

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016 年 12 月 22 日(22.12.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/203890 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 101/00 (2006.01) *C09B 67/50* (2006.01)
C08K 5/3415 (2006.01) *G02B 5/22* (2006.01)
C09B 67/20 (2006.01) *H01L 27/14* (2006.01)
C09B 67/46 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/064631
- (22) 国際出願日: 2016 年 5 月 17 日(17.05.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2015-119994 2015 年 6 月 15 日(15.06.2015) JP
- (71) 出願人: 富士フイルム株式会社(FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布 2 丁目 2 6 番 3 0 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 尾田 和也(OOTA Kazuya); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 森 全弘(MORI Masahiro); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 嶋田 和人(SHIMADA Kazuto); 〒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).
- (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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロアジア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: CURABLE COMPOSITION, PROCESS FOR PRODUCING CURABLE COMPOSITION, FILM, INFRARED CUT FILTER, INFRARED-TRANSMITTING FILTER, PATTERN FORMATION METHOD, AND DEVICE

(54) 発明の名称: 硬化性組成物、硬化性組成物の製造方法、膜、赤外線カットフィルタ、赤外線透過フィルタ、パターン形成方法および装置

(57) Abstract: A curable composition which comprises an α -form oxytitanium phthalocyanine pigment and a curable compound; a process for producing a curable composition which includes a step in which an α -form oxytitanium phthalocyanine pigment and a pigment that is not an oxytitanium phthalocyanine pigment are dispersed in the presence of a solvent; a film, an infrared cut filter, and an infrared-transmitting filter which are formed using the curable composition; a pattern formation method comprising a step in which the curable composition is used to form a curable composition layer on a support and a step in which the curable composition layer is patterned by a photolithographic process or dry etching; and a device which is a solid imaging element, infrared sensor, or image display device each including the film.

(57) 要約: 硬化性組成物は、 α 型オキシチタニウムフタロシアニン顔料と、硬化性化合物とを含む。硬化性組成物の製造方法は、 α 型オキシチタニウムフタロシアニン顔料と、オキシチタニウムフタロシアニン顔料以外の顔料とを、溶剤の存在下で分散する工程を含む。膜、赤外線カットフィルタ、および、赤外線透過フィルタは、上記硬化性組成物を用いて形成される。パターン形成方法は、上記硬化性組成物を用いて支持体上に硬化性組成物層を形成する工程と、フォトリソグラフィ法またはドライエッチング法により、前記硬化性組成物層に対してパターンを形成する工程と、を有する。装置は、上記膜を有する、固体撮像素子、赤外線センサ、または、画像表示装置である。

WO 2016/203890 A1

明 細 書

発明の名称：

硬化性組成物、硬化性組成物の製造方法、膜、赤外線カットフィルタ、赤外線透過フィルタ、パターン形成方法および装置

技術分野

[0001] 本発明は、硬化性組成物、硬化性組成物の製造方法、膜、赤外線カットフィルタ、赤外線透過フィルタ、パターン形成方法および装置に関する。

背景技術

[0002] ビデオカメラ、デジタルスチルカメラ、カメラ機能付き携帯電話などには、カラー画像の固体撮像素子である、CCD（電荷結合素子）や、CMOS（相補型金属酸化膜半導体）が用いられている。これら固体撮像素子は、その受光部において赤外線に感度を有するシリコンフォトダイオードを使用しているために、赤外線カットフィルタを使用して視感度補正を行うことがある。

[0003] 赤外線カットフィルタとしては、赤外線吸収剤などを配合してなる膜などがある。

特許文献1には、透明樹脂と、オキシチタニウムフタロシアニン顔料とを含む赤外線吸収組成物を用いた赤外線カットフィルタが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2006-343631号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明者らが特許文献1に記載された発明について検討したところ、特許文献1に記載の赤外線吸収性組成物を用いた赤外線カットフィルタでは、可視領域の透過性、および、波長800～900nmにおける遮光性が不十分

であることが分かった。

また、本発明者らが、特許文献 1 に記載の赤外線吸収性組成物を用いた赤外線カットフィルタについて更に検討したところ、波長 900 nm を超える波長域の光に対する透過性が低いことが分かった。

