ－２１４Ｌ、ＥＸ－２１６Ｌ、ＥＸ－３２１Ｌ、ＥＸ－８５０Ｌ（以上、ナガセケムテックス（株）製）等が挙げられる。その他にも、ＡＤＥＫＡ　ＲＥＳＩＮ　ＥＰ－４０００Ｓ、同ＥＰ－４００３Ｓ、同ＥＰ－４０１０Ｓ、同ＥＰ－４０１１Ｓ（以上、（株）ＡＤＥＫＡ製）、ＮＣ－２０００、ＮＣ－３０００、ＮＣ－７３００、ＸＤ－１０００、ＥＰＰＮ－５０１、ＥＰＰＮ－５０２（以上、（株）ＡＤＥＫＡ製）、ＪＥＲ１０３１Ｓ（三菱化学（株）製）等が挙げられる。

[0095] エポキシ樹脂の含有量は、組成物の全固形分に対して、１～３０質量％が好ましい。下限は、２質量％以上がより好ましく、３質量％以上が更に好ましい。上限は、２５質量％以下がより好ましく、２０質量％以下が更に好ましい。本発明の組成物は、エポキシ樹脂を、１種類のみ含んでいてもよいし、２種類以上含んでいてもよい。２種類以上含む場合は、その合計量が上記範囲となることが好ましい。

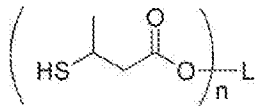
また、組成物がエポキシ樹脂と重合性化合物とを含む場合、重合性化合物と、エポキシ樹脂との質量比は、重合性化合物：エポキシ樹脂＝１００：１～１００：４００が好ましく、１００：１～１００：１００がより好ましい。

[0096] ＜＜＜多官能チオール化合物＞＞＞

本発明の組成物は、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12]



（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。）

[0097] 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。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。

[0098] ＜＜光重合開始剤＞＞

本発明の組成物は、硬化性化合物として重合性化合物を用いる場合、光重合開始剤を含有することが好ましい。光重合開始剤としては、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領域の光に対して感光性を有する化合物が好ましい。光重合開始剤は、光ラジカル重合開始剤が好ましい。

[0099] 光重合開始剤としては、例えば、ハロゲン化炭化水素誘導体（例えば、トリアジン骨格を有する化合物、オキサジアゾール骨格を有する化合物など）、アシルホスフィンオキサイド等のアシルホスフィン化合物、ヘキサアリ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号公報に記載の化合物、独国特許３３３７０２４号明細書に記載の化合物、Ｆ．Ｃ．Ｓｃｈａｅｆｅｒなどによる Ｊ．Ｏｒｇ．Ｃｈｅｍ．；２９、１５２７（１９６４）記載の化合物、特開昭６２－５８２４１号公報に記載の化合物、特開平５－２８１７２８号公報に記載の化合物、特開平５－３４９２０号公報に記載の化合物、米国特許第４２１２９７６号明細書に記載の化合物などが挙げられる。

[0100] 光重合開始剤は、露光感度の観点から、トリハロメチルトリアジン化合物、ベンジルジメチルケタール化合物、α－ヒドロキシケトン化合物、α－アミノケトン化合物、アシルホスフィン化合物、フォスフィンオキサイド化合物、メタロセン化合物、オキシム化合物、トリアリールイミダゾールダイマー、オニウム化合物、ベンゾチアゾール化合物、ベンゾフェノン化合物、アセトフェノン化合物、シクロペンタジエン－ベンゼン－鉄錯体、ハロメチルオキサジアゾール化合物および３－アリール置換クマリン化合物からなる群より選択される化合物が好ましい。特に、本発明の組成物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、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。光重合開始剤の具体例としては、特開２０１３－２９７６０号公報の段落番号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。

[0101] 光重合開始剤としては、α－ヒドロキシケトン化合物、α－アミノケトン化合物、及び、アシルホスフィン化合物も好適に用いることができる。例えば、特開平１０－２９１９６９号公報に記載のα－アミノケトン化合物、特許第４２２５８９８号公報に記載のアシルホスフィン化合物も用いることができる。α－ヒドロキシケトン化合物としては、ＩＲＧＡＣＵＲＥ－１８４、ＤＡＲＯＣＵＲ－１１７３、ＩＲＧＡＣＵＲＥ－５００、ＩＲＧＡＣＵＲＥ－２９５９、ＩＲＧＡＣＵＲＥ－１２７（以上、ＢＡＳＦ社製）を用いることができる。α－アミノケトン化合物としては、ＩＲＧＡＣＵＲＥ－９０７、ＩＲＧＡＣＵＲＥ－３６９、ＩＲＧＡＣＵＲＥ－３７９、及び、ＩＲＧＡＣＵＲＥ－３７９ＥＧ（以上、ＢＡＳＦ社製）を用いることができる。α－アミノケトン化合物は、特開２００９－１９１１７９号公報に記載の化合物を用いることができる。アシルホスフィン化合物としては、市販品であるＩＲＧＡＣＵＲＥ－８１９やＤＡＲＯＣＵＲ－ＴＰＯ（以上、ＢＡＳＦ社製）を用いることができる。

[0102] 光重合開始剤は、オキシム化合物を用いることが好ましい。オキシム化合物の具体例としては、特開２００１－２３３８４２号公報、特開２０００－８００６８号公報、特開２００６－３４２１６６号公報、特開２０１６－２１０１２号公報に記載の化合物などが挙げられる。本発明において好適に用いることのできるオキシム化合物としては、例えば、３－ベンゾイルオキシイミノブタン－２－オン、３－アセトキシイミノブタン－２－オン、３－プロピオニルオキシイミノブタン－２－オン、２－アセトキシイミノペンタン－３－オン、２－アセトキシイミノ－１－フェニルプロパン－１－オン、２－ベンゾイルオキシイミノ－１－フェニルプロパン－１－オン、３－（４－トルエンスルホニルオキシ）イミノブタン－２－オン、及び２－エトキシカルボニルオキシイミノ－１－フェニルプロパン－１－オンなどが挙げられる。Ｊ．Ｃ．Ｓ．Ｐｅｒｋｉｎ ＩＩ（１９７９年、ｐｐ．１６５３－１６６０）、Ｊ．Ｃ．Ｓ．Ｐｅｒｋｉｎ ＩＩ（１９７９年、ｐｐ．１５６－１６２）、Ｊｏｕｒｎａｌ ｏｆ Ｐｈｏｔｏｐｏｌｙｍｅｒ Ｓｃｉｅｎｃｅ

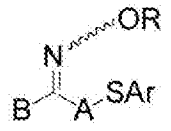
ａｎｄ　Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｙ（１９９５年、ｐｐ．２０２－２３２）、特開２０００－６６３８５号公報、特開２０００－８００６８号公報、特表２００４－５３４７９７号公報、特開２００６－３４２１６６号公報に記載の化合物等も挙げられる。

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

[0103] 上記以外のオキシム化合物として、カルバゾール環のＮ位にオキシムが連結した特表２００９－５１９９０４号公報に記載の化合物、ベンゾフェノン部位にヘテロ置換基が導入された米国特許第７６２６９５７号公報に記載の化合物、色素部位にニトロ基が導入された特開２０１０－１５０２５号公報及び米国特許公開２００９－２９２０３９号公報に記載の化合物、国際公開ＷＯ２００９／１３１１８９号公報に記載のケトオキシム化合物、トリアジン骨格とオキシム骨格を同一分子内に含有する米国特許７５５６９１０号公報に記載の化合物、４０５ｎｍに吸収極大を有しｇ線光源に対して良好な感度を有する特開２００９－２２１１１４号公報に記載の化合物などを用いてもよい。

[0104] オキシム化合物は、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。

[0105] [化13]



(OX-1)

[0106] 式（ＯＸ－１）中、ＲおよびＢは各々独立に一価の置換基を表し、Ａは二価の有機基を表し、Ａｒはアリール基を表す。式（ＯＸ－１）の詳細については、特開２０１３－０２９７６０号公報の段落番号０２７６～０３０４の記載を参酌でき、この内容は本明細書に組み込まれる。

[0107] 光重合開始剤として、フッ素原子を有するオキシム化合物を用いることもできる。フッ素原子を有するオキシム化合物の具体例としては、特開２０１０－２６２０２８号公報に記載の化合物、特表２０１４－５００８５２号公報に記載の化合物２４、３６～４０、特開２０１３－１６４４７１号公報に記載の化合物（Ｃ－３）などが挙げられる。この内容は本明細書に組み込まれる。

[0108] 光重合開始剤として、ニトロ基を有するオキシム開始剤を用いることもできる。ニトロ基を有するオキシム化合物は、二量体とすることも好ましい。ニトロ基を有するオキシム化合物の具体例としては、特開２０１３－１１４２４９号公報の段落番号００３１～００４７、特開２０１４－１３７４６６号公報の段落番号０００８～００１２及び００７０～００７９に記載されている化合物、特許４２２３０７１号公報の段落番号０００７～００２５に記載されている化合物、アデカアークルズＮＣＩ－８３１（（株）ＡＤＥＫＡ製））が挙げられる。

