

(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
2021年3月4日(04.03.2021)



(10) 国際公開番号

WO 2021/039253 A1

(51) 国際特許分類:

G02B 5/22 (2006.01) H01L 27/144 (2006.01)
C09B 67/20 (2006.01) H01L 27/146 (2006.01)
G03F 7/004 (2006.01) H01L 31/0232 (2014.01)
G03F 7/027 (2006.01)

尻 4 0 0 0 番地 富士フイルム株式会社内
Shizuoka (JP). 津山 博昭(TSUYAMA Hiroaki);
〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番
地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2020/028984

(22) 国際出願日: 2020年7月29日(29.07.2020)

(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 2019-158800 2019年8月30日(30.08.2019) JP
特願 2020-027475 2020年2月20日(20.02.2020) JP

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

(72) 発明者: 宮田 哲志 (MIYATA Tetsushi);
〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 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 4 0 0 0 番地 富士フイルム株
式会社内 Shizuoka (JP). 横山 憲文(YOKOYAMA
Norifumi); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川

(74) 代理人: 中島 順子, 外 (NAKASHIMA Junko et al.); 〒2500111 神奈川県南足柄市竹松 1 2 5 0 番地 F F T P M O 棟 6 F Kanagawa (JP).

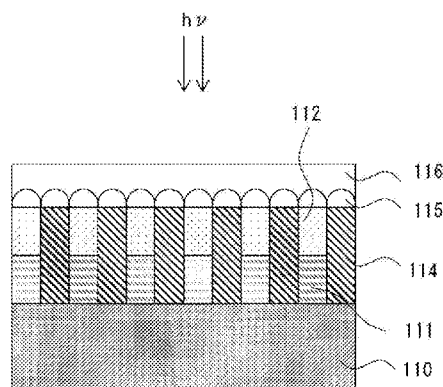
(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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,

(54) Title: COMPOSITION, FILM, OPTICAL FILTER AND METHOD FOR PRODUCING SAME, SOLID-STATE IMAGING ELEMENT, INFRARED SENSOR AND SENSOR MODULE

(54) 発明の名称: 組成物、膜、光学フィルタ及びその製造方法、固体撮像素子、赤外線センサ、並びに、センサモジュール

[図1]



(57) Abstract: The present invention provides: a composition which exhibits excellent dispersion stability of a pigment, and which enables the formation of a film having excellent moisture resistance; and a film which uses this composition. This composition contains: a pigment; a pigment derivative which has at least one group selected from the group consisting of groups represented by formula (2) $-L-NH-R^2$ and the like; a dispersant which is composed of a random copolymer or alternating copolymer that has a constituent unit having an adsorptive group and a constituent unit having a steric repulsive group; and a solvent. In formula (2), L represents $-CO-$, $-SO_2-$ or $-PO(R^{21})-$; R^{21} represents a hydrogen atom or a monovalent organic group having 1 or more carbon atoms; R^2 represents $-COR^{22}$, $-SO_2R^{22}$ or $-PO(R^{22})_2$; and each R^{22} independently represents a hydrogen atom or a monovalent organic group having 1 or more carbon atoms.

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)）

(57) 要約：形成される膜の耐湿性に優れ、且つ、顔料の分散安定性に優れる組成物、及び、組成物を用いた膜の提供。組成物は、顔料と、式（2）： $-L-NH-R^2$ 等で表される基よりなる群から選択される少なくとも1種の基を有する顔料誘導体と、吸着性基を有する構成単位及び立体反発性基を有する構成単位を有し、ランダム共重合体又は交互共重合体である分散剤と、溶剤と、を含む。式（2）中、Lは、 $-CO-$ 、 $-SO_2-$ 、又は $-PO(R^{21})-$ を表し、 R^{21} は、水素原子又は炭素数1以上の1価の有機基を表し、 R^2 は、 $-COR^{22}$ 、 $-SO_2R^{22}$ 、又は $-PO(R^{22})_2$ を表し、 R^{22} は、各々独立に、水素原子又は炭素数1以上の1価の有機基を表す。

明 細 書

発明の名称：

組成物、膜、光学フィルタ及びその製造方法、固体撮像素子、赤外線センサ、並びに、センサモジュール

技術分野

[0001] 本開示は、組成物、膜、光学フィルタ及びその製造方法、固体撮像素子、赤外線センサ、並びに、センサモジュールに関する。

背景技術

[0002] 光学フィルタの一例として、赤外領域に吸収を有する顔料を含む、赤外線カットフィルタ、赤外線透過フィルタ等が知られている。

上記のような光学フィルタを得るための組成物としては、例えば、特許文献1にて、スクアリリウム骨格を有する特定構造の近赤外線吸収色素、塩基性樹脂型分散剤及び有機溶剤を含有してなる近赤外線吸収性組成物であって、塩基性樹脂型分散剤が、側鎖に3級アミノ基及び4級アンモニウム塩基を有するAブロックと、3級アミノ基及び4級アンモニウム塩基を有しないBブロックとからなるブロック共重合体である塩基性樹脂型分散剤を含み、上記塩基性樹脂型分散剤の固形分におけるアミン価が10～200mg KOH/gであり、4級アンモニウム塩価が10～90mg KOH/gであり、有機溶剤が、760mmHgにおける沸点が120～210℃であり、溶解度パラメータが9.0～13.0である有機溶剤を含む近赤外線吸収性組成物が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2018-087939号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 本開示の一実施形態が解決しようとする課題は、形成される膜の耐湿性に優れ、且つ、顔料の分散安定性に優れる組成物を提供することである。

また、本開示の別の実施形態が解決しようとする課題は、上記組成物を用いた膜、光学フィルタ及びその製造方法、固体撮像素子、赤外線センサ、並びに、センサモジュールを提供することである。

課題を解決するための手段

[0005] 上記課題を解決するための手段には、以下の態様が含まれる。

[0006] <1> 顔料と、

下記式(1)～式(4)のいずれかで表される基よりなる群から選択される少なくとも1種の基を有する顔料誘導体と、

吸着性基を有する構成単位及び立体反発性基を有する構成単位を有し、ランダム共重合体又は交互共重合体である分散剤と、

溶剤と、

を含む組成物。

式(1) $-\text{NH}-\text{R}^1$

式(1)中、 R^1 は、 $-\text{COR}^{11}$ 、 $-\text{SO}_2\text{R}^{11}$ 、又は $-\text{PO}(\text{R}^{11})_2$ で表される総炭素数が10以下の置換基であり、 R^{11} は、各々独立に、水素原子又は炭素数1以上の1価の有機基を表す。

式(2) $-\text{L}-\text{NH}-\text{R}^2$

式(2)中、 L は、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、又は $-\text{PO}(\text{R}^{21})-$ を表し、 R^{21} は、水素原子又は炭素数1以上の1価の有機基を表し、 R^2 は、 $-\text{COR}^{22}$ 、 $-\text{SO}_2\text{R}^{22}$ 、又は $-\text{PO}(\text{R}^{22})_2$ を表し、 R^{22} は、各々独立に、水素原子又は炭素数1以上の1価の有機基を表す。

式(3) $-\text{N}^+(\text{R}^3)_3 \quad \text{X}^-$

式(3)中、 R^3 は、各々独立に、水素原子又は炭素数1以上の1価の有機基を表し、3つの R^3 のうち少なくとも1つが炭素数3以上のアルキル基であり、 X^- は対アニオンを表す。

式(4) $-\text{L}-\text{N}^+(\text{R}^4)_3 \quad \text{X}^-$

式(4)中、Lは、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、又は $-\text{PO}(\text{R}^{42})-$ を表し、 R^{42} は、水素原子又は炭素数1以上の1価の有機基を表し、 R^4 は、各々独立に、水素原子又は炭素数1以上の1価の有機基を表し、3つの R^4 のうち少なくとも1つが炭素数3以上のアルキル基であり、 X^- は対アニオンを表す。

[0007] <2> 上記顔料誘導体が上記式(2)で表される基を有する、<1>に記載の組成物。<3> 上記式(2)中のLが $-\text{CO}-$ を表し、 R^2 が $-\text{SO}_2$
 R^{22} を表し、 R^{22} が炭素数1以上の1価の有機基を表す、<2>に記載の組成物。

<4> 上記式(2)中のLが $-\text{CO}-$ を表し、 R^2 が $-\text{SO}_2\text{R}^{22}$ を表し、 R^{22} がフッ素原子を含み且つ炭素数1以上の1価の有機基を表す、<2>又は<3>に記載の組成物。

<5> 上記分散剤がランダム共重合体である、<1>~<4>のいずれか1つに記載の組成物。

[0008] <6> 上記分散剤が吸着性基として塩基性基を有する、<1>~<5>のいずれか1つに記載の組成物。

<7> 上記顔料が赤外領域に吸収を有する顔料を含む、<1>~<6>のいずれか1つに記載の組成物。

<8> 上記顔料と上記顔料誘導体とは同じ色素骨格を有する、<1>~<7>のいずれか1つに記載の組成物。

<9> 上記色素骨格がスクアリリウム色素骨格又はクロコニウム色素骨格である、<8>に記載の組成物。

<10> 上記顔料が有彩色顔料を含む、<1>~<9>のいずれか1つに記載の組成物。

[0009] <11> 更に、重合性化合物及び重合開始剤を含む、<1>~<10>のいずれか1つに記載の組成物。

<12> <11>に記載の組成物からなる又は上記組成物を硬化してなる膜。

<13> <12>に記載の膜を有する光学フィルタ。

<14> 赤外線カットフィルタ又は赤外線透過フィルタである、<13>に記載の光学フィルタ。

<15> <12>に記載の膜を有する固体撮像素子。

<16> <12>に記載の膜を有する赤外線センサ。

<17> <11>に記載の組成物を支持体上に適用して組成物層を形成する工程と、

上記組成物層をパターン状に露光する工程と、

上記組成物層の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

光学フィルタの製造方法。

<18> <11>に記載の組成物を支持体上に適用して組成物層を形成し、硬化して硬化物層を形成する工程、

上記硬化物層上にフォトリソ層を形成する工程、

露光及び現像することにより上記フォトリソ層をパターニングしてレジストパターンを得る工程、並びに、

上記レジストパターンをエッチングマスクとして上記層をドライエッチングする工程を含む

光学フィルタの製造方法。

<19> 光電変換素子と、<13>又は<14>に記載の光学フィルタと、を有するセンサモジュール。

発明の効果

[0010] 本開示の一実施形態によれば、形成される膜の耐湿性に優れ、且つ、顔料の分散安定性に優れる組成物が提供される。

本開示の別の一実施形態によれば、上記組成物を用いた膜、光学フィルタ及びその製造方法、固体撮像素子、赤外線センサ、並びに、センサモジュールが提供される。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]本開示に係る赤外線センサの一実施形態を示す概略図である。

発明を実施するための形態

[0012] 以下において、本開示の内容について詳細に説明する。

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、上述のように、溶剤を除いた成分であり、例えば、25℃において固体であっても、液体であってもよい。

本明細書における基（原子団）の表記において、置換及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、一般的に、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又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、アクリレート及びメタクリレートの双方、又は、いずれかを表し、「（メタ）アクリル」は、アクリル及びメタクリルの双方、又は、いずれかを表し、「（メタ）アクリロイル」は、アクリロイル及びメタクリロイルの双方、又は、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、Acはアセチル基を、Bnはベンジル基を、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。

また、本開示において、「質量%」と「重量%」とは同義であり、「質量部」と「重量部」とは同義である。

更に、本開示において、2以上の好ましい態様の組み合わせは、より好ま

しい態様である。

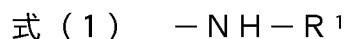
また、本開示における透過率は、特に断りのない限り、25℃における透過率である。

本明細書において、重量平均分子量及び数平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ（GPC）により測定したポリスチレン換算値として定義される。

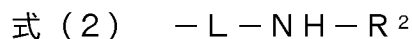
本開示において、樹脂における「構成単位」の含有量をモル比で規定する場合、「構成単位」は「モノマー単位」と同義であるものとする。但し、本開示における「モノマー単位」は、高分子反応等により重合後に修飾されていてもよい。

[0013] <組成物>

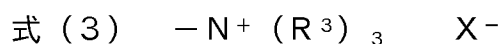
本開示に係る組成物は、顔料と、下記式（1）～式（4）のいずれかで表される基よりなる群から選択される少なくとも1種の基を有する顔料誘導体（以下、特定顔料誘導体ともいう）と、吸着性基を有する構成単位及び立体反発性基を有する構成単位を有し、ランダム共重合体又は交互共重合体である分散剤（以下、特定分散剤ともいう）と、溶剤と、を含む。



式（1）中、 R^1 は、 $-\text{COR}^{11}$ 、 $-\text{SO}_2\text{R}^{11}$ 、又は $-\text{PO}(\text{R}^{11})_2$ で表される総炭素数が10以下の置換基であり、 R^{11} は、各々独立に、水素原子又は炭素数1以上の1価の有機基を表す。



式（2）中、 L は、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、又は $-\text{PO}(\text{R}^{21})-$ を表し、 R^{21} は、水素原子又は炭素数1以上の1価の有機基を表し、 R^2 は、 $-\text{COR}^{22}$ 、 $-\text{SO}_2\text{R}^{22}$ 、又は $-\text{PO}(\text{R}^{22})_2$ を表し、 R^{22} は、各々独立に、水素原子又は炭素数1以上の1価の有機基を表す。



式（3）中、 R^3 は、各々独立に、水素原子又は炭素数1以上の1価の有機基を表し、3つの R^3 のうち少なくとも1つが炭素数3以上のアルキル基であ

り、 X^- は対アニオンを表す。



式 (4) 中、 L は、 $-CO-$ 、 $-SO_2-$ 、又は $-PO(R^{42})-$ を表し、 R^{42} は、水素原子又は炭素数 1 以上の 1 価の有機基を表し、 R^4 は、各々独立に、水素原子又は炭素数 1 以上の 1 価の有機基を表し、3つの R^4 のうち少なくとも 1 つが炭素数 3 以上のアルキル基であり、 X^- は対アニオンを表す。

[0014] 顔料、顔料誘導体、分散剤、及び溶剤を含む組成物が知られている。

従来、顔料誘導体と組み合わせて用いられる分散剤としては、多点末端型又は面吸着型と呼ばれる、例えば、特許文献 1 に記載のようなブロック共重合体による顔料誘導体との吸着部位が偏在化した分散剤が好ましいとされていた。

一方で、顔料誘導体としては、分子鎖の末端部ではなく、分子鎖の中間部に分散剤との吸着部位を有する顔料誘導体が検討されてきている。

分子鎖の中間部に分散剤との吸着部位を有する顔料誘導体の場合、顔料誘導体との吸着部位が偏在化した分散剤を組み合わせると、ある一定の顔料分散性は得られるものの、目的とする分散安定性には満たなかった。

そこで、本発明が、分子鎖の中間部に分散剤との吸着部位を有する顔料誘導体と組み合わせる分散剤について検討を行ったところ、顔料誘導体との吸着部位が偏在化していない分散剤、即ち、吸着性基を有する構成単位及び立体反発性基を有する構成単位を有し、ランダム共重合体又は交互共重合体である分散剤を用いることで、顔料の分散安定性に優れる組成物が得られることを見出した。

[0015] 即ち、本開示に係る組成物は、顔料と、上記式 (1) ～式 (4) のいずれかで表される基よりなる群から選択される少なくとも 1 種の基を有する特定顔料誘導体と、吸着性基を有する構成単位及び立体反発性基を有する構成単位を有し、ランダム共重合体又は交互共重合体である特定分散剤と、溶剤と、を含む。

特定顔料誘導体と特定分散剤とを組み合わせることで、特定分散剤が特定

顔料誘導体に効率よく吸着し、且つ、特定顔料誘導体間で立体反発が生じやすくなることから、結果的に、特定顔料誘導体が吸着している顔料が安定的に分散しうるものと推測される。

また、本開示に係る組成物が硬化性組成物であって、その硬化性組成物により膜が形成された場合、膜中においても、顔料の分散安定性が高い状態を保つことができる。その結果、形成された膜の一部を現像等により除去する際には、顔料の凝集に由来する残渣の発生が低減するものと推測される。

[0016] 顔料、顔料誘導体、分散剤、及び溶剤を含む組成物において、顔料誘導体の種類（例えば、赤外領域まで吸収を有する色素骨格を有する顔料誘導体）によっては、形成された膜の耐湿性が低下することがある。

ここで、「膜の耐湿性が低下する」とは、膜のある波長（例えば、波長 700 nm ~ 1000 nm）の光の透過率が、高湿下での耐湿試験前よりも耐湿試験後で低下することを意味する。

膜の耐湿性が低下する理由としては、耐湿試験時に、膜中にて顔料誘導体が会合し、異物を形成するためと考えられる。

異物が形成される機序としては、以下のように推測される。

従来の顔料誘導体は、色素骨格に酸基、塩基性基等の吸着性基が導入されており、分子鎖の末端部に吸着性基が結合した構造を有する。このような顔料誘導体は、 π 共役系を有する色素骨格を含むことから会合性が発現しやすく、特に、吸収波長が長波側に存在するほど π 共役系が大きく広がり、 π 共役面を形成することから、高い会合性を発現しやすい。そして、顔料誘導体が有する吸着性基は親水性を示すため、耐湿試験時には親水性の吸着性基に水が配位し、水が配位した吸着性基と疎水性の π 共役面とが反発することで、 π 共役面同士の会合が誘起されて、異物が形成されると推測される。

[0017] 対して、本開示に係る組成物は、上記式（１）～式（４）のいずれかで表される基よりなる群から選択される少なくとも１種の基を有する特定顔料誘導体を用いる。特定顔料誘導体において、式（１）～式（４）で表される基は、親水性を示す部位を有するものの末端部には存在せず、親水性を示す部

位に隣接する末端部には有機基等の疎水性の部位が結合している。このような構造を有する特定顔料誘導体は、耐湿試験時に、親水性を示す部位に水が配位することが抑制され、上述のような π 共役面同士の会合が誘起されず、異物が形成されにくいと考えられる。

よって、本開示に係る組成物によれば、膜中にて特定顔料誘導体に由来する異物が形成されにくく、その結果、耐湿性の低下が抑制されるものと推測される。

[0018] 以下、本開示に係る組成物に含まれる各成分の詳細を説明する。

[0019] <特定顔料誘導体>

本開示に係る組成物は、式(1)～式(4)のいずれかで表される基よりなる群から選択される少なくとも1種の基を有する特定顔料誘導体を含む。

特定顔料誘導体は、色素骨格に上記の基が結合した化合物である。

[0020] [特定官能基]

まず、特定顔料誘導体が有する、式(1)～式(4)で表される基について説明する。以下、式(1)～式(4)で表される基を総じて、特定官能基ともいう。

特定顔料誘導体は、顔料の分散安定性を高める観点から、下記式(2)で表される基を有することが好ましい。

[0021] 式(1) $-\text{NH}-\text{R}^1$

式(1)中、 R^1 は、 $-\text{COR}^{11}$ 、 $-\text{SO}_2\text{R}^{11}$ 、又は $-\text{PO}(\text{R}^{11})_2$ で表される総炭素数が10以下の置換基であり、 R^{11} は、各々独立に、水素原子又は炭素数1以上の1価の有機基を表す。

[0022] 式(1)中、 R^1 は、 $-\text{SO}_2\text{R}^{11}$ であることが好ましい。ここで、 R^{11} は、炭素数1以上の1価の有機基であることが好ましく、特に、フッ素原子を含む炭素数1以上の有機基であることが好ましい。 R^1 が $-\text{SO}_2\text{R}^{11}$ で表され、 R^{11} がフッ素原子を含む炭素数1以上の有機基であると、式(1)で表される基は、強酸であることから、顔料の分散性を向上させやすく、また、フッ素の存在により水の配位が阻害できるため、異物の形成が抑えられ、形

成された膜の耐湿性等を高めることができる。

[0023] 式(1)で表される基の具体例は、例えば、 $-\text{NH}-\text{SO}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{NH}-\text{SO}_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{NH}-\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5$ 、 $-\text{NH}-\text{SO}_2\text{C}_4\text{F}_9$ 、 $-\text{NH}-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{NH}-\text{SO}_2\text{CF}_2\text{CH}_3$ が挙げられる。

[0024] 式(2) $-\text{L}-\text{NH}-\text{R}^2$

式(2)中、Lは、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、又は $-\text{PO}(\text{R}^{21})-$ を表し、 R^{21} は、水素原子又は炭素数1以上の1価の有機基を表し、 R^2 は、 $-\text{COR}^{22}$ 、 $-\text{SO}_2\text{R}^{22}$ 、又は $-\text{PO}(\text{R}^{22})_2$ を表し、 R^{22} は、各々独立に、水素原子又は炭素数1以上の1価の有機基を表す。

[0025] 式(2)中、Lは $-\text{CO}-$ であることが好ましい。

式(2)中、 R^2 は $-\text{SO}_2\text{R}^{22}$ であることが好ましい。ここで、 R^{22} は、炭素数1以上の1価の有機基であることが好ましく、特に、フッ素原子を含む炭素数1以上の有機基であることが好ましい。 R^2 が $-\text{SO}_2\text{R}^{22}$ で表され、 R^{22} がフッ素原子を含む炭素数1以上の有機基であると、式(2)で表される基は、強酸であることから、顔料の分散性を向上させやすく、また、フッ素の存在により水の配位が阻害できるため、異物の形成が抑えられ、形成された膜の耐湿性等を高めることができる。

即ち、顔料の分散安定性を高める観点から、式(2)中、Lは $-\text{CO}-$ を表し、 R^2 は $-\text{SO}_2\text{R}^{22}$ を表し、 R^{22} が炭素数1以上の1価の有機基を表すことが好ましく、更に、式(2)中のLが $-\text{CO}-$ を表し、 R^2 が $-\text{SO}_2\text{R}^{22}$ を表し、 R^{22} がフッ素原子を含み且つ炭素数1以上の1価の有機基を表すことがより好ましい。

[0026] R^{22} としては、炭素数1～10のアルキル基、及び炭素数1～10のフッ化アルキル基が挙げられ、中でも、炭素数1～8のフッ化アルキル基が好ましく、炭素数1又は2のフッ化アルキル基が特に好ましい。

上記のアルキル基及びフッ化アルキル基は、エーテル結合を有していてもよい。

上記のアルキル基及びフッ化アルキル基は、直鎖状であることが好ましい

。

また、上記のフッ化アルキル基は、パーフルオロアルキル基であることが好ましい。

R^{22} としては、特に、トリフルオロメチル基であることが特に好ましい。

[0027] 式(2)で表される基の具体例は、例えば、 $-\text{CO}-\text{NH}-\text{SO}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{CO}-\text{NH}-\text{SO}_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{CO}-\text{NH}-\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5$ 、 $-\text{CO}-\text{NH}-\text{SO}_2\text{C}_4\text{F}_9$ 、 $-\text{CO}-\text{NH}-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{CO}-\text{NH}-\text{SO}_2\text{CF}_2\text{CH}_3$ が挙げられる。

[0028] 式(3) $-\text{N}^+(\text{R}^3)_3 \quad \text{X}^-$

式(3)中、 R^3 は、各々独立に、水素原子又は炭素数1以上の1価の有機基を表し、3つの R^3 のうち少なくとも1つが炭素数3以上のアルキル基であり、 X^- は対アニオンを表す。

[0029] 式(3)中、 R^3 で表される1価の有機基としては、アルキル基が挙げられ、特に直鎖状のアルキル基が好ましい。

式(3)中、3つの R^3 のうち2つがアルキル基であることが好ましく、2つのアルキル基のうち少なくとも一方が炭素数3以上のアルキル基であることが好ましい。

式(3)中、 X^- で表される対アニオンとしては、ハロゲンイオン、ハロゲン化ホウ素イオン、ハロゲン化リンイオン等が挙げられ、中でも、ハロゲンイオン(例えば、 Cl^- 、 I^-)、ハロゲン化ホウ素イオン(例えば、 BF_4^-)、ハロゲン化リンイオン(例えば、 PF_6^-)が好ましい。

[0030] 式(3)で表される基の具体例は、例えば、 $-\text{N}^+\text{H}(\text{CH}_3)(\text{C}_3\text{H}_7)\text{Cl}^-$ 、 $-\text{N}^+\text{H}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_{13})\text{I}^-$ 、 $-\text{N}^+\text{H}(\text{C}_8\text{H}_{17})_2\text{BF}_4^-$ 、 $-\text{N}^+\text{H}(\text{C}_5\text{H}_{10})_2\text{PF}_6^-$ 等が挙げられる。

ここで、上記具体例中のアルキル基は、各々独立に、直鎖であってもよいし、分岐鎖であってもよい。例えば、上記具体例中のアルキル基が直鎖であれば顔料の分散性を高める傾向があり、また、上記具体例中のアルキル基が分岐鎖であれば形成される膜の耐湿性が優れる傾向がある。

[0031] 式(4) $-L-N^+(R^4)_3 X^-$

式(4)中、Lは、 $-CO-$ 、 $-SO_2-$ 、又は $-PO(R^{42})-$ を表し、 R^{42} は、水素原子又は炭素数1以上の1価の有機基を表し、 R^4 は、各々独立に、水素原子又は炭素数1以上の1価の有機基を表し、3つの R^5 のうち少なくとも1つが炭素数3以上のアルキル基であり、 X^- は対アニオンを表す。

[0032] 式(4)中、Lは $-CO-$ であることが好ましい。

式(4)中、 R^4 で表される1価の有機基としては、アルキル基が挙げられ、特に直鎖状のアルキル基が好ましい。

式(4)中、3つの R^4 のうち2つがアルキル基であることが好ましく、2つのアルキル基のうち少なくとも一方が炭素数3以上のアルキル基であることが好ましい。

式(4)中、 X^- で表される対アニオンとしては、ハロゲンイオン、ハロゲン化ホウ素イオン、ハロゲン化リンイオン等が挙げられ、中でも、ハロゲンイオン(例えば、 Cl^- 、 I^-)、ハロゲン化ホウ素イオン(例えば、 BF_4^-)、ハロゲン化リンイオン(例えば、 PF_6^-)が好ましい。

[0033] 式(4)で表される基の具体例は、例えば、 $-CO-N^+H(CH_3)(C_3H_7) Cl^-$ 、 $-CO-N^+H(C_2H_5)(C_6H_{13}) I^-$ 、 $-CO-N^+H(C_8H_{17})_2 BF_4^-$ 、 $-CO-N^+H(C_5H_{10})_2 PF_6^-$ 等が挙げられる。

ここで、上記具体例中のアルキル基は、各々独立に、直鎖であってもよいし、分岐鎖であってもよい。例えば、上記具体例中のアルキル基が直鎖であれば顔料の分散性を高める傾向があり、また、上記具体例中のアルキル基が分岐鎖であれば形成される膜の耐湿性が優れる傾向がある。

[0034] [色素骨格]

上記の特定官能基が結合する色素骨格としては、以下のものが挙げられる。

即ち、特定顔料誘導体が有する色素骨格としては、赤外領域に吸収を有する色素化合物に由来する色素骨格が好ましく、中でも、近赤外領域に吸収を

有する色素化合物に由来する色素骨格であることがより好ましい。

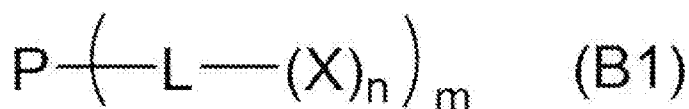
特に、特定顔料誘導体における色素骨格と顔料の色素骨格とが同じ色素骨格を有することが好ましい。

[0035] 色素骨格の具体例としては、スクアリリウム色素骨格、クロコニウム色素骨格、ピロロピロール色素骨格、ジケトピロロピロール色素骨格、キナクリドン色素骨格、アントラキノン色素骨格、ジアントラキノン色素骨格、ベンゾイソインドール色素骨格、チアジンインジゴ色素骨格、アゾ色素骨格、キノフタロン色素骨格、フタロシアニン色素骨格、ナフタロシアニン色素骨格、ジオキサジン色素骨格、ペリレン色素骨格、ペリノン色素骨格、ベンゾイミダゾロン色素骨格、ベンゾチアゾール色素骨格、ベンゾイミダゾール色素骨格、及びベンゾオキサゾール色素骨格等が含まれる。

中でも、特定顔料誘導体が有する色素骨格は、ピロロピロール色素骨格、フタロシアニン色素骨格、スクアリリウム色素骨格、又はクロコニウム色素骨格が好ましく、製造適性の観点から、スクアリリウム色素骨格又はクロコニウム色素骨格が特に好ましい。

[0036] 特定顔料誘導体としては、式（B1）で表される化合物が挙げられる。

[0037] [化1]



[0038] 式（B1）中、Pは色素骨格を表し、Lは単結合又は連結基を表し、Xは、特定官能基（即ち、上記式（1）～上記式（4）のいずれかで表される基）を表し、mは1以上の整数を表し、nは1以上の整数を表し、mが2以上の場合は複数のL及びXは互いに異なっていてもよく、nが2以上の場合は複数のXは互いに異なっていてもよい。

[0039] 上記Pで表される色素骨格としては、上記の色素骨格に該当し、スクアリリウム色素骨格、クロコニウム色素骨格、ピロロピロール色素骨格、ジケトピロロピロール色素骨格、キナクリドン色素骨格、アントラキノン色素骨格、ジアントラキノン色素骨格、ベンゾイソインドール色素骨格、チアジンイ

ンジゴ色素骨格、アゾ色素骨格、キノフタロン色素骨格、フタロシアニン色素骨格、ナフタロシアニン色素骨格、ジオキサジン色素骨格、ペリレン色素骨格、ペリノン色素骨格、ベンゾイミダゾロン色素骨格、ベンゾチアゾール色素骨格、ベンゾイミダゾール色素骨格、及びベンゾオキサゾール色素骨格から選ばれる少なくとも1種が好ましい。中でも、ピロロピロール色素骨格、ジケトピロロピロール色素骨格、フタロシアニン色素骨格、スクアリリウム色素骨格、又はクロコニウム色素骨格が好ましく、製造適性の観点から、スクアリリウム色素骨格又はクロコニウム色素骨格が特に好ましい。

[0040] Lで表される連結基としては、1個～100個の炭素原子、0個～10個の窒素原子、0個～50個の酸素原子、1個～200個の水素原子、及び0個～20個の硫黄原子から成り立つ基が好ましく、中でも、エーテル結合とアルキレン基とを含む基であることが好ましい。