[0006] よって、本発明の目的は、可視領域の透過性が良好で、波長 800～900 nm における波長の光に対する遮光性に優れた膜や、波長 800～900 nm における波長の光に対する遮光性に優れ、波長 900 nm を超える波長域の光に対する透過性に優れた膜などを製造できる、硬化性組成物、硬化性組成物の製造方法、膜、赤外線カットフィルタ、赤外線透過フィルタ、パターン形成方法および装置を提供することにある。

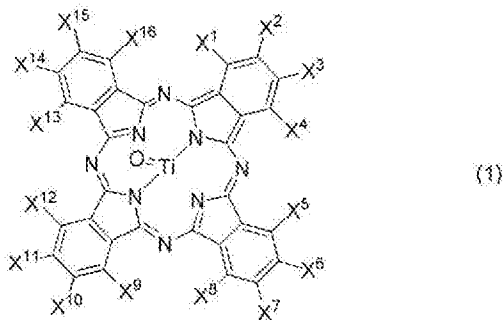
課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、種々検討した結果、オキシチタニウムフタロシアニン顔料は、結晶構造により分光特性が異なることを見出した。そして、オキシチタニウムフタロシアニン顔料のなかでも、特に α 型オキシチタニウムフタロシアニン顔料は、可視領域の透過性が良好で、かつ、赤外領域における分光特性が優れていることを見出し、本発明を完成するに至った。本発明は、以下を提供する。

<1> α 型オキシチタニウムフタロシアニン顔料と、硬化性化合物とを含む、硬化性組成物。

<2> α 型オキシチタニウムフタロシアニン顔料が、下式 (1) で表される、<1>に記載の硬化性組成物；

[化1]



式中 $X^1 \sim X^{16}$ は、それぞれ独立して、水素原子またはハロゲン原子を表す。

<3> 硬化性化合物は、光ラジカル重合性化合物を含み、かつ、

硬化性組成物は、更に光ラジカル重合開始剤を含む、<1>または<2>に記載の硬化性組成物。

<4> 光ラジカル重合開始剤が、オキシム化合物である、<3>に記載の硬化性組成物。

<5> 硬化性化合物は、エポキシ基を有する化合物を含む、<1>~<4>のいずれかに記載の硬化性組成物。

<6> 更に、有彩色着色剤を1種類以上含有する、<1>~<5>のいずれかに記載の硬化性組成物。

<7> 赤外線カットフィルタ形成用である、<1>~<6>のいずれかに記載の硬化性組成物。

<8> 更に、2種以上の有彩色着色剤を含有するか、あるいは、有機系黒色着色剤を含有する、<1>~<5>のいずれかに記載の硬化性組成物。

<9> 赤外線透過フィルタ形成用である、<8>に記載の硬化性組成物。

<10> <1>~<9>のいずれかに記載の硬化性組成物の製造方法であって、

α 型オキシチタニウムフタロシアニン顔料と、オキシチタニウムフタロシアニン顔料以外の顔料とを、溶剤の存在下で分散する工程を含む、硬化性組成物の製造方法。

<11> <1>~<9>のいずれかに記載の硬化性組成物を用いて形成される膜。

<12> <7>に記載の硬化性組成物を用いて形成される赤外線カットフィルタ。

<13> <9>に記載の硬化性組成物を用いて形成される赤外線透過フィルタ。

<14> <1>~<9>のいずれかに記載の硬化性組成物を用いて支持体上に硬化性組成物層を形成する工程と、フォトリソグラフィ法またはドライ

エッチング法により、硬化性組成物層に対してパターンを形成する工程と、を有するパターン形成方法。

<15> <11>に記載の膜を有する装置であって、装置が、固体撮像素子、赤外線センサまたは画像表示装置である、装置。

発明の効果

[0008] 可視領域の透過性が良好で、波長800～900nmにおける波長の光に対する遮光性に優れた膜や、波長800～900nmにおける波長の光に対する遮光性に優れ、波長900nmを超える波長域の光に対する透過性に優れた膜などを製造できる、硬化性組成物、硬化性組成物の製造方法、膜、赤外線カットフィルタ、赤外線透過フィルタ、パターン形成方法および装置を提供することが可能になった。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]赤外線センサの一実施形態を示す概略図である。
[図2]パターンの形成工程を示す図（平面図）である。
[図3]図2のA-A断面図である。
[図4]パターンの形成工程を示す図（平面図）である。
[図5]図4のA-A断面図である。
[図6]パターンの形成工程を示す図（平面図）である。
[図7]図6のA-A断面図である。
[図8]赤外線センサの他の実施形態を示す概略図である。