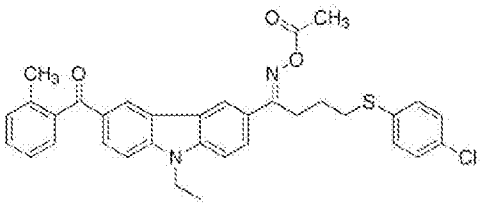
[0109] 光重合開始剤として、フルオレン環を有するオキシム化合物を用いることもできる。フルオレン環を有するオキシム化合物の具体例としては、特開２０１４－１３７４６６号公報に記載の化合物が挙げられる。この内容は本明細書に組み込まれる。

[0110] 光重合開始剤として、ベンゾフラン骨格を有するオキシム化合物を用いることもできる。具体例としては、国際公開ＷＯ２０１５／０３６９１０号公報に記載されている化合物ＯＥ－０１～ＯＥ－７５が挙げられる。

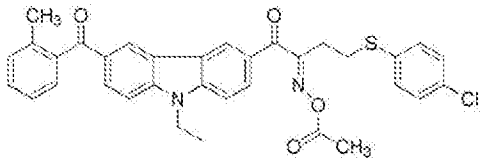
[0111] オキシム化合物の好ましい具体例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されない。

[0112]

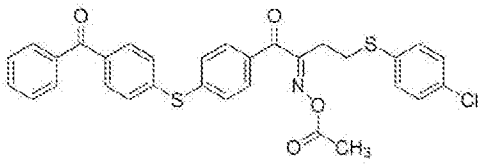
[化14]



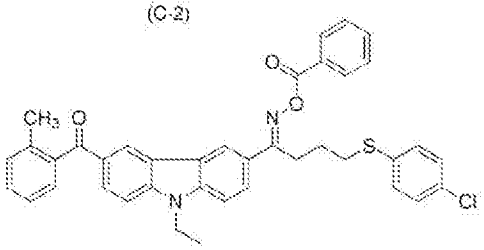
(C-1)



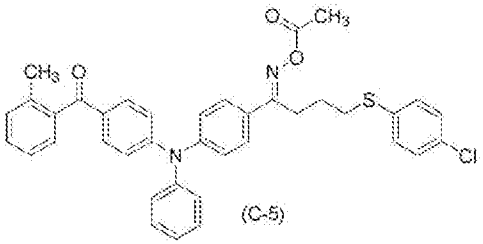
(C-2)



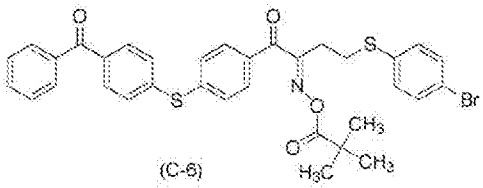
(C-3)



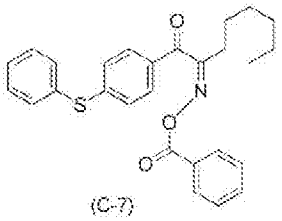
(C-4)



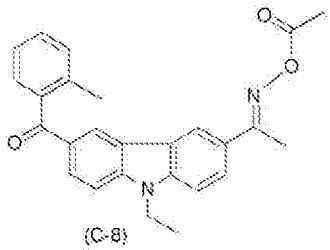
(C-5)



(C-6)

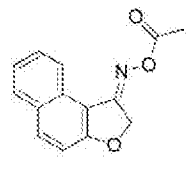


(C-7)

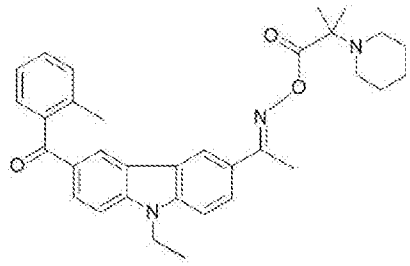


(C-8)

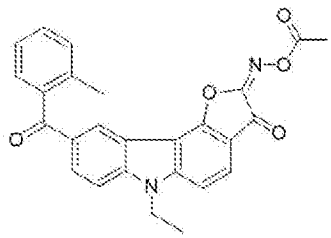
[化15]



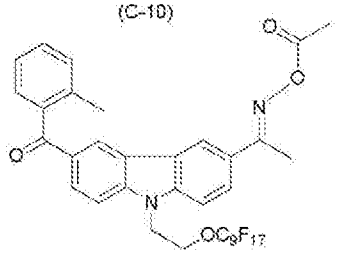
(C-9)



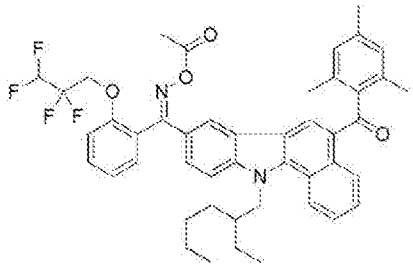
(C-10)



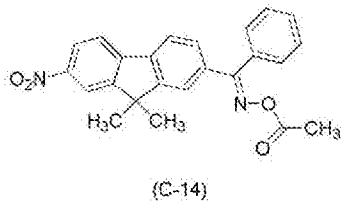
(C-11)



(C-12)



(C-13)



(C-14)

[0113] オキシム化合物は、３５０ｎｍ～５００ｎｍの波長領域に吸収極大を有する化合物が好ましく、３６０ｎｍ～４８０ｎｍの波長領域に吸収極大を有する化合物がより好ましい。オキシム化合物は、３６５ｎｍ及び４０５ｎｍの吸光度が高い化合物が好ましい。

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

化合物のモル吸光係数は、公知の方法を用いて測定することができる。例えば、紫外可視分光光度計（Ｖａｒｉａｎ社製Ｃａｒｙ－５　ｓｐｅｃｔｒｏｐｈｏｔｏｍｅｔｅｒ）にて、酢酸エチル溶媒を用い、０．０１ｇ／Ｌの濃度で測定することが好ましい。

[0114] 光重合開始剤は、オキシム化合物とα－アミノケトン化合物とを含むことも好ましい。両者を併用することで、現像性が向上し、矩形性に優れたパターンを形成しやすい。オキシム化合物とα－アミノケトン化合物とを併用する場合、オキシム化合物１００質量部に対して、α－アミノケトン化合物が５０～６００質量部が好ましく、１５０～４００質量部がより好ましい。

[0115] 光重合開始剤の含有量は、組成物の全固形分に対し０．１～５０質量％が好ましく、０．５～３０質量％がより好ましく、１～２０質量％が更に好ましい。光重合開始剤の含有量が上記範囲であれば、より良好な感度とパターン形成性が得られる。本発明の組成物は、光重合開始剤を、１種類のみ含んでいてもよいし、２種類以上含んでいてもよい。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。

[0116] ＜＜溶剤＞＞

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

[0117] 有機溶剤としては、エステル類、エーテル類、ケトン類、芳香族炭化水素類などが挙げられる。具体例としては、３－エトキシプロピオン酸メチル、３－エトキシプロピオン酸エチル、エチルセロソルブアセテート、乳酸エチル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、酢酸ブチル、３－メトキシプロピオン酸メチル、２－ヘプタノン、シクロヘキサノン、エチルカルビトールアセテート、ブチルカルビトールアセテート、プロピレングリコールメチルエーテル、及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートなどが挙げられる。有機溶剤の詳細は、国際公開ＷＯ２０１５／１６６７７９号公報の段落番号０２２３の記載を参酌でき、この内容は本明細書に組み込まれる。

ただし溶剤としての芳香族炭化水素類（ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等）は、環境面等の理由により低減したほうがよい場合があ

り、例えば、有機溶剤全量に対して、５０質量ｐｐｍ（ｐａｒｔｓ　ｐｅｒ　ｍｉｌｌｉｏｎ）以下が好ましく、１０質量ｐｐｍ以下がより好ましく、１質量ｐｐｍ以下が更に好ましい。

[0118] 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種以上組み合わせて用いる場合、３－エトキシプロピオン酸メチル、３－エトキシプロピオン酸エチル、エチルセロソルブアセテート、乳酸エチル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、酢酸ブチル、３－メトキシプロピオン酸メチル、２－ヘプタノン、シクロヘキサノン、エチルカルビトールアセテート、ブチルカルビトールアセテート、プロピレングリコールメチルエーテル、及びプロピレングリコールメチルエーテルアセテートから選択される２種以上で構成される混合溶液が好ましい。

[0119] 金属含有量の少ない溶剤を用いることが好ましく、溶剤の金属含有量は、例えば１０質量ｐｐｂ（ｐａｒｔｓ　ｐｅｒ　ｂｉｌｌｉｏｎ）以下であることが好ましい。必要に応じて質量ｐｐｔ（ｐａｒｔｓ　ｐｅｒ　ｔｒｉｌｌｉｏｎ）レベルの溶剤を用いてもよく、そのような高純度溶剤は例えば東洋合成社が提供している（化学工業日報、２０１５年１１月１３日）。