Lで表される連結基は、無置換であってもよく、置換基を更に有していてもよい。

置換基としては、下記の置換基Tが挙げられる。

[0041] ー置換基Tー

置換基Tとしては、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロアリール基、 $-OR^{t1}$ 、 $-COR^{t1}$ 、 $-COOR^{t1}$ 、 $-OCOR^{t1}$ 、 $-NR^{t1}R^{t2}$ 、 $-NHCOR^{t1}$ 、 $-CONR^{t1}R^{t2}$ 、 $-NHCONR^{t1}R^{t2}$ 、 $-NHCOOR^{t1}$ 、 $-SR^{t1}$ 、 $-SO_2R^{t1}$ 、 $-SO_2OR^{t1}$ 、 $-NHSO_2R^{t1}$ 、又は $-SO_2NR^{t1}R^{t2}$ が挙げられる。 R^{t1} 及び R^{t2} は、各々独立に、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、又はヘテロアリール基を表す。 R^{t1} と R^{t2} が結合して環を形成してもよい。

[0042] Xで表される特定官能基としては、特に、式(2)で表される基が好ましい。

[0043] 特定顔料誘導体は、波長700nm～1,200nmの範囲に極大吸収波長を化合物であることが好ましく、波長700nm～1,100nm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く、波長700nm～1,000nm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。

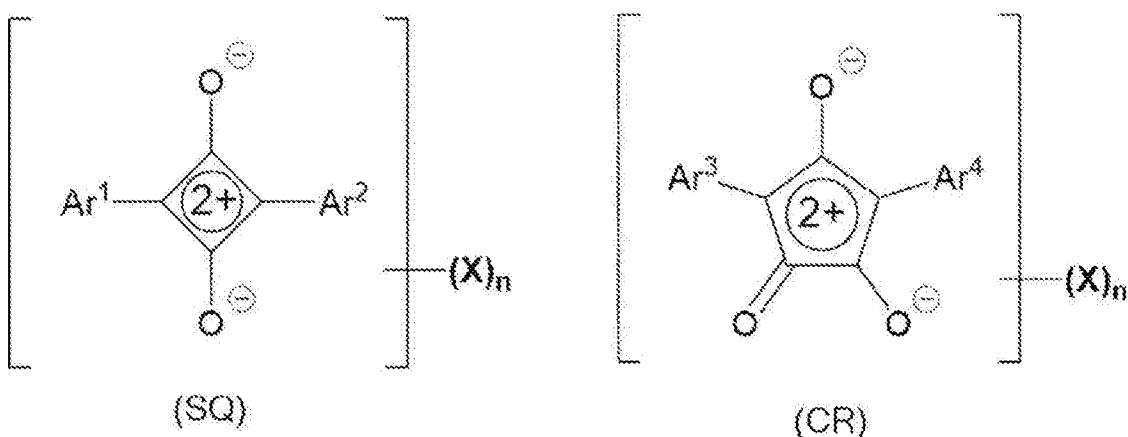
上記波長の範囲に極大吸収波長を有する顔料誘導体は、 π 平面の広がり顔料と近づけやすくでき、顔料への吸着性が向上し、より優れた分散安定性が得られやすい。

[0044] また、特定顔料誘導体は、芳香族環を含む化合物であることも好ましく、2以上の芳香族環が縮合した構造を含む化合物であることもより好ましい。

更に、特定顔料誘導体は π 共役平面を有する化合物であることも好ましく、顔料に含まれる π 共役平面と同一の構造の π 共役平面を有する化合物であることもより好ましい。ここで、特定顔料誘導体の π 共役平面に含まれる π 電子の数は8個～100個であることが好ましい。上限は、90個以下であることが好ましく、80個以下であることがより好ましい。 π 電子の数の下限は10個以上であることが好ましく、12個以上であることがより好ましい。

[0045] また、特定顔料誘導体は、下記式(SQ)又は下記式(CR)で表される部分構造(即ち、スクアリリウム色素骨格又はクロコニウム色素骨格)を含む、 π 共役平面を有する化合物であることが好ましい。

[0046] [化2]



[0047] 式(SQ)中、 A^1 及び A^2 は、各々独立に、芳香族環基を表し、 X は特定官能基を表し、 A^1 及び A^2 の少なくとも一つに結合する。 n は1～4の整数である。

式 (C R) 中、 A^3 及び A^4 は、各々独立に、芳香族環基を表し、X は特定官能基を表し、 A^3 及び A^4 の少なくとも一つに結合する。n は 1 ~ 4 の整数である。

ここで、 A^1 、 A^2 、 A^3 、及び A^4 で表される芳香族環基は、アリール基及びヘテロアリール基が含まれる。

[0048] 式 (S Q) 及び (C R) 中、 A^1 、 A^2 、 A^3 、及び A^4 で表される芳香族環基を構成する芳香族環は、単環であってもよく、縮合環であってもよい。

芳香族環の具体例としては、ベンゼン環、ナフタレン環、ペンタレン環、インデン環、アズレン環、ヘプタレン環、インダセン環、ペリレン環、ペンタセン環、アセナフテン環、フェナントレン環、アントラセン環、ナフタセン環、クリセン環、トリフェニレン環、フルオレン環、ビフェニル環、ピロール環、フラン環、チオフェン環、イミダゾール環、オキサゾール環、チアゾール環、ピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、インドリジン環、インドール環、ベンゾフラン環、ベンゾチオフェン環、イソベンゾフラン環、キノリジン環、キノリン環、フタラジン環、ナフチリジン環、キノキサリン環、キノキサゾリン環、イソキノリン環、カルバゾール環、フェナントリジン環、アクリジン環、フェナントロリン環、チアントレン環、クロメン環、キサンテン環、フェノキサチイン環、フェノチアジン環、及び、フェナジン環が挙げられ、ベンゼン環又はナフタレン環が好ましい。

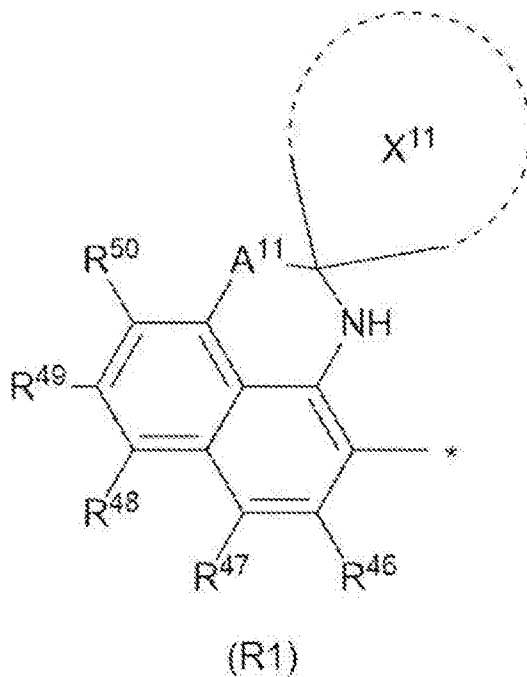
これらの芳香族環は、無置換であってもよく、置換基を有していてもよい。ここで、置換基としては、既述の置換基 T が挙げられる。

なお、芳香族環に置換基 T が複数導入されている場合、複数の置換基 T が互いに結合して環を形成してもよい。

[0049] 式 (S Q) 中、 A^1 及び A^2 としては、特に、下記式 (R 1) で表される基が好ましい。

[0050]

[化3]



[0051] 式 (R 1) 中、X¹¹は環構造を表し、A¹¹は—O—又は—NR⁵¹—を表し、R⁴⁶～R⁵¹は、各々独立に、水素原子又は置換基を表し、R⁴⁷とR⁴⁸は、互いに結合して環を形成してもよく、*は結合手を表す。

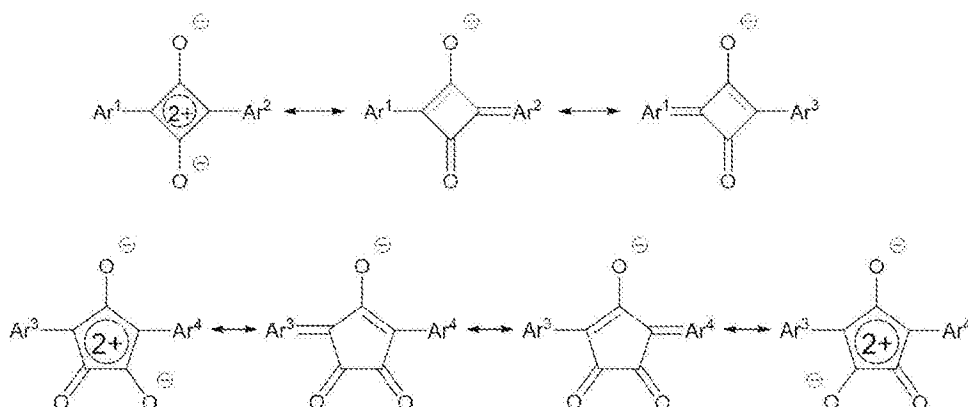
[0052] 式 (R 1) 中、X¹¹で表される環構造としては、単環であってもよく、縮合環であってもよい。X¹¹で表される環構造にXで表される特定官能基が結合する。

式 (R 1) 中、A¹¹は—NR⁵¹—が好ましい。

[0053] なお、式 (S Q) 及び式 (C R) におけるカチオンは、それぞれ、以下のように非局在化して存在している。以下に示す例は、カチオン及びアニオンの共鳴構造の表記位置がそれぞれ異なるだけで同一のスクアリリウム色素骨格又はクロコニウム色素骨格を示す。

[0054]

[化4]



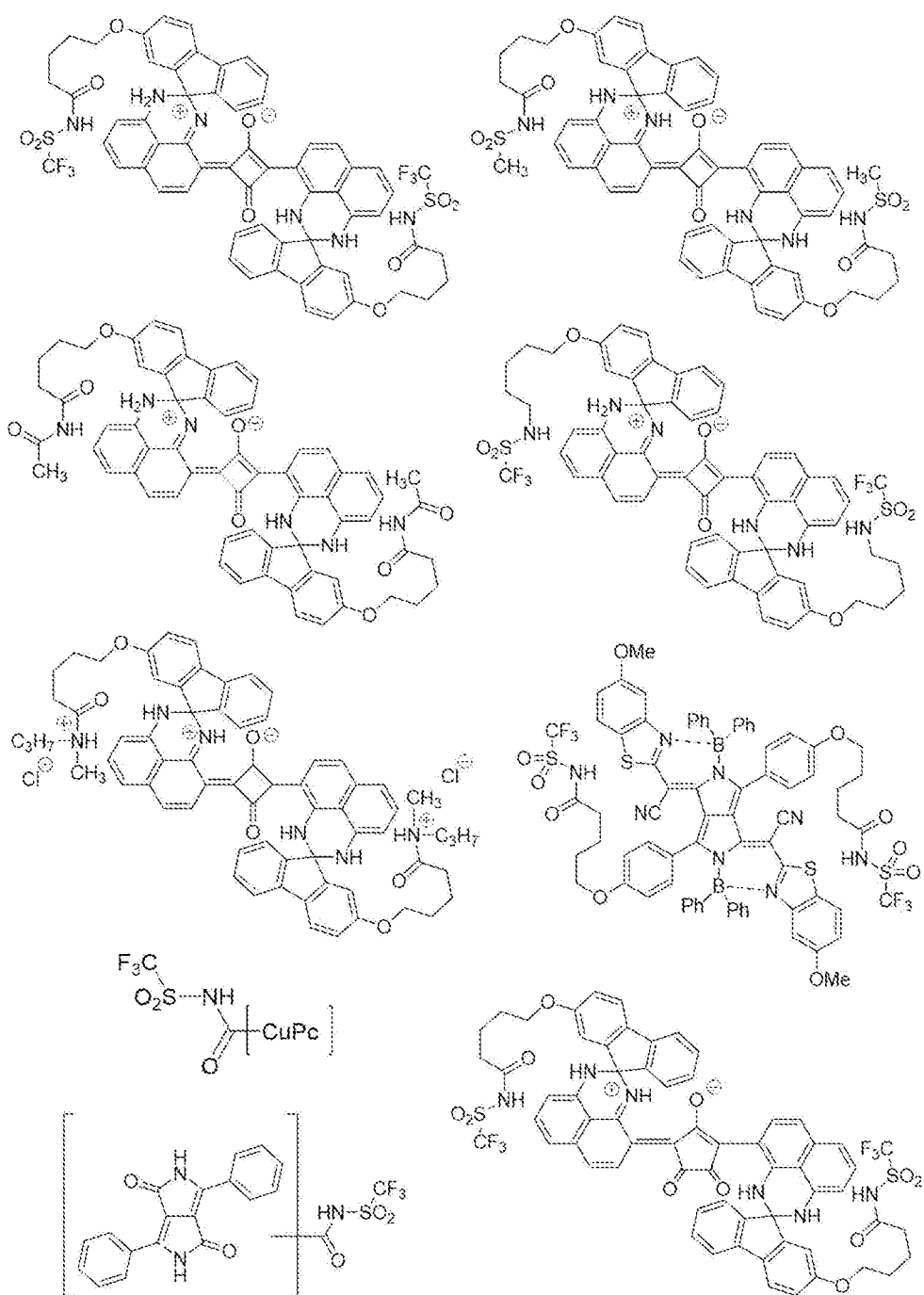
[0055] 特定顔料誘導体の具体例としては、下記構造の化合物が挙げられる。

以下の具体例中、「CuPc」は、フタロシアニン銅（II）を示す。また、以下の具体例中、Meはメチル基を表し、Phはフェニル基を表す。

また、特定顔料誘導体としては、国際公開第2018/230387号の段落0067に記載の化合物Aの具体例のうち、特定官能基を有するものを用いることもでき、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

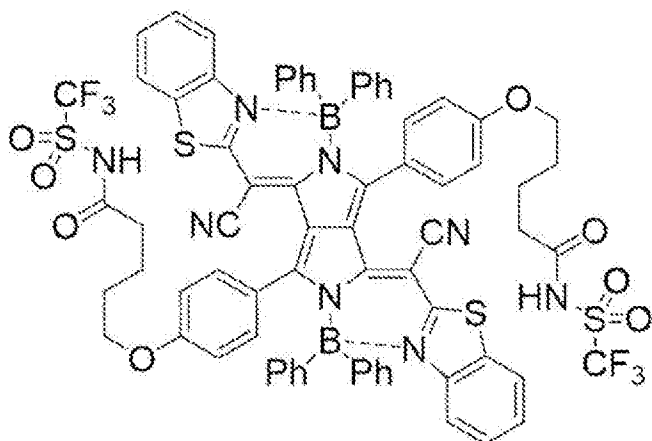
[0056]

[化5]



[0057]

[化6]



[0058] 特定顔料誘導体の合成法としては、特に制限はないが、例えば、国際公開第2018/230387号の段落0281～0292に記載の合成例と同様の方法を用いることができる。

[0059] 本開示に係る組成物において、特定顔料誘導体は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0060] 本開示に係る組成物における特定顔料誘導体の含有量は、全ての顔料の総量に対し、1質量％～30質量％が好ましく、5質量％～30質量％がより好ましく、10質量％～30質量％が更に好ましい。

[0061] <顔料>

本開示に係る組成物は、顔料を含む。

顔料は、白色顔料、黒色顔料、有彩色顔料、近赤外線吸収顔料が挙げられる。

本開示においては、顔料が、赤外領域に吸収を有する赤外線吸収顔料であることが好ましい例の1つである。中でも、顔料が、近赤外領域に吸収を有する近赤外線吸収顔料であることがより好ましい例の1つである。

本開示において、「近赤外領域」は、波長700nmを超え2,500nm以下の領域を指し、「近赤外線」は、波長700nmを超え2,500nm以下の赤外線を指す。

なお、本開示において、顔料とは、溶剤に不溶の色素を意味する。ここで、溶剤に不溶とは、25℃における対象物質の溶剤100mgに対する溶解

度が0.1 g以下であることを指す。ここで溶剤としては、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート又は水が挙げられ、いずれの溶剤であっても上記の溶解度であるものが顔料である。

なお、顔料における色素骨格と特定顔料誘導体の色素骨格とが同じ色素骨格を有することが好ましい。

[0062] 本開示における顔料が近赤外線吸収顔料の場合、波長700 nmを超え1,800 nm以下の範囲に極大吸収波長を有する顔料であることが好ましい。また、近赤外線吸収顔料は、波長500 nmにおける吸光度 A^1 と極大吸収波長における吸光度 A^2 との比率 A^1/A^2 が、0.08以下であることが好ましく、0.04以下であることがより好ましい。

[0063] 近赤外線吸収顔料としては、スクアリリウム化合物、クロコニウム化合物、ピロロピロール化合物、フタロシアニン化合物、シアニン化合物、ナフトロシアニン化合物、クアテリレン化合物、メロシアニン化合物、オキシノール化合物、イミニウム化合物、ジチオール化合物、トリアリールメタン化合物、ピロメテン化合物、アゾメチン化合物、アントラキノン化合物、ジベンゾフラノン化合物、金属酸化物、金属ホウ化物等が挙げられる。

中でも、近赤外線吸収顔料としては、スクアリリウム化合物、クロコニウム化合物、ピロロピロール化合物、又はフタロシアニン化合物が好ましく、製造適性の観点から、スクアリリウム化合物又はクロコニウム化合物が特に好ましい。

[0064] [スクアリリウム化合物]

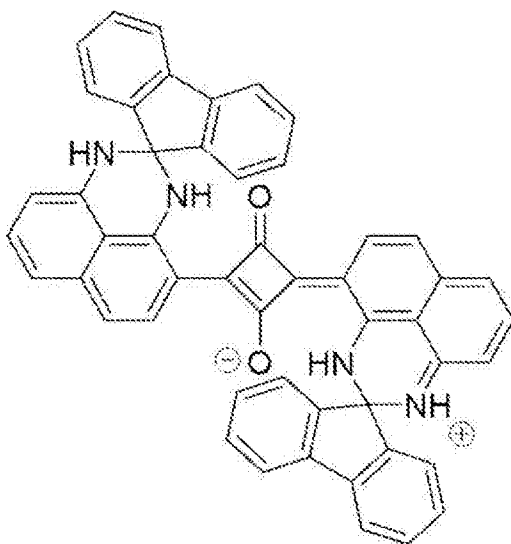
スクアリリウム化合物としては、特に制限はなく、スクアリリウム色素骨格を有する顔料に相当する化合物であればよく、例えば、特定顔料誘導体における式(SQ)で表される化合物からXで表される特定官能基を除いたものが好ましいものとして挙げられる。

[0065] スクアリリウム化合物の具体例としては、下記の化合物が挙げられる。

また、スクアリリウム化合物としては、特開2011-208101号公報の段落0044～0049に記載の化合物、特許第6065169号公報

の段落0060～0061に記載の化合物、国際公開第2016/181987号の段落0040に記載の化合物、国際公開第2013/133099号に記載の化合物、国際公開第2014/088063号に記載の化合物、特開2014-126642号公報に記載の化合物、特開2016-146619号公報に記載の化合物、特開2015-176046号公報に記載の化合物、特開2017-25311号公報に記載の化合物、国際公開第2016/154782号に記載の化合物、特許第5884953号公報に記載の化合物、特許第6036689号公報に記載の化合物、特許第5810604号公報に記載の化合物、特開2017-068120号公報に記載の化合物などが挙げられ、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

[0066] [化7]



[0067] [クロコニウム化合物]

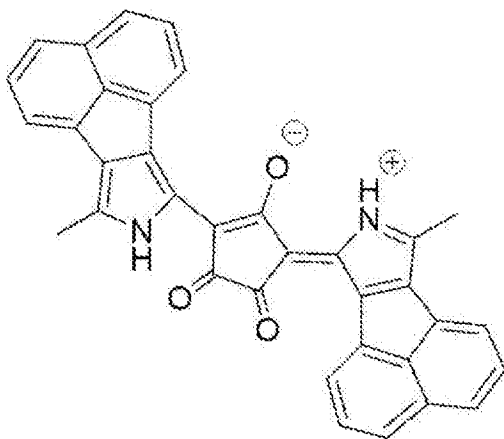
クロコニウム化合物としては、特に制限はなく、クロコニウム色素骨格を有する顔料に相当する化合物であればよく、例えば、特定顔料誘導体における式(CR)で表される化合物からXで表される特定官能基を除いたものが好ましいものとして挙げられる。

[0068] クロコニウム化合物の具体例としては、下記の化合物が挙げられる。

また、クロコニウム化合物としては、例えば、特開2007-271745号公報の段落0049、特開2007-31644号公報、特開2007

－ 1 6 9 3 1 5 号公報等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。

[0069] [化8]

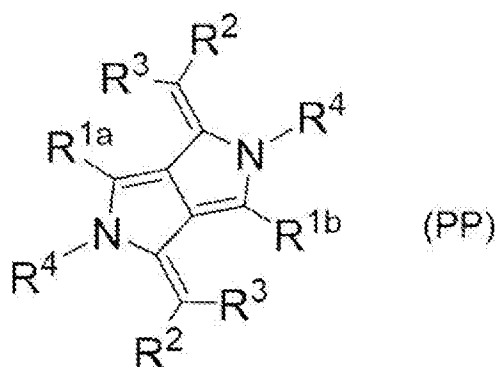


[0070] [ピロロピロール化合物]

ピロロピロール化合物としては、特に制限はなく、ピロロピロール色素骨格を有する顔料に相当する化合物であればよい。

ピロロピロール化合物としては、式 (P P) で表される化合物であることが好ましい。

[0071] [化9]



[0072] 式 (P P) 中、 R^{1a} 及び R^{1b} は、各々独立に、アルキル基、アリール基、又はヘテロアリール基を表し、 R^2 及び R^3 は、各々独立に、水素原子又は置換基を表し、 R^2 及び 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 、又は金属原子を表し、 R^4 は、 R^{1a} 、 R^{1b} 、及び R^3 から選ばれる少なくとも一つと共有結合若しくは配位結合していてもよく、 R^4A 及び R^4B は

、各々独立に、置換基を表す。

[0073] 式 (PP) の詳細については、特開 2009-263614 号公報の段落 0016~0047、特開 2011-68731 号公報の段落 0011~0036、国際公開第 2015/166873 号の段落 0010~0024、及び国際公開第 2017/146092 号の段落 0025~0051 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。

[0074] 式 (PP) において、 R^{1a} 及び R^{1b} は、各々独立に、アリール基又はヘテロアリール基が好ましく、アリール基がより好ましい。また、 R^{1a} 及び R^{1b} で表されるアルキル基、アリール基、及びヘテロアリール基は、置換基を有していてもよく、無置換であってもよい。

置換基としては、既述の置換基 T が挙げられる。

[0075] 式 (PP) において、 R^2 及び R^3 は、各々独立に、水素原子又は置換基を表す。置換基としては既述の置換基 T が挙げられる。 R^2 及び R^3 の少なくとも一方は電子求引性基であることが好ましく、シアノ基、カルボキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基、アルキルスルホニル基、又は、アリールスルホニル基であることがより好ましく、シアノ基であることが更に好ましい。

[0076] 式 (PP) において、 R^2 は電子求引性基（好ましくはシアノ基）を表し、 R^3 はヘテロアリール基を表すことが好ましい。ヘテロアリール基は、5 員環又は 6 員環が好ましい。また、ヘテロアリール基は、単環又は縮合環が好ましく、単環又は縮合数が 2~8 の縮合環が好ましく、単環又は縮合数が 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。ヘテロアリール基は、窒素原子を 1 個以上有することが好ましい。式 (PP) における 2 個の R^2 同士は同一であってもよく、異なってもよい。また、式 (PP) における 2 個の R^3 同士は同一であってもよく、異なってもよい。

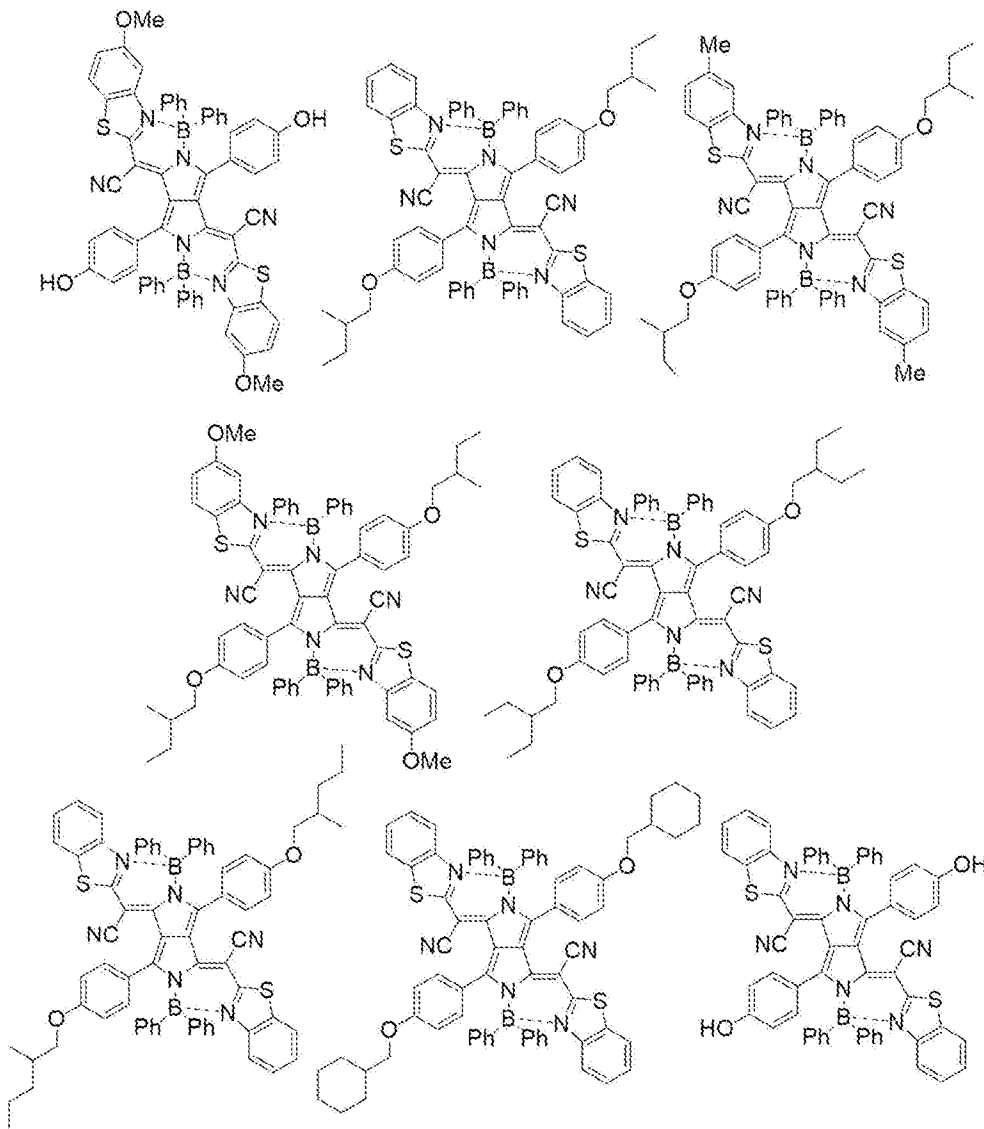
[0077] 式 (P P) において、 R^4 は、水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロアリール基又は $-B R^{4A} R^{4B}$ で表される基であることが好ましく、水素原子、アルキル基、アリール基又は $-B R^{4A} R^{4B}$ で表される基であることがより好ましく、 $-B R^{4A} R^{4B}$ で表される基であることが更に好ましい。 R^{4A} 及び R^{4B} が表す置換基としては、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、又は、ヘテロアリール基が好ましく、アルキル基、アリール基、又は、ヘテロアリール基がより好ましく、アリール基が特に好ましい。これらの基は更に置換基を有していてもよい。式 (P P) における 2 個の R^4 同士は同一であってもよく、異なってもよい。 R^{4A} 及び R^{4B} は互いに結合して環を形成していてもよい。

[0078] 式 (P P) で表される化合物の具体例としては、下記化合物が挙げられる。

以下の構造式中、Me はメチル基を表し、Ph はフェニル基を表す。また、ピロロピロール化合物としては、特開 2009-263614 号公報の段落 0048~0058 に記載の化合物、特開 2011-68731 号公報の段落 0037~0052、及び国際公開第 2017/146092 号の段落 0052~0053 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。

[0079]

[化10]



[0080] また、本開示における顔料は、白色顔料、黒色顔料、又は有彩色顔料であってもよく、顔料の一部又は全部として、有彩色顔料を含むことが好ましい。

なお、本開示において、白色顔料は純白色のみならず、白に近い明るい灰色（例えば灰白色、薄灰色など）の顔料などを含む。また、顔料は、有機顔料であることが好ましい。

有彩色顔料としては、例えば、波長400nm～700nmの範囲に極大吸収波長を有するものがより好ましい。

[0081] 有彩色顔料としては、例えば、赤色顔料、緑色顔料、青色顔料、黄色顔料

、紫色顔料、及びオレンジ顔料等が挙げられる。

[0082] 有彩色顔料として具体的には、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, 215, 228 (国際公開第2013/098836号に記載された直結型キノフタロン二量体), 231, 232 (メチン系), 233 (キノリン系) 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, 294 (キサンテン系、Organo Ultramarine、Bluish Red), 295 (モノアゾ系), 296 (ジアゾ系) 等 (以上、赤色顔料)、

C. I. Pigment Green 7, 10, 36, 37, 58, 59, 62, 63 等 (以上、緑色顔料)、

C. I. Pigment Violet 1, 19, 23, 27, 32, 37, 42, 60 (トリアリールメタン系), 61 (キサンテン系) 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, 29, 60, 64, 66, 79, 80, 87 (モノアゾ系), 88 (メチン系) 等 (以上、青色顔料) が挙げられる。

[0083] また、緑色顔料として、1分子中のハロゲン原子数が平均10個～14個であり、臭素原子数が平均8個～12個であり、塩素原子数が平均2個～5個であるハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料を用いることもできる。具体例としては、国際公開第2015/118720号に記載の化合物が挙げられる。また、緑色顔料として中国特許出願第106909027号明細書に記載の化合物、国際公開第2012/102395号に記載のリン酸エステルを配位子として有するフタロシアニン化合物などを用いることもできる。

また、緑色顔料としては、特開2018-180023号公報に記載の緑色顔料を使用してもよい。

[0084] また、青色顔料として、リン原子を有するアルミニウムフタロシアニン化合物を用いることもできる。具体例としては、特開2012-247591号公報の段落0022～0030、特開2011-157478号公報の段落0047に記載の化合物が挙げられる。