発明を実施するための形態

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

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

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

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

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

本明細書において、化学式中のMeはメチル基を、Etはエチル基を、Prはプロピル基を、Buはブチル基を、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。

本明細書において、重量平均分子量および数平均分子量は、GPC測定によるポリスチレン換算値として定義される。本明細書において、重量平均分子量（Mw）及び数平均分子量（Mn）は、例えば、HLC-8220（東ソー（株）製）を用い、カラムとしてTSKgel Super AWM-H（東ソー（株）製、6.0mmID（内径）×15.0cm）を、溶離液として10mmol/L リチウムブロミドNMP（N-メチルピロリジノン）溶液を用いることによって求めることができる。

[0011] ＜硬化性組成物＞

本発明の硬化性組成物は、 α 型オキシタニウムフタロシアニン顔料と、

硬化性化合物とを含む。

α 型オキシチタニウムフタロシアニン顔料は、波長850nmの光に対する遮光性が高く、かつ、波長940nmの光に対する透過性に優れる。更には、可視領域（好ましくは波長400～700nm）の光に対する透過性も優れる。このため、本発明の硬化性組成物は、 α 型オキシチタニウムフタロシアニン顔料を含むことにより、可視領域の透過性が良好で、波長800～900nmにおける波長の光に対する遮光性に優れた膜や、波長800～900nmにおける波長の光に対する遮光性に優れ、波長900nmを超える波長域の光に対する透過性に優れた膜などを製造することができる。

また、詳細な理由は不明であるが、 α 型オキシチタニウムフタロシアニン顔料を用いることで、耐熱性に優れた膜を得ることが可能となった。なかでも、 α 型オキシチタニウムフタロシアニン顔料と、エポキシ基を有する化合物とを併用することで、耐熱性をより向上することが可能となった。熱硬化性の化合物を併用することで、硬化膜の硬化性が向上し、 α 型オキシチタニウムフタロシアニン顔料間の移動、凝集が抑制されることで、耐熱性が向上したと推察する。

以下各成分について説明する。

[0012] <<オキシチタニウムフタロシアニン顔料>>

本発明の硬化性組成物は、 α 型オキシチタニウムフタロシアニン顔料を含有する。オキシチタニウムフタロシアニン顔料は、赤外領域に吸収を有する化合物であり、赤外線吸収剤でもある。なかでも、 α 型オキシチタニウムフタロシアニン顔料は、可視領域の透過性が良好で、かつ、波長800～900nm（特に850nm近傍）における波長の光に対する遮光性に優れている。更には、波長900nmを超える波長域の光に対する透過性にも優れている。

[0013] 本発明の硬化性組成物は、 α 型の結晶構造のオキシチタニウムフタロシアニン顔料（ α 型オキシチタニウムフタロシアニン顔料）を少なくとも含む。本発明の硬化性組成物は、 α 型以外の結晶構造（例えば、 β 型、 γ 型など）

のオキシチタニウムフタロシアニン顔料（以下、「他の結晶構造のオキシチタニウムフタロシアニン顔料」ともいう。）を含んでいてもよい。

本明細書中、 α 型オキシチタニウムフタロシアニン顔料と、他の結晶構造のオキシチタニウムフタロシアニン顔料との混合物を、単に、オキシチタニウムフタロシアニン顔料ということがある。

α 型オキシチタニウムフタロシアニン顔料の含有量は、オキシチタニウムフタロシアニン顔料の全質量中、50質量%以上が好ましく、70質量%以上がより好ましく、90質量%以上が更に好ましい。

また、他の結晶構造のオキシチタニウムフタロシアニン顔料の含有量は、オキシチタニウムフタロシアニン顔料の全質量中、50質量%未満が好ましく、30質量%未満がより好ましく、10質量%未満が更に好ましい。また、他の結晶構造のオキシチタニウムフタロシアニン顔料を実質的に含まない態様とすることもできる。他の結晶構造のオキシチタニウムフタロシアニン顔料を実質的に含まないとは、オキシチタニウムフタロシアニン顔料の全質量に対して、他の結晶構造のオキシチタニウムフタロシアニン顔料の含有量が1質量%以下が好ましく、0.5質量%以下が更に好ましく、0.1質量%以下が一層好ましく、他の結晶構造のオキシチタニウムフタロシアニン顔料を含有しない態様とすることもできる。