[0120] 溶剤から金属等の不純物を除去する方法としては、例えば、蒸留（分子蒸留や薄膜蒸留等）やフィルタを用いたろ過を挙げることができる。ろ過に用いるフィルタのフィルタ孔径としては、１０ｎｍ以下が好ましく、５ｎｍ以下がより好ましく、３ｎｍ以下が更に好ましい。フィルタの材質は、ポリテトラクロロエチレン、ポリエチレンまたはナイロンが好ましい。

[0121] 溶剤は、異性体（同じ原子数で異なる構造の化合物）が含まれていてもよい。異性体は、１種のみが含まれていてもよいし、複数種含まれていてもよい。

[0122] 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。

[0123] 溶剤の含有量は、組成物の全量に対し、１０～９０質量％であることが好ましく、２０～８０質量％であることがより好ましく、２５～７５質量％で

あることが更に好ましい。

[0124] ＜＜重合禁止剤＞＞

本発明の組成物は、重合禁止剤を含有してもよい。重合禁止剤としては、ハイドロキノン、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。

重合禁止剤の含有量は、組成物の全固形分に対して、０．０１～５質量％が好ましい。

[0125] ＜＜シランカップリング剤＞＞

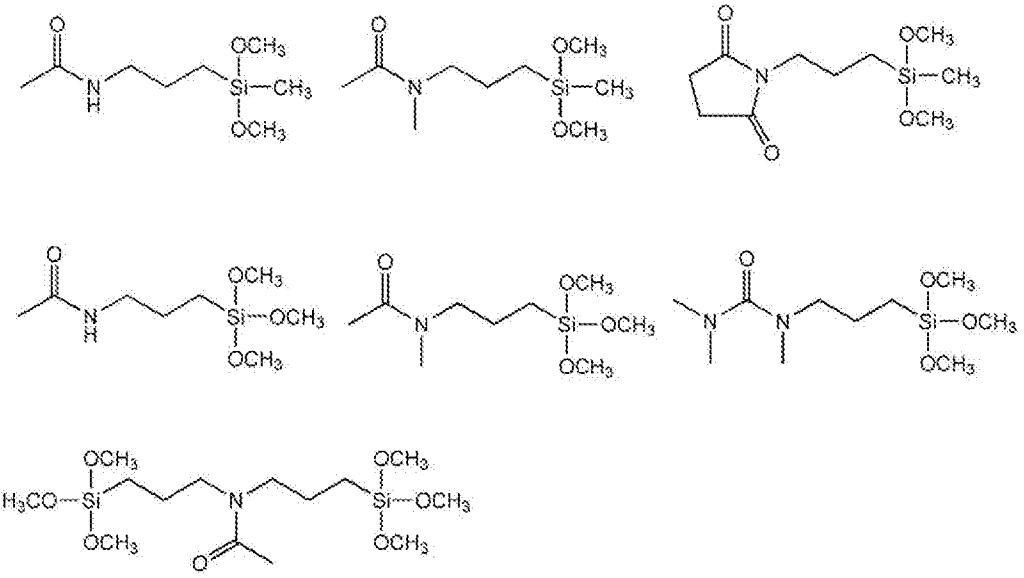
本発明の組成物は、更に、シランカップリング剤を含有することができる。なお、本発明におけるシランカップリング剤は、上述した近赤外線透過黒色色材とは異なる成分である。

本明細書において、シランカップリング剤は、加水分解性基とそれ以外の官能基とを有するシラン化合物を意味する。加水分解性基とは、ケイ素原子に直結し、加水分解反応及び縮合反応の少なくともいずれかによってシロキサン結合を生じ得る置換基をいう。加水分解性基としては、例えば、ハロゲン原子、アルコキシ基、アシルオキシ基などが挙げられ、アルコキシ基が好ましい。すなわち、シランカップリング剤は、アルコキシシリル基を有する化合物が好ましい。加水分解性基以外の官能基は、樹脂との間で相互作用もしくは結合を形成して親和性を示す基が好ましい。例えば、ビニル基、スチリル基、（メタ）アクリロイル基、メルカプト基、エポキシ基、オキセタニル基、アミノ基、ウレイド基、スルフィド基、イソシアネート基などが挙げられ、（メタ）アクリロイル基およびエポキシ基が好ましい。

[0126] シランカップリング剤の具体例としては、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、２－（３，４－エポキシシクロヘキシル）エチル

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

[化16]



[0127] 市販品としては、信越シリコーン社製のＫＢＭ－１３、ＫＢＭ－２２、ＫＢＭ－１０３、ＫＢＥ－１３、ＫＢＥ－２２、ＫＢＥ－１０３、ＫＢＭ－３０３３、ＫＢＥ－３０３３、ＫＢＭ－３０６３、ＫＢＭ－３０６６、ＫＢＭ－３０８６、ＫＢＥ－３０６３、ＫＢＥ－３０８３、ＫＢＭ－３１０３、ＫＢＭ－３０６６、ＫＢＭ－７１０３、ＳＺ－３１、ＫＰＮ－３５０４、ＫＢＭ－１００３、ＫＢＥ－１００３、ＫＢＭ－３０３、ＫＢＭ－４０２、ＫＢＭ－４０３、ＫＢＥ－４０２、ＫＢＥ－４０３、ＫＢＭ－１４０３、ＫＢＭ－５０２、ＫＢＭ－５０３、ＫＢＥ－５０２、ＫＢＥ－５０３、ＫＢＭ－５１０３、ＫＢＭ－６０２、ＫＢＭ－６０３、ＫＢＭ－９０３、ＫＢＥ－９０３、ＫＢＥ－９１０３、ＫＢＭ－５７３、ＫＢＭ－５７５、ＫＢＭ－９６５９、ＫＢＥ－５８５、ＫＢＭ－８０２、ＫＢＭ－８０３、ＫＢＥ－８４６、ＫＢＥ－９００７、Ｘ－４０－１０５３、Ｘ－４１－１０５９Ａ、Ｘ－４１－１０５６、Ｘ－４１－１８０５、Ｘ－４１－１８１８、Ｘ－４１－１８１０、Ｘ－４０－２６５１、Ｘ－４０－２６５５Ａ、ＫＲ－５１３、ＫＣ－８９Ｓ，ＫＲ－５００、Ｘ－４０－９２２５、Ｘ－４０－９２４６、Ｘ－４０－９２５０、ＫＲ－４０１Ｎ、Ｘ－４０－９２２７、Ｘ－４０－９２４７、ＫＲ－５１０、ＫＲ－９２１８、ＫＲ－２１３、Ｘ－４０－２３０８、Ｘ－

４０－９２３８などが挙げられる。シランカップリング剤として、特開２００９－２８８７０３号公報の段落番号００１８～００３６に記載の化合物、特開２００９－２４２６０４号公報の段落番号００５６～００６６に記載の化合物、国際公開ＷＯ２０１５／１６６７７９号公報の段落番号０２２９～０２３６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。

[0128] シランカップリング剤の含有量は、組成物の全固形分に対して、０．１～３０質量％が好ましく、０．５～２０質量％がより好ましく、１～１０質量％が更に好ましい。

[0129] ＜＜＜界面活性剤＞＞＞

本発明の組成物は、塗布性をより向上させる観点から、各種の界面活性剤を含有してもよい。界面活性剤としては、フッ素系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、シリコーン系界面活性剤などの各種界面活性剤を使用できる。界面活性剤は、国際公開ＷＯ２０１５／１６６７７９号公報の段落番号０２３８～０２４５を参酌でき、この内容は本明細書に組み込まれる。

[0130] 本発明の組成物にフッ素系界面活性剤を含有させることで、塗布液として調製したときの液特性（特に、流動性）がより向上し、塗布厚の均一性や省液性をより改善することができる。フッ素系界面活性剤を含有する組成物を適用した塗布液を用いて膜形成する場合、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。

[0131] 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、５～３０質量％がより好ましく、７～２５質量％が更に好ましい。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。

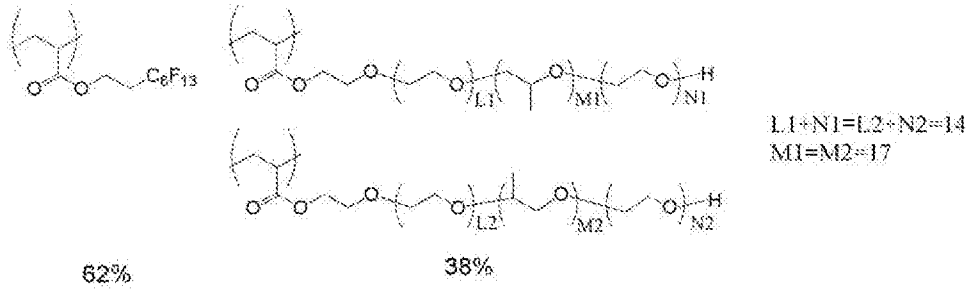
[0132] フッ素系界面活性剤として具体的には、特開２０１４－４１３１８号公報の段落番号００６０～００６４（対応する国際公開２０１４／１７６６９号