[0085] また、黄色顔料として、特開2018-203798号公報、特開2018-62578号公報、特許第6432077号公報、特許第6432076号公報、特開2018-155881号公報、特開2018-11175

7号公報、特開2018-40835号公報、特開2017-197640号公報、特開2016-145282号公報、特開2014-85565号公報、特開2014-21139号公報、特開2013-209614号公報、特開2013-209435号公報、特開2013-181015号公報、特開2013-61622号公報、特開2013-54339号公報、特開2013-32486号公報、特開2012-226110号公報、特開2008-74987号公報、特開2008-81565号公報、特開2008-74986号公報、特開2008-74985号公報、特開2008-50420号公報、特開2008-31281号公報、又は、特公昭48-32765号公報に記載のキノフタロン顔料も好適に使用できる。

また、特許第6443711号公報に記載されている顔料、を用いることもできる。

[0086] また、黄色顔料として、特開2013-54339号公報の段落0011～0034に記載のキノフタロン化合物、特開2014-26228号公報の段落0013～0058に記載のキノフタロン化合物、特開2019-8014号公報に記載の黄色顔料などを用いることもできる。

また、黄色顔料として、特開2018-062644号公報に記載の化合物を用いることもできる。この化合物は、特定顔料誘導体以外の顔料誘導体としても使用可能である。

更に、特開2018-155881号公報に記載されているように、C. I. Pigment Yellow 129を添加してもよい。

[0087] 赤色顔料として、特開2017-201384号公報に記載の構造中に少なくとも1つ臭素原子が置換したジケトピロロピロール化合物、特許第6248838号の段落0016～0022に記載のジケトピロロピロール化合物、国際公開第2012/102399号に記載のジケトピロロピロール化合物、国際公開第2012/117965号に記載のジケトピロロピロール化合物、特開2012-229344号公報に記載のナフトールアゾ化合物などを用いることもできる。また、赤色顔料として、芳香族環に対して、酸

素原子、硫黄原子又は窒素原子が結合した基が導入された芳香族環基がジケトピロロピロール骨格に結合した構造を有する化合物を用いることもできる。

[0088] 白色顔料としては、酸化チタン、チタン酸ストロンチウム、チタン酸バリウム、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、酸化アルミニウム、硫酸バリウム、シリカ、タルク、マイカ、水酸化アルミニウム、ケイ酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム、中空樹脂粒子、硫化亜鉛などが挙げられる。白色顔料は、チタン原子を有する粒子が好ましく、酸化チタンがより好ましい。また、白色顔料は、波長589nmの光に対する屈折率が2.10以上の粒子であることが好ましい。前述の屈折率は、2.10～3.00であることが好ましく、2.50～2.75であることがより好ましい。

[0089] また、白色顔料は「酸化チタン 物性と応用技術 清野学著 13～45ページ 1991年6月25日発行、技報堂出版発行」に記載の酸化チタンを用いることもできる。

[0090] 白色顔料は、単一の無機物からなるものだけでなく、他の素材と複合させた粒子を用いてもよい。例えば、内部に空孔や他の素材を有する粒子、コア粒子に無機粒子を多数付着させた粒子、ポリマー粒子からなるコア粒子と無機ナノ微粒子からなるシェル層とからなるコア及びシェル複合粒子を用いることが好ましい。上記ポリマー粒子からなるコア粒子と無機ナノ微粒子からなるシェル層とからなるコア及びシェル複合粒子としては、例えば、特開2015-047520号公報の段落0012～0042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。

[0091] 白色顔料は、中空無機粒子を用いることもできる。中空無機粒子とは、内部に空洞を有する構造の無機粒子であり、外殻に包囲された空洞を有する無機粒子のことを言う。中空無機粒子としては、特開2011-075786号公報、国際公開第2013/061621号、特開2015-164881号公報などに記載された中空無機粒子が挙げられ、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

[0092] 黒色顔料としては、特に限定されず、公知のものを用いることができる。

例えば、黒色顔料としては、カーボンブラック、チタンブラック、グラファイト等が挙げられ、カーボンブラック又はチタンブラックが好ましく、チタンブラックがより好ましい。チタンブラックとは、チタン原子を含有する黒色粒子であり、低次酸化チタンや酸窒化チタンが好ましい。チタンブラックは、分散性向上、凝集性抑制などの目的で必要に応じ、表面を修飾することが可能である。例えば、酸化珪素、酸化チタン、酸化ゲルマニウム、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、又は酸化ジルコニウムでチタンブラックの表面を被覆することが可能である。

また、特開2007-302836号公報に表されるような撥水性物質での処理も可能である。黒色顔料として、カラーインデックス (C. I.) Pigment Black 1, 7等が挙げられる。

[0093] チタンブラックは、個々の粒子の一次粒子径及び平均一次粒子径のいずれもが小さいことが好ましい。具体的には、平均一次粒子径が10nm～45nmであることが好ましい。チタンブラックは、分散物として用いることもできる。例えば、チタンブラック粒子とシリカ粒子とを含み、分散物中のSi原子とTi原子との含有比が0.20～0.50の範囲に調整した分散物などが挙げられる。上記分散物については、特開2012-169556号公報の段落0020～0105の記載を参酌でき、この内容は本明細書に組み込まれる。チタンブラックの市販品の例としては、チタンブラック10S、12S、13R、13M、13M-C、13R-N、13M-T（商品名：三菱マテリアル（株）製）、ティラック (Tilack) D（商品名：赤穂化成（株）製）などが挙げられる。

[0094] 本開示における顔料の平均一次粒子径は、1nm～200nmが好ましく、5nm～180nm以下がより好ましく、10nm～150nmが更に好ましく、10nm～100nm以下が特に好ましい。

顔料の一次粒子径は、顔料の一次粒子を透過型電子顕微鏡により観察し、得られた写真から求めることができる。具体的には、顔料の一次粒子の投影

面積を求め、それに対応する円相当径を顔料の一次粒子径として算出する。

また、本開示における平均一次粒子径は、400個の顔料の一次粒子についての一次粒子径の算術平均値とする。また、顔料の一次粒子とは、凝集のない独立した粒子をいう。

[0095] 本開示に係る組成物は、顔料を1種単独で含んでいてもよいし、2種以上を含んでいてもよい。

[0096] 本開示に係る組成物における顔料の含有量は、本開示に係る組成物の使用目的、用途等に応じて、適宜、決定されればよい。

顔料の含有量は、例えば、顔料に求められる機能を発現する観点から、例えば、組成物の全固形分に対し、5質量%～80質量%であることが好ましく、10質量%～70質量%であることがより好ましい。

[0097] <特定分散剤>

本開示に係る組成物は、吸着性基を有する構成単位及び立体反発性基を有する構成単位を有し且つランダム共重合体又は交互共重合体である特定分散剤を含む。

特に、特定分散剤はランダム共重合体であることが好ましい。

ここで、吸着性基としては、例えば、酸基、塩基性基、複素環を含む基、色素骨格を含む基等が挙げられ、相互作用が大きく分散が良好であるとの観点から、酸基又は塩基性基が好ましく、塩基性基が特に好ましい。

また、立体反発性基としては、立体障害の大きな基であればよく、例えば、ポリエステル樹脂構造、アクリル樹脂構造、ポリアルキレングリコール構造等が好ましく、ポリエステル樹脂構造が更に好ましい。

上記のポリエステル樹脂構造としては、特に制限はないが、直鎖状のポリエステル樹脂構造であることが好ましく、ポリカプロラクトン構造、又は、ポリバレロラクトン構造であることがより好ましい。

立体反発性基は、炭素数の総計が20以上である基であることが好ましく、炭素数の総計が30以上の基であることがより好ましく、炭素数の総計が50以上の基であることが更に好ましく、炭素数の総計が50～200の基

であることが特に好ましい。

なお、吸着性基を有する構成単位と立体反発性基を有する構成単位とが分かれている多点吸着型の分散剤、また、オリゴイミン誘導体のように吸着性基が平面状である面吸着型の分散剤は特定分散剤に含まれない。

[0098] 特定分散剤において、吸着性基を有する構成単位の含有量は、特定分散剤の全質量に対して、5モル%～95モル%であることが好ましく、10モル%～90モル%であることがより好ましく、15モル%～85モル%であることが更に好ましい。

特定分散剤において、立体反発性基を有する構成単位の含有量は、特定分散剤の全質量に対して、5モル%～95モル%であることが好ましく、10モル%～90モル%であることがより好ましく、15モル%～85モル%であることが更に好ましい。

[0099] 特定分散剤は、上記の通り、吸着性基として塩基性基を有することが好ましい。

塩基性基としては、窒素原子を含む基であることが好ましく、より具体的には、第1級アミノ基、第2級アミノ基、第3級アミノ基、第4級アンモニウム塩基等であることがより好ましい。

塩基性基を有する特定分散剤としては、例えば、塩基性基として第3級アミノ基を有するランダム共重合体又は交互共重合体であることが好ましい。即ち、塩基性基を有する特定分散剤としては、第3級アミノ基を有する構成単位と立体反発性基を有する構成単位とを少なくとも有するランダム共重合体又は交互共重合体であることが好ましい。

また、塩基性基を有する特定分散剤は、塩基性基として、第3級アミノ基の他に、第4級アンモニウム塩基を有していてもよい。

[0100] 上記の第3級アミノ基を有する構成単位を得るための単量体（即ち、第3級アミノ基を有する単量体）としては、第3級アミノ基を有するエチレン性不飽和化合物が挙げられ、具体的には、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジメチルアミノプロ

ロピル（メタ）アクリレート、ジエチルアミノプロピル（メタ）アクリレート、ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド等が挙げられる。

上記の第4級アンモニウム塩基を有する構成単位を得るために単量体（即ち、第4級アンモニウム塩基を有する単量体）としては、第4級アンモニウム塩基を有するエチレン性不飽和化合物が挙げられ、具体的には、（メタ）アクリロイルアミノプロピルトリメチルアンモニウムクロライド、（メタ）アクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド、（メタ）アクリロイルオキシエチルトリエチルアンモニウムクロライド、（メタ）アクリロイルオキシエチル（4-ベンゾイルベンジル）ジメチルアンモニウムブromide、（メタ）アクリロイルオキシエチルベンジルジメチルアンモニウムクロライド、（メタ）アクリロイルオキシエチルベンジルジエチルアンモニウムクロライド等が挙げられる。

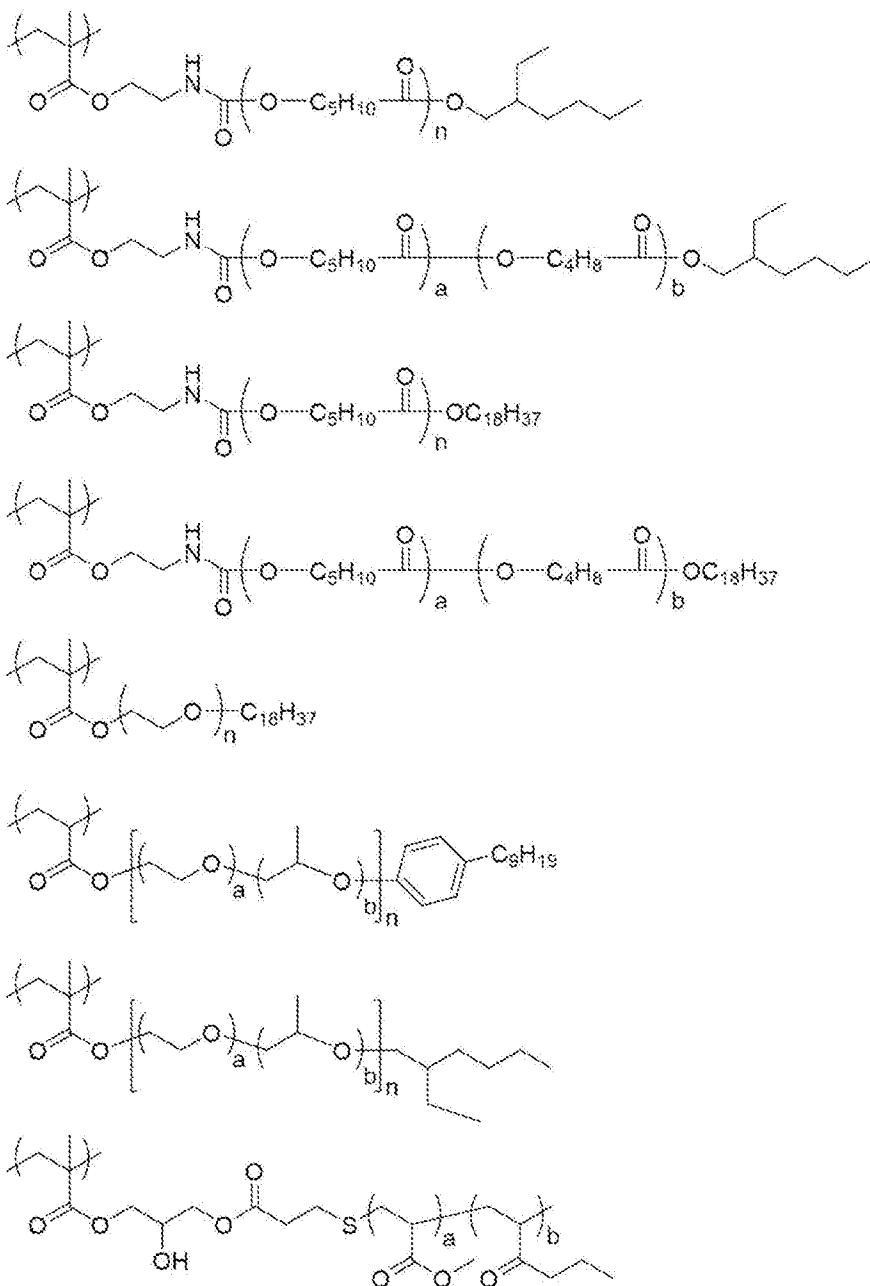
第3級アミノ基を有するエチレン性不飽和化合物及び第4級アンモニウム塩基を有するエチレン性不飽和化合物については、国際公開第2018/230486号の段落0150～0170に記載されたものも挙げられ、この内容は本明細書に組み込まれる。

[0101] 立体反発性基を有する構成単位は、立体反発性基を有する単量体（所謂、マクロモノマー）を用いて導入されたものであってもよいし、立体反発性基を有しない単量体を用いて得られた構成単位に、高分子反応によって立体反発性基を結合させることで導入されたものであってもよい。

[0102] 立体反発性基を有する構成単位としては、例えば、以下に示す構造が挙げられる。

[0103]

[化11]



[0104] なお、 n 、 a 、及び b は、各々独立に、1以上の整数を表す。

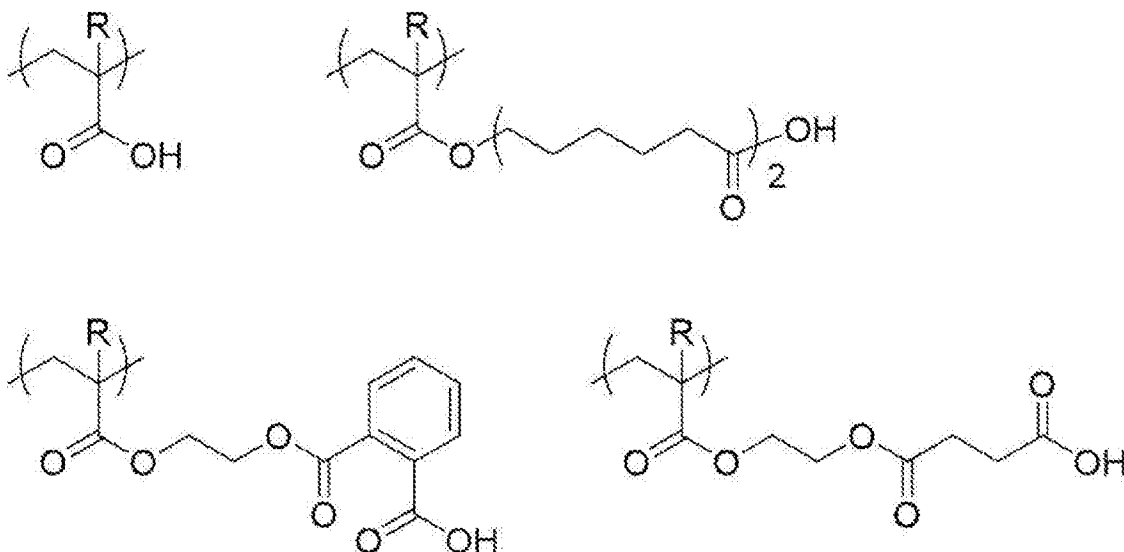
[0105] 塩基性基を有する分散剤は、更に、酸基を有する構成単位を含んでもよい。

酸基としては、カルボキシ基（カルボン酸基）、スルホンアミド基、ホスホン酸基、スルホン酸基、フェノール性水酸基、スルホニルイミド基等が例示される。中でも、カルボキシ基が特に好ましい。

[0106] 酸基を有する構成単位の好ましい具体例としては、例えば、以下に示す構

造が挙げられる。

[0107] [化12]



[0108] なお、上記Rは、水素原子又はメチル基を表す。

[0109] 特定分散剤としては、吸着性基として酸基を有する分散剤であってもよい。

酸基を有する分散剤としては、例えば、酸基を有する構成単位と立体反発性基を有する構成単位とを含むランダム共重合体又は交互共重合体が挙げられる。

酸基を有する構成単位としては、上記塩基性基を有する特定分散剤に用いられる酸基を有する構成単位と同様のものが挙げられる。

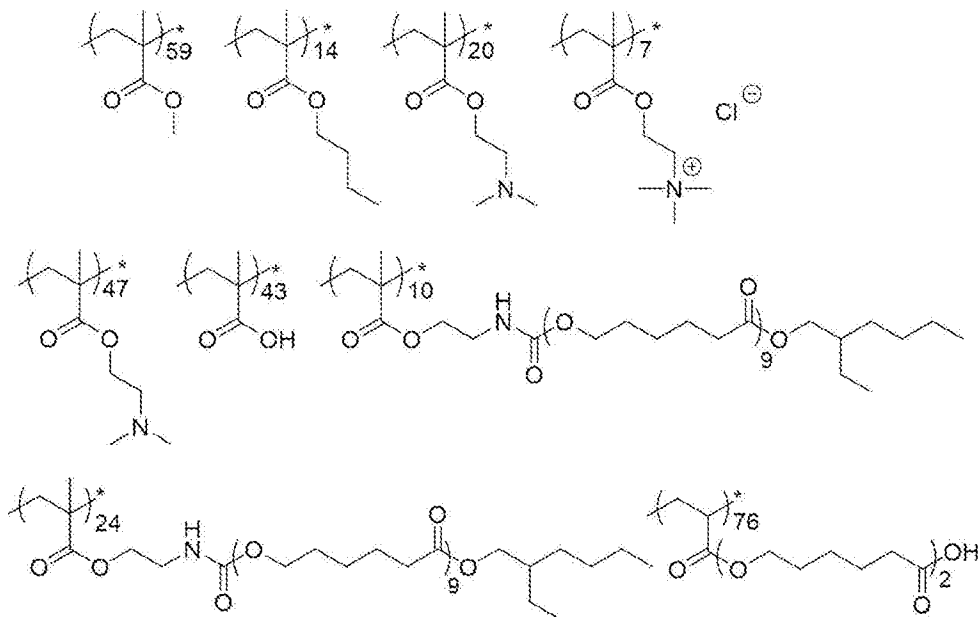
また、立体反発性基を有する構成単位としては、上記塩基性基を有する特定分散剤に用いられる立体反発性基を有する構成単位と同様のものが挙げられる。

[0110] 特定分散剤の具体例としては、下記構造の化合物が挙げられる（主鎖の各構成単位に付記した数値はモル比である）。

下記構造の化合物は、いずれも、ランダム共重合体であってもよいし、交互共重合体であってもよい。

[0111]

[化13]



[0112] 特定分散剤は、更に、環状エーテル（エポキシ、オキセタン）、エチレン性不飽和結合などの、熱及び／又は光により反応性基を示す、反応性基を更に有していてもよい。

より具体的には、特定分散剤は、吸着性基を有する構成単位及び立体反発性基を有する構成単位の他に、上記の反応性基を有する構成単位を有していてもよい。

[0113] 特定分散剤の合成法としては、ランダム共重合体又は交互共重合体を合成することができる公知の方法を用いればよく、特に制限はない。

また、ランダム共重合体又は交互共重合体であることの確認は、核磁気共鳴（NMR）を用いて行うことができる。

[0114] 特定分散剤の重量平均分子量としては、2500～200000が好ましく、5000～150000がより好ましく、7500～100000が更に好ましい。

[0115] 本開示において、特定分散剤は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0116] 本開示に係る組成物における特定分散剤の含有量は、顔料及び顔料誘導体の種類及び含有量に応じて適宜設定すればよい。

例えば、特定分散剤の含有量は、顔料と顔料誘導体との総量に対して、5質量%～200質量%であることが好ましく、10質量%～150質量%であることがより好ましく、15質量%～100質量%であることが更に好ましい。

[0117] [溶剤]

本開示における硬化性組成物は、溶剤を含んでいることが好ましい。

溶剤としては、エステル類、例えば、酢酸エチル、酢酸-nブチル、酢酸イソブチル、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、アルキルエステル類、乳酸メチル、乳酸エチル、オキシ酢酸メチル、オキシ酢酸エチル、オキシ酢酸ブチル、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、並びに、3-オキシプロピオン酸メチル及び3-オキシプロピオン酸エチルなどの3-オキシプロピオン酸アルキルエステル類（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）、並びに、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、及び2-オキシプロピオン酸プロピルなどの2-オキシプロピオン酸アルキルエステル類（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、2-オキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、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）、並びに、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；

[0118] エーテル類、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メチルエーテルアセテート、プロピレングリコールエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールプロピルエーテルアセテート等；

ケトン類、例えば、メチルエチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン等；

芳香族炭化水素類、例えば、トルエン、キシレン等が挙げられる。

ただし、有機溶剤としての芳香族炭化水素類（ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等）は、環境面等の理由により低減したほうがよい場合がある（例えば、有機溶剤の全質量に対して、50 ppm以下とすることもでき、10 ppm以下とすることもでき、1質量 ppm以下とすることもできる。）。

[0119] これらのうち、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、シクロペンタノン、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モノメチルエーテル、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート等が好適である。

溶剤は、単独で用いる以外に2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0120] 本開示においては、金属含有量の少ない有機溶剤を用いることが好ましく、有機溶剤の金属含有量は、例えば、10 ppb以下であることが好ましい。必要に応じてpptレベルの有機溶剤を用いてもよく、そのような有機溶剤は、例えば、東洋合成工業（株）が提供している（化学工業日報、2015年11月13日）。

[0121] 有機溶剤から金属等の不純物を除去する方法としては、例えば、蒸留（分子蒸留や薄膜蒸留等）やフィルタを用いたろ過を挙げることができる。ろ過

に用いるフィルタのフィルタ孔径としては、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $3\text{ }\mu\text{m}$ 以下が更に好ましい。フィルタの材質は、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレン又はナイロンが好ましい。

[0122] 有機溶剤は、異性体（原子数が同じであるが構造が異なる化合物）が含まれていてもよい。また、異性体は、1種のみが含まれていてもよいし、複数種含まれていてもよい。

[0123] 有機溶剤中の過酸化物の含有率が 0.8 mmol/L 以下であることが好ましく、過酸化物を実質的に含まないことがより好ましい。

[0124] 本開示における組成物において、溶剤は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0125] 本開示に係る組成物における溶剤の含有量は、本開示に係る組成物の使用目的、用途等に応じて決定される固形分量をもとに、適宜、決定されればよい。

[0126] [その他の成分]

本開示に係る組成物は、顔料、特定顔料誘導体、特定分散剤、及び溶剤を含む顔料分散液であってもよいし、これらの成分以外のその他の成分を含んでいてもよい。

本開示に係る組成物は、膜が得られる組成物であることが好ましく、最終的に硬化することにより硬化膜が得られる硬化性組成物であることが好ましい。

また、本開示に係る組成物は、例えば、パターン露光により硬化膜のパターンを形成し、未露光部を現像除去することができる硬化性組成物であることが好ましい。すなわち、本開示に係る組成物はネガ型の硬化性組成物であることが好ましい。

本開示に係る組成物がネガ型の硬化性組成物の場合、既述の、顔料、特定顔料誘導体、特定分散剤、及び溶剤以外に、更に、重合開始剤及び重合性化合物を含む態様が好ましい。

[0127] また、本開示に係る組成物は、本開示に係る組成物の効果を損なわない範

囲において、既述の特定顔料誘導体以外の顔料誘導体、及び、特定分散剤以外の分散剤を含んでいてもよい。

例えば、本開示に係る組成物は、特定分散剤と特定分散剤以外の分散剤とを併用してもよい。本開示に係る組成物において、特定分散剤と特定分散剤以外の分散剤とを併用する場合、特定分散剤の含有量は、特定分散剤と特定分散剤以外の分散剤との総量に対して、30質量%以上100質量%未満であることが好ましく、40質量%以上100質量%未満であることがより好ましく、50質量%以上100質量%未満であることが更に好ましい。

[0128] なお、本開示に係る組成物がポジ型の組成物である場合、本開示に係る組成物は、顔料、特定顔料誘導体、特定分散剤、及び溶剤以外に、例えば、光酸発生剤と、酸基が酸分解性基で保護された基を有する構成単位を有する重合体、及び、架橋性基を有する構成単位を有する重合体を含む態様が挙げられる。

本開示に係る組成物がポジ型の組成物である態様において含まれる各成分については、国際公開第2014/003111号に記載の各成分が挙げられ、好ましい態様も同様である。

[0129] [硬化性組成物]

本開示に係る組成物は、既述のように、顔料、特定顔料誘導体、特定分散剤、及び溶剤に加え、更に、重合性化合物及び重合開始剤を含む、所謂、硬化性組成物であることが好ましい。

上記の硬化性組成物は本開示に係る組成物を含むことから、硬化性組成物から形成された膜中においても、顔料の分散安定性が高い状態を保つことができる。その結果、上記の硬化性組成物によれば、形成された膜の一部を現像除去する際に、顔料の凝集に由来する残渣が生じにくく、現像残渣が低減される。

以下、本開示に係る組成物がネガ型の硬化性組成物である場合について詳細に記載する。

[0130] 本開示における硬化性組成物での顔料の含有量は、硬化性組成物の全固形

分に対して、1質量%～80質量%であることが好ましく、5質量%～75質量%であることがより好ましく、10質量%～70質量%であることが更に好ましい。

顔料の含有量が上記範囲内であると、顔料による機能が十分に発現する。

[0131] 本開示における硬化性組成物での特定顔料誘導体の含有量は、硬化性組成物の全固形分に対して、0.1質量%～30質量%であることが好ましく、1質量%～20質量%であることがより好ましく、3質量%～15質量%であることが更に好ましい。

特定顔料誘導体の含有量が上記範囲内であると、顔料の分散安定性に優れる。

[0132] 本開示における硬化性組成物での特定分散剤の含有量は、硬化性組成物の全固形分に対して、0.2質量%～30質量%であることが好ましく、1質量%～20質量%であることがより好ましく、5質量%～15質量%であることが更に好ましい。

特定分散剤の含有量が上記範囲内であると、顔料の分散安定性に優れる。

[0133] 本開示における硬化性組成物の固形分量は、塗布方法等により変更されるが、例えば、1質量%以上100質量%未満であることが好ましく、5質量%～50質量%であることがより好ましく、10質量%～30質量%がより好ましい。

即ち、本開示における硬化性組成物では、固形分量が上記の範囲となるような溶剤を用いればよい。

[0134] [重合性化合物]

本開示における硬化性組成物は、重合性化合物を含むことが好ましい。

重合性化合物としては、エチレン性不飽和化合物であることがより好ましく、末端エチレン性不飽和基を有する化合物であることが特に好ましい。

このような化合物群としては、公知のものを特に限定なく用いることができる。

重合性化合物は、例えば、モノマー、プレポリマー、即ち、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、それらの共重合体などの化学的形態をもつが、分子量又は重量平均分子量（Mw）が2,000未満であるものと指す。

[0135] 重合性化合物の例としては、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）、そのエステル類、及びそのアミド類が挙げられ、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類、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が用いられる。

重合性化合物の例としては、ヒドロキシ基、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のエステル類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、及び、ヒドロキシ基、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のエステル類或いはアミド類と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、重合性化合物の例としては、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のエステル類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、チオール類との付加反応物、更に、ハロゲン原子、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のエステル類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、チオール類との置換反応物も好適である。

また、重合性化合物の更に別の例としては、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、ビニルエーテル等に置き換えた化合物群が挙げられる。

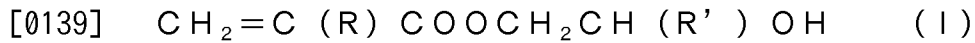
[0136] 脂肪族多価アルコール化合物と不飽和カルボン酸とのエステルのモノマーの具体例としては、アクリル酸エステルとして、エチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、1,3-ブタンジオールジアクリレート、テトラメチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリ

メチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリ（アクリロイルオキシプロピル）エーテル、トリメチロールエタントリアクリレート、ヘキサンジオールジアクリレート、1, 4-シクロヘキサンジオールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールジアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ソルビトールトリアクリレート、ソルビトールテトラアクリレート、ソルビトールペンタアクリレート、ソルビトールヘキサアクリレート、トリ（アクリロイルオキシエチル）イソシアヌレート、ポリエステルアクリレートオリゴマー、イソシアヌル酸EO変性トリアクリレート等がある。

[0137] 脂肪族多価アルコール化合物と不飽和カルボン酸とのエステルモノマーの具体例としては、メタクリル酸エステルとしては、テトラメチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールエタントリメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1, 3-ブタンジオールジメタクリレート、ヘキサンジオールジメタクリレート、ペンタエリスリトールジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ジペンタエリスリトールジメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート、ソルビトールトリメタクリレート、ソルビトールテトラメタクリレート、ビス〔p-（3-メタクリルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ）フェニル〕ジメチルメタン、ビス〔p-（メタクリルオキシエトキシ）フェニル〕ジメチルメタン等がある。

[0138] また、重合性化合物としては、イソシアネート基とヒドロキシ基の付加反応を用いて製造されるウレタン系付加重合性化合物も好適であり、そのような具体例としては、例えば、特公昭48-41708号公報中に記載されている1分子に2個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合

物に、下記式（１）で示されるヒドロキシ基を含有するビニルモノマーを付加させた１分子中に２個以上の重合性ビニル基を含有するビニルウレタン化合物等が挙げられる。



（ただし、R及びR'は、H又はCH₃を示す。）

[0140] また、特開昭５１－３７１９３号、特公平２－３２２９３号、特公平２－１６７６５号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、特公昭５６－１７６５４号、特公昭６２－３９４１７号、特公昭６２－３９４１８号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。更に、特開昭６３－２７７６５３号、特開昭６３－２６０９０９号、特開平１－１０５２３８号に記載される、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つては、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。

[0141] その他、重合性化合物としては、例えば、特開２００７－２７７５１４号公報の段落０１７８～０１９０に記載の化合物が挙げられる。

また、重合性化合物としては、特開２０１５－１８７２１１号公報に記載のエポキシ化合物を用いてもよい。

[0142] 本開示における硬化性組成物では、重合性化合物は、１種単独で使用してもよいし、２種以上を併用してもよい。

[0143] 本開示における硬化性組成物での重合性化合物の含有量としては、硬化性組成物の全固形分に対して、１質量％～９０質量％であることが好ましく、５質量％～８０質量％であることがより好ましく、１０質量％～７０質量％であることが更に好ましい。重合性化合物の含有量が上記範囲内であると、硬化性組成物の硬化性に優れる。

[0144] [重合開始剤]

本開示における硬化性組成物は、重合開始剤を含むことが好ましい。

重合開始剤としては、特に、光重合開始剤であることが好ましい。

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線に対して感光性を有する化合物が好ましい。また、光重合開始剤は、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化合物であってもよい。中でも、光重合開始剤は光ラジカル重合開始剤であることが特に好ましい。

[0145] 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）、アシルホスフィン化合物、ヘキサアリールビイミダゾール、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、 α -ヒドロキシケトン化合物、 α -アミノケトン化合物などが挙げられる。光重合開始剤は、露光感度の観点から、トリハロメチルトリアジン化合物、ベンジルジメチルケタール化合物、 α -ヒドロキシケトン化合物、 α -アミノケトン化合物、アシルホスフィン化合物、ホスフィンオキサイド化合物、メタロセン化合物、オキシム化合物、トリアリールイミダゾールダイマー、オニウム化合物、ベンゾチアゾール化合物、ベンゾフェノン化合物、アセトフェノン化合物、シクロペンタジエン-ベンゼン-鉄錯体、ハロメチルオキサジアゾール化合物及び3-アリール置換クマリン化合物が好ましく、オキシム化合物、 α -ヒドロキシケトン化合物、 α -アミノケトン化合物、及び、アシルホスフィン化合物から選ばれる化合物がより好ましく、オキシム化合物が更に好ましい。光重合開始剤については、特開2014-130173号公報の段落0065～0111、特開2013-29760号公報の段落0274～0306の記載を参酌でき、これらの内容は本開示に組み込まれる。

[0146] α -ヒドロキシケトン化合物の市販品としては、BASF社製の、DAROCUR 1173、IRGACURE 500、IGM Resins B. V. 社の、OmniRad 184（旧IRGACURE 184）、OmniRad 2959（旧IRGACURE 2959）、OmniRad 127（旧IRGACURE-127）などが挙げられる。

α -アミノケトン化合物の市販品としては、IGM Resins B.