α 型結晶構造のオキシチタニウムフタロシアニン顔料は、特開平11-21466号の0011～0054に記載の方法に従って合成することができる。この内容は、本明細書に組み込まれることとする。

[0014] なお、オキシチタニウムフタロシアニン顔料の結晶構造および各結晶構造の含有量は、X線回折により測定できる。

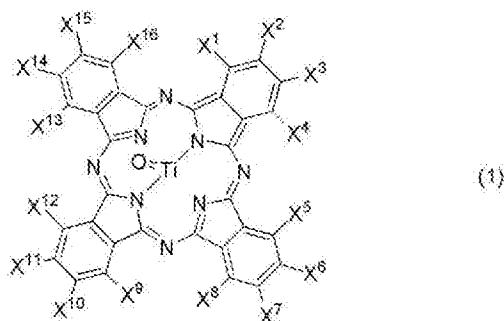
X線回折装置（RINT-2500（リガク社製））を用いて、オキシチタニウムフタロシアニン顔料の $\theta-2\theta$ の測定を25℃で行うと、 α 型オキシチタニウムフタロシアニン顔料の場合、ブラッグ角（ $2\theta \pm 0.2^\circ$ ）7.6°と28.6°に、明確なピークが見られる。また、 β 型オキシチタニウムフタロシアニン顔料の場合、ブラッグ角（ $2\theta \pm 0.2^\circ$ ）9.3°と2

6. 3° に、明確なピークが見られる。また、Y型オキシチタニウムフタロシアニン顔料の場合、ブラッグ角 ($2\theta \pm 0.2^{\circ}$) 27.3° に明確なピークが見られる。なお、 θ は、結晶格子の格子面と、入射波のなす角度である。

また、オキシチタニウムフタロシアニン顔料中における、 α 型オキシチタニウムフタロシアニン顔料の含有量は、X線回折装置 (RINT-2500 (リガク社製)) を用いて検量線法により測定できる。他の結晶構造のオキシチタニウムフタロシアニン顔料についても、 α 型オキシチタニウムフタロシアニン顔料と同様の方法で測定できる。

[0015] 本発明において、 α 型オキシチタニウムフタロシアニン顔料は、下式 (1) で表される化合物が好ましい。

[化2]



式中、 $X^1 \sim X^{16}$ は、それぞれ独立して、水素原子またはハロゲン原子を表す。

$X^1 \sim X^{16}$ のうち、ハロゲン原子の数は、0～16が好ましく、0～4がより好ましく、0～1がさらに好ましく、0が特に好ましい。

[0016] オキシチタニウムフタロシアニン顔料の含有量は、硬化性組成物の全固形分中1～70質量%が好ましい。下限は、3質量%以上が好ましく、5質量%以上がより好ましい。上限は、60質量%以下が好ましく、50質量%以下がより好ましい。

また、 α 型オキシチタニウムフタロシアニン顔料の含有量は、硬化性組成物の全固形分中1～70質量%が好ましい。下限は、3質量%以上が好まし

く、5質量%以上がより好ましい。上限は、60質量%以下が好ましく、50質量%以下がより好ましい。

[0017] <<他の赤外線吸収剤>>

本発明の硬化性組成物は、オキシチタニウムフタロシアニン顔料以外の赤外線吸収剤（「他の赤外線吸収剤」ともいう。）を含有することもできる。

赤外線吸収剤は、赤外領域（好ましくは、波長650～1000nm）に吸収を有する化合物を意味する。赤外線吸収剤は、波長650nm以上に吸収極大を有する化合物が好ましい。赤外線吸収剤の吸収極大は、650～1000nmの範囲内に有することが好ましく、700～1000nmの範囲内に有することが更に好ましく、800～1000nmの範囲内に有することが特に好ましい。

[0018] 他の赤外線吸収剤としては、例えば、ピロロピロール化合物、銅化合物、シアニン化合物、フタロシアニン化合物、ジインモニウム化合物、チオール錯体系化合物、遷移金属酸化物系化合物、スクアリリウム化合物、ナフタロシアニン化合物、クオタリレン化合物、ジチオール金属錯体系化合物、クロコニウム化合物、オキソール化合物等が挙げられる。