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

[0133] また、フッ素系界面活性剤は、フッ素原子を含有する官能基を持つ分子構造で、熱を加えるとフッ素原子を含有する官能基の部分が切断されてフッ素原子が揮発するアクリル系化合物も好適に使用できる。このようなフッ素系界面活性剤としては、ＤＩＣ（株）製のメガファックＤＳシリーズ（化学工業日報、２０１６年２月２２日）（日経産業新聞、２０１６年２月２３日）、例えばメガファックＤＳ－２１が挙げられ、これらを用いることができる。

[0134] フッ素系界面活性剤は、ブロックポリマーを用いることもできる。例えば特開２０１１－８９０９０号公報に記載された化合物が挙げられる。フッ素系界面活性剤は、フッ素原子を有する（メタ）アクリレート化合物に由来する繰り返し単位と、アルキレンオキシ基（好ましくはエチレンオキシ基、プロピレンオキシ基）を２以上（好ましくは５以上）有する（メタ）アクリレート化合物に由来する繰り返し単位と、を含む含フッ素高分子化合物も好ましく用いることができる。下記化合物も本発明で用いられるフッ素系界面活性剤として例示される。

[化17]



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

[0135] フッ素系界面活性剤は、エチレン性不飽和基を側鎖に有する含フッ素重合体を用いることもできる。具体例としては、特開２０１０－１６４９６５号公報の段落番号００５０～００９０および段落番号０２８９～０２９５に記載された化合物、例えばＤＩＣ（株）製のメガファックＲＳ－１０１、ＲＳ－１０２、ＲＳ－７１８Ｋ、ＲＳ－７２－Ｋ等が挙げられる。フッ素系界面活性剤は、特開２０１５－１１７３２７号公報の段落番号００１５～００１５８に記載の化合物を用いることもできる。

[0136] ノニオン系界面活性剤としては、グリセロール、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン並びにそれらのエトキシレート及びプロポキシレート（例えば、グリセロールプロポキシレート、グリセロールエトキシレート等）、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレート、ソルビタン脂肪酸エステル、プルロニックＬ１０、Ｌ３１、Ｌ６１、Ｌ６２、１０Ｒ５、１７Ｒ２、２５Ｒ２（ＢＡＳＦ社製）、テトロニック３０４、７０１、７０４、９０１、９０４、１５０Ｒ１（ＢＡＳＦ社製）、ソルスパース２００００（日本ルーブリゾール（株）製）、ＮＣＷ－１０１、ＮＣＷ－１００１、ＮＣＷ－１００２（和光純薬工業（株）製）、パイオニン

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

[0137] 界面活性剤の含有量は、組成物の全固形分に対して、０．００１～２．０質量％が好ましく、０．００５～１．０質量％がより好ましい。界面活性剤は、１種のみを用いてもよいし、２種類以上を組み合わせてもよい。２種類以上用いる場合は、その合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0138] ＜＜その他成分＞＞

本発明の組成物は、熱重合開始剤、熱重合成分、紫外線吸収剤、酸化防止剤、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。紫外線吸収剤は、アミノジエン化合物、サリシレート化合物、ベンゾフェノン化合物、ベンゾトリアゾール化合物、アクリロニトリル化合物、トリアジン化合物等の紫外線吸収剤を用いることができ、具体例としては特開２０１３－６８８１４号に記載の化合物が挙げられる。ベンゾトリアゾール化合物としてはミヨシ油脂製のＭＹＵＡシリーズ（化学工業日報、２０１６年２月１日）を用いてもよい。酸化防止剤としては、例えばフェノール化合物、リン系化合物（例えば特開２０１１－９０１４７号公報の段落番号００４２に記載の化合物）、チオエーテル化合物などを用いることができる。市販品としては、例えば（株）ＡＤＥＫＡ製のアデカスタブシリーズ（ＡＯ－２０、ＡＯ－３０、ＡＯ－４０、ＡＯ－５０、ＡＯ－５０Ｆ、ＡＯ－６０、ＡＯ－６０Ｇ、ＡＯ－８０、ＡＯ－３３０など）が挙げられる。

[0139] 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５０質量ｐｐｍ以下であることが好ましく、０．０１～１０質量ｐｐｍがより好ましい。組成物中の無機金属塩の総量は１００質量ｐｐｍ以下であることが好ましく、０．５～５０質量ｐｐｍがより好ましい。

[0140] ＜組成物の調製方法＞

本発明の組成物は、前述の成分を混合して調製できる。

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

[0141] 本発明の組成物が顔料などの粒子を含む場合は、粒子を分散させるプロセスを含むことが好ましい。粒子を分散させるプロセスにおいて、粒子の分散に用いる機械力としては、圧縮、圧搾、衝撃、剪断、キャビテーションなどが挙げられる。これらプロセスの具体例としては、ビーズミル、サンドミル、ロールミル、ボールミル、ペイントシェーカー、マイクロフルイダイザー、高速インペラー、サンドグラインダー、フロージェットミキサー、高圧湿式微粒化、超音波分散などが挙げられる。サンドミル（ビーズミル）における粒子の粉砕においては、径の小さいビーズを使用する、ビーズの充填率を大きくする事等により粉砕効率を高めた条件で処理することが好ましい。粉砕処理後にろ過、遠心分離などで粗粒子を除去することが好ましい。粒子を分散させるプロセスおよび分散機は、「分散技術大全、株式会社情報機構発行、２００５年７月１５日」や「サスペンション（固／液分散系）を中心とした分散技術と工業的応用の実際　総合資料集、経営開発センター出版部発行、１９７８年１０月１０日」、特開２０１５－１５７８９３号公報の段落番号００２２に記載のプロセス及び分散機を好適に使用出来る。粒子を分散させるプロセスにおいては、ソルトミリング工程にて粒子の微細化処理を行ってもよい。ソルトミリング工程に用いられる素材、機器、処理条件等は、例えば特開２０１５－１９４５２１号公報、特開２０１２－０４６６２９号公報の記載を参酌できる。

[0142] 組成物の調製にあたり、異物の除去又は欠陥の低減などの目的で、組成物をフィルタでろ過することが好ましい。フィルタとしては、従来からろ過用

途等に用いられているフィルタであれば特に限定されることなく用いることができる。例えば、ポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）等のフッ素樹脂、ナイロン（例えばナイロン－６、ナイロン－６，６）等のポリアミド系樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン（ＰＰ）等のポリオレフィン樹脂（高密度、超高分子量のポリオレフィン樹脂を含む）等の素材を用いたフィルタが挙げられる。これら素材の中でもポリプロピレン（高密度ポリプロピレンを含む）およびナイロンが好ましい。

フィルタの孔径は、０．０１～７．０μｍ程度が適しており、０．０１～３．０μｍ程度が好ましく、０．０５～０．５μｍ程度がより好ましい。フィルタの孔径が上記範囲であれば、微細な異物を確実に除去できる。ファイバ状のろ材を用いることも好ましい。ファイバ状のろ材としては、例えばポリプロピレンファイバ、ナイロンファイバ、グラスファイバ等が挙げられる。具体的には、ロキテクノ社製のＳＢＰタイプシリーズ（ＳＢＰ００８など）、ＴＰＲタイプシリーズ（ＴＰＲ００２、ＴＰＲ００５など）、ＳＨＰＸタイプシリーズ（ＳＨＰＸ００３など）のフィルタカートリッジが挙げられる。

[0143] フィルタを使用する際、異なるフィルタ（例えば、第１のフィルタと第２のフィルタなど）を組み合わせてもよい。その際、各フィルタでのろ過は、１回のみでもよいし、２回以上行ってもよい。

上述した範囲内で異なる孔径のフィルタを組み合わせてもよい。ここでの孔径は、フィルタメーカーの公称値を参照することができる。市販のフィルタとしては、例えば、日本ポール株式会社（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、第１のフィルタと同様の素材等で形成されたものを使用することができる。

第１のフィルタでのろ過は、分散液のみに対して行い、他の成分を混合し

た後で、第２のフィルタでろ過を行ってもよい。

[0144] 組成物の全固形分（固形分濃度）は、適用方法により変更されるが、例えば、１～５０質量％であることが好ましい。下限は１０質量％以上がより好ましい。上限は３０質量％以下がより好ましい。

[0145] 本発明の組成物は、乾燥後の膜厚が１μｍ、２μｍ、３μｍ、４μｍまたは５μｍの膜を製膜した際に、膜の厚み方向における光の透過率の、波長４００～７００ｎｍの範囲における最大値が２０％以下であり、膜の厚み方向における光の透過率の、波長１１００～１３００ｎｍの範囲における最小値が７０％以上である分光特性を満たしていることが好ましい。波長４００～７００ｎｍの範囲における最大値は、１５％以下がより好ましく、１０％以下が更に好ましい。波長１１００～１３００ｎｍの範囲における最小値は、７５％以上がより好ましく、８０％以上が更に好ましい。