V. 社の、Omni rad 907 (旧 IRGACURE-907)、Omni rad 369 (旧 IRGACURE 369)、Omni rad 379 (旧 IRGACURE 379)、及び、Omni rad 379 (旧 IRGACURE-379EG) などが挙げられる。

アシルホスフィン化合物の市販品としては、IGM Resins B. V. 社の、Omni rad 819 (旧 IRGACURE 819)、BASF 社製の、Omni rad TPO H (旧 IRGACURE TPO) などが挙げられる。

[0147] オキシム化合物としては、例えば、特開2001-233842号公報に記載の化合物、特開2000-80068号公報に記載の化合物、特開2006-342166号公報に記載の化合物、J. C. S. Perkin I I (1979年、pp. 1653-1660)に記載の化合物、J. C. S. Perkin I I (1979年、pp. 156-162)に記載の化合物、Journal of Photopolymer Science and Technology (1995年、pp. 202-232)に記載の化合物、特開2000-66385号公報に記載の化合物、特開2000-80068号公報に記載の化合物、特表2004-534797号公報に記載の化合物、特開2006-342166号公報に記載の化合物、特開2017-19766号公報に記載の化合物、特許第6065596号公報に記載の化合物、国際公開第2015/152153号に記載の化合物、国際公開第2017/051680号に記載の化合物などがあげられる。オキシム化合物の具体例としては、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-トルエンシルホニルオキシ)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。

オキシム化合物の市販品としては、BASF社製の、IRGACURE OXE01、IRGACURE OXE02、IRGACURE OXE03、IRGACURE OXE04も好適に用いられる。

また、オキシム化合物の市販品としては、常州強力電子新材料有限公司（CHANGZHOU TRONLY NEW ELECTRONIC MATERIALS CO., LTD）製の、TRONLY TR-PBG-304、TRONLY TR-PBG-309、TRONLY TR-PBG-305、（株）ADEKA製の、アデカアークルズNCI-930、アデカオプトマーN-1919（特開2012-14052号公報の光重合開始剤2に該当）が挙げられる。

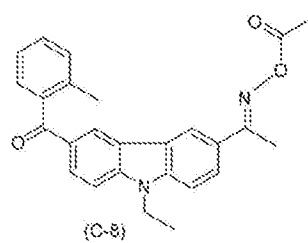
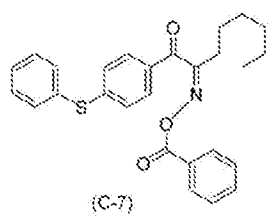
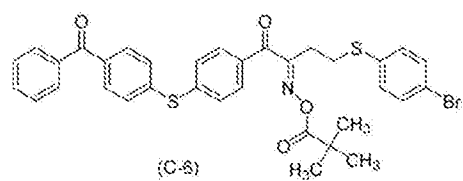
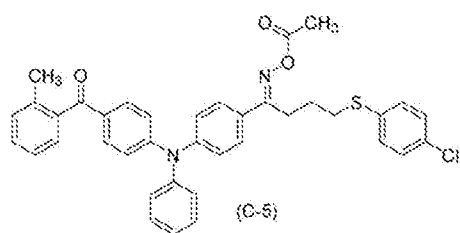
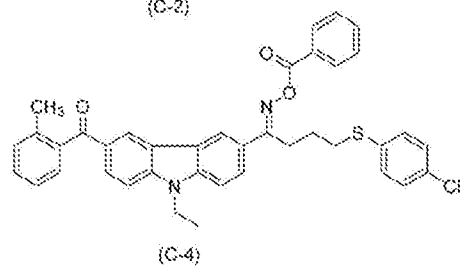
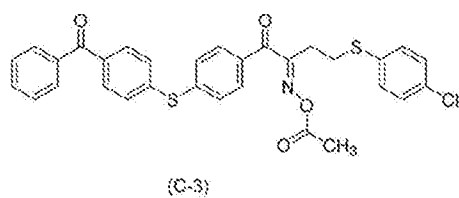
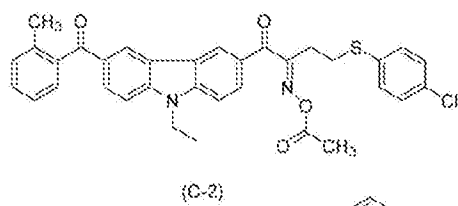
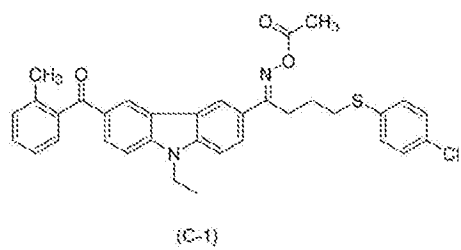
[0148] また、上記以外のオキシム化合物として、カルバゾール環のN位にオキシムが連結した特表2009-519904号公報に記載の化合物、ベンゾフェノン部位にヘテロ置換基が導入された米国特許第7626957号明細書に記載の化合物、色素部位にニトロ基が導入された特開2010-15025号公報及び米国特許公開第2009-292039号明細書に記載の化合物、国際公開第2009/131189号明細書に記載のケトオキシム化合物、トリアジン骨格とオキシム骨格を同一分子内に含有する米国特許第7556910号明細書に記載の化合物、405nmに極大吸収を有し、g線光源に対して良好な感度を有する特開2009-221114号公報に記載の化合物などを用いてもよい。

[0149] 光重合開始剤としては、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、この内容は本開示に組み込まれる。

[0150] 光重合開始剤としては、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。ベンゾフラン骨格を有するオキシム化合物の具体例としては、国際公開第2015/036910号に記載の化合物OE-01～OE-75が挙げられる。

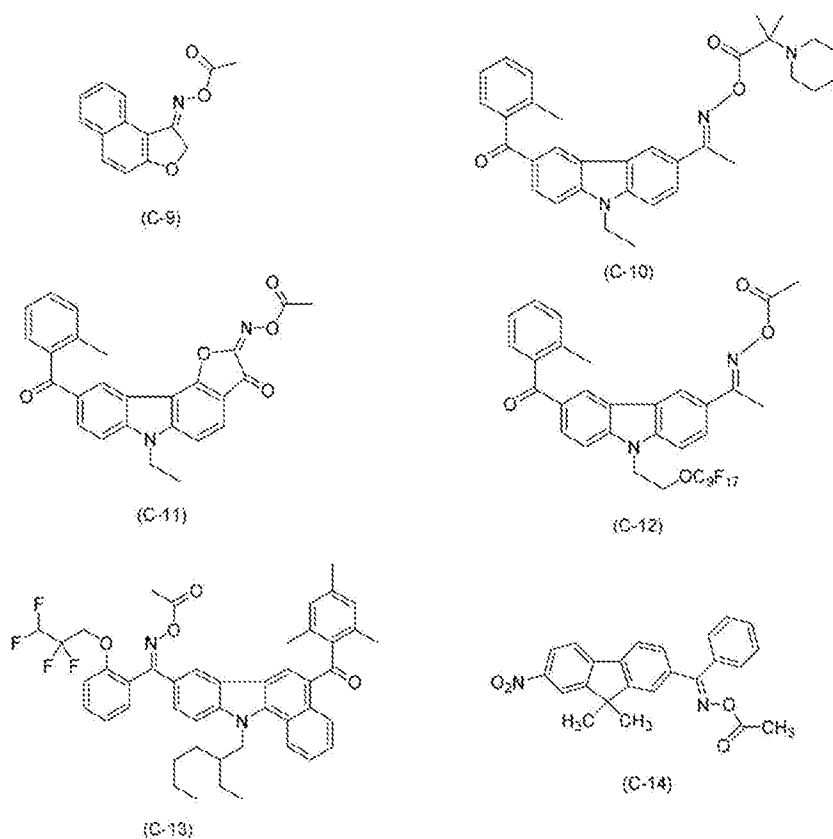
- [0151] 光重合開始剤としては、カルバゾール環の少なくとも1つのベンゼン環がナフタレン環となった骨格を有するオキシム化合物を用いることもできる。このオキシム化合物の具体例としては、国際公開第2013/083505号に記載の化合物が挙げられる。
- [0152] 光重合開始剤としては、フッ素原子を有するオキシム化合物を用いることもできる。フッ素原子を有するオキシム化合物の具体例としては、特開2010-262028号公報に記載の化合物、特表2014-500852号公報に記載の化合物24、36～40、特開2013-164471号公報に記載の化合物（C-3）などが挙げられ、この内容は本開示に組み込まれる。
- [0153] 光重合開始剤としては、ニトロ基を有するオキシム化合物を用いることができる。ニトロ基を有するオキシム化合物は、二量体とすることも好ましい。ニトロ基を有するオキシム化合物の具体例としては、特開2013-114249号公報の段落0031～0047、特開2014-137466号公報の段落0008～0012、0070～0079に記載の化合物、特許第4223071号公報の段落0007～0025に記載の化合物、アデカアークルズNCI-831（（株）ADEKA製）などが挙げられる。
- [0154] 本開示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、本開示はこれらに限定されるものではない。
- [0155]

[化14]



[0156]

[化15]



[0157] オキシム化合物は、350nm～500nmの波長領域に極大吸収波長を有する化合物が好ましく、360nm～480nmの波長領域に極大吸収波長を有する化合物がより好ましい。また、オキシム化合物は、波長365nm及び405nmの吸光度が大きい化合物が好ましい。

[0158] オキシム化合物の波長365nm又は405nmにおけるモル吸光係数は、感度の観点から、1,000～300,000であることが好ましく、2,000～300,000であることがより好ましく、5,000～200,000であることが特に好ましい。化合物のモル吸光係数は、公知の方法を用いて測定することができる。例えば、紫外可視分光光度計（Varian社製Cary-5 spectrophotometer）にて、酢酸エチル溶媒を用い、0.01g/Lの濃度で測定することが好ましい。

[0159] 光重合開始剤としては、2官能あるいは3官能以上の光重合開始剤を用いてもよい。そのような光重合開始剤の具体例としては、特表2010-52

7339号公報、特表2011-524436号公報、国際公開第2015/004565号、特表2016-532675号公報の段落0417~0412、国際公開第2017/033680号の段落0039~0055に記載されているオキシム化合物の2量体、特表2013-522445号公報に記載されている化合物(E)及び化合物(G)、国際公開第2016/034963号に記載されているCmpd1~7などが挙げられる。

[0160] 本開示における硬化性組成物では、重合開始剤は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0161] 本開示における硬化性組成物での重合開始剤の含有量としては、硬化性組成物の全固形分に対して、0.1質量%~50質量%であることが好ましく、より好ましくは0.5質量%~30質量%、特に好ましくは1質量%~20質量%である。

重合開始剤の含有量が上記の範囲であることで、良好な感度とパターン形成性が得られる。

[0162] [その他の成分]

本開示における硬化性組成物は、既述の成分以外の、その他の成分を含んでもよい。

その他の成分としては、バインダー樹脂、重合禁止剤、溶剤、増感剤、共増感剤、その他の添加剤等が挙げられる。

[0163] (バインダー樹脂)

本開示における硬化性組成物は、膜形成性の観点から、バインダー樹脂を含むことが好ましい。

バインダー樹脂は、既述の特定分散剤に該当しない成分である。

バインダー樹脂の具体例としては、アクリル樹脂、エン・チオール樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリフェニレン樹脂、ポリアリーレンエーテルホスフィンオキシド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリオレフィン樹脂、環状オレフィン樹脂、ポリエステル樹脂、スチレ

ン樹脂、シロキサン樹脂、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂などが挙げられる。
中でも、アクリル樹脂を含むことが好ましい。

[0164] 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。ポリイミド樹脂の市販品としては、三菱ガス化学（株）製のネオプリム（登録商標）シリーズ（例えば、C3450）などが挙げられる。

[0165] また、バインダー樹脂としては、国際公開第2016/088645号の実施例に記載された樹脂、特開2017-57265号公報に記載された樹脂、特開2017-32685号公報に記載された樹脂、特開2017-075248号公報に記載された樹脂、特開2017-66240号公報に記載された樹脂を用いることもでき、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

また、バインダー樹脂として、フルオレン骨格を有する樹脂を好ましく用いることもできる。フルオレン骨格を有する樹脂については、米国特許出願公開第2017/0102610号明細書の記載を参酌でき、この内容は本明細書に組み込まれる。

[0166] バインダー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。

[0167] 本開示における硬化性組成物では、バインダー樹脂は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0168] 本開示における硬化性組成物ではバインダー樹脂ポリマーの含有量は、硬化性組成物の全固形分に対し、10質量%～80質量%であることが好ましく、15質量%～60質量%であることがより好ましい。

[0169] （重合禁止剤）

本開示における硬化性組成物は、保存安定性の観点から、重合禁止剤を含むことが好ましい。

重合禁止剤としては、特に限定されず、公知の重合禁止剤を用いることができる。

重合禁止剤としては、ハイドロキノン、p-メトキシフェノール、ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、ピロガロール、tert-ブチルカテコール、ベンゾキノン、4,4'-チオビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、N-ニトロソフェニルヒドロキシアミン塩(アンモニウム塩、第一セリウム塩等)、2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル等が挙げられる。なお、重合禁止剤は、酸化防止剤として機能することもある。

[0170] 本開示における硬化性組成物では、重合禁止剤は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0171] 本開示における硬化性組成物での重合禁止剤の含有量は、保存安定性の観点から、硬化性組成物の全固形分に対して、0.1ppm~1,000ppmであることが好ましく、1ppm~500ppmであることがより好ましく、1ppm~100ppmであることが特に好ましい。

ここで、「ppm」、後述する「ppb」、及び「ppt」は、いずれも、質量基準である。

[0172] (増感剤)

本開示における硬化性組成物は、重合開始剤のラジカル、カチオン等の重合開始種の発生効率の向上、感光波長の長波長化の目的で、増感剤を含有していてもよい。

増感剤としては、上記した光重合開始剤に対し、電子移動機構又はエネルギー移動機構で増感させるものが好ましい。

[0173] 増感剤としては、以下に列挙する化合物類に属しており、且つ波長300nm~波長450nmの波長領域に吸収波長を有するものが挙げられる。

好ましい増感剤の例としては、以下の化合物類に属しており、かつ波長3

30 nm～波長450 nm域に吸収波長を有するものを挙げることができる。

例えば、多核芳香族類（例えば、フェナントレン、アントラセン、ピレン、ペリレン、トリフェニレン、9,10-ジアルコキシアントラセン）、キサンテン類（例えば、フルオレッセイン、エオシン、エリスロシン、ローダミンB、ローズベンガル）、チオキサントン類（イソプロピルチオキサントン、ジエチルチオキサントン、クロロチオキサントン）、シアニン類（例えばチアカルボシアニン、オキサカルボシアニン）、メロシアニン類（例えば、メロシアニン、カルボメロシアニン）、フタロシアニン類、チアジン類（例えば、チオニン、メチレンブルー、トルイジンブルー）、アクリジン類（例えば、アクリジンオレンジ、クロロフラビン、アクリフラビン）、アントラキノン類（例えば、アントラキノン）、スクアリリウム類（例えば、スクアリリウム）、アクリジンオレンジ、クマリン類（例えば、7-ジエチルアミノ-4-メチルクマリン）、ケトクマリン、フェノチアジン類、フェナジン類、スチリルベンゼン類、アゾ化合物、ジフェニルメタン、トリフェニルメタン、ジスチリルベンゼン類、カルバゾール類、ポルフィリン、スピロ化合物、キナクリドン、インジゴ、スチリル、ピリリウム化合物、ピロメテン化合物、ピラゾロトリアゾール化合物、ベンゾチアゾール化合物、バルビツール酸誘導体、チオバルビツール酸誘導体、アセトフェノン、ベンゾフェノン、ミヒラーズケトンなどの芳香族ケトン化合物、N-アリアルオキサゾリジノンなどのヘテロ環化合物などが挙げられる。等が挙げられ、更に欧州特許第568,993号明細書、米国特許第4,508,811号明細書、同5,227,227号明細書、特開2001-125255号公報、特開平11-271969号公報等に記載の化合物などが挙げられる。

[0174] 増感剤は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

本開示における硬化性組成物が増感剤を含む場合、増感剤の含有量は、深部への光吸収効率と開始分解効率の観点から、硬化性組成物の全固形分に対し、0.1質量%～20質量%であることが好ましく、0.5質量%～15

質量％がより好ましい。

[0175] (共増感剤)

本開示における硬化性組成物は、共増感剤を含有してもよい。

共増感剤は、増感色素や開始剤の活性放射線に対する感度を一層向上させる、或いは酸素による重合性化合物の重合阻害を抑制する等の作用を有する。

[0176] その他、共増感剤としては、例えば、特開 2 0 0 7 - 2 7 7 5 1 4 号公報の段落 0 2 3 3 ~ 0 2 4 1 に記載の化合物が挙げられる。

[0177] 共増感剤は、1 種単独で用いてもよいし、2 種以上を併用してもよい。

本開示における硬化性組成物が共増感剤を含む場合、共増感剤の含有量は、重合成長速度と連鎖移動のバランスによる硬化速度の向上の観点から、硬化性組成物の全固形分に対し、0. 1 質量％~ 3 0 質量％の範囲が好ましく、0. 5 質量％~ 2 5 質量％の範囲がより好ましく、1 質量％~ 2 0 質量％の範囲が更に好ましい。

[0178] (その他の添加剤)

本開示における硬化性組成物には、必要に応じて、界面活性剤、近赤外線吸収顔料以外の着色剤、密着促進剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、凝集防止剤などの各種添加物を含有することができる。

[0179] その他成分としては、例えば、特開 2 0 0 7 - 2 7 7 5 1 4 号公報の段落 0 2 3 8 ~ 0 2 4 9 に記載の化合物が挙げられる。

[0180] [硬化性組成物の調製]

本開示における硬化性組成物は、上述した各成分を混合することによって調製することができる。また、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 (P T F E) 等のフッ素樹脂、ナイロン (例えば、ナイロンー 6、ナイロンー 6, 6) 等のポリアミド系樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン (P P) 等のポリオレフィン樹脂 (高密度、超

高分子量を含む）等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）又はナイロンが好ましい。

フィルタの孔径は、 $0.01\text{ }\mu\text{m}$ ～ $7.0\text{ }\mu\text{m}$ が好ましく、 $0.01\text{ }\mu\text{m}$ ～ $3.0\text{ }\mu\text{m}$ がより好ましく、 $0.05\text{ }\mu\text{m}$ ～ $0.5\text{ }\mu\text{m}$ が更に好ましい。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。又はイバ状のろ材を用いることも好ましく、ろ材としては例えばポリプロピレンファイバ、ナイロンファイバ、グラスファイバ等が挙げられ、具体的にはロキテクノ社製のSBPタイプシリーズ（SBP008など）、TPRタイプシリーズ（TPR002、TPR005など）、SHPXタイプシリーズ（SHPX003など）のフィルタカートリッジを用いることができる。

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のフィルタでのろ過は、1回のみでもよいし、2回以上行ってもよい。

また、上述した範囲内で異なる孔径の第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）（DFA4201NIEYなど）、アドバンテック東洋（株）、日本インテグリス（株）又は（株）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。

[0181] [硬化性組成物の用途]

本開示における硬化性組成物は、液状とすることができるため、例えば、本開示における硬化性組成物を基材などに付与し、乾燥させることにより膜を容易に製造できる。

本開示における硬化性組成物の 25°C における粘度は、塗布により膜を形成する場合は、塗布性の観点から、 $1\text{ mPa}\cdot\text{s}$ ～ $100\text{ mPa}\cdot\text{s}$ であることが好ましい。下限は、 $2\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以上がより好ましく、 $3\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以上が更に好ましい。上限は、 $50\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下がより好ましく、 $30\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下が更に好ましく、 $15\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下が特に好ましい。

本開示における粘度は、東機産業（株）製の粘度計（商品名：VISCOMETER TV-22）を使用し、25℃において測定するものとする。

[0182] 本開示における硬化性組成物の用途は、特に限定されない。例えば、赤外線カットフィルタなどの形成に好ましく用いることができる。例えば、固体撮像素子の受光側における赤外線カットフィルタ（例えば、ウエハーレベルレンズに対する赤外線カットフィルタ用など）、固体撮像素子の裏面側（受光側とは反対側）における赤外線カットフィルタなどに好ましく用いることができる。特に、固体撮像素子の受光側における赤外線カットフィルタとして好ましく用いることができる。また、本開示における硬化性組成物に対し、更に、可視光を遮光する着色剤を含有させることで、特定の波長以上の赤外線を透過可能な赤外線透過フィルタを形成することもできる。例えば、波長400nm～850nmまでを遮光し、波長850nm以上の赤外線の一部を透過可能な赤外線透過フィルタを形成することもできる。

[0183] また、本開示における硬化性組成物は、収容容器に保管されることが好ましい。

収容容器として、原材料や組成物中への不純物の混入防止を目的に、容器内壁を6種6層の樹脂で構成する多層ボトルや6種の樹脂を7層構造にしたボトルを使用することも好ましい。これらの容器としては、例えば、特開2015-123351号公報に記載の容器が挙げられる。

[0184] <膜>

本開示に係る膜は、本開示における硬化性組成物（顔料、特定顔料誘導体、特定分散剤、及び溶剤に加え、重合性化合物及び重合開始剤を更に含む組成物）からなる又は本開示における硬化性組成物を硬化してなる膜である。

また、本開示における硬化性組成物は溶剤を含むため、乾燥を行うことが好ましい。

本開示に係る膜は、赤外線カットフィルタとして好ましく用いることができる。また、熱線遮蔽フィルタ、赤外線透過フィルタとして用いることもできる。本開示に係る膜は、支持体上に積層して用いてもよく、支持体から剥

離して用いてもよい。本開示に係る膜は、パターンを有していてもよく、パターンを有さない膜（平坦膜）であってもよい。

本開示における「乾燥」は、溶剤を少なくとも一部除去すればよく、溶剤を完全に除去する必要はなく、所望に応じて、溶剤の除去量を設定することができる。

また、上記硬化は、膜の硬さが向上していればよいが、重合による硬化が好ましい。

[0185] 本開示に係る膜の厚さは、目的に応じて適宜調整できる。膜の厚さは20 μm 以下が好ましく、10 μm 以下がより好ましく、5 μm 以下が更に好ましい。膜の厚さの下限は0.1 μm 以上が好ましく、0.2 μm 以上がより好ましく、0.3 μm 以上が更に好ましい。

[0186] 本開示に係る膜は、波長650 nm～1,500 nmの範囲に極大吸収波長を有することが好ましく、波長680 nm～1,300 nmの範囲に極大吸収波長を有することがより好ましく、波長700 nm～850 nmの範囲に極大吸収波長を有することが更に好ましい。

[0187] 本開示に係る膜を赤外線カットフィルタとして用いる場合は、本開示に係る膜は以下の（１）～（４）のうちの少なくとも１つの条件を満たすことが好ましく、（１）～（４）の全ての条件を満たすことが更に好ましい。

（１）波長400 nmでの透過率は70%以上が好ましく、80%以上がより好ましく、85%以上が更に好ましく、90%以上が特に好ましい。

（２）波長500 nmでの透過率は70%以上が好ましく、80%以上がより好ましく、90%以上が更に好ましく、95%以上が特に好ましい。

（３）波長600 nmでの透過率は70%以上が好ましく、80%以上がより好ましく、90%以上が更に好ましく、95%以上が特に好ましい。

（４）波長650 nmでの透過率は70%以上が好ましく、80%以上がより好ましく、90%以上が更に好ましく、95%以上が特に好ましい。

本開示に係る膜を赤外線透過フィルタとして用いる場合は、本開示に係る膜は以下の（５）～（８）のうちの少なくとも１つの条件を満たすことが好

ましい。

(5) 波長450～800nmにおける透過率の最大値が20%以下であり、波長900～1200nmにおける透過率の最小値が70%以上である。

(6) 波長450～850nmにおける透過率の最大値が20%以下であり、波長950～1200nmにおける透過率の最小値が70%以上である。

(7) 波長450～950nmにおける透過率の最大値が20%以下であり、波長1050～1200nmにおける透過率の最小値が70%以上である。

(8) 波長450～1050nmにおける透過率の最大値が20%以下であり、波長1150～1200nmにおける透過率の最小値が70%以上である。

[0188] 本開示に係る膜は、有彩色着色剤を含むカラーフィルタと組み合わせて用いることもできる。

ここで、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、従来公知の有彩色着色剤が挙げられる。着色組成物は、有彩色着色剤以外に、樹脂、重合性化合物、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。着色組成物に含まれる各成分としては、従来公知の各成分の他、既述の各成分を適宜用いてもよい。

[0189] 本開示に係る膜とカラーフィルタとを組み合わせる場合、本開示に係る膜の光路上にカラーフィルタが配置されていることが好ましい。例えば、本開示に係る膜とカラーフィルタとを積層して積層体として用いることができる。積層体においては、本開示に係る膜とカラーフィルタとは、両者が厚み方向で隣接していてもよく、隣接していなくてもよい。本開示に係る膜とカラーフィルタとが厚み方向で隣接していない場合は、カラーフィルタが形成された支持体とは別の支持体に、本開示に係る膜が形成されていてもよ

く、本開示に係る膜とカラーフィルタとの間に、固体撮像素子を構成する他の部材（例えば、マイクロレンズ、平坦化層など）が介在していてもよい。

[0190] なお、本開示において、赤外線カットフィルタとは、可視領域の波長の光（可視光）を透過させ、近赤外領域の波長の光（赤外線）の少なくとも一部を遮光するフィルタを意味する。赤外線カットフィルタは、可視領域の波長の光をすべて透過するものであってもよく、可視領域の波長の光のうち、特定の波長領域の光を通過させ、特定の波長領域の光を遮光するものであってもよい。また、本開示において、カラーフィルタとは、可視領域の波長の光のうち、特定の波長領域の光を通過させ、特定の波長領域の光を遮光するフィルタを意味する。また、本開示において、赤外線透過フィルタとは、可視光を遮光し、赤外線の少なくとも一部を透過させるフィルタを意味する。

[0191] 本開示に係る膜は、CCD（電荷結合素子）やCMOS（相補型金属酸化膜半導体）などの固体撮像素子や、赤外線センサ、画像表示装置などの各種装置に用いることができる。

[0192] ＜膜の製造方法＞

次に、本開示に係る膜の製造方法について説明する。本開示に係る膜は、本開示に係る組成物を塗布する工程を経て製造できる。

[0193] 本開示に係る膜の製造方法において、組成物は支持体上に塗布することが好ましい。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。これらの基板には、有機膜や無機膜などが形成されていてもよい。有機膜の材料としては、例えば上述した樹脂が挙げられる。また、支持体としては、上述した樹脂で構成された基板を用いることもできる。また、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。また、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。また、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等の支持体表面の平坦化のために下塗り層を設けてもよい。また、支

持体としてガラス基板を用いる場合においては、ガラス基板上に無機膜を形成したり、ガラス基板を脱アルカリ処理して用いることが好ましい。この態様によれば、より異物の発生が抑制された膜を製造し易い。

[0194] 組成物の塗布方法としては、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；プリウエット法（たとえば、特開2009-145395号公報に記載されている方法）；インクジェット（例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ー特許に見る無限の可能性ー、2005年2月発行、住ベテクノリサーチ」に示された方法（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。