フタロシアニン系化合物、ナフタロシアニン系化合物、ジインモニウム化合物、シアニン化合物、スクアリリウム化合物及びクロコニウム化合物は、特開2010-111750号公報の段落0010～0081に開示の化合物を使用してもよく、この内容は本明細書に組み込まれる。シアニン系化合物は、例えば、「機能性色素、大河原信／松岡賢／北尾悌次郎／平嶋恒亮・著、講談社サイエンティフィック」を参酌することができ、この内容は本明細書に組み込まれる。

ピロロピロール化合物としては、特開2009-263614号公報の段落番号0049～0058に記載の化合物が挙げられ、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

[0019] 本発明の硬化性組成物が、他の赤外線吸収剤を含有する場合、他の赤外線吸収剤の含有量は、オキシチタニウムフタロシアニン顔料100質量部に対

し、0.1～50質量部が好ましく、0.5～30質量部がより好ましく、1.0～15質量部が更に好ましい。

また、他の赤外線吸収剤を実質的に含有しない組成とすることもできる。なお、他の赤外線吸収剤を実質的に含有しないとは、例えば、オキシチタニウムフタロシアニン顔料100質量部に対し、他の赤外線吸収剤の含有量が0.1質量部以下であることが好ましく、0.05質量部以下がより好ましく、0.01質量部以下が更に好ましく、含有しないことが一層好ましい。

[0020] <<有彩色着色剤>>

本発明の硬化性組成物は、 α 型オキシチタニウムフタロシアニン顔料以外の着色剤として、有彩色着色剤を含有することができる。本発明の硬化性組成物を、例えば、赤外線カットフィルタ形成用の組成物として用いる場合、本発明の硬化性組成物が有彩色着色剤をさらに含むことで、カラーフィルタとしての機能を備えた赤外線カットフィルタが得られる。なお、本発明において、赤外線カットフィルタとは、可視領域の波長の光（可視光）を透過し、赤外域の波長の光（赤外線）を遮光するフィルタを意味する。赤外線カットフィルタは、可視領域の波長の光をすべて透過するものであってもよく、可視領域の波長の光のうち、特定の波長域の光を通過し、特定の波長域の光を遮光するものであってもよい。また、本発明において、カラーフィルタとは、可視光のうち、特定の波長域を通過させ、特定の波長域を遮光するフィルタを意味する。

[0021] 本発明において、有彩色着色剤とは、白色着色剤および黒色着色剤以外の着色剤を意味する。有彩色着色剤は、波長400nm以上650nm未満の範囲に吸収極大を有する着色剤が好ましい。

本発明において、有彩色着色剤は、顔料であってもよく、染料であってもよい。

顔料は、平均粒径（ r ）が、好ましくは $20\text{nm} \leq r \leq 300\text{nm}$ 、より好ましくは $25\text{nm} \leq r \leq 250\text{nm}$ 、特に好ましくは $30\text{nm} \leq r \leq 200\text{nm}$ を満たすことが好ましい。ここでいう「平均粒径」とは、顔料の一次

粒子が集合した二次粒子についての平均粒径を意味する。

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

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

[0022] 顔料は、有機顔料であることが好ましく、以下のものを挙げることができる。但し本発明は、これらに限定されるものではない。

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

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

C. I. Pigment Red 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 9, 10, 14, 17, 22, 23, 31, 38, 41, 48:1, 48:2, 4

8 : 3, 48 : 4, 49, 49 : 1, 49 : 2, 52 : 1, 52 : 2, 53 : 1, 57 : 1, 60 : 1, 63 : 1, 66, 67, 81 : 1, 81 : 2, 81 : 3, 83, 88, 90, 105, 112, 119, 122, 123, 144, 146, 149, 150, 155, 166, 168, 169, 170, 171, 172, 175, 176, 177, 178, 179, 184, 185, 187, 188, 190, 200, 202, 206, 207, 208, 209, 210, 216, 220, 224, 226, 242, 246, 254, 255, 264, 270, 272, 279等（以上、赤色顔料）、