[0146] 本発明の組成物は、以下の（１）～（３）のいずれかの分光特性を満たしていることがより好ましい。

（１）乾燥後の膜厚が１μｍ、２μｍ、３μｍ、４μｍまたは５μｍの膜を製膜した際に、膜の厚み方向における光の透過率の、波長４００～７５０ｎｍの範囲における最大値が２０％以下（好ましくは１５％以下、より好ましくは１０％以下）であり、膜の厚み方向における光の透過率の、波長９００～１３００ｎｍの範囲における最小値が７０％以上（好ましくは７５％以上、より好ましくは８０％以上）である態様。

（２）：乾燥後の膜厚が１μｍ、２μｍ、３μｍ、４μｍまたは５μｍの膜を製膜した際に、膜の厚み方向における光の透過率の、波長４００～８３０ｎｍの範囲における最大値が２０％以下（好ましくは１５％以下、より好ましくは１０％以下）であり、膜の厚み方向における光の透過率の、波長１０００～１３００ｎｍの範囲における最小値が７０％以上（好ましくは７５％以上、より好ましくは８０％以上）である態様。

（３）：乾燥後の膜厚が１μｍ、２μｍ、３μｍ、４μｍまたは５μｍの膜を製膜した際に、膜の厚み方向における光の透過率の、波長４００～９５

０ｎｍの範囲における最大値が２０％以下（好ましくは１５％以下、より好ましくは１０％以下）であり、膜の厚み方向における光の透過率の、波長１１００～１３００ｎｍの範囲における最小値が７０％以上（好ましくは７５％以上、より好ましくは８０％以上）である態様。

[0147] ＜パターン形成方法＞

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

[0148] フォトリソグラフィ法でのパターン形成は、本発明の組成物を用いて支持体上に組成物層を形成する工程と、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。

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

[0149] ＜＜組成物層を形成する工程＞＞

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

[0150] 支持体への組成物の適用方法としては、公知の方法を用いることができる。例えば、滴下法（ドロップキャスト）；スリットコート法；スプレー法；ロールコート法；回転塗布法（スピンコーティング）；流延塗布法；スリットアンドスピン法；プリウェット法（たとえば、特開２００９－１４５３９５号公報に記載されている方法）；インクジェット（例えばオンデマンド方式、ピエゾ方式、サーマル方式）、ノズルジェット等の吐出系印刷、フレキ

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

[0151] 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。プリベーク時間は、１０～３０００秒が好ましく、４０～２５００秒がより好ましく、８０～２２００秒が更に好ましい。乾燥は、ホットプレート、オーブン等で行うことができる。

[0152] （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、０．０３～２．５Ｊ／ｃｍ^{2}が好ましく、０．０５～１．０Ｊ／ｃｍ^{2}がより好ましく、０．０８～０．５Ｊ／ｃｍ^{2}が更に好ましい。

露光時における酸素濃度については適宜選択することができ、大気下で行

う他に、例えば酸素濃度が１９体積％以下の低酸素雰囲気下（好ましくは１５体積％以下、より好ましくは５体積％以下、更に好ましくは実質的に無酸素）で露光してもよく、酸素濃度が２１体積％を超える高酸素雰囲気下（好ましくは２２体積％以上、より好ましくは３０体積％以上、更に好ましくは５０体積％以上）で露光してもよい。露光照度は適宜設定することが可能であり、通常１０００Ｗ／m^2～１００００００Ｗ／m^2（好ましくは５０００Ｗ／m^2以上、より好ましくは１５０００Ｗ／m^2以上、更に好ましくは３５０００Ｗ／m^2以上）の範囲から選択することができる。酸素濃度と露光照度は適宜条件を組み合わせてよく、例えば、酸素濃度１０体積％で照度１００００Ｗ／m^2、酸素濃度３５体積％で照度２００００Ｗ／m^2などとすることができる。

[0153] ＜＜現像工程＞＞

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

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

現像液の温度は、例えば、２０～３０℃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、更に新たに現像液を供給する工程を数回繰り返してもよい。

[0154] 現像液に用いるアルカリ剤としては、例えば、アンモニア水、エチルアミン、ジエチルアミン、ジメチルエタノールアミン、ジグリコールアミン、ジエタノールアミン、ヒドロキシアミン、エチレンジアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド、ベンジルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、ジメチルビス（２－ヒドロキシエチル）アンモニウムヒドロキシド、コリン、ピロール、ピペリジン、１，８－ジアザビシクロ［５．４．０］－７－ウンデセンなどの有機ア

ルカリ性化合物や、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウムなどの無機アルカリ性化合物が挙げられる。現像液は、これらのアルカリ剤を純水で希釈したアルカリ性水溶液が好ましく使用される。アルカリ性水溶液のアルカリ剤の濃度は、０．００１～１０質量％が好ましく、０．０１～１質量％がより好ましい。現像液には、界面活性剤を用いてもよい。界面活性剤の例としては、上述した組成物で説明した界面活性剤が挙げられ、ノニオン系界面活性剤が好ましい。このようなアルカリ性水溶液からなる現像液を使用した場合には、現像後純水で洗浄（リンス）することが好ましい。

[0155] 現像工程後、乾燥を施した後に、加熱処理（ポストベーク）又は後露光により硬化する硬化工程を行ってもよい。

[0156] ポストベークは、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。ポストベークでの加熱温度は、例えば１００～２４０℃が好ましく、２００～２４０℃がより好ましい。発光光源として有機エレクトロルミネッセンス（有機ＥＬ）素子を用いた場合や、イメージセンサの光電変換膜を有機素材で構成した場合、加熱温度は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）、又は高周波加熱機等の加熱手段を用いて、連続式あるいはバッチ式で行うことができる。

[0157] 後露光は、ｇ線、ｈ線、ｉ線、ＫｒＦやＡｒＦなどのエキシマレーザ、電子線、Ｘ線等により行うことができるが、既存の高圧水銀灯で２０～５０℃程度の低温で行うことが好ましい。照射時間は、１０秒～１８０秒が好ましく、３０秒～６０秒がより好ましい。後露光と後加熱とを併用する場合、後露光を先に実施することが好ましい。

[0158] （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。フォトレジスト層の形成においては、更にプリベーク処理を施すことが好ましい。特に、フォト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。ドライエッチング法でのパターン形成については、特開２０１３－０６４９９３号公報の段落番号００１０～００６７の記載を参酌でき、この内容は本明細書に組み込まれる。

[0159] 以上説明した各工程を行うことにより、本発明の特定の分光特性を有する画素のパターンを形成できる。本発明の特定の分光特性を有する画素だけで赤外線透過フィルタを構成してもよいし、本発明の特定の分光特性を有する画素と、赤、緑、青、マゼンタ、黄、シアン、黒、無色等の他の画素とを組み合わせて赤外線透過フィルタを構成してもよい。本発明の特定の分光特性を有する画素と、他の色の画素とを組み合わせて赤外線透過フィルタを構成する場合は、本発明の特定の分光特性を有する画素のパターンを先に形成してもよく、上述の他の画素のパターンを形成した後に、本発明の特定の分光特性を有する画素のパターンを形成してもよい。

[0160] ＜硬化膜＞

次に、本発明における硬化膜について説明する。本発明の膜は、上述した本発明の組成物を硬化して形成されるものである。本発明の硬化膜は、赤外線透過フィルタとして好ましく用いることができる。

本発明の硬化膜は、膜の厚み方向における光の透過率の、波長４００～７００ｎｍの範囲における最大値が２０％以下（好ましくは１５％以下、より好ましくは１０％以下）であり、膜の厚み方向における光の透過率の、波長１１００～１３００ｎｍの範囲における最小値が７０％以上（好ましくは７５％以上、より好ましくは８０％以上）であることが好ましい。この態様によれば、波長４００～７００ｎｍの範囲の光を遮光して、可視光線由来のノイズが少ない状態で赤外線を透過可能な膜とすることができる。

[0161] 本発明の硬化膜は、以下の（１）～（３）のいずれかの分光特性を有することが好ましい。本明細書において、硬化膜の分光特性は、紫外可視近赤外分光光度計（日立ハイテクノロジーズ社製　Ｕ－４１００）を用いて、波長３００～１３００ｎｍの範囲において透過率を測定した値を表す。

[0162] （１）：膜の厚み方向における光の透過率の、波長４００～７５０ｎｍの範囲における最大値が２０％以下（好ましくは１５％以下、より好ましくは１０％以下）であり、膜の厚み方向における光の透過率の、波長９００～１３００ｎｍの範囲における最小値が７０％以上（好ましくは７５％以上、より好ましくは８０％以上）である態様。この態様によれば、波長４００～７５０ｎｍの範囲の光を遮光して、可視光線由来のノイズが少ない状態で波長９００ｎｍ以上の赤外線を透過可能な膜とすることができる。

（２）：膜の厚み方向における光の透過率の、波長４００～８３０ｎｍの範囲における最大値が２０％以下（好ましくは１５％以下、より好ましくは１０％以下）であり、膜の厚み方向における光の透過率の、波長１０００～１３００ｎｍの範囲における最小値が７０％以上（好ましくは７５％以上、より好ましくは８０％以上）である態様。この態様によれば、波長４００～８３０ｎｍの範囲の光を遮光して、可視光線由来のノイズが少ない状態で波長１０００ｎｍ以上の赤外線を透過可能な膜とすることができる。