[0195] 組成物を塗布して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℃以上とすることが好ましく、80℃以上とすることがより好ましい。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～3,000秒が好ましく、40秒～2,500秒がより好ましく、80秒～220秒が更に好ましい。乾燥は、ホットプ

レート、オープン等で行うことができる。

[0196] 本開示に係る膜の製造方法においては、更にパターンを形成する工程を含んでいてもよい。パターン形成方法としては、フォトリソグラフィ法を用いたパターン形成方法や、ドライエッチング法を用いたパターン形成方法が挙げられる。なお、本開示に係る膜を平坦膜として用いる場合には、パターンを形成する工程を行わなくてもよい。以下、パターンを形成する工程について詳細に説明する。

[0197] フォトリソグラフィ法でパターン形成する場合－

フォトリソグラフィ法でのパターン形成方法は、本開示に係る組成物を塗布して形成した組成物層に対しパターン状に露光する工程（露光工程）と、未露光部の組成物層を現像除去してパターンを形成する工程（現像工程）と、を含むことが好ましい。必要に応じて、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。以下、各工程について説明する。

[0198] <<露光工程>>

露光工程では組成物層をパターン状に露光する。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、組成物層をパターン露光することができる。これにより、露光部分を硬化することができる。露光に際して用いることができる放射線（光）としては、g線、i線等の紫外線が好ましく、i線がより好ましい。照射量（露光量）は、例えば、 $0.03\text{ J/cm}^2 \sim 2.5\text{ J/cm}^2$ が好ましく、 $0.05\text{ J/cm}^2 \sim 1.0\text{ J/cm}^2$ がより好ましく、 $0.08\text{ J/cm}^2 \sim 0.5\text{ J/cm}^2$ が特に好ましい。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（例えば、15体積%、5体積%、実質的に無酸素）で露光してもよく、酸素濃度が21体積%を超える高酸素雰囲気下（例えば、22体積%、30体積%、50体積%）で露光してもよい。また、露光照度は適宜設定することが可能であり、好ましくは $1,000\text{ W/m}^2$

～100,000W/m²（例えば、5,000W/m²、15,000W/m²、35,000W/m²）の範囲から選択することができる。酸素濃度と露光照度は適宜条件を組み合わせよく、例えば、酸素濃度10体積%で照度10,000W/m²、酸素濃度35体積%で照度20,000W/m²などとすることができる。

[0199] <<現像工程>>

次に、露光後の組成物層における未露光部の組成物層を現像除去してパターンを形成する。未露光部の組成物層の現像除去は、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秒～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。

[0200] 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質量%～10質量%が好ましく、0.01質量%

～1質量%がより好ましい。また、現像液には、界面活性剤を用いてもよい。界面活性剤の例としては、現像液に用いる従来公知の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。現像液は、移送や保管の便宜などの観点より、一旦濃縮液として製造し、使用時に必要な濃度に希釈してもよい。希釈倍率は特に限定されないが、例えば1.5バイ～100倍の範囲に設定することができる。なお、このようなアルカリ性水溶液からなる現像液を使用した場合には、現像後純水で洗浄（リンス）することが好ましい。

[0201] 現像後、乾燥を施した後に加熱処理（ポストバーク）を行うこともできる。ポストバークは、膜の硬化を完全なものとするための現像後の加熱処理である。ポストバークを行う場合、ポストバーク温度は、例えば、100℃～240℃が好ましい。膜硬化の観点から、200℃～230℃がより好ましい。また、発光光源として有機エレクトロルミネッセンス（有機EL）素子を用いた場合や、イメージセンサの光電変換膜を有機素材で構成した場合は、ポストバーク温度は、150℃以下が好ましく、120℃以下がより好ましく、100℃以下が更に好ましく、90℃以下が特に好ましい。下限は、例えば、50℃以上とすることができる。ポストバークは、現像後の膜に対して、上記条件になるようにホットプレートやコンベクションオーブン（熱風循環式乾燥機）、高周波加熱機等の加熱手段を用いて、連続式あるいはバッチ式で行うことができる。また、低温プロセスによりパターンを形成する場合は、ポストバークは行わなくてもよく、再度露光する工程（後露光工程）を追加してもよい。

[0202] 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、組成物を支持体上などに塗布して形成した組成物層を硬化して硬化物層を形成し、次いで、この硬化物層上にパターンニングされたフォトレジスト層を形成し、次いで、パターンニングされたフォトレジスト層をマスクとして硬化物層に対してエッチングガスを用いてドライエッチングするなどの方法で行うことができる。フォトレジスト層の形成においては、更にプリバーク処理を施すことが好ましい。特に、フ

オ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（ポストバーク処理）を実施する形態が望ましい。ドライエッチング法でのパターン形成については、特開2013-64993号公報の段落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。

[0203] <光学フィルタ>

本開示に係る光学フィルタは、本開示に係る膜を有する。

本開示に係る光学フィルタは、赤外線カットフィルタ又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、赤外線カットフィルタとしてより好ましく用いることができる。

また、本開示に係る膜と、赤、緑、青、マゼンタ、黄、シアン、黒及び無色よりなる群から選ばれる画素とを有する態様も本開示に係る光学フィルタの好ましい態様である。

[0204] 本開示に係る赤外線カットフィルタは、本開示に係る膜を有する。

なお、本開示に係る赤外線カットフィルタは、赤外線領域の一部の波長の赤外線のみをカットするフィルタであっても、赤外線領域の全体をカットするフィルタであってもよい。赤外線領域の一部の波長の赤外線のみをカットするフィルタとしては、例えば、近赤外線カットフィルタが挙げられる。なお、近赤外線としては、波長750nm～2,500nmの赤外線が挙げられる。

また、本開示に係る赤外線カットフィルタは、波長750nm～1,000nmの範囲の赤外線をカットするフィルタであることが好ましく、波長750nm～1,200nmの範囲の赤外線をカットするフィルタであることがより好ましく、波長750nm～1,500nmの赤外線をカットするフィルタであることが更に好ましい。

本開示に係る赤外線カットフィルタは、上記膜の他に、更に、銅を含有する層、誘電体多層膜、紫外線吸収層などを有していてもよい。本開示に係る赤外線カットフィルタが、更に、銅を含有する層、又は、誘電体多層膜を少なくとも有することで、視野角が広く、赤外線遮蔽性に優れた赤外線カット

フィルタが得られ易い。また、本開示に係る赤外線カットフィルタが、更に、紫外線吸収層を有することで、紫外線遮蔽性に優れた赤外線カットフィルタとすることができる。紫外線吸収層としては、例えば、国際公開第2015/099060号の段落0040～0070及び0119～0145に記載の吸収層を参酌でき、この内容は本明細書に組み込まれる。誘電体多層膜としては、特開2014-41318号公報の段落0255～0259の記載を参酌でき、この内容は本明細書に組み込まれる。銅を含有する層としては、銅を含有するガラスで構成されたガラス基材（銅含有ガラス基材）や、銅錯体を含む層（銅錯体含有層）を用いることもできる。銅含有ガラス基材としては、銅を含有する燐酸塩ガラス、銅を含有する弗燐酸塩ガラスなどが挙げられる。銅含有ガラスの市販品としては、NF-50（AGCテクノグラス（株）製）、BG-60、BG-61（以上、ショット社製）、CD5000（HOYA（株）製）等が挙げられる。

[0205] 本開示に係る赤外線カットフィルタは、CCD（電荷結合素子）、CMOS（相補型金属酸化膜半導体）などの固体撮像素子、赤外線センサ、画像表示装置などの各種装置に用いることができる。

[0206] 本開示に係る赤外線カットフィルタは、本開示に係る組成物を用いて得られる膜の画素（パターン）と、赤、緑、青、マゼンタ、黄、シアン、黒及び無色よりなる群から選ばれる少なくとも1種の画素（パターン）とを有する態様も好ましい態様である。

[0207] 本開示に係る光学フィルタの製造方法としては、特に制限はないが、本開示に係る組成物を支持体上に適用して組成物層を形成する工程と、上記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、を含む方法であることが好ましい。

また、本開示に係る光学フィルタの製造方法としては、本開示に係る組成物を支持体上に適用して組成物層を形成し、硬化して層を形成する工程、上記層上にフォトリソ層を形成する工程、露光及び現像することにより上記フォトリソ層をパターンニングしてレジストパターンを得る工程、並び

に、上記レジストパターンをエッチングマスクとして上記層をドライエッチングする工程を含む方法であることも好ましい。

本開示に係る光学フィルタの製造方法における各工程としては、本開示に係る膜の製造方法における各工程を参照することができる。

[0208] <固体撮像素子>

本開示に係る固体撮像素子は、本開示に係る膜を有する。固体撮像素子の構成としては、本開示に係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。例えば、以下のような構成が挙げられる。

[0209] 支持体上に、固体撮像素子の受光エリアを構成する複数のフォトダイオード及びポリシリコン等で形成される転送電極を有し、フォトダイオード及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で形成される遮光膜を有し、遮光膜上に遮光膜全面及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で形成されるデバイス保護膜を有し、デバイス保護膜上に、本開示に係る膜を有する構成である。更に、デバイス保護膜上であって、本開示に係る膜の下（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、本開示に係る膜上に集光手段を有する構成等であってもよい。また、固体撮像素子に用いられるカラーフィルタは、隔壁により例えば格子状に仕切られた空間に、各画素を形成する膜が埋め込まれた構造を有していてもよい。この場合の隔壁は各画素よりも低屈折率であることが好ましい。このような構造を有する撮像装置の例としては、特開2012-227478号公報、特開2014-179577号公報に記載の装置が挙げられる。

[0210] <画像表示装置>

本開示に係る画像表示装置は、本開示に係る膜を有する。画像表示装置としては、液晶表示装置や有機エレクトロルミネッセンス（有機EL）表示装置などが挙げられる。画像表示装置の定義や詳細については、例えば「電子ディスプレイデバイス（佐々木 昭夫著、（株）工業調査会 1990年発

行)」、「ディスプレイデバイス(伊吹 順章著、産業図書(株)平成元年発行)」などに記載されている。また、液晶表示装置については、例えば「次世代液晶ディスプレイ技術(内田 龍男編集、(株)工業調査会 1994年発行)」に記載されている。本開示に適用できる液晶表示装置に特に制限はなく、例えば、上記の「次世代液晶ディスプレイ技術」に記載されている色々な方式の液晶表示装置に適用できる。画像表示装置は、白色有機EL素子を有するものであってもよい。白色有機EL素子としては、タンデム構造であることが好ましい。有機EL素子のタンデム構造については、特開2003-45676号公報、三上明義監修、「有機EL技術開発の最前線—高輝度・高精度・長寿命化・ノウハウ集—」、技術情報協会、326~328ページ、2008年などに記載されている。有機EL素子が発光する白色光のスペクトルは、青色領域(430nm~485nm)、緑色領域(530nm~580nm)及び黄色領域(580nm~620nm)に強い極大発光ピークを有するものが好ましい。これらの発光ピークに加え更に赤色領域(650nm~700nm)に極大発光ピークを有するものがより好ましい。

[0211] <赤外線センサ>

本開示に係る赤外線センサは、本開示に係る膜を有する。赤外線センサの構成としては、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。以下、本開示に係る赤外線センサの一実施形態について、図面を用いて説明する。

[0212] 図1において、符号110は、固体撮像素子である。固体撮像素子110上に設けられている撮像領域は、赤外線カットフィルタ111と、赤外線透過フィルタ114とを有する。また、赤外線カットフィルタ111上には、カラーフィルタ112が積層している。カラーフィルタ112及び赤外線透過フィルタ114の入射光h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。

- [0213] 赤外線カットフィルタ 111 は、本開示に係る組成物を用いて形成することができる。赤外線カットフィルタ 111 の分光特性は、使用する赤外発光ダイオード（赤外 LED）の発光波長に応じて選択される。
- [0214] カラーフィルタ 112 は、可視領域における特定波長の光を透過及び吸収する画素が形成されたカラーフィルタであって、特に限定はなく、従来公知の画素形成用のカラーフィルタを用いることができる。例えば、赤色（R）、緑色（G）、青色（B）の画素が形成されたカラーフィルタなどが用いられる。例えば、特開 2014-43556 号公報の段落 0214～0263 の記載を参酌することができ、この内容は本明細書に組み込まれる。
- [0215] 赤外線透過フィルタ 114 は、使用する赤外 LED の発光波長に応じてその特性が選択される。例えば、赤外 LED の発光波長が 850 nm である場合、赤外線透過フィルタ 114 は、膜の厚み方向における光透過率の、波長 400 nm～650 nm の範囲における最大値が 30% 以下であることが好ましく、20% 以下であることがより好ましく、10% 以下であることが更に好ましく、0.1% 以下であることが特に好ましい。この透過率は、波長 400 nm～650 nm の範囲の全域で上記の条件を満たすことが好ましい。
- [0216] 赤外線透過フィルタ 114 は、膜の厚み方向における光透過率の、波長 800 nm 以上（好ましくは 800 nm～1,300 nm）の範囲における最小値が 70% 以上であることが好ましく、80% 以上であることがより好ましく、90% 以上であることが更に好ましい。上記の透過率は、波長 800 nm 以上の範囲の一部で上記の条件を満たすことが好ましく、赤外 LED の発光波長に対応する波長で上記の条件を満たすことがより好ましい。
- [0217] 赤外線透過フィルタ 114 の膜厚は、100 μ m 以下が好ましく、15 μ m 以下がより好ましく、5 μ m 以下が更に好ましく、1 μ m 以下が特に好ましい。下限値は、0.1 μ m が好ましい。膜厚が上記範囲であれば、上述した分光特性を満たす膜とすることができる。

赤外線透過フィルタ 114 の分光特性、膜厚等の測定方法を以下に示す。

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

膜の分光特性は、紫外可視近赤外分光光度計（（株）日立ハイテクノロジーズ製U-4100）を用いて、波長300nm～1,300nmの範囲において透過率を測定した値である。

[0218] また、例えば、赤外LEDの発光波長が940nmである場合、赤外線透過フィルタ114は、膜の厚み方向における光の透過率の、波長450nm～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1,000nm～1,300nmの範囲における最小値が70%以上であることが好ましい。

[0219] 図1に示す赤外線センサにおいて、平坦化層116上には、赤外線カットフィルタ111とは別の赤外線カットフィルタ（他の赤外線カットフィルタ）が更に配置されていてもよい。他の赤外線カットフィルタとしては、銅を含有する層、又は、誘電体多層膜を少なくとも有するものなどが挙げられる。これらの詳細については、上述したものが挙げられる。また、他の赤外線カットフィルタとしては、デュアルバンドパスフィルタを用いてもよい。

また、本開示に用いられる赤外線透過フィルタ及び赤外線カットフィルタの吸収波長は、使用光源等に合わせて適宜組み合わせて用いられる。

[0220] <センサモジュール>

本開示に係るセンサモジュールは、光電変換素子と、本開示に係る光学フィルタと、を有する。

本開示に係るセンサモジュールは、光電変換素子と、本開示に係る光学フィルタと、を備えており、センサモジュールとして機能する構成であれば特に限定はない。例えば、本開示に係るセンサモジュールは、光電変換素子及び光学フィルタの他、レンズ、光電変換素子から得られた情報を処理する回路等を更に有することが好ましい。

本開示に係るセンサモジュールの用途としては、生体認証、監視、モバイ

ル、自動車、農業、医療、距離計測、ジェスチャー認識、拡張現実、仮想現実等が挙げられる。

[0221] 本開示に係るセンサモジュールは、固体撮像素子と、本開示に係る光学フィルタと、を有するカメラモジュールであってもよい。

また、カメラモジュールは、固体撮像素子及び光学フィルタ以外に、レンズ、及び、上記固体撮像素子から得られる撮像を処理する回路を更に有することが好ましい。

本開示におけるカメラモジュールに用いられる固体撮像素子としては、上記本開示に係る固体撮像素子であってもよいし、公知の固体撮像素子であってもよい。

また、本開示におけるカメラモジュールに用いられるレンズ、及び、上記固体撮像素子から得られる撮像を処理する回路としては、公知のものを用いることができる。

カメラモジュールの例としては、特開2016-6476号公報、又は、特開2014-197190号公報に記載のカメラモジュールを参酌でき、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

[0222] <その他の用途>

また、本開示における硬化性組成物は、塗料、インクジェットインク、セキュリティインク等にも用いることができる。

更に、本開示における硬化性組成物は、遮熱材料、蓄熱材料、又は、光熱変換材料として用いることもできる。

実施例

[0223] 以下、実施例により本開示を詳細に説明するが、本開示はこれらに限定されるものではない。

本実施例において、「%」、「部」とは、特に断りのない限り、それぞれ「質量%」、「質量部」を意味する。なお、高分子化合物において、特別に規定したもの以外は、分子量は重量平均分子量（Mw）であり、構成単位の比率はモル百分率である。

重量平均分子量（ M_w ）は、ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）法によるポリスチレン換算値として測定した値である。

[0224] <顔料分散液の調製>

下記表 1 に記載の種類の、顔料、顔料誘導体、分散剤、及び溶剤を、それぞれ下記の表 1 に記載の量（質量部）で混合し、更に直径 0.3 mm のジルコニアビーズ 230 質量部を加えて、ペイントシェーカーを用いて 5 時間分散処理を行い、ビーズをろ過で分離して各顔料分散液を製造した。

[0225]

[表1]

	顔料		顔料誘導体		分散剤		溶剤	
	種類	質量部	種類	質量部	名称	質量部	名称	質量部
分散液001	P-1	12	Syn-1	3	D-1	6	S-1	79
分散液002	P-1	12	Syn-2	3	D-1	6	S-1	79
分散液003	P-1	12	Syn-3	3	D-1	6	S-1	79
分散液004	P-1	12	Syn-4	3	D-1	6	S-1	79
分散液005	P-1	12	Syn-5	3	D-4	6	S-1	79
分散液006	P-2	12	Syn-6	3	D-1	6	S-1	79
分散液007	P-2	12	Syn-6	3	D-2	6	S-1	79
分散液008	P-2	12	Syn-6	3	D-3	6	S-1	79
分散液009	P-5	8	Syn-7	3	D-1	6	S-1	79
	P-8	4						
分散液010	P-6	8	Syn-8	3	D-1	6	S-1	79
	P-7	4						
分散液011	P-8	12	Syn-7	3	D-1	6	S-1	79
分散液012	P-9	12	Syn-7	3	D-1	6	S-1	79
分散液013	P-1	24	Syn-1	6	D-1	12	S-1	58
分散液014	P-1	4	Syn-1	1	D-1	2	S-1	93
分散液015	P-1	9	Syn-1	6	D-1	6	S-1	79
分散液016	P-1	13.5	Syn-1	1.5	D-1	6	S-1	79
分散液017	P-1	12	Syn-1	3	D-1	15	S-1	70
分散液018	P-1	12	Syn-1	3	D-1	3	S-1	82
分散液019	P-1	6	Syn-1	1.5	D-1	6	S-1	79
	P-2	6	Syn-3	1.5				
分散液020	P-1	12	Syn-1	1.5	D-1	6	S-1	79
			Syn-2	1.5				
分散液021	P-1	12	Syn-1	3	D-1	3	S-1	79
					D-2	3		
分散液022	P-1	12	Syn-1	3	D-1	6	S-1	39.5
							S-2	39.5
分散液023	P-3	12	Syn-11	3	D-1	6	S-1	79
分散液024	P-3	12	Syn-9	3	D-1	6	S-1	79
分散液025	P-3	12	Syn-12	3	D-5	6	S-1	79
分散液026	P-3	12	Syn-11	3	D-6	6	S-1	79
分散液027	P-3	12	Syn-11	3	D-7	6	S-1	79
分散液028	P-3	12	Syn-10	3	D-4	6	S-1	79

[0226] 得られた顔料分散液を含む、下記表2～表8に記載の原料を下記表2～表8に記載の量（質量部）で混合して、孔径0.45 μm のナイロン製フィルタ（日本ポール（株）製）を用いてろ過して、硬化性組成物を調製した。

[0227]

[表2]

	原料分散液		重合性化合物		バンダー樹脂		重合開始剤		添加剤		界面活性剤		重合禁止剤		溶剤		評価結果			
	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	耐湿 塩析性	分散 安定性	現像 残差	吸収率
実施例1	分散液001	13	M-1	4.2	B-1	0.2	I-2	1	A-2	0.6	Su-1	0.0005	In-1	0.02	S-1	27.3	5	5	5	可視~IR域
	分散液009	27																		
	分散液010	27																		
実施例2	分散液002	13	M-1	4.2	B-1	0.2	I-2	1	A-2	0.6	Su-1	0.0005	In-1	0.02	S-1	27.3	4	4	4	可視~IR域
	分散液009	40																		
	分散液010	13																		
実施例3	分散液003	13	M-1	4.2	B-1	23	I-2	1	A-2	0.6	Su-1	0.0005	In-1	0.02	S-1	27.3	5	3	3	可視~IR域
	分散液009	13																		
	分散液010	40																		
実施例4	分散液002	13	M-1	4.2	B-1	0.2	I-2	1	A-2	0.6	Su-1	0.0005	In-1	0.02	S-1	27.3	5	3	4	可視~IR域
	分散液009	27																		
	分散液010	27																		
実施例5	分散液003	13	M-1	4.2	B-1		I-2	1	A-2	0.6	Su-1	0.0005	In-1	0.02	S-1	27.3	5	5	5	可視~IR域
	分散液009	27																		
	分散液010	27																		
実施例6	分散液004	13	M-1	4.2	B-1	0.2	I-2	1	A-2	0.6	Su-1	0.0005	In-1	0.02	S-1	27.3	4	5	5	可視~IR域
	分散液009	27																		
	分散液010	27																		
実施例7	分散液005	13	M-1	4.2	B-1	0.2	I-2	1	A-2	0.6	Su-1	0.0005	In-1	0.02	S-1	27.3	4	4	4	可視~IR域
	分散液009	27																		
	分散液010	27																		
実施例8	分散液006	13	M-1	4.2	B-1	0.2	I-2	1	A-2	0.6	Su-1	0.0005	In-1	0.02	S-1	27.3	5	5	5	可視~IR域
	分散液009	27																		
	分散液010	27																		
実施例9	分散液007	13	M-1	4.2	B-1	0.2	I-2	1	A-2	0.6	Su-1	0.0005	In-1	0.02	S-1	27.3	5	5	5	可視~IR域
	分散液009	27																		
	分散液010	27																		
実施例10	分散液008	13	M-1	4.2	B-1	0.2	I-2	1	A-2	0.6	Su-1	0.0005	In-1	0.02	S-1	27.3	5	5	5	可視~IR域
	分散液009	27																		
	分散液010	27																		

[0228]

[表3]

	原料分散液		重合性化合物		バンダー機能		重合開始剤		添加剤		界面活性剤		重合禁止剤		溶剤		評価結果			
	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	耐湿 増強性	分散 安定性	現像 残渣	吸収帯
実施例11	分散液009	27	M-1	7.2	B-1	5.6	I-2	I	A-2	0.6	Su-1	0.0005	In-1	0.02	S-1	58.9	5	5	5	可視域
実施例12	分散液010	27	M-1	7.2	B-1	5.6	I-2	I	A-2	0.6	Su-1	0.0005	In-1	0.02	S-1	58.9	5	5	5	可視域
実施例13	分散液011	27	M-1	7.2	B-1	5.6	I-2	I	A-2	0.6	Su-1	0.0005	In-1	0.02	S-1	58.9	5	4	4	可視域
実施例14	分散液012	27	M-1	7.2	B-1	5.6	I-2	I	A-2	0.6	Su-1	0.0005	In-1	0.02	S-1	58.9	5	4	4	可視域
実施例15	分散液013	7	M-1	4.2	B-1	0.2	I-2	I	A-2	0.6	Su-1	0.0005	In-1	0.02	S-1	34	5	5	5	可視～IR域
実施例16	分散液009	11	M-1	7.2	B-1	5.6	I-2	I	A-2	0.6	Su-1	0.0005	In-1	0.02	S-1	48.2	5	5	5	可視～IR域
実施例17	分散液016	5	M-1	7.2	B-1	5.6	I-2	I	A-2	0.6	Su-1	0.0005	In-1	0.02	S-1	58.9	3	5	4	可視～IR域
実施例18	分散液009	11	M-1	7.2	B-1	5.1	I-2	I	A-2	0.6	Su-1	0.0005	In-1	0.02	S-1	59.4	5	3	4	可視～IR域
実施例19	分散液018	5	M-1	7.2	B-1	5.7	I-2	I	A-2	0.6	Su-1	0.0005	In-1	0.02	S-1	58.8	5	5	5	可視～IR域
実施例20	分散液019	5	M-1	7.2	B-1	5.6	I-2	I	A-2	0.6	Su-1	0.0005	In-1	0.02	S-1	58.9	5	4	4	可視～IR域
実施例21	分散液010	11	M-1	7.2	B-1	5.6	I-2	I	A-2	0.6	Su-1	0.0005	In-1	0.02	S-1	58.3	5	4	4	可視～IR域
実施例22	分散液020	5	M-1	7.2	B-1	5.6	I-2	I	A-2	0.6	Su-1	0.0005	In-1	0.02	S-1	58.9	5	5	5	可視～IR域

[0229]

[表4]

	原料分散液			重合性化合物			バインダー樹脂			重合開始剤			添加剤			界面活性剤			重合禁止剤			溶剤			評価結果			
	種類	質量部		種類	質量部		種類	質量部		種類	質量部		種類	質量部		種類	質量部		種類	質量部		種類	質量部		耐湿増粘性	分散安定性	現像残渣	吸収帯
実施例23	分散液021	5	M-1	7.2	B-1	5.6	I-2	1	A-2	0.6	Su-1	0.0005	In-1	0.02	S-1	58.9	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	可視～IR域
	分散液009	11																										
	分散液010	11																										
実施例24	分散液022	5	M-1	7.2	B-1	5.6	I-2	1	A-2	0.6	Su-1	0.0005	In-1	0.02	S-1	58.9	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	可視～IR域
	分散液009	11																										
	分散液010	11																										
実施例25	分散液023	5	M-1	7.2	B-1	5.6	I-2	1	A-2	0.6	Su-1	0.0005	In-1	0.02	S-1	58.9	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	可視～IR域
	分散液009	11																										
	分散液010	11																										
実施例26	分散液001	11	M-1	14.4	B-1	11.2	I-2	2	A-2	1.2	Su-1	0.0005	In-1	0.04	S-1	17.8	5	4	5	5	5	5	5	5	5	5	5	可視～IR域
	分散液008	21																										
	分散液010	21																										
実施例27	分散液001	1	M-1	1.8	B-1	1.4	I-2	0.25	A-2	0.15	Su-1	0.0005	In-1	0.005	S-1	89.7	5	4	5	5	5	5	5	5	5	5	5	可視～IR域
	分散液009	3																										
	分散液010	3																										
実施例28	分散液001	11	M-1	5.2	B-1	2	I-2	1	A-2	0.6	Su-1	0.0005	In-1	0.02	S-1	37.8	5	4	4	5	5	5	5	5	5	5	5	可視～IR域
	分散液009	21																										
	分散液010	21																										
実施例29	分散液001	1	M-1	8.7	B-1	8.3	I-2	1	A-2	0.6	Su-1	0.0005	In-1	0.02	S-1	74.7	5	4	5	5	5	5	5	5	5	5	5	可視～IR域
	分散液009	3																										
	分散液010	3																										
実施例30	分散液001	5	M-1	9.6	B-1	4.2	I-2	1	A-2	0.6	Su-1	0.0005	In-1	0.02	S-1	58.9	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	可視～IR域
	分散液008	11																										
	分散液010	11																										
実施例31	分散液001	5	M-1	4.8	B-1	8	I-2	1	A-2	0.6	Su-1	0.0005	In-1	0.02	S-1	58.9	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	可視～IR域
	分散液009	11																										
	分散液010	11																										

[0230]

[表5]

	顔料分散液			重合性化合物			バインター樹脂			重合開始剤			添加剤			界面活性剤			重合禁止剤			溶剤	評価結果		
	種類	質量部		種類	質量部		種類	質量部		種類	質量部		種類	質量部		種類	質量部		種類	質量部			耐湿 塩腐性	分散 安定性	現象 残渣
実施例32	分散液001	5																							
	分散液009	11	M-1	6.7	B-1	5.1	I-2	2	A-2	0.6	Su-1	0.0005	In-1	0.02	S-1	58.9	5	4	4	可視～IR域					
	分散液010	11																							
実施例33	分散液001	5																							
	分散液009	11	M-1	7.4	B-1	5.8	I-2	0.5	A-2	0.6	Su-1	0.0005	In-1	0.02	S-1	59	5	5	5	可視～IR域					
	分散液010	11																							
実施例34	分散液001	5																							
	分散液009	11	M-1	7.2	B-1	5.6	I-2	1	A-2	0.6	Su-1	0.001	In-1	0.02	S-1	58.9	5	5	5	可視～IR域					
	分散液010	11																							
実施例35	分散液001	5																							
	分散液009	11	M-1	7.2	B-1	5.6	I-2	1	A-2	0.6	Su-1	0.0001	In-1	0.02	S-1	58.9	5	5	5	可視～IR域					
	分散液010	11																							
実施例36	分散液001	5																							
	分散液009	11	M-1	7.1	B-1	5.5	I-2	1	A-2	0.6	Su-1	0.0005	In-1	0.2	S-1	58.9	5	5	5	可視～IR域					
	分散液010	11																							
実施例37	分散液001	5																							
	分散液009	11	M-1	7.2	B-1	5.6	I-2	1	A-2	0.6	Su-1	0.0005	In-1	0.002	S-1	58.9	5	5	5	可視～IR域					
	分散液010	11																							
実施例38	分散液001	13																							
	分散液002	13	M-1	7.2	B-1	5.6	I-2	1	A-2	0.6	Su-1	0.0005	In-1	0.02	S-1	58.9	5	5	5	IR域					
	分散液003	27	M-1	7.2	B-1	5.6	I-2	1	A-2	0.6	Su-1	0.0005	In-1	0.02	S-1	59.9	5	5	5	IR域					
実施例39	分散液001	13																							
	分散液002	13	M-1	4.2	B-1	0.2	I-2	1	A-2	0.6	Su-1	0.0005	In-1	0.02	S-1	27.3	5	4	4	可視～IR域					
	分散液011	53																							
実施例41	分散液001	13	M-1	4.2	B-1	0.2	I-2	1	A-2	0.6	Su-1	0.0005	In-1	0.02	S-1	27.3	5	4	4	可視～IR域					
	分散液012	53																							