（３）：膜の厚み方向における光の透過率の、波長４００～９５０ｎｍの範囲における最大値が２０％以下（好ましくは１５％以下、より好ましくは１０％以下）であり、膜の厚み方向における光の透過率の、波長１１００～１３００ｎｍの範囲における最小値が７０％以上（好ましくは７５％以上、より好ましくは８０％以上）である態様。この態様によれば、波長４００～９５０ｎｍの範囲の光を遮光して、可視光線由来のノイズが少ない状態で波長１１００ｎｍ以上の赤外線を透過可能な膜とすることができる。

[0163] 上記（１）の分光特性を有する硬化膜は、近赤外線透過黒色色材を含む本発明の組成物を用いて形成できる。更に有彩色着色剤を含有させることで、上記（１）の分光を好ましい範囲に調整しやすい。

上記（２）の分光特性を有する硬化膜は、近赤外線透過黒色色材の他にさらに赤外線吸収剤を含む本発明の組成物を用いて形成できる。赤外線吸収剤は、波長８００ｎｍ以上９００ｎｍ未満の範囲に極大吸収波長を有する化合物であることが好ましい。また、更に有彩色着色剤を含有させることで、上記（２）の分光を好ましい範囲に調整しやすい。

上記（３）の分光特性を有する硬化膜は、近赤外線透過黒色色材の他にさらに赤外線吸収剤を含む本発明の組成物を用いて形成できる。赤外線吸収剤は、波長９００ｎｍ以上１０００ｎｍ未満の範囲に極大吸収波長を有する化合物であることが好ましい。また、更に有彩色着色剤および／または波長８００ｎｍ以上９００ｎｍ未満の範囲に極大吸収波長を有する化合物を含有させることで、上記（３）の分光を好ましい範囲に調整しやすい。

[0164] 本発明の硬化膜の膜厚は、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。

[0165] ＜赤外線透過フィルタ＞

次に、本発明の赤外線透過フィルタについて説明する。本発明の赤外線透過フィルタは、本発明の硬化膜を有する。

[0166] 本発明の赤外線透過フィルタは、支持体に積層して用いることが好ましい。支持体としては、例えば、シリコン、無アルカリガラス、ソーダガラス、パイレックス（登録商標）ガラス、石英ガラスなどの材質で構成された基板が挙げられる。支持体には、電荷結合素子（ＣＣＤ）、相補型金属酸化膜半導体（ＣＭＯＳ）、透明導電膜などが形成されていてもよい。支持体には、各画素を隔離するブラックマトリクスが形成されている場合もある。支持体には、必要により、上部の層との密着性改良、物質の拡散防止或いは基板表面の平坦化のために下塗り層を設けてもよい。

[0167] 本発明の赤外線透過フィルタは、有彩色着色剤を含むカラーフィルタと組み合わせて用いることもできる。カラーフィルタは、有彩色着色剤を含む着色組成物を用いて製造できる。有彩色着色剤としては、上述の組成物で説明した有彩色着色剤が挙げられる。着色組成物は、樹脂、重合性化合物、光重

合開始剤、界面活性剤、溶剤、重合禁止剤、紫外線吸収剤などを更に含有することができる。これらの詳細については、上述の組成物で説明した材料が挙げられ、それらを用いることができる。

[0168] 本発明の赤外線透過フィルタは、本発明の膜または積層体の画素と、赤、緑、青、マゼンタ、黄、シアン、黒および無色から選ばれる画素とを有する態様も好ましい。

[0169] ＜固体撮像素子＞

本発明の固体撮像素子は、本発明の硬化膜を有する。本発明の固体撮像素子の構成は、本発明の硬化膜体を有し、固体撮像素子として機能する構成であれば特に限定はないが、例えば、以下のような構成が挙げられる。

[0170] 支持体上に、固体撮像素子（ＣＣＤイメージセンサ、ＣＭＯＳイメージセンサ等）の受光エリアを構成する複数のフォトダイオードおよびポリシリコン等からなる転送電極を有し、フォトダイオードおよび転送電極上にフォトダイオードの受光部のみ開口したタングステン等からなる遮光膜を有し、遮光膜上に遮光膜全面およびフォトダイオード受光部を覆うように形成された窒化シリコン等からなるデバイス保護膜を有し、デバイス保護膜上に、本発明の硬化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、本発明の硬化膜の下（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、本発明の硬化膜上に集光手段を有する構成等であってもよい。

[0171] ＜赤外線センサ＞

本発明の赤外線センサは、本発明の硬化膜を有する。本発明の赤外線センサの構成は、本発明の硬化膜を有し、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。

[0172] 以下、本発明の赤外線センサの一実施形態について、図１を用いて説明する。

図１に示す赤外線センサ１００において、符号１１０は、固体撮像素子である。

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

赤外線カットフィルタ１１１は、可視光線領域の光（例えば、波長４００～７００ｎｍの光）を透過させ、赤外領域の光（例えば、波長８００～１３００ｎｍの光の少なくとも一部、好ましくは波長９００～１２００ｎｍの光の少なくとも一部、更に好ましくは波長９００～１０００ｎｍの光の少なくとも一部）を遮蔽するフィルタである。

カラーフィルタ１１２は、可視光線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。

赤外線透過フィルタ１１３と固体撮像素子１１０との間には赤外線カットフィルタ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。

赤外線透過フィルタ１１３は、可視光線遮蔽性を有し、かつ、特定波長の赤外線を透過させるフィルタであって、本発明の硬化膜で構成されている。

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の側には、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。

図１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。

図１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。

図１に示す実施形態では、カラーフィルタ１１２が、赤外線カットフィルタ１１１よりも入射光ｈνの側に設けられているが、赤外線カットフィルタ１１１と、カラーフィルタ１１２との順序を入れ替えて、赤外線カットフィル

タ１１１を、カラーフィルタ１１２よりも入射光ｈνの側に設けてもよい。

図１に示す実施形態では、赤外線カットフィルタ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。

この赤外線センサによれば、画像情報をリアルタイム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。

実施例

[0173] 以下、本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明はその主旨を越えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。なお、特に断りのない限り、「部」、「％」は、質量基準である。

[0174] ＜組成物の調製＞

（組成物１；実施例１）

樹脂Ａ１を９．０質量部と、色材Ｄ１を２．０質量部と、重合性化合物としてＫＡＹＡＲＡＤ　ＤＰＨＡ（日本化薬（株）製）を１．５質量部と、光重合開始剤を１．５質量部と、溶剤として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）を８６．０質量部とを混合し、撹拌した後、孔径０．５μｍのナイロン製フィルタ（日本ポール（株）製）でろ過して、組成物１を得た。

[0175] （組成物２；実施例２）

色材Ｄ１のかわりに色材Ｄ２を用いた以外は組成物１と同様にして、組成物２を得た。

[0176] （組成物３；実施例３）

色材Ｄ１のかわりに色材Ｄ３を用いた以外は組成物１と同様にして、組成物３を得た。

[0177] （組成物４；実施例４）

樹脂Ａ２を９．０質量部と、色材Ｄ４を２．０質量部と、重合性化合物と

してＫＡＹＡＲＡＤ　ＤＰＨＡ（日本化薬（株）製）を１．５質量部と、光重合開始剤を１．５質量部と、溶剤としてＰＧＭＥＡを８６．０質量部とを混合し、撹拌した後、孔径０．５μｍのナイロン製フィルタ（日本ポール（社）製）でろ過して、組成物４を得た。

[0178] （組成物５；実施例５）

樹脂Ａ２を９．０質量部と、色材Ｄ５を０．５質量部と、色材Ｄ３を１．５質量部と、重合性化合物としてＫＡＹＡＲＡＤ　ＤＰＨＡ（日本化薬（株）製）を１．５質量部と、光重合開始剤を１．５質量部と、溶剤としてＰＧＭＥＡを８６．０質量部とを混合し、撹拌した後、孔径０．５μｍのナイロン製フィルタ（日本ポール（株）製）でろ過して、組成物５を得た。

[0179] （組成物６；実施例６）

樹脂Ａ１を８．０質量部と、樹脂Ａ３を１．０質量部と、色材Ｄ１を２．０質量部と、重合性化合物としてＫＡＹＡＲＡＤ　ＤＰＨＡ（日本化薬（株）製）を１．５質量部と、光重合開始剤を１．５質量部と、ＰＧＭＥＡを７０．０質量部と、塩化メチレンを１６．０質量部とを混合し、撹拌した後、孔径０．５μｍのナイロン製フィルタ（日本ポール（株）製）でろ過して、組成物６を得た。

[0180] （組成物７；実施例７）

樹脂Ａ１を８．０質量部と、樹脂Ａ４を１．０質量部と、色材Ｄ３を２．０質量部と、色材Ｄ７を０．２質量部と、重合性化合物としてＫＡＹＡＲＡＤ　ＤＰＨＡ（日本化薬（株）製）を１．５質量部と、光重合開始剤を１．５質量部と、ＰＧＭＥＡを８６．０質量部とを混合し、撹拌した後、孔径０．５μｍのナイロン製フィルタ（日本ポール（株）製）でろ過して、組成物７を得た。