[0231]

[表6]

	原料分散液		重合性化合物		バンダー樹脂		重合開始剤		添加剤		界面活性剤		重合禁止剤		溶剤		評価結果			
	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	耐湿 塩溶性	分散 安定性	現像 残差	吸収率
実施例42	分散液001	5	M-2	7.2	B-2	5.6	I-2	1	A-2	0.6	Sur-1	0.0005	In-1	0.02	S-1	58.9	5	5	5	可視～IR域
	分散液009	11																		
	分散液010	11																		
実施例43	分散液001	5	M-2	7.2	B-3	5.6	I-2	1	A-2	0.6	Sur-1	0.0005	In-1	0.02	S-1	58.9	5	5	5	可視～IR域
	分散液009	11																		
	分散液010	11																		
実施例44	分散液001	5	M-2	7.2	B-2	2.8	I-2	1	A-2	0.6	Sur-1	0.0005	In-1	0.02	S-1	58.9	5	5	5	可視～IR域
	分散液009	11																		
	分散液010	11																		
実施例45	分散液001	5	M-2	7.2	B-1	5.6	I-2	1	A-2	0.6	Sur-1	0.0005	In-1	0.02	S-1	58.9	5	5	5	可視～IR域
	分散液009	11																		
	分散液010	11																		
実施例46	分散液001	5	M-3	7.2	B-1	5.6	I-2	1	A-2	0.6	Sur-1	0.0005	In-1	0.02	S-1	58.9	5	5	5	可視～IR域
	分散液009	11																		
	分散液010	11																		
実施例47	分散液001	5	M-4	3.6	B-1	5.6	I-2	1	A-2	0.6	Sur-1	0.0005	In-1	0.02	S-1	58.9	5	5	5	可視～IR域
	分散液009	11																		
	分散液010	11																		
実施例48	分散液001	5	M-1	7.2	B-1	5.6	I-3	1	A-2	0.6	Sur-1	0.0005	In-1	0.02	S-1	58.9	5	5	5	可視～IR域
	分散液009	11																		
	分散液010	11																		
実施例49	分散液001	5	M-1	7.2	B-1	5.6	I-4	1	A-2	0.6	Sur-1	0.0005	In-1	0.02	S-1	58.9	5	5	5	可視～IR域
	分散液009	11																		
	分散液010	11																		
実施例50	分散液001	5	M-1	7.2	B-1	5.6	I-1	0.5	A-2	0.6	Sur-1	0.0005	In-1	0.02	S-1	58.9	5	5	5	可視～IR域
	分散液009	11																		
	分散液010	11																		
実施例51	分散液001	5	M-1	7.2	B-1	5.6	I-1	0.5	A-2	0.6	Sur-1	0.0005	In-1	0.02	S-1	58.9	5	5	5	可視～IR域
	分散液009	11																		
	分散液010	11																		

[0232]

[表7]

実施例	原料分級液			重合性化合物			バインダー樹脂			重合開始剤			添加剤			界面活性剤			重合禁止剤			溶剤		評価結果				
	種類	質量部		種類	質量部		種類	質量部		種類	質量部		種類	質量部		種類	質量部		種類	質量部		種類	質量部		耐湿 塩腐性	分散 安定性	現像 残液	吸収率
実施例52	分級液001	5		M-1	7.0	B-1	5.4	I-2	1	A-1	1		Su-1	0.0005	In-1	0.02			S-1	58.9			5	5	5	5	5	可視~IR域
	分級液009	11																										
	分級液010	11																										
実施例53	分級液001	5		M-1	7.0	B-1	5.4	I-2	1	A-3	1		Su-1	0.0005	In-1	0.02			S-1	58.9			5	5	5	5	5	可視~IR域
	分級液009	11																										
	分級液010	11																										
実施例54	分級液001	5		M-1	7.2	B-1	5.6	I-2	1	A-4	0.6		Su-1	0.0005	In-1	0.02			S-1	58.9			5	4	4	4	4	可視~IR域
	分級液009	11																										
	分級液010	11																										
実施例55	分級液001	5		M-1	7.5	B-1	5.9	I-2	1	---	---		Su-1	0.0005	In-1	0.02			S-1	58.9			5	5	5	5	5	可視~IR域
	分級液009	11																										
	分級液010	11																										
実施例56	分級液001	5		M-1	6.6	B-1	5	I-2	1	A-1	1		Su-1	0.0005	In-1	0.02			S-1	58.9			5	5	4	4	4	可視~IR域
	分級液009	11								A-2	0.2																	
	分級液010	11								A-4	0.6																	
実施例57	分級液001	5		M-1	7.2	B-1	5.6	I-2	1	A-2	0.6		Su-2	0.0005	In-1	0.02			S-1	58.9			5	5	5	5	5	可視~IR域
	分級液009	11																										
	分級液010	11																										
実施例58	分級液001	5		M-1	7.2	B-1	5.6	I-2	1	A-2	0.6		Su-3	0.0005	In-1	0.02			S-1	58.9			5	5	5	5	5	可視~IR域
	分級液009	11																										
	分級液010	11																										
実施例59	分級液001	5		M-1	7.2	B-1	5.6	I-2	1	A-2	0.6		Su-4	0.0005	In-1	0.02			S-1	58.9			5	5	5	5	5	可視~IR域
	分級液009	11																										
	分級液010	11																										
実施例60	分級液001	5		M-1	7.2	B-1	5.6	I-2	1	A-2	0.6		Su-2	0.0003	In-1	0.02			S-1	58.9			5	5	5	5	5	可視~IR域
	分級液009	11											Su-3	0.0003	In-1	0.02			S-1	58.9			5	5	5	5	5	可視~IR域
	分級液010	11																										
実施例61	分級液001	5		M-1	7.2	B-1	5.6	I-2	1	A-2	0.6		---	---	In-1	0.02			S-1	58.9			5	5	5	5	5	可視~IR域
	分級液009	11																										
	分級液010	11																										

[0233]

[表8]

	顔料分散液			重合性化合物			バインダー樹脂			重合開始剤			添加剤			界面活性剤			重合禁止剤			溶剤		評価結果			
	種類	質量部		種類	質量部		種類	質量部		種類	質量部		種類	質量部		種類	質量部		種類	質量部		種類	質量部		分散安定性	現象残渣	吸収率
実施例62	分散液001	5		M-1	7.2	B-1	5.6	I-2	1	A-2	0.6	Su-1	0.0005	In-2	0.02	S-1	58.9	5	5	可視～IR域							
	分散液009	11																									
	分散液010	11																									
実施例63	分散液001	5		M-1	7.2	B-1	5.6	I-2	1	A-2	0.6	Su-1	0.0005	In-2	0.02	S-1	58.9	5	5	可視～IR域							
	分散液009	11																									
	分散液010	11																									
実施例64	分散液001	5		M-1	7.2	B-1	5.6	I-2	1	A-2	0.6	Su-1	0.0005	In-2	0.02	S-1	58.9	5	5	可視～IR域							
	分散液009	11																									
	分散液010	11																									
実施例65	分散液001	5		M-1	7.2	B-1	5.6	I-2	1	A-2	0.6	Su-1	0.0005	In-2	0.02	S-1	29.5	5	5	可視～IR域							
	分散液009	11														S-3	29.5										
	分散液010	11																									
比較例1	分散液024	27		M-1	7.2	B-1	5.6	I-2	1	A-2	0.6	Su-1	0.0005	In-1	0.02	S-1	58.9	1	3	IR域							
	分散液025	27		M-1	7.2	B-1	5.6	I-2	1	A-2	0.6	Su-1	0.0005	In-1	0.02	S-1	58.9	3	3	IR域							
	分散液026	27		M-1	7.2	B-1	5.6	I-2	1	A-2	0.6	Su-1	0.0005	In-1	0.02	S-1	58.9	3	3	IR域							
比較例3	分散液027	27		M-1	7.2	B-1	5.6	I-2	1	A-2	0.6	Su-1	0.0005	In-1	0.02	S-1	58.9	3	3	IR域							
	分散液028	27		M-1	7.2	B-1	5.6	I-2	1	A-2	0.6	Su-1	0.0005	In-1	0.02	S-1	58.9	3	3	IR域							
	分散液029	27		M-1	7.2	B-1	5.6	I-2	1	A-2	0.6	Su-1	0.0005	In-1	0.02	S-1	58.9	1	3	IR域							
比較例5	分散液023	27		M-1	7.2	B-1	5.6	I-2	1	A-2	0.6	Su-1	0.0005	In-1	0.02	S-1	58.9	3	3	IR域							
	分散液024	27		M-1	7.2	B-1	5.6	I-2	1	A-2	0.6	Su-1	0.0005	In-1	0.02	S-1	58.9	3	3	IR域							
	分散液025	27		M-1	7.2	B-1	5.6	I-2	1	A-2	0.6	Su-1	0.0005	In-1	0.02	S-1	58.9	3	3	IR域							

[0234] <顔料分散液の調製>

下記表9に記載の種類の、顔料、顔料誘導体、分散剤、及び溶剤を、それぞれ下記表9に記載の量（質量部）で混合し、更に直径0.3mmのジルコニアビーズ230質量部を加えて、ペイントシェーカーを用いて5時間分

散処理を行い、ビーズをろ過で分離して各顔料分散液を製造した。

[0235] [表9]

	顔料		顔料誘導体		分散剤		溶剤	
	種類	質量部	種類	質量部	名称	質量部	名称	質量部
分散液029	P-2	6.3	Syn-6	1.3	D-1	3	S-1	84
					D-6	3	S-2	2.4
分散液030	P-10	6.3	Syn-6	1.3	D-1	3	S-1	84
					D-6	3	S-2	2.4
分散液031	P-11	6.3	Syn-6	1.3	D-1	3	S-1	84
					D-6	3	S-2	2.4
分散液032	P-12	6.3	Syn-6	1.3	D-1	3	S-1	84
					D-6	3	S-2	2.4
分散液033	P-13	6.3	Syn-6	1.3	D-1	3	S-1	84
					D-6	3	S-2	2.4
分散液034	P-14	6.3	Syn-6	1.3	D-1	3	S-1	84
					D-6	3	S-2	2.4
分散液035	P-15	6.3	Syn-6	1.3	D-2	3	S-1	84
					D-6	3	S-2	2.4
分散液036	P-16	6.3	Syn-6	1.3	D-2	3	S-1	84
					D-6	3	S-2	2.4
分散液037	P-2	6.3	Syn-13	1.3	D-2	3	S-1	84
					D-6	3	S-2	2.4
分散液038	P-10	6.3	Syn-13	1.3	D-2	3	S-1	84
					D-6	3	S-2	2.4
分散液039	P-11	6.3	Syn-13	1.3	D-2	3	S-1	84
					D-6	3	S-2	2.4
分散液040	P-12	6.3	Syn-13	1.3	D-3	3	S-1	84
					D-6	3	S-2	2.4
分散液041	P-13	6.3	Syn-13	1.3	D-3	3	S-1	84
					D-6	3	S-2	2.4
分散液042	P-14	6.3	Syn-13	1.3	D-3	3	S-1	84
					D-6	3	S-2	2.4
分散液043	P-15	6.3	Syn-13	1.3	D-3	3	S-1	84
					D-6	3	S-2	2.4
分散液044	P-16	6.3	Syn-13	1.3	D-3	3	S-1	84
					D-6	3	S-2	2.4
分散液045	P-4	6.9	Syn-7	0.8	D-3	3.8	S-1	66
	P-5	6.5	Syn-8	0.9	D-6	3.8	S-2	7.8
	P-6	3.5						

[0236] 得られた顔料分散液を含む、下記表10に記載の原料を下記表10に記載の量（質量部）で混合して、孔径0.45 μm のナイロン製フィルタ（日本ポール（株）製）を用いてろ過して、硬化性組成物を調製した。

[0237]

[表10]

	顔料分散液		重合性化合物 / バインダー樹脂				重合開始剤			添加剤			界面活性剤			重合禁止剤			溶剤		評価結果		
	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	種類	質量部	種類	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	耐湿 磨耗性	分散 安定性	現像 残差	収率率	
実施例66	分散液029	28.5	M-1	5.4	B-2	1.2	1.2	A-3	0.6	Sr-1	0.05	In-1	0.001	In-1	0.001	S-1	11.1	5	5	5	可視~IR域		
	分散液045	51.8																					
	分散液030	28.5																					
	分散液045	51.8																					
実施例67	分散液031	28.5	M-2	5.4	B-2	1.3	1.3	A-3	0.6	Sr-1	0.05	In-1	0.001	In-1	0.001	S-1	11.1	5	4	4	可視~IR域		
	分散液045	51.8																					
	分散液032	28.5																					
	分散液045	51.8																					
実施例68	分散液033	28.5	M-3	5.4	B-2	1.3	1.3	A-3	0.6	Sr-1	0.05	In-1	0.001	In-1	0.001	S-1	11.1	5	4	4	可視~IR域		
	分散液045	51.8																					
	分散液034	28.5																					
	分散液045	51.8																					
実施例69	分散液035	28.5	M-1	5.4	B-2	1.3	1.3	A-3	0.6	Sr-1	0.05	In-1	0.001	In-1	0.001	S-1	11.1	5	5	5	可視~IR域		
	分散液045	51.8																					
	分散液036	28.5																					
	分散液045	51.8																					
実施例70	分散液037	28.5	M-3	5.4	B-2	1.3	1.3	A-3	0.6	Sr-1	0.05	In-1	0.001	In-1	0.001	S-1	11.1	5	4	4	可視~IR域		
	分散液045	51.8																					
	分散液038	28.5																					
	分散液045	51.8																					
実施例71	分散液039	28.5	M-2	5.4	B-2	1.3	1.3	A-3	0.6	Sr-1	0.05	In-1	0.001	In-1	0.001	S-1	11.1	5	5	5	可視~IR域		
	分散液045	51.8																					
	分散液040	28.5																					
	分散液045	51.8																					
実施例72	分散液041	28.5	M-1	5.4	B-2	1.3	1.3	A-3	0.6	Sr-1	0.05	In-1	0.001	In-1	0.001	S-1	11.1	5	5	5	可視~IR域		
	分散液045	51.8																					
	分散液042	28.5																					
	分散液045	51.8																					
実施例73	分散液043	28.5	M-3	5.4	B-2	1.3	1.3	A-3	0.6	Sr-1	0.05	In-1	0.001	In-1	0.001	S-1	11.1	5	5	5	可視~IR域		
	分散液045	51.8																					
	分散液044	28.5																					
	分散液045	51.8																					
実施例74	分散液046	28.5	M-2	5.4	B-2	1.3	1.3	A-3	0.6	Sr-1	0.05	In-1	0.001	In-1	0.001	S-1	11.1	5	5	5	可視~IR域		
	分散液045	51.8																					
	分散液047	28.5																					
	分散液045	51.8																					
実施例75	分散液048	28.5	M-1	5.4	B-2	1.3	1.3	A-3	0.6	Sr-1	0.05	In-1	0.001	In-1	0.001	S-1	11.1	5	5	5	可視~IR域		
	分散液045	51.8																					
	分散液049	28.5																					
	分散液045	51.8																					
実施例76	分散液050	28.5	M-3	5.4	B-2	1.3	1.3	A-3	0.6	Sr-1	0.05	In-1	0.001	In-1	0.001	S-1	11.1	5	5	5	可視~IR域		
	分散液045	51.8																					
	分散液051	28.5																					
	分散液045	51.8																					
実施例77	分散液052	28.5	M-2	5.4	B-2	1.3	1.3	A-3	0.6	Sr-1	0.05	In-1	0.001	In-1	0.001	S-1	11.1	5	5	5	可視~IR域		
	分散液045	51.8																					
	分散液053	28.5																					
	分散液045	51.8																					
実施例78	分散液054	28.5	M-1	5.4	B-2	1.3	1.3	A-3	0.6	Sr-1	0.05	In-1	0.001	In-1	0.001	S-1	11.1	5	5	5	可視~IR域		
	分散液045	51.8																					
	分散液055	28.5																					
	分散液045	51.8																					
実施例79	分散液056	28.5	M-3	5.4	B-2	1.3	1.3	A-3	0.6	Sr-1	0.05	In-1	0.001	In-1	0.001	S-1	11.1	5	5	5	可視~IR域		
	分散液045	51.8																					
	分散液057	28.5																					
	分散液045	51.8																					
実施例80	分散液058	28.5	M-2	5.4	B-2	1.3	1.3	A-3	0.6	Sr-1	0.05	In-1	0.001	In-1	0.001	S-1	11.1	5	4	4	可視~IR域		
	分散液045	51.8																					
	分散液059	28.5																					
	分散液045	51.8																					
実施例81	分散液060	28.5	M-1	5.4	B-2	1.3	1.3	A-3	0.6	Sr-1	0.05	In-1	0.001	In-1	0.001	S-1	11.1	5	5	5	可視~IR域		
	分散液045	51.8																					
	分散液061	28.5																					
	分散液045	51.8																					

[0238] 各硬化性組成物に用いた原料は、以下の通りである。

— 顔料 —

顔料 P-1 ~ P-3 : 下記構造の化合物

顔料 P-4 : C. I. Pigment Red 254

顔料 P-5 : C. I. Pigment Blue 15:6

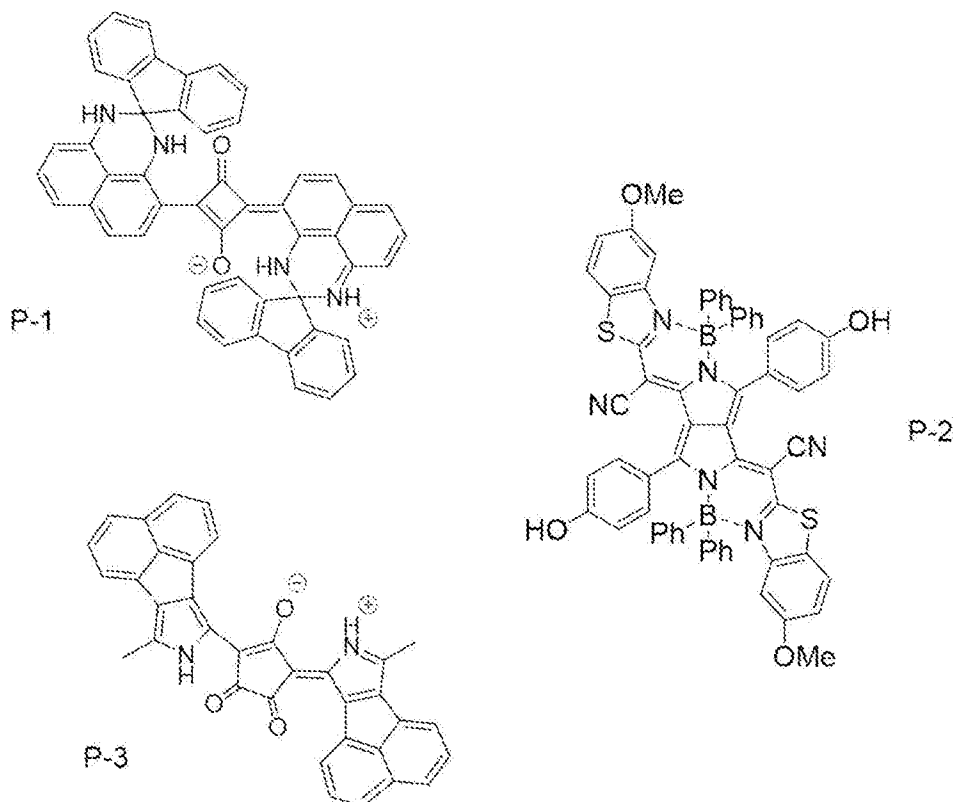
顔料P-6 : C. I. Pigment Yellow 139

顔料P-7 : C. I. Pigment Violet 23

顔料P-8 : イルガファア BLACK (BASF社製)

顔料P-9 : Lumogen Black (BASF社製)

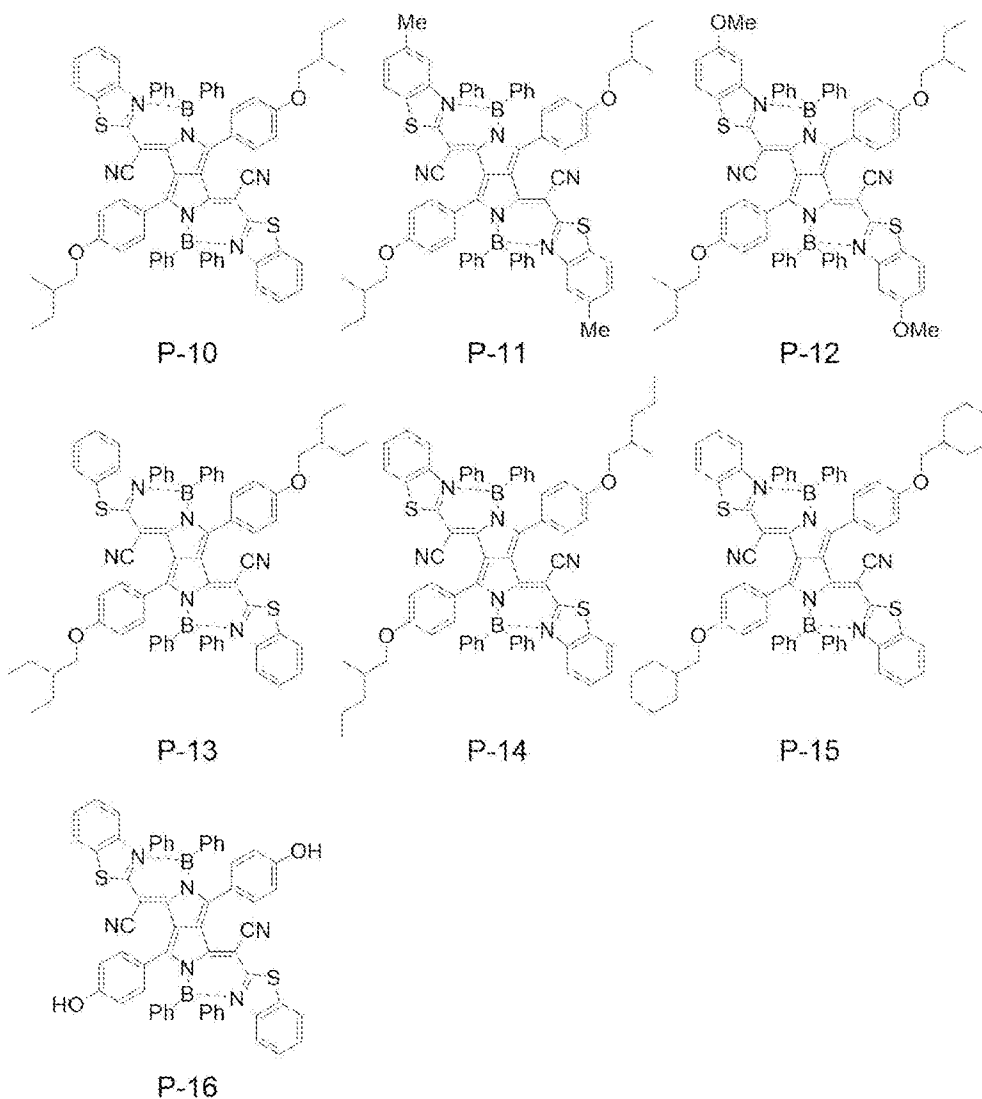
[0239] [化16]



[0240] 顔料P-10～P-16 : 下記構造の化合物

[0241]

[化17]



[0242] ここで、上記の顔料P-2、P-10、P-11、P-12、及びP-16は、国際公開第2017/146092号に記載の合成方法に従って合成した。

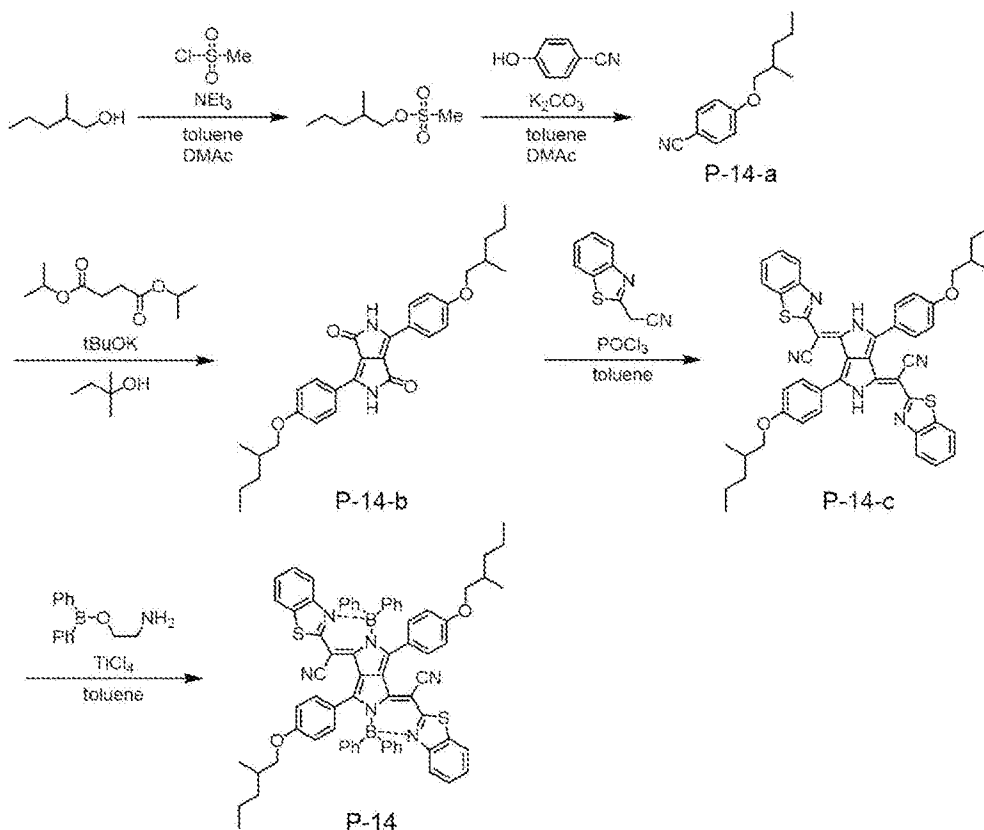
また、上記の顔料P-13、P-14、及びP-15は下記の合成方法に従って合成した。

[0243] <顔料P-14の合成>

下記スキームに従い顔料P-14を合成した。

[0244]

[化18]



[0245] 2-メチル-1-ペンタノール100質量部、及びトリエチルアミン129質量部を、トルエン789質量部とジメチルアセトアミド（DMAc）169質量部との混合液中で攪拌し、内温30℃以下を維持しながらメタンスルホニルクロリド135質量部を30分かけて滴下した。滴下終了後、室温で60分間攪拌した。反応液に9質量%食塩水1027質量部を添加し、45分攪拌した後、分液操作により有機相を取り出した。有機層に硫酸マグネシウム70質量部を加え、30分間静置した後、ろ過して硫酸マグネシウムを除去した。

乾燥後の有機層に、4-ヒドロキシベンゾニトリル134質量部、DMAc254質量部、及び炭酸カリウム162質量部を添加し、外接温度120℃で9時間攪拌した。反応終了後、内温25℃まで冷却し、内温25℃以下を維持しつつ10質量%水酸化ナトリウム水溶液800質量部を添加した。添加終了後、室温で15分間攪拌した後、分液操作により有機相を取り出した。有機層を、水455質量部、続いて9質量%食塩水500質量部で洗浄

した後、溶媒を減圧留去し、化合物P-14-aを184質量部得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : δ 0.93 (t, 3H), 1.02 (d, 3H), 1.15–1.55 (m, 4H), 1.97 (m, 1H), 3.81 (m, 2H), 6.63 (d, 2H), 7.56 (d, 2H)

[0246] 化合物P-14-a : 184質量部、及びカリウムtert-ブトキシド192質量部を、tert-アミルアルコール392質量部中で攪拌し、内温100℃以上を維持しながらコハク酸ジイソプロピル105質量部を1.5時間かけて滴下した。滴下終了後、外接温度125℃で4時間攪拌した。反応終了後、内温80℃まで冷却し、メタノール178質量部と水225質量部との混合液を10分間かけて滴下した。滴下終了後、室温で30分間攪拌した。析出した結晶をろ別し、メタノール251質量部で洗浄した。得られた結晶に、1021質量部のメタノールを加え30分間加熱還流し、30℃になるまで放冷し、結晶をろ別するという操作を2回行った。得られた結晶を50℃12時間送風乾燥させることで、化合物P-14-bを101質量部得た。

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO (ジメチルスルホキシド) - d_6 : ナトリウムメトキシドの28質量%メタノール溶液 = 95 : 5 (質量比) の混合液) ;
 δ 0.90 (t, 6H), 0.98 (d, 6H), 1.10–1.55 (m, 8H), 1.90 (m, 2H), 3.80 (m, 4H), 6.82 (d, 4H), 8.57 (d, 4H)

[0247] 化合物P-14-b : 15質量部、及び2-(2-ベンゾチアゾリル)アセトニトリル12.8質量部を、トルエン153質量部中で攪拌し、オキシ塩化リン37.7質量部を滴下し3時間加熱還流した。反応終了後、内温15℃まで冷却し、内温30℃以下を維持しつつメタノール119質量部を1時間かけて滴下し、室温で30分間攪拌した。反応液に、内温30℃以下を維持しつつトリエチルアミン68質量部を1時間かけて滴下したのち、室温で30分間攪拌した。析出した結晶をろ別し、メタノール88質量部で洗浄した。得られた結晶にメタノール119質量部と水150質量部との混

合液を加えて、30分間加熱還流し、30℃になるまで放冷し、結晶をろ別した。得られた結晶にメタノール143質量部を加えて、1時間加熱還流し、30℃になるまで放冷し、結晶をろ別した。得られた結晶を50℃12時間送風乾燥させることで、化合物P-14-cを16質量部得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : δ 0.90 (t, 6H), 1.08 (d, 6H), 1.20–1.68 (m, 8H), 2.02 (m, 2H), 3.92 (m, 4H), 7.16 (d, 4H), 7.31 (t, 2H), 7.45 (t, 2H), 7.76 (d, 4H), 7.82 (dd, 4H), 13.2 (s, 2H)

[0248] ジフェニルボリン酸2-アミノエチルエステル11.2質量部、及び化合物P-14-c:16質量部をトルエン139質量部中で攪拌し、外設温度45℃で、四塩化チタン9.2質量部を15分間かけて滴下し、30分間攪拌した。外設温度を125℃まで昇温させ、3.5時間加熱還流した。内温30℃になるまで放冷し、内温30℃以下を維持しつつメタノール72質量部を滴下した。滴下後30分間攪拌し、析出した結晶をろ別し、メタノール55質量部で洗浄した。得られた結晶に112質量部のメタノールを加え30分間加熱還流し、30℃になるまで放冷し、結晶をろ別するという操作を2回行った。得られた結晶を50℃で12時間送風乾燥させることで、顔料P-14を20.9質量部得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : δ 0.97 (t, 6H), 1.05 (d, 6H), 1.20–1.60 (m, 8H), 1.98 (m, 2H), 3.75 (m, 4H), 6.45 (s, 8H), 6.99 (d, 4H), 7.06–7.20 (m, 14H), 7.24 (d, 8H), 7.50 (d, 2H)

[0249] 顔料P-14の λ_{max} はクロロホルム中で780nm、モル吸光係数は238994 L/(mol·cm)、グラム吸光係数は212 L/(g·cm)であった。

顔料P-14の高速液体クロマトグラフィー(HPLC)純度は97.2%であった。

顔料P-14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（PGMEA）に対する溶解度は0.75 mg/Lであった。

顔料P-14の5%重量減少温度は385℃であった。

顔料P-14の結晶転移温度は400℃以上であった。

顔料P-14の粉末X線回折スペクトルのピーク位置は、回折角度 2θ が、8.0°、9.1°、9.5°、10.7°、11.1°、12.6°、13.5°、13.9°、14.3°、16.1°、16.9°、17.5°、18.2°、19.0°、19.5°、19.9°、20.5°、20.8°、21.7°、22.3°、22.8°、23.4°、23.9°、24.5°、25.1°、25.4°、25.7°、26.4°、27.5°、27.9°、28.4°、29.2°であり、ピーク強度が最大である8.0°のピークの半値全幅は0.18°であった。

[0250] (λ_{max} 、モル吸光係数、及び、グラム吸光係数の測定)

測定装置としてAgilent製Cary 5000を使用した。測定サンプルを25℃の溶剤に溶解させて、10 mm×10 mmの石英セルに入れ、350 nm～1000 nmの吸収スペクトルを測定した。溶液の濃度、及び、吸収スペクトルから、 λ_{max} 、モル吸光係数、及び、グラム吸光係数を算出した。

[0251] (HPLC純度の測定)

以下の条件にて測定し、ピーク面積%を求めた。

- ・測定装置：Agilent製1260 Infinity II
- ・カラム：Phenomenex製kinetex 5 μ C18100A (250 mm×直径4.60 mm)
- ・溶離液：テトラヒドロフラン（THF）溶液／酢酸アンモニウム20 mM イオン交換水＝66／34（体積比）
- ・流量：1.2 mL/min
- ・カラム温度：45℃
- ・検出波長：254 nm

[0252] (溶解度の測定)

測定装置としてA g i l e n t 製C a r y 5 0 0 0を使用した。測定サンプルを、25℃の溶剤に添加し、30分間超音波照射したのち、測定サンプルの溶剤に対する溶解度を求めた。

[0253] (5%重量減少温度の測定)

測定装置としてN e t z s c h 製S T A 2 5 0 0 R e g u l u sを使用した。測定サンプルについて、30℃から400℃まで10℃/分で昇温し、5%重量減少温度を測定した。

[0254] (結晶転移温度の測定) 測定装置としてN e t z s c h 製D S C 3 5 0 0 S i r i u sを使用した。測定サンプルについて、30℃から400℃まで10℃/分で昇温したのち、400℃から30℃まで20℃/分で降温し、結晶転移温度を測定した。

[0255] (粉末X線回折スペクトルの測定)

測定装置として、リガク製試料水平型強力X線回折装置R I N T - T T R I I Iを使用し、回折角度 $2\theta = 5^{\circ} \sim 55^{\circ}$ 、電圧50kV、電流300mA、スキャンスピード $4^{\circ}/\text{min}$ 、ステップ間隔0.1、スリット(散乱0.05mm、発散10mm、受光0.15mm)の条件で、粉末X線回折スペクトルを測定した。得られた粉末X線回折スペクトルにおいて、回折角度 2θ が $5 \sim 10^{\circ}$ の回折強度が最も大きいピークを、ローレンツ関数 $[y = A / (1 + ((x - x_0) / w)^2) + h]$ にフィッティングして、同ピークの半値全幅を求めた。ここで、 y は強度、 A はピーク高さ、 x は 2θ 、 x_0 はピーク位置、 w はピーク幅(半値半幅)、 h はベースラインである。

[0256] <顔料P-13及びP-15の合成>

顔料P-14の合成と同様の方法にて、顔料P-13及びP-15を合成した。

合成された顔料P-13及びP-15の、マトリックス支援レーザー脱離イオン化質量分析(MALDI-MS)による分子量が理論値と同じであったことから目的化合物であると同定した。

[0257] 顔料P-13の λ_{max} は、クロロホルム中で780nmであった。

顔料P-13のPGMEAに対する溶解度は0.17mg/Lであった。

顔料P-13の5%重量減少温度は396℃であった。

顔料P-13の結晶転移温度は400℃以上であった。

顔料P-13の粉末X線回折スペクトルのピーク位置は、回折角度 2θ が8.1°、9.2°、10.2°、10.7°、12.5°、12.7°、13.5°、13.9°、14.5°、16.1°、16.9°、17.1°、18.4°、19.1°、19.6°、19.8°、20.4°、20.9°、21.3°、21.7°、21.9°、22.3°、23.1°、23.7°、24.1°、24.5°、25.1°、25.7°、26.3°、26.7°、27.5°、27.8°、28.1°、28.6°であり、ピーク強度が最大である8.1°のピークの半値全幅は0.18°であった。

これらの物性は、いずれも、顔料P-14と同じ方法を用いて測定した。

[0258] 顔料P-15の λ_{max} は、クロロホルム中で780nmであった。

顔料P-15のPGMEAに対する溶解度は0.75mg/Lであった。

顔料P-15の5%重量減少温度は400℃以上であった。

顔料P-15の結晶転移温度は265℃であった。

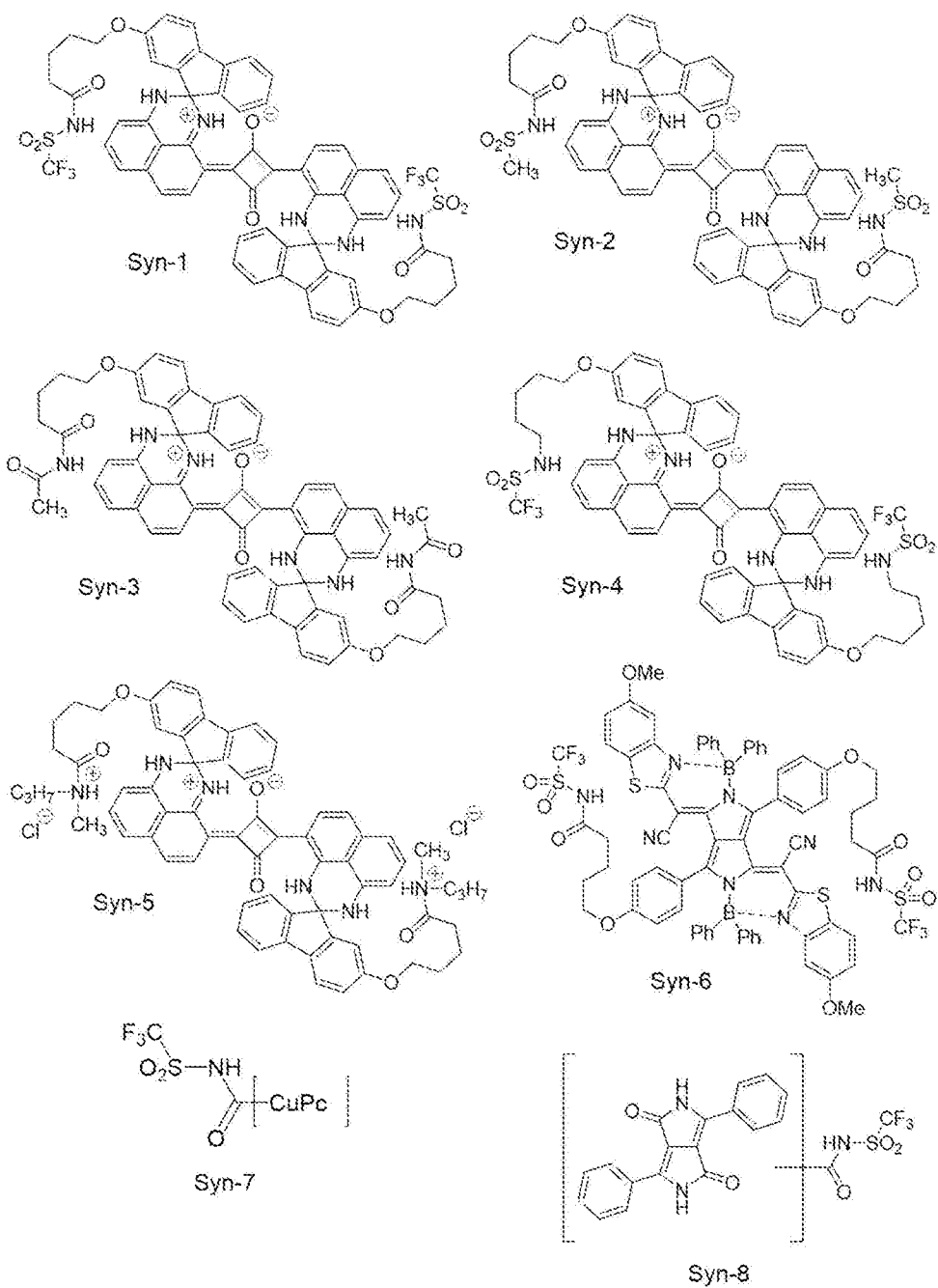
顔料P-15の粉末X線回折スペクトルのピーク位置は、回折角度 2θ が5.3°、7.5°、9.1°、10.8°、11.2°、12.5°、12.7°、13.8°、15.0°、15.3°、16.0°、16.3°、16.7°、18.0°、18.5°、19.2°、19.4°、20.5°、20.7°、21.0°、21.5°、22.1°、22.5°、22.9°、23.4°、24.1°、24.6°、25.0°、25.3°、25.9°、27.1°、27.5°、27.9°、28.6°、29.6°であり、ピーク強度が最大である7.5°のピークの半値全幅は0.27°であった。

これらの物性は、いずれも、顔料P-14と同じ方法を用いて測定した。

[0259] ー顔料誘導体ー

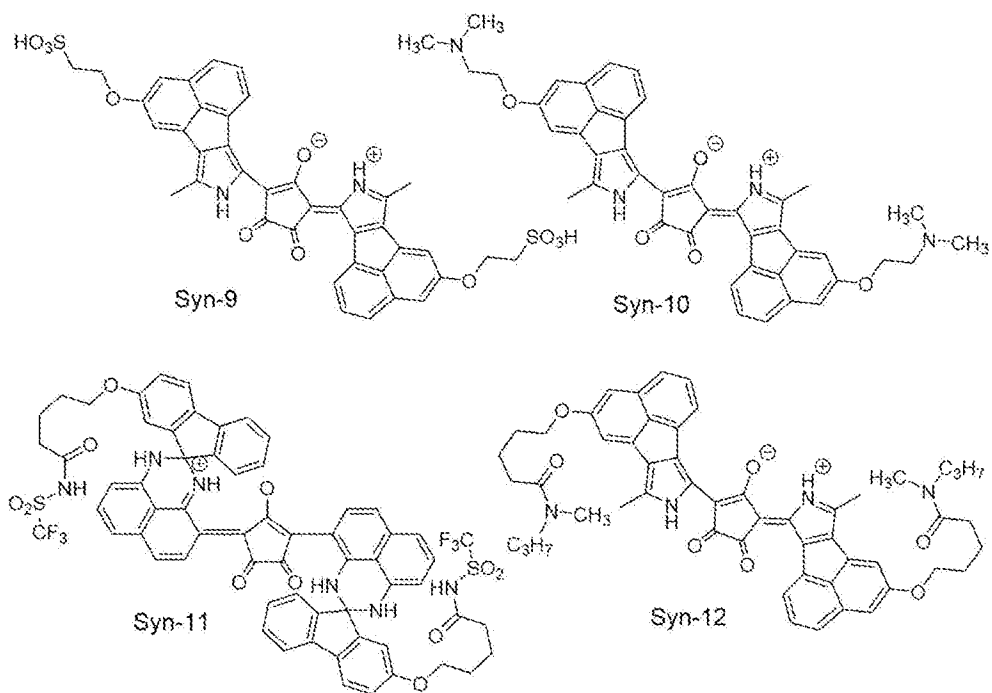
顔料誘導体 Syn-1 ~ Syn-13 : 下記構造の化合物

[0260] [化19]

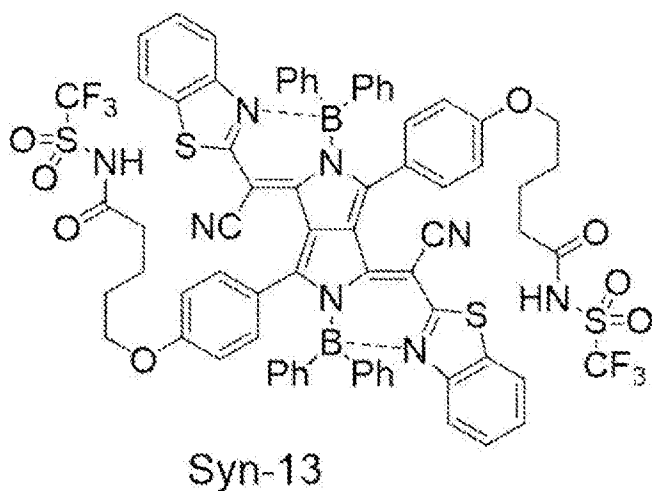


[0261]

[化20]



[0262] [化21]



[0263] 上記の顔料誘導体 Syn-6 は、国際公開第 2018/230387 号に記載の合成方法に従って合成した。

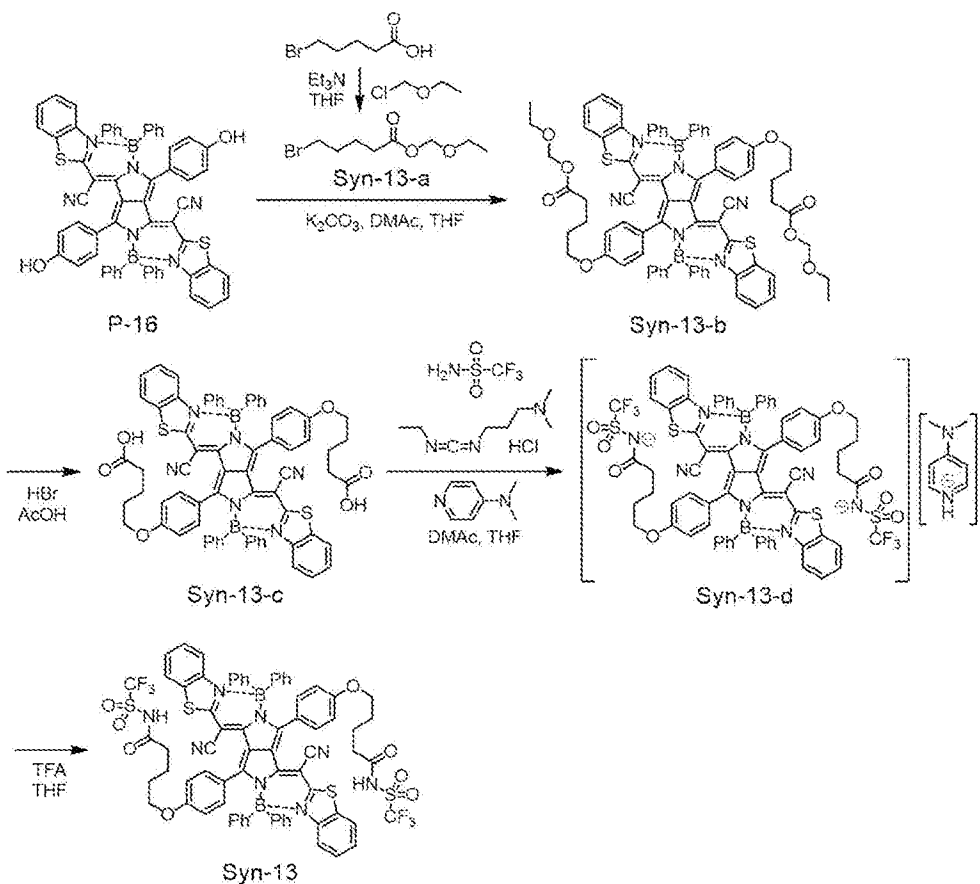
また、上記の顔料誘導体 Syn-13 は、下記の合成方法に従って合成した。

[0264] <顔料誘導体 Syn-13 の合成>

下記スキームに従い顔料誘導体 Syn-13 を合成した。

[0265]

[化22]



[0266] 5-ブロモ吉草酸100質量部、及びトリエチルアミン72.7質量部を、テトラヒドロフラン890質量部中で攪拌し、氷浴で冷却し内温10℃以下を維持しながらクロロメチルエチルエーテル67.9質量部を滴下した。滴下終了後、内温5～20℃で30分間攪拌した。反応液にイオン交換水7.5質量部、tert-ブチルメチルエーテル740質量部、0.83質量%重曹水1000質量部を添加し、室温で10分間攪拌した後、分液操作により有機相を取り出した。有機層に0.83質量%重曹水1000質量部を添加し、室温で10分間攪拌した後、分液操作により有機相を取り出した。有機層に15質量%塩水1000質量部を添加し、室温で10分間攪拌した後、分液操作により有機相を取り出した。有機層に3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシトルエン0.05質量部、硫酸ナトリウム100質量部を加え、60分間静置した後、ろ過して硫酸ナトリウムを除去した。25～30℃で溶媒を減圧留去し、化合物Syn-13-aを130質量部得

た。

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO}-d_6$) : δ 1.13 (t, 3H), 1.62–1.70 (m, 2H), 1.75–1.86 (m, 2H), 2.38 (t, 2H) 3.54 (t, 2H), 3.60 (q, 2H), 5.22 (s, 2H)

[0267] 顔料P-16 : 30質量部、及び炭酸カリウム（微粉グレード）17.3質量部を、ジメチルスルホキシド165質量部とテトラヒドロフラン134質量部との混合液中で攪拌し、室温で化合物Syn-13-a : 59.7質量部を添加した。内温75～80℃で7時間攪拌した後、内温35～40℃でテトラヒドロフランを留去した。残留液に室温でアセトニトリル190質量部を加えて、室温で30分間攪拌した。析出した結晶をろ別し、アセトニトリル474質量部で洗浄した。得られた結晶にアセトニトリル95質量部とイオン交換水480質量部との混合液を加えて、室温で1時間攪拌した。結晶をろ別し、アセトニトリル95質量部とイオン交換水480質量部との混合液、アセトニトリル474質量部の順で洗浄した。得られた結晶を80℃12時間送風乾燥させることで、化合物Syn-13-bを15.7質量部得た。

[0268] 得られた化合物Syn-13-bの全量を酢酸403質量部中で攪拌し、室温で25質量%臭化水素／酢酸溶液42質量部を添加した。内温55～60℃で3時間攪拌した後、内温25℃まで放冷した。析出した結晶をろ別し、アセトニトリル279質量部で洗浄した。得られた結晶全量をテトラヒドロフラン236質量部中で室温1時間攪拌した後、内温20～30℃を維持しつつイオン交換水398質量部を滴下した。室温で1時間攪拌した後、析出した結晶をろ別し、アセトニトリル279質量部で洗浄した。得られた結晶を80℃12時間送風乾燥させることで、化合物Syn-13-cを13.8質量部得た。

[0269] 化合物Syn-13-c : 13.2質量部、トリフルオロメタンスルホンアミド6.8質量部、1-エチル-3-(3-ジメチルアミノプロピル)カルボジイミド塩酸塩8.7質量部、及びN,N-ジメチル-4-アミノピリ

ジン 5.6 質量部を、N, N-ジメチルアセトアミド 6.3 質量部とテトラヒドロフラン 6.0 質量部との混合液中で内温 40~43℃で4時間攪拌した。内温 25℃まで放冷した後、塩酸塩をろ過によって除去した。N, N-ジメチル-4-アミノピリジン 8.3 質量部と酢酸エチル 3.56 質量部と N, N-ジメチルアセトアミド 3.1 質量部との混合液中に、上記の塩酸塩を除去した反応液を室温で添加した。内温 40~43℃で60分間攪拌した後、25℃まで放冷した。析出した結晶をろ別し、酢酸エチル 1.78 質量部で洗浄した。得られた結晶を 50℃10時間送風乾燥させた。得られた結晶全量をメタノール 7.3 質量部と蒸留水 1.78 質量部の混合液中で室温30分間攪拌した。結晶をろ別し、蒸留水 1.32 質量部で洗浄した。得られた結晶を 50℃10時間送風乾燥させることで、化合物 Syn-13-d を 13.6 質量部得た。

- [0270] 得られた化合物 Syn-13-d の全量をテトラヒドロフラン 9.4 質量部中で攪拌し、内温 3℃まで冷却した。内温 5℃以下を維持しつつトリフルオロ酢酸 6.5 質量部を 30分間かけて滴下した後、内温 0~10℃で30分間攪拌した。内温 5℃以下を維持しつつ酢酸 6.9 質量部を添加し、内温 0~10℃で30分間攪拌した。内温 5℃以下を維持しつつジイソプロピルエーテル 1.43 質量部を添加し、内温 20~30℃で30分間攪拌した。析出した結晶をろ別し、ジイソプロピルエーテル 1.43 質量部で洗浄した。得られた結晶全量を酢酸 1.38 質量部とジイソプロピルエーテル 9.7 質量部との混合液中で攪拌し、室温でトリフルオロ酢酸 1.3 質量部を添加し、内温 20~30℃で30分間攪拌した。析出した結晶をろ別し、酢酸 6.9 質量部とジイソプロピルエーテル 4.8 質量部との混合液、ジイソプロピルエーテル 9.6 質量部の順で洗浄した。得られた結晶全量をテトラヒドロフラン 5.9 質量部とジイソプロピルエーテル 2.39 質量部との混合液中で室温30分間攪拌した後、結晶をろ別し、ジイソプロピルエーテル 9.6 質量部で洗浄した。得られた結晶を 80℃15時間送風乾燥させることで、顔料誘導体 Syn-13 を 10.9 質量部得た。

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO}-d_6$) : δ 1. 61–1. 77 (m, 8H), 2. 30 (t, 4H), 3. 93 (t, 4H), 6. 36 (d, 4H), 6. 46 (d, 4H), 6. 90 (d, 2H), 7. 08–7. 25 (m, 24H), 7. 94 (d, 2H) $^{19}\text{F-NMR}$ ($\text{DMSO}-d_6$) : δ –76. 9 (6F)

[0271] 顔料誘導体Syn-13の λ_{max} はジメチルスルホキシド中で783nm、モル吸光係数は193319L/(mol·cm)、グラム吸光係数は136L/(g·cm)であった。

顔料誘導体Syn-13の高速液体クロマトグラフィー(HPLC)純度は91. 5%であった。

顔料誘導体Syn-13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(PGMEA)に対する溶解度は323mg/Lであった。

顔料誘導体Syn-13の5%重量減少温度は252℃であった。

これらの物性は、以下に示すHPLC純度の測定以外は、いずれも、顔料P-14と同じ方法を用いて測定した。

[0272] (HPLC純度の測定)

以下の条件にて測定し、ピーク面積%を求めた。

- ・測定装置：Agilent製1260 Infinity II
- ・カラム：Phenomenex製kinetex 5 μ C18100A (250mm×直径4. 60mm)
- ・溶離液：A液：酢酸アンモニウム20mMのテトラヒドロフラン(THF)／イオン交換水=80／20(体積比)溶液、B液：酢酸アンモニウム20mMのイオン交換水溶液、A液／B液=32／68～100／0(0～15min)、100／0(15～20min)、32／68(20～30min)
- ・流量：1. 2mL/min
- ・カラム温度：45℃
- ・検出波長：254nm

[0273] ー分散剤ー

分散剤D-1～D-7：下記構造の化合物（主鎖の各構成単位に付記した数値はモル比である。また、側鎖に付記した数値は繰り返し単位の数である。）

[0274] [化23]

分散剤			
No.	構造	共重合体種	重量平均分子量
D-1		ランダム共重合体	10,000
D-2		交互共重合体	10,000
D-3		ランダム共重合体	10,000
D-4		ランダム共重合体	10,000
D-5		多点吸着型	10,000
D-6		面吸着型	10,000
D-7		ブロック共重合	10,000

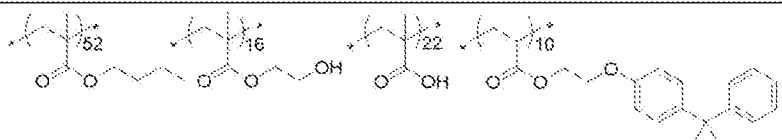
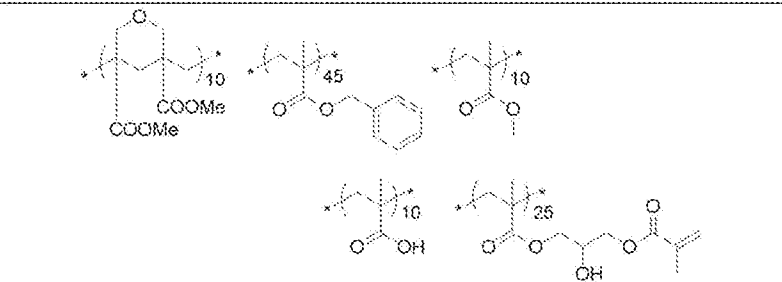
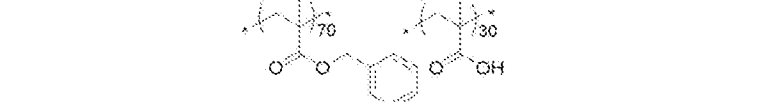
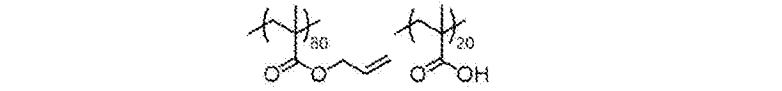
[0275] バインダー樹脂

樹脂 B-1 ～ B-4 : 下記構造のバインダー樹脂（主鎖の各構成単位に付記した数値はモル比である）

樹脂 B-5 : EPICLON N-695（クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、重量平均分子量：3,600）、DIC（株）製

樹脂 B-6 : EHPE3150（エポキシ樹脂、2,2-ビス（ヒドロキシメチル）-1-ブタノールの1,2-エポキシ-4-（2-オキシラニル）シクロヘキサン付加物、重量平均分子量：2,300）、（株）ダイセル製

[0276] [化24]

バインダー樹脂		
No.	構造	重量平均分子量
B-1		10,000
B-2		10,000
B-3		10,000
B-4		41,000

[0277] 重合性化合物

M-1 : NKエステル A-TMPT（トリメチロールプロパントリアクリレート、新中村化学工業（株）製）

M-2 : アロニックス（登録商標） M-350（トリメチロールプロパンEO変性（ $n \cong 1$ ）トリアクリレート、東亜合成（株）製）

M-3 : NKエステル A-TMMT (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)

M-4 : アロニックス (登録商標) M-403 (ジペンタエリスリトールペンタ及びヘキサアクリレート、東亜合成(株)製)

M-5 : アロニックス (登録商標) M-510 (多塩基酸変性アクリルオリゴマー、東亜合成(株)製)

[0278] ー重合開始剤ー

I-1 (光重合開始剤) : Omnicur 907 (IGM Resins B.V. 社製)

I-2 (光重合開始剤) : IRGACURE OXE-01、BASF社製

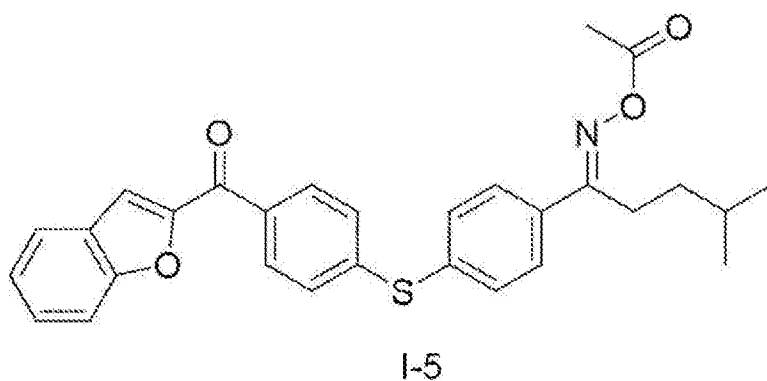
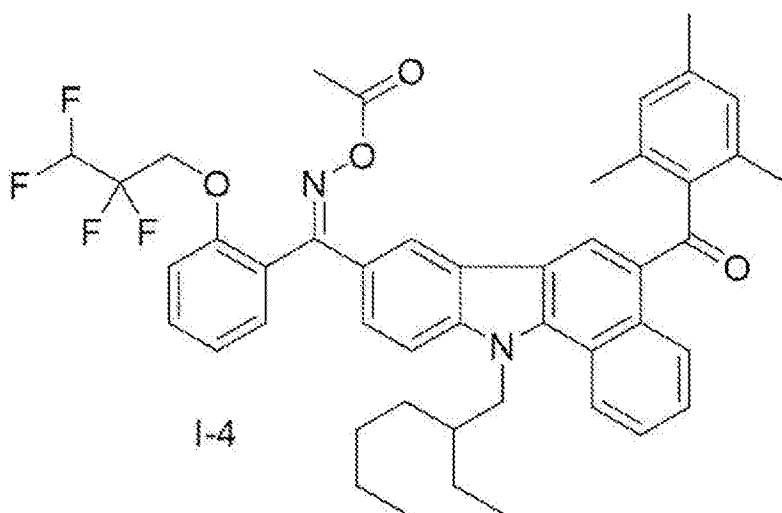
I-3 (光重合開始剤) : IRGACURE OXE-02、BASF社製

I-4 ~ I-5 (光重合開始剤) : 下記構造の化合物

I-6 (光重合開始剤) : アデカアークルズ NC I-930、(株)ADEKA製

[0279]