[0181] （組成物８；比較例１）

色材Ｄ１のかわりに色材Ｄ６を用いた以外は組成物１と同様にして、組成物８を得た。

[0182] （組成物９；比較例２）

色材Ｄ６の含有量を０．５質量部に変更した以外は組成物８と同様にして、組成物９を得た。

[0183] （組成物１０；比較例３）

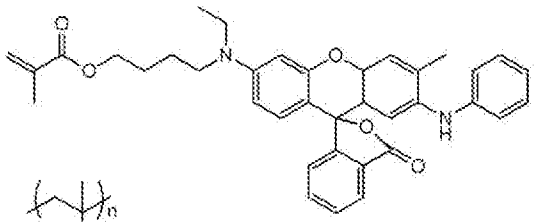
黒色顔料（ＢＡＳＦ社製　Ｉｒｇａｐｈｏｒ　Ｂｌａｃｋ　Ｓ０１００ＣＦ）を６００．０ｇと、アクリル樹脂Ａ（メチルメタクリレート／メタクリル酸／スチレン共重合体（質量比３０／４０／３０、Ｍｗ＝１０，０００、酸価＝１１０ｍｇＫＯＨ／ｇ））のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート３５質量％溶液を３２１．４ｇと、分散剤（ＢＹＫ２１１１６；ビックケミー社製）を９３．８ｇと、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート（ＰＧＭＥＡ）を１９８４．８ｇとをタンクに加え、ホモミキサー（特殊機化製）で１時間撹拌し、予備分散液１を得た。その後、直径０．１０ｍｍのジルコニアビーズ（東レ製）を７０％充填した遠心分離セパレーターを具備した、ウルトラアペックスミル（寿工業製）に予備分散液１を供給し、回転速度８ｍ／ｓで２時間分散を行い、固形分濃度２５質量％、顔料／樹脂（質量比）＝８０／２０の黒色顔料分散液１を得た。

ＰＧＭＥＡ２９．５２ｇに、光重合開始剤としてアデカアークルズ（登録商標）ＮＣＩ－８３１を０．３８ｇ添加し、固形分が溶解するまで撹拌した。さらに、アクリル樹脂ＡのＰＧＭＥＡ３５質量％溶液を１６．０３ｇ、重合性化合物としてＫＡＹＡＲＡＤ　ＤＰＨＡ（日本化薬（株）製）を３．３８ｇ、界面活性剤としてシリコーン系界面活性剤ＢＹＫ３３３のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（ＰＭＡ）１０質量％溶液を０．２４ｇ添加し、室温にて１時間撹拌し、感光性レジストを得た。この感光性レジストに黒色顔料分散液１を１０．４６ｇ添加することで組成物１０を調製した。

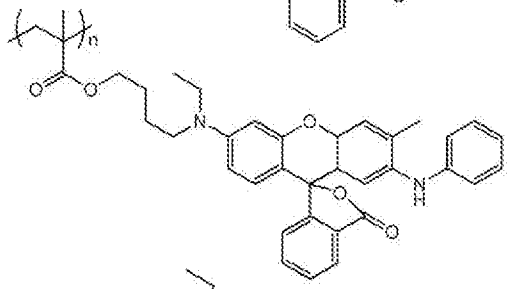
[0184] 色材Ｄ１～Ｄ７：下記構造の化合物。Ｄ１、Ｄ３、Ｄ４は、架橋性基を有する染料化合物からなる近赤外線透過黒色色材である。Ｄ２は、Ｄ１を重合してなる色素多量体である（式中のｎは５、Ｍｗ＝３０００）。Ｄ５は、架橋性基を有する染料化合物からなる赤色着色剤である。Ｄ６は、架橋性基を

有さない染料化合物からなる近赤外線透過黒色色材である。色材Ｄ１～Ｄ７は、２３℃のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート１００ｇに対して３ｇ以上溶解する化合物である。

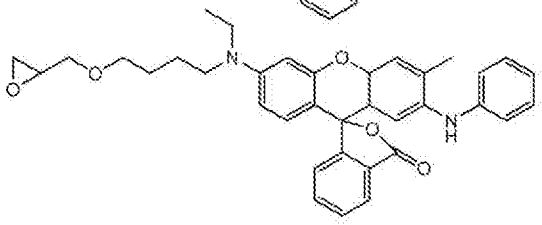
[化18]



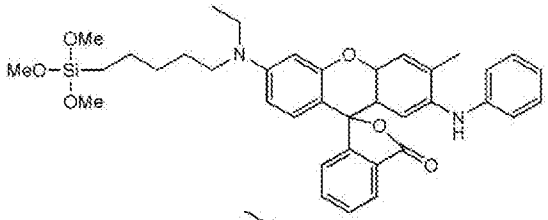
D1



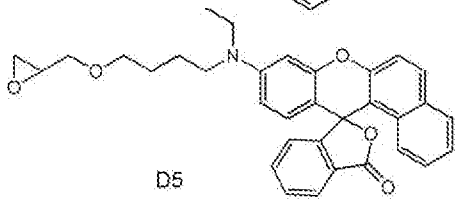
D2



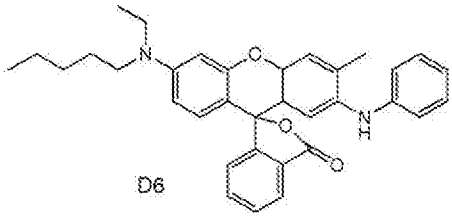
D3



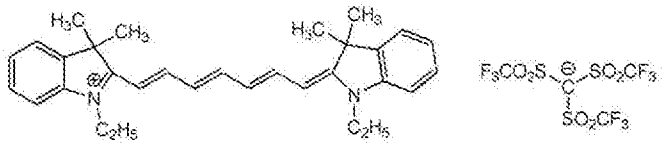
D4



D5



D6



D7

樹脂Ａ１：下記構造の樹脂（Ｍｗ＝４０，０００）。主鎖に付記した数値はモル比である。

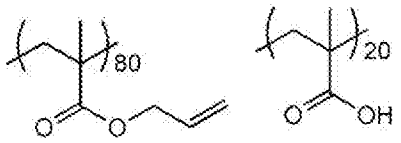
樹脂Ａ２：下記構造の樹脂（Ｍｗ＝１４，０００）。主鎖に付記した数値は

モル比である。

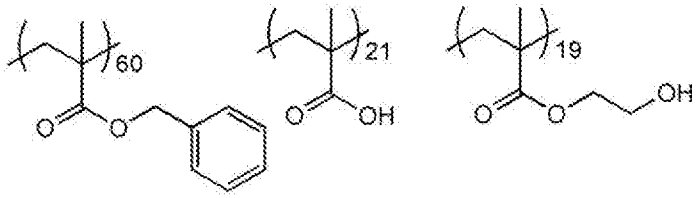
樹脂Ａ３：ＡＲＴＯＮ　Ｆ４５２０（ＪＳＲ（株）製）、ノルボルネン樹脂）

樹脂Ａ４：マープルーフＧ－０１５０Ｍ（日油（株）製、メタクリル酸グリシジル骨格ランダムポリマー）

[化19]



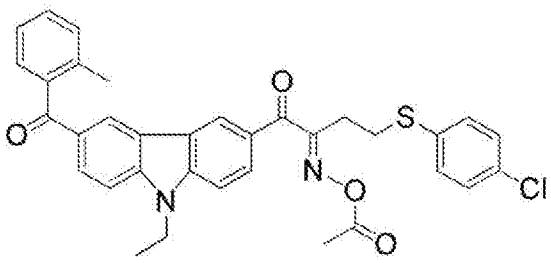
(A1)



(A2)

光重合開始剤：下記構造の化合物

[化20]



[0185] ［吸光度測定］

各組成物を、ポストベーク後の膜厚が１．１μｍとなるようにガラス基板上にスピンコートし、ホットプレートを用いて１００℃、１２０秒間加熱して乾燥した。乾燥後、さらに、ホットプレートを用いて２２０℃、３００秒間加熱（ポストベーク）して硬化膜を形成した。硬化膜を形成したガラス基板を、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）を用いて、波長３００～１３００ｎｍの範囲の透過率、波長４００～７００ｎｍの範囲における吸光度の最小値Ａ、波長１１００～１３００ｎｍ

の範囲における吸光度の最大値Ｂを測定した。各組成物の分光特性Ａ／Ｂの値を下記表に示す。

[0186] ［パターン形成］

各組成物を、ポストベーク後の膜厚が１．１μｍとなるようにシリコンウェハ上にスピンコートし、ホットプレートを用いて１００℃、１２０秒間加熱して乾燥した。次いで、ｉ線ステッパー露光装置ＦＰＡ－３０００ｉ５＋（Ｃａｎｏｎ（株）製）を使用して、１．１μｍ四方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用いて５０から７５０ｍＪ／ｃｍ^{2}まで５０ｍＪ／ｃｍ^{2}ずつ上昇させて、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、露光された塗布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（テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液、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パターンを形成した。パターンが形成されたシリコンウェハを純水でリンス処理を行い、その後スピン乾燥した。次いで、２２０℃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、パターンを有するシリコンウェハ（赤外線透過フィルタ）を得た。