[化25]



[0280] ー添加剤ー

A-1 (紫外線吸収剤) : 4, 4' -Bis (diethylamino)
benzophenone、シグマアルドリッチ社製

A-2 (着色防止剤、酸化防止剤) : Irganox 1010、BAS
F社製

A-3 (エポキシ硬化剤) : デナコールEX-611、ナガセケムテック
ス(株)製

A-4 (密着助剤、シランカップリング剤) : KBM-502、信越化学
工業(株)製

[0281] ー界面活性剤ー

Su-1 : 下記構造の化合物 (62%及び38%は、それぞれ主鎖の構成
単位の割合を示すモル比であり、側鎖に付記した数値は繰り返し単位の数で

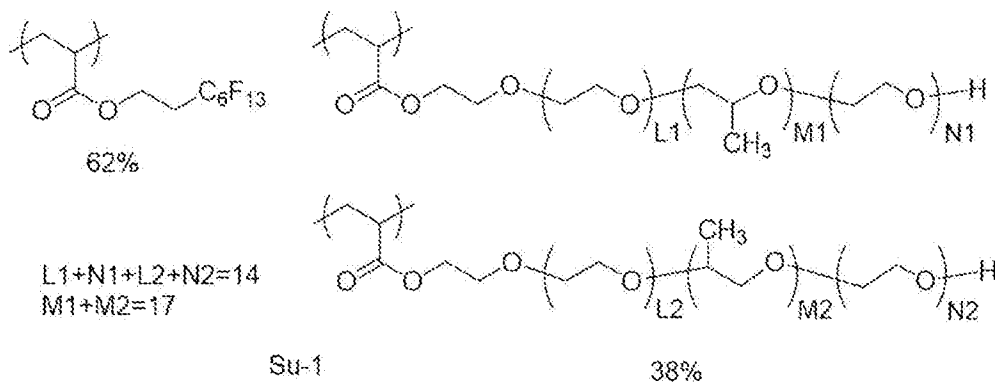
ある。

Su-2 : フタージェント FTX-218、ネオス（株）製

Su-3 : メガファック（登録商標） F-554（含フッ素基・親油性基含有オリゴマー）、DIC（株）製

Su-4 : KF-6001（両末端カルビノール変性ポリジメチルシロキサン）、信越化学工業（株）製

[0282] [化26]



[0283] -重合禁止剤-

In-1 : p-メトキシフェノール、三立ケミー（株）製

In-2 : 1, 4-ベンゾキノン、東京化成工業（株）製

[0284] -溶剤-

S-1 : プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）、東京化成工業（株）製

S-2 : プロピレングリコールモノメチルエーテル、東京化成工業（株）製

S-3 : シクロペンタノン、東京化成工業（株）製

[0285] <評価>

各硬化性組成物について、以下の評価を行った。

結果を、表2～表8、及び表10に示す。

[0286] [耐湿信頼性の評価]

各硬化性組成物をプリベーク後の膜厚が1.0 μmとなるようにスピコーター（ミカサ（株）製）を用いてガラス基板上に塗布して塗膜を形成した

。次いで、ホットプレートを用いて、 100°C 、 120 秒間の加熱（プリベーク）を行った後、i線ステッパ露光装置FPA-3000i5+（Canon（株）製）を用いて $1000\text{mJ}/\text{cm}^2$ の露光量で全面露光を行った後、再度ホットプレートを用いて 200°C 、 300 秒間の加熱（ポストベーク）を行い、膜を得た。

得られた膜について、波長 $400\sim 1300\text{nm}$ の波長の光の透過率を測定した。次に、この膜を、 85°C 湿度 95% の恒温器に入れて6ヵ月間保管して耐湿試験を行った。耐湿試験後の膜について、波長 $400\sim 1300\text{nm}$ の各波長の光の透過率を測定した。膜の透過率は、分光光度計（（株）日立ハイテクノロジーズ製 U-4100）を用いて測定した。

耐湿試験前後における波長 $700\sim 1000\text{nm}$ の範囲の波長での透過率変化の最大値（ ΔT ）を測定し、耐湿信頼性の指標とし、下記の基準にて評価した。

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

－基準－

5： $\Delta T\% < 5\%$

4： $5\% \leq \Delta T\% < 10\%$

3： $10\% \leq \Delta T\% < 15\%$

2： $15\% \leq \Delta T\% < 20\%$

1： $20\% \leq \Delta T\%$

[0287] [分散安定性の評価]

製造直後の硬化性組成物の粘度を測定した。粘度を測定した硬化性組成物を 45°C の恒温槽で 72 時間保管した後、再度、粘度を測定した。なお、粘度は、硬化性組成物の温度を 23°C に調整して測定した。

以下の計算式から増粘率を算出し、分散安定性の指標とし、下記の基準にて評価した。

増粘率（％）＝（（ 45°C の恒温槽で 72 時間保管の硬化性組成物の粘度

／製造直後の硬化性組成物の粘度)－1)×100

－基準－

- 5：硬化性組成物の増粘率が5%以下である
- 4：硬化性組成物の増粘率が5%を超えて、7.5%以下である
- 3：硬化性組成物の増粘率が7.5%を超えて、10%以下である
- 2：硬化性組成物の増粘率が10%を超えて、20%以下である
- 1：硬化性組成物の増粘率が20%を超えている

[0288] [現像残渣の評価]

硬化性組成物を、ポストバーク後の膜厚が1.0 μ mになるようにスピナー（ミカサ（株）製）を用いてシリコンウェハ上に塗布して塗膜を形成した。次いで、ホットプレートを用いて、100℃で2分間加熱した。次いで、i線ステッパー露光装置FPA-3000i5+（Canon（株）製）を用い、1000mJ/cm²の露光量にて、1 μ m四方のBayerパターンを有するマスクを介して露光した。次いで、水酸化テトラメチルアンモニウム（TMAH）0.3質量%水溶液を用い、23℃で60秒間パドル現像を行った。その後、スピンシャワーにてリンスを行い、更に純水にて水洗した。次いで、ホットプレートを用いて、200℃で5分間加熱（ポストバーク）することでパターンを形成した。

パターン間（未露光部分）の任意の10箇所について、走査型電子顕微鏡を用いて残渣を確認及び観測し、以下の基準で現像残渣を評価した。結果を表5に示す。

－基準－

- 5：未露光部分の10箇所において、残渣が確認されない。
- 4：未露光部分の10箇所における、直径50nm～200nmのサイズの残渣数の平均値が0個超え1個以下であった。
- 3：未露光部分の10箇所における、直径50nm～200nmのサイズの残渣数の平均値が1個超え5個以下であった。
- 2：未露光部分の10箇所において、直径50nm～200nmのサイズ

の残渣数の平均値が5個超であった。

1：未露光部分の10箇所において、直径200nm超のサイズの残渣が存在するか、又は、未露光部分がほとんど溶解していなかった。

[0289] [吸収帯]

各硬化性組成物をプリベーク後の膜厚が2.0 μ mとなるようにスピコーター（ミカサ（株）製）を用いてガラス基板上に塗布して塗膜を形成した。次いで、ホットプレートを用いて、100℃、120秒間の加熱（プリベーク）を行った後、i線ステッパー露光装置FPA-3000i5+（Canon（株）製）を用いて1000mJ/cm²の露光量で全面露光を行った後、再度ホットプレートを用いて200℃、300秒間の加熱（ポストベーク）を行い、膜を得た。

得られた膜について、分光光度計（（株）日立ハイテクノロジーズ製 U-4100）を用いて、波長400～1300nmの光の透過率を測定し、400～700nmの透過率の平均値T1%と、最も長波に存在する極大吸収波長W1を求めた。

求めた値から、以下の基準にて膜の吸収帯について評価した。

—基準—

「可視～IR域」：可視～IR域に吸収を有することを指し、W1>700nm且つT1%<50%である

「IR域」：IR域にのみ吸収を有することを指し、W1>700nm且つT1%>50%である

「可視域」：可視域に吸収を有することを指し、W1<700nmである

[0290] 表2～表8、及び表10に記載の結果から、本開示に係る組成物である実施例1～実施例81の硬化性組成物は、比較例1～比較例5の組成物に比べて、顔料の分散安定性及び形成される膜の耐湿性に優れ、更に、現像残渣も低減されていることがわかる。

[0291] （実施例A）

実施例38又は39の組成物を用い、下記手法にて2 μ m四方のドット抜

きパターン（赤外線カットフィルタ）を形成し、また、実施例1～10、15～37、40～81のいずれかの組成物を用いて、下記手法にて2 μm 四方のパターン（赤外線透過フィルタ）を形成した。

[0292] 実施例38又は39の硬化性組成物を用いて下記方法でパターンを作製した。

上記硬化性組成物を製膜後の膜厚が1.0 μm 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、ホットプレートを用いて、100℃で2分間加熱した。次いで、i線ステッパー露光装置FPA-3000i5+（キャノン（株）製）を用い、1,000 mJ/cm^2 で2 μm 四方のドット抜きパターンのマスクを介して露光した。次いで、水酸化テトラメチルアンモニウム（TMAH）0.3質量%水溶液を用い、23℃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、更に純水にて水洗した。次いで、ホットプレートを用いて、200℃で5分間加熱することで、2 μm 四方のドット抜きパターン（赤外線カットフィルタ）を形成した。

[0293] 次に、赤外線カットフィルタのパターン上に、Red組成物を製膜後の膜厚が1.0 μm になるようにスピンコート法で塗布した。次いで、ホットプレートを用いて、100℃で2分間加熱した。次いで、i線ステッパー露光装置FPA-3000i5+（キャノン（株）製）を用い、1,000 mJ/cm^2 で2 μm 四方のドットパターンのマスクを介して露光した。次いで、水酸化テトラメチルアンモニウム（TMAH）0.3質量%水溶液を用い、23℃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、更に純水にて水洗した。次いで、ホットプレートを用いて、200℃で5分間加熱することで、赤外線カットフィルタのパターン上に、Red組成物をパターンニングした。同様にGreen組成物、Blue組成物を順次パターンニングし、赤、緑、及び青の着色パターン（Bayerパターン）を形成した。

なお、Bayerパターンとは、米国特許第3,971,065号明細書

に開示されているような、一個の赤色（Red）素子と、二個の緑色（Green）素子と、一個の青色（Blue）素子とを有する色フィルタ素子の 2×2 アレイを繰り返したパターンであるが、本実施例においては、一個の赤色（Red）素子と、一個の緑色（Green）素子と、一個の青色（Blue）素子と、一個の赤外線透過フィルタ素子を有するフィルタ素子の 2×2 アレイを繰り返したBayerパターンを形成した。

[0294] 次に、上記パターン形成した膜上に、赤外線透過フィルタ形成用組成物（実施例1～10、15～37、40～81のいずれかの組成物）を、製膜後の膜厚が $2.0 \mu\text{m}$ になるようにスピンコート法で塗布した。次いで、ホットプレートを用いて、 100°C で2分間加熱した。次いで、i線ステッパー露光装置FPA-3000i5+（キャノン（株）製）を用い、 $1,000 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ で $2 \mu\text{m}$ 四方のドットパターンのマスクを介して露光した。次いで、水酸化テトラメチルアンモニウム（TMAH）0.3質量%水溶液を用い、 23°C で60秒間パドル現像を行った。その後、スピンシャワーにてリンスを行い、更に純水にて水洗した。次いで、ホットプレートを用いて、 200°C で5分間加熱することで、赤外線カットフィルタのドット抜きパターンのうち、上記着色パターンが形成されていない抜け部分に、赤外線透過フィルタのパターニングを行った。これを公知の方法に従い固体撮像素子に組み込んだ。

得られた固体撮像素子について、低照度の環境下（ 0.001ルクス （Lux））で赤外発光ダイオード（赤外LED）により赤外線を照射し、画像の取り込みを行い、画像性能を評価した。いずれの硬化性組成物の組み合わせの場合でも、低照度の環境下であっても画像をはっきりと認識できた。

[0295] 上記パターニングに使用した、Red組成物、Green組成物、及びBlue組成物は、以下の通りである。

[0296] — Red組成物 —

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

R e d 顔料分散液 : 5 1 . 7 質量部

樹脂 1 (4 0 質量 % P G M E A 溶液) : 0 . 6 質量部

重合性化合物 2 : 0 . 6 質量部

光重合開始剤 1 : 0 . 3 質量部

界面活性剤 1 : 4 . 2 質量部

P G M E A : 4 2 . 6 質量部

[0297] − G r e e n 組成物 −

下記成分を混合し、攪拌した後、孔径 0 . 4 5 μ m のナイロン製フィルタ
(日本ポール (株) 製) でろ過して、G r e e n 組成物を調製した。

G r e e n 顔料分散液 : 7 3 . 7 質量部

樹脂 1 (4 0 質量 % P G M E A 溶液) : 0 . 3 質量部

重合性化合物 1 : 1 . 2 質量部

光重合開始剤 1 : 0 . 6 質量部

界面活性剤 1 : 4 . 2 質量部

紫外線吸収剤 (U V − 5 0 3 、大東化学 (株) 製) : 0 . 5 質量部

P G M E A : 1 9 . 5 質量部

[0298] − B l u e 組成物 −

下記成分を混合し、攪拌した後、孔径 0 . 4 5 μ m のナイロン製フィルタ
(日本ポール (株) 製) でろ過して、B l u e 組成物を調製した。

B l u e 顔料分散液 : 4 4 . 9 質量部

樹脂 1 (4 0 質量 % P G M E A 溶液) : 2 . 1 質量部

重合性化合物 1 : 1 . 5 質量部

重合性化合物 2 : 0 . 7 質量部

光重合開始剤 1 : 0 . 8 質量部

界面活性剤 1 : 4 . 2 質量部

P G M E A : 4 5 . 8 質量部

[0299] R e d 組成物、G r e e n 組成物、及び B l u e 組成物に使用した原料は、以下の通りである。

[0300] ・Red顔料分散液

C. I. Pigment Red 254を9.6質量部、C. I. Pigment Yellow 139を4.3質量部、分散剤(Disperbyk-161、BYKChemie社製)を6.8質量部、PGMEAを79.3質量部とからなる混合液を、ビーズミル(ジルコニアビーズ0.3mm径)により3時間混合及び分散して、顔料分散液を調製した。その後更に、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、 $2,000\text{ kg/cm}^3$ の圧力下で流量 500 g/min として分散処理を行った。この分散処理を10回繰り返し、Red顔料分散液を得た。

[0301] ・Green顔料分散液

C. I. Pigment Green 36を6.4質量部、C. I. Pigment Yellow 150を5.3質量部、分散剤(Disperbyk-161、BYKChemie社製)を5.2質量部、PGMEAを83.1質量部からなる混合液を、ビーズミル(ジルコニアビーズ0.3mm径)により3時間混合及び分散して、顔料分散液を調製した。その後更に、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、 $2,000\text{ kg/cm}^3$ の圧力下で流量 500 g/min として分散処理を行った。この分散処理を10回繰り返し、Green顔料分散液を得た。

[0302] ・Blue顔料分散液

C. I. Pigment Blue 15:6を9.7質量部、C. I. Pigment Violet 23を2.4質量部、分散剤(Disperbyk-161、BYKChemie社製)を5.5部、PGMEAを82.4部からなる混合液を、ビーズミル(ジルコニアビーズ0.3mm径)により3時間混合及び分散して、顔料分散液を調製した。その後更に、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、 $2,000\text{ kg/cm}^3$ の圧力下で流量 500 g/min として

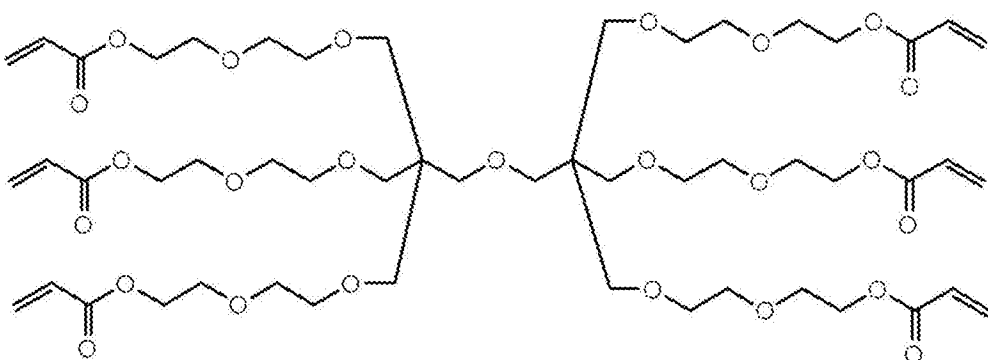
分散処理を行った。この分散処理を10回繰り返し、Blue顔料分散液を得た。

[0303] 上記で使用した成分における略号の詳細を以下に示す。

[0304] ・重合性化合物1：KAYARAD DPHA（ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートとジペンタエリスリトールペンタアクリレートとの混合物、日本化薬（株）製）

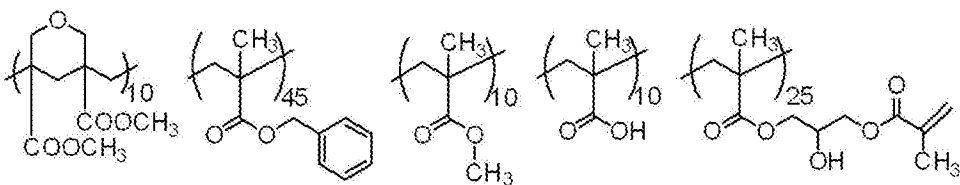
・重合性化合物2：下記構造

[0305] [化27]



[0306] ・樹脂1：下記構造（酸価：70mg KOH/g、 $M_w = 11,000$ 、各構成単位における比はモル比である。）

[0307] [化28]

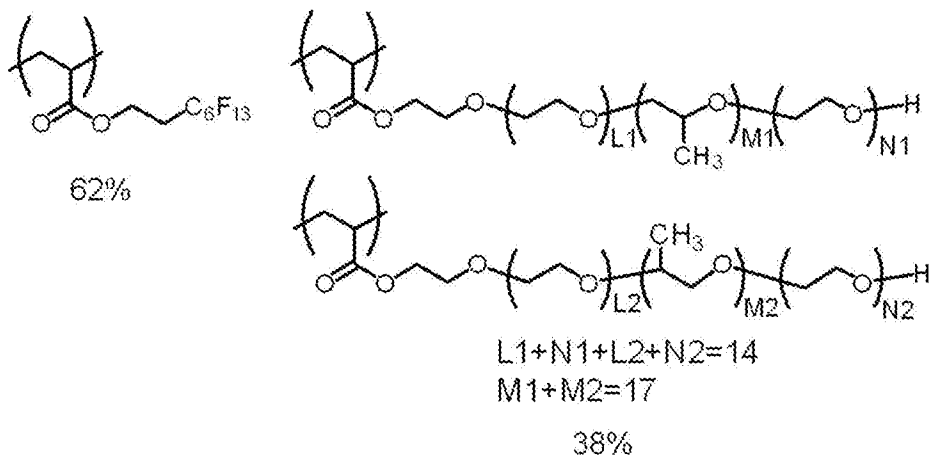


[0308] ・光重合開始剤1：IRGACURE OXE01（1-〔4-（フェニルチオ）フェニル〕-1,2-オクタジオン-2-（O-ベンゾイルオキシム）、BASF社製）

[0309] ・界面活性剤1：下記混合物（ $M_w = 14,000$ ）の1質量% PGMEA 溶液。下記の式中、構成単位の割合を示す%（62%及び38%）はモル比である。

[0310]

[化29]



符号の説明

[0311] 110 : 固体撮像素子、111 : 赤外線カットフィルタ、112 : カラーフィルタ、114 : 赤外線透過フィルタ、115 : マイクロレンズ、116 : 平坦化層

請求の範囲

[請求項1]

顔料と、

下記式（１）～式（４）のいずれかで表される基よりなる群から選択される少なくとも１種の基を有する顔料誘導体と、

吸着性基を有する構成単位及び立体反発性基を有する構成単位を有し、ランダム共重合体又は交互共重合体である分散剤と、

溶剤と、

を含む組成物。

式（１） $-\text{NH}-\text{R}^1$

式（１）中、 R^1 は、 $-\text{COR}^{11}$ 、 $-\text{SO}_2\text{R}^{11}$ 、又は $-\text{PO}(\text{R}^{11})_2$ で表される総炭素数が１０以下の置換基であり、 R^{11} は、各々独立に、水素原子又は炭素数１以上の１価の有機基を表す。

式（２） $-\text{L}-\text{NH}-\text{R}^2$

式（２）中、 L は、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、又は $-\text{PO}(\text{R}^{21})-$ を表し、 R^{21} は、水素原子又は炭素数１以上の１価の有機基を表し、 R^2 は、 $-\text{COR}^{22}$ 、 $-\text{SO}_2\text{R}^{22}$ 、又は $-\text{PO}(\text{R}^{22})_2$ を表し、 R^{22} は、各々独立に、水素原子又は炭素数１以上の１価の有機基を表す。

式（３） $-\text{N}^+(\text{R}^3)_3 \quad \text{X}^-$

式（３）中、 R^3 は、各々独立に、水素原子又は炭素数１以上の１価の有機基を表し、３つの R^3 のうち少なくとも１つが炭素数３以上のアルキル基であり、 X^- は対アニオンを表す。

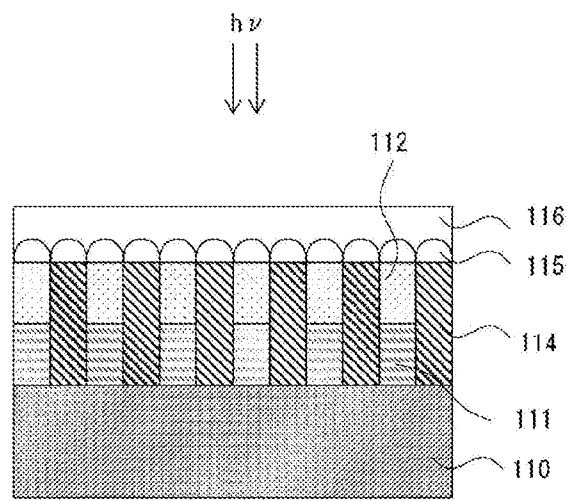
式（４） $-\text{L}-\text{N}^+(\text{R}^4)_3 \quad \text{X}^-$

式（４）中、 L は、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、又は $-\text{PO}(\text{R}^{42})-$ を表し、 R^{42} は、水素原子又は炭素数１以上の１価の有機基を表し、 R^4 は、各々独立に、水素原子又は炭素数１以上の１価の有機基を表し、３つの R^4 のうち少なくとも１つが炭素数３以上のアルキル基であり、 X^- は対アニオンを表す。

- [請求項2] 前記顔料誘導体が前記式(2)で表される基を有する、請求項1に記載の組成物。
- [請求項3] 前記式(2)中のLが-CO-を表し、 R^2 が-SO₂R²²を表し、 R^{22} が炭素数1以上の1価の有機基を表す、請求項2に記載の組成物。
- [請求項4] 前記式(2)中のLが-CO-を表し、 R^2 が-SO₂R²²を表し、 R^{22} がフッ素原子を含み且つ炭素数1以上の1価の有機基を表す、請求項2又は請求項3に記載の組成物。
- [請求項5] 前記分散剤がランダム共重合体である、請求項1～請求項4のいずれか1項に記載の組成物。
- [請求項6] 前記分散剤が吸着性基として塩基性基を有する、請求項1～請求項5のいずれか1項に記載の組成物。
- [請求項7] 前記顔料が赤外領域に吸収を有する顔料を含む、請求項1～請求項6のいずれか1項に記載の組成物。
- [請求項8] 前記顔料と前記顔料誘導体とは同じ色素骨格を有する、請求項1～請求項7のいずれか1項に記載の組成物。
- [請求項9] 前記色素骨格がスクアリリウム色素骨格又はクロコニウム色素骨格である、請求項8に記載の組成物。
- [請求項10] 前記顔料が有彩色顔料を含む、請求項1～請求項9のいずれか1項に記載の組成物。
- [請求項11] 重合性化合物及び重合開始剤を更に含む、請求項1～請求項10のいずれか1項に記載の組成物。
- [請求項12] 請求項1～請求項11のいずれか1項に記載の組成物からなる又は前記組成物を硬化してなる膜。
- [請求項13] 請求項12に記載の膜を有する光学フィルタ。
- [請求項14] 赤外線カットフィルタ又は赤外線透過フィルタである、請求項13に記載の光学フィルタ。
- [請求項15] 請求項12に記載の膜を有する固体撮像素子。

- [請求項16] 請求項 1 2 に記載の膜を有する赤外線センサ。
- [請求項17] 請求項 1 1 に記載の組成物を支持体上に適用して組成物層を形成する工程と、
 前記組成物層をパターン状に露光する工程と、
 前記組成物層の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
 光学フィルタの製造方法。
- [請求項18] 請求項 1 1 に記載の組成物を支持体上に適用して組成物層を形成し、硬化して硬化物層を形成する工程、
 前記硬化物層上にフォトリソ層を形成する工程、
 露光及び現像することにより前記フォトリソ層をパターンニングしてレジストパターンを得る工程、並びに、
 前記レジストパターンをエッチングマスクとして前記層をドライエッチングする工程を含む
 光学フィルタの製造方法。
- [請求項19] 光電変換素子と、請求項 1 3 又は請求項 1 4 に記載の光学フィルタと、を有するセンサモジュール。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/028984

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G02B 5/22 (2006.01)i; C09B 67/20 (2006.01)i; G03F 7/004 (2006.01)i; G03F 7/027 (2006.01)i; H01L 27/144 (2006.01)i; H01L 27/146 (2006.01)i; H01L 31/0232 (2014.01)i

FI: G02B5/22; C09B67/20 F; C09B67/20 L; H01L27/146 D; H01L27/144 K; H01L31/02 D; G03F7/004 504; G03F7/004 505; G03F7/027

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; G03F7/004; G03F7/027; H01L27/144; H01L27/146; H01L31/0232

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2020
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020

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	WO 2018/230387 A1 (FUJIFILM CORPORATION) 20.12.2018 (2018-12-20) paragraphs [0135]-[0180], [0269]-[0275], [0293]-[0305], [0328]-[0334], [0339], [0348], fig. 1	1-19
A	JP 2015-138133 A (TOYO INK SC HOLDINGS CO., LTD.) 30.07.2015 (2015-07-30) entire text	1-19
A	JP 2012-224718 A (DAINICHISEIKA COLOR & CHEMICALS MFG. CO., LTD.) 15.11.2012 (2012-11-15) entire text	1-19
A	JP 2012-211228 A (DAINICHISEIKA COLOR & CHEMICALS MFG. CO., LTD.) 01.11.2012 (2012-11-01) entire text	1-19



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
24 September 2020 (24.09.2020)

Date of mailing of the international search report
06 October 2020 (06.10.2020)

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

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2020/028984

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
WO 2018/230387 A1	20 Dec. 2018	TW 201903061 A	
JP 2015-138133 A	30 Jul. 2015	(Family: none)	
JP 2012-224718 A	15 Nov. 2012	(Family: none)	
JP 2012-211228 A	01 Nov. 2012	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） G02B 5/22(2006.01)i; C09B 67/20(2006.01)i; G03F 7/004(2006.01)i; G03F 7/027(2006.01)i; H01L 27/144(2006.01)i; H01L 27/146(2006.01)i; H01L 31/0232(2014.01)i FI: G02B5/22; C09B67/20 F; C09B67/20 L; H01L27/146 D; H01L27/144 K; H01L31/02 D; G03F7/004 504; G03F7/004 505; G03F7/027																	
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）） G02B5/22; C09B67/20; G03F7/004; G03F7/027; H01L27/144; H01L27/146; H01L31/0232 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2020年</td> </tr> </table> 国際調査で利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)			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2020年	日本国実用新案登録公報	1996-2020年	日本国登録実用新案公報	1994-2020年							
日本国実用新案公報	1922-1996年																
日本国公開実用新案公報	1971-2020年																
日本国実用新案登録公報	1996-2020年																
日本国登録実用新案公報	1994-2020年																
C. 関連すると認められる文献 <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>WO 2018/230387 A1 (富士フイルム株式会社) 20.12.2018 (2018-12-20) 段落[0135]-[0180], [0269]-[0275], [0293]-[0305], [0328]-[0334], [0339], [0348], 図1</td> <td>1-19</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2015-138133 A (東洋インキSCホールディングス株式会社) 30.07.2015 (2015-07-30) 全文</td> <td>1-19</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2012-224718 A (大日精化工業株式会社) 15.11.2012 (2012-11-15) 全文</td> <td>1-19</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2012-211228 A (大日精化工業株式会社) 01.11.2012 (2012-11-01) 全文</td> <td>1-19</td> </tr> </tbody> </table>			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	WO 2018/230387 A1 (富士フイルム株式会社) 20.12.2018 (2018-12-20) 段落[0135]-[0180], [0269]-[0275], [0293]-[0305], [0328]-[0334], [0339], [0348], 図1	1-19	A	JP 2015-138133 A (東洋インキSCホールディングス株式会社) 30.07.2015 (2015-07-30) 全文	1-19	A	JP 2012-224718 A (大日精化工業株式会社) 15.11.2012 (2012-11-15) 全文	1-19	A	JP 2012-211228 A (大日精化工業株式会社) 01.11.2012 (2012-11-01) 全文	1-19
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	WO 2018/230387 A1 (富士フイルム株式会社) 20.12.2018 (2018-12-20) 段落[0135]-[0180], [0269]-[0275], [0293]-[0305], [0328]-[0334], [0339], [0348], 図1	1-19															
A	JP 2015-138133 A (東洋インキSCホールディングス株式会社) 30.07.2015 (2015-07-30) 全文	1-19															
A	JP 2012-224718 A (大日精化工業株式会社) 15.11.2012 (2012-11-15) 全文	1-19															
A	JP 2012-211228 A (大日精化工業株式会社) 01.11.2012 (2012-11-01) 全文	1-19															
☐ 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、一般的な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抵触するものではなく、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 24.09.2020		国際調査報告の発送日 06.10.2020															
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 酒井 康博 20 1761 電話番号 03-3581-1101 内線 3271															

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2020/028984

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2018/230387	A1	20.12.2018	TW	201903061	A	
JP	2015-138133	A	30.07.2015	(ファミリーなし)			
JP	2012-224718	A	15.11.2012	(ファミリーなし)			
JP	2012-211228	A	01.11.2012	(ファミリーなし)			