[0187] ＜耐溶剤性評価＞

赤外線透過フィルタをＰＧＭＥＡに３００秒浸漬し、ＰＧＭＥＡに浸漬前後の波長４００～７００ｎｍの光の透過率（単位％）を測定し、下記式により透過率の変化を求めた。なお、透過率の変化は、ＰＧＭＥＡに浸漬前後の透過率の変化が最も大きい波長における透過率にて評価した。

透過率の変化＝｜（ＰＧＭＥＡに浸漬した後の透過率（％）－ＰＧＭＥＡに浸漬する前の透過率（％））｜

耐溶剤性を以下の基準に従い評価した。

３：浸漬前後の透過率の変化が３％未満

２：浸漬前後の透過率の変化が３％以上５％未満

１：浸漬前後の透過率の変化が５％以上

[0188] ＜パターン解像性（パターン形成性）＞

得られたパターン形状を以下の基準に従い評価した。

３：明瞭な正方形形状を認識できる。

２：正方形形状を認識できる

１：形状が崩れている

[0189] ＜分光認識＞

得られた赤外線透過フィルタを公知の方法に従い固体撮像素子に組み込んだ。得られた固体撮像素子にて低照度の環境下（０．００１Ｌｕｘ）で発光波長９４０ｎｍの近赤外ＬＥＤ（発光ダイオード）光源を照射し、画像の取り込みを行い、画像性能を比較評価した。

分光認識を以下の基準に従い評価した。

３：良好　画像上で被写体をはっきり認識できる。

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。

[0190] [表1]

	組成物	A/B	耐溶剤性	パターン解像性	分光認識
実施例1	組成物1	7	3	2	2
実施例2	組成物2	7	3	2	2
実施例3	組成物3	7	3	3	2
実施例4	組成物4	7	3	2	2
実施例5	組成物5	15	3	3	3
実施例6	組成物6	7	3	2	2
実施例7	組成物7	10	3	3	3
比較例1	組成物8	7	1	3	2
比較例2	組成物9	4	1	3	1
比較例3	組成物10	15	3	1	1

[0191] 上記表に示す通り、実施例は、パターン解像性および耐溶剤性に優れていた。また、実施例の組成物を用いて形成した赤外線透過フィルタは、分光認識が良好であった。これに対し、比較例は耐溶剤性またはパターン解像性の少なくとも一方が劣っていた。

[0192] 実施例１において、色材Ｄ１のかわりに、ペリレン化合物、アゾ化合物ま

たはビスベンゾフラノン化合物の色素骨格の架橋性染料を用いても同様の効果が得られる。

符号の説明

[0193] １００：赤外線センサ、１１０：固体撮像素子、１１１：赤外線カットフィルタ、１１２：カラーフィルタ、１１３：赤外線透過フィルタ、１１４：領域（樹脂層）、１１５：マイクロレンズ、１１６：平坦化層、ｈν：入射光

請求の範囲

[請求項1] 近赤外線透過黒色色材と、硬化性化合物と、溶剤とを含む組成物であって、

前記近赤外線透過黒色色材は、架橋性基を有する染料化合物、および、前記染料化合物由来の構造を有する色素多量体から選ばれる少なくとも１種を含有し、

前記組成物の波長４００～７００ｎｍの範囲における吸光度の最小値Ａと、波長１１００～１３００ｎｍ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。

[請求項2] 前記染料化合物が有する架橋性基は、エチレン性不飽和結合を有する基、エポキシ基およびアルコキシシリル基から選ばれる少なくとも１種である、請求項１に記載の組成物。

[請求項3] 前記架橋性基を有する染料化合物は、キサンテン化合物、ペリレン化合物、アゾ化合物およびビスベンゾフラノン化合物から選ばれる少なくとも１種である、請求項１または２に記載の組成物。

[請求項4] 前記色素多量体は、２価以上の連結基に前記染料化合物由来の構造が２以上結合してなる、請求項１～３のいずれか１項に記載の組成物。

[請求項5] 前記色素多量体は、前記染料化合物由来の構造を有する繰り返し単位を有する、請求項１～３のいずれか１項に記載の組成物。

[請求項6] 更に、有彩色着色剤を含む、請求項１～５のいずれか１項に記載の組成物。

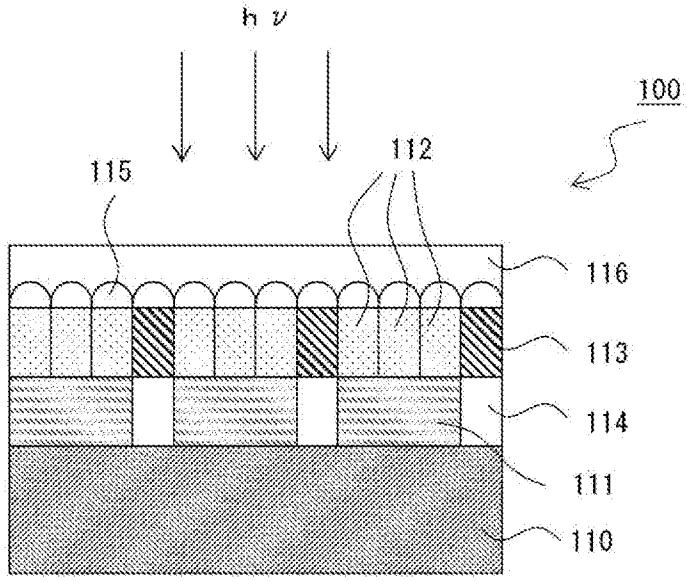
[請求項7] 請求項１～６のいずれか１項に記載の組成物を硬化してなる硬化膜。

[請求項8] 請求項７に記載の硬化膜を有する赤外線透過フィルタ。

[請求項9] 請求項７に記載の硬化膜を有する固体撮像素子。

[請求項10] 請求項７に記載の硬化膜を有する赤外線センサ。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/025239

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
G02B5/22(2006.01)i, *C09B67/20*(2006.01)i, *C09B67/26*(2006.01)i, *C09B67/46*(2006.01)i, *H01L27/146*(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
G02B5/22, C09B67/20, C09B67/26, C09B67/46, H01L27/146

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

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2015-68945 A (Fujifilm Corp.), 13 April 2015 (13.04.2015), claims 1 to 15; paragraphs [0235], [0247] to [0287] (Family: none)	1,4-10 2-3
Y	WO 2015/166779 A1 (Fujifilm Corp.), 05 November 2015 (05.11.2015), claims 1 to 17; paragraphs [0281] to [0306] & US 2017/0010528 A1 claims 1 to 20; paragraphs [0578] to [0660] & KR 10-2016-0127786 A & TW 201542709 A	1-10

☒ 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
04 October 2017 (04.10.17)	17 October 2017 (17.10.17)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915,Japan	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/025239

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 2014-199272 A (Fujifilm Corp.), 23 October 2014 (23.10.2014), claims 1 to 14; paragraphs [0102] to [0156] & WO 2014/157516 A1 & TW 201437695 A & KR 10-2015-0119470 A	1-10
A	JP 2014-505115 A (LG Chem, Ltd.), 27 February 2014 (27.02.2014), entire text & US 2013/0261213 A1 & WO 2013/018986 A1 & KR 10-2013-0016045 A & CN 103249749 A	1-10
A	JP 2011-33673 A (Seiko Epson Corp.), 17 February 2011 (17.02.2011), entire text (Family: none)	1-10

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１７／０２５２３９

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, C09B67/20(2006.01)i, C09B67/26(2006.01)i, C09B67/46(2006.01)i, H01L27/146(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　G02B5/22, C09B67/20, C09B67/26, C09B67/46, H01L27/146

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

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

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

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X A	JP 2015-68945 A (富士フイルム株式会社) 2015.04.13, [請求項 1]-[請求項 15], [0235], [0247]-[0287] (ファミリーなし)	1, 4-10 2-3
Y	WO 2015/166779 A1 (富士フイルム株式会社) 2015.11.05, [請求項 1]-[請求項 17], [0281]-[0306] & US 2017/0010528 A1, claims 1-20, [0578]-[0660] & KR 10-2016-0127786 A & TW 201542709 A	1-10

☑　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 ０４．１０．２０１７	国際調査報告の発送日 １７．１０．２０１７
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　３７０９ 中村　博之 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 2014-199272 A (富士フイルム株式会社) 2014.10.23, [請求項 1]-[請求項 14], [0102]-[0156] & WO 2014/157516 A1 & TW 201437695 A & KR 10-2015-0119470 A	1-10
A	JP 2014-505115 A (エルジー・ケム・リミテッド) 2014.02.27, 全文 & US 2013/0261213 A1 & WO 2013/018986 A1 & KR 10-2013-0016045 A & CN 103249749 A	1-10
A	JP 2011-33673 A (セイコーエプソン株式会社) 2011.02.17, 全文 (ファミリーなし)	1-10