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

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

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

これら有機顔料は、単独若しくは種々組合せて用いることができる。

[0023] 染料としては特に制限はなく、公知の染料が使用できる。化学構造としては、ピラゾールアゾ系、アニリノアゾ系、トリフェニルメタン系、アントラキノ系、アンスラピリドン系、ベンジリデン系、オキソノール系、ピラゾロトリアゾールアゾ系、ピリドンアゾ系、シアニン系、フェノチアジン系、ピロロピラゾールアゾメチン系、キサテン系、フタロシアニン系、ベンゾピラン系、インジゴ系、ピロメテン系等の染料が使用できる。また、これらの染料の多量体を用いてもよい。また、特開2015-028144号公報、特開2015-34966号公報に記載の染料を用いることもできる。

[0024] また、染料としては、酸性染料及び／又はその誘導体が好適に使用できる場合がある。

その他、直接染料、塩基性染料、媒染染料、酸性媒染染料、アゾイック染料、分散染料、油溶染料、食品染料、及び／又は、これらの誘導体等も有用

に使用することができる。

[0025] 以下に酸性染料の具体例を挙げるが、これらに限定されるものではない。

例えば、以下の染料および、これらの染料の誘導体が挙げられる。

acid alizarin violet N、
 acid blue 1, 7, 9, 15, 18, 23, 25, 27, 29
 , 40~45, 62, 70, 74, 80, 83, 86, 87, 90, 92,
 103, 112, 113, 120, 129, 138, 147, 158, 17
 1, 182, 192, 243, 324:1、
 acid chrome violet K、
 acid Fuchsin; acid green 1, 3, 5, 9, 1
 6, 25, 27, 50、
 acid orange 6, 7, 8, 10, 12, 50, 51, 52,
 56, 63, 74, 95、
 acid red 1, 4, 8, 14, 17, 18, 26, 27, 29,
 31, 34, 35, 37, 42, 44, 50, 51, 52, 57, 66, 7
 3, 80, 87, 88, 91, 92, 94, 97, 103, 111, 114
 , 129, 133, 134, 138, 143, 145, 150, 151, 1
 58, 176, 183, 198, 211, 215, 216, 217, 249
 , 252, 257, 260, 266, 274、
 acid violet 6B, 7, 9, 17, 19、
 acid yellow 1, 3, 7, 9, 11, 17, 23, 25, 2
 9, 34, 36, 42, 54, 72, 73, 76, 79, 98, 99, 11
 1, 112, 114, 116, 184, 243、Food Yellow
 3

[0026] また、上記以外の、アゾ系、キサンテン系、フタロシアニン系の酸性染料も好ましく、C. I. Solvent Blue 44、38; C. I. S
 olvent orange 45; Rhodamine B、Rhoda
 mine 110等の酸性染料及びこれらの染料の誘導体も好ましく用いら

れる。

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

さらに、顔料と染料を組み合わせ使用してもよい。

[0027] 本発明の硬化性組成物が、有彩色着色剤を含有する場合、有彩色着色剤の含有量は、本発明の硬化性組成物の全固形分中0.01～70質量%とすることが好ましい。下限は、0.1質量%以上が好ましく、0.5質量%以上がより好ましい。上限は、60質量%以下が好ましく、50質量%以下がより好ましい。

有彩色着色剤の含有量は、オキシチタニウムフタロシアニン顔料と、上述した他の赤外線吸収剤との合計100質量部に対し、10～1000質量部が好ましく、50～800質量部がより好ましい。

また、オキシチタニウムフタロシアニン顔料と、上述した他の赤外線吸収剤と、有彩色着色剤との合計量は、本発明の硬化性組成物の全固形分中1～70質量%とすることが好ましい。下限は、3質量%以上が好ましく、5質量%以上がより好ましい。上限は、60質量%以下が好ましく、50質量%以下がより好ましい。

また、本発明の硬化性組成物は、有彩色着色剤を実質的に含有しない態様とすることもできる、有彩色着色剤を実質的に含有しないとは、有彩色着色剤の含有量が、本発明の硬化性組成物の全固形分中、0.005質量%以下が好ましく、0.001質量%以下が更に好ましく、有彩色着色剤を含有しないことが一層好ましい。

[0028] <<可視光を遮光する色材>>

本発明の硬化性組成物は、可視光を遮光する色材を含有することもできる

。この硬化性組成物は、例えば、赤外線透過フィルタ形成用の組成物として好ましく用いることができる。また、本発明において、赤外線透過フィルタとは、可視領域の波長の光を遮光し、赤外域の波長の光（赤外線）を透過するフィルタを意味する。

可視光を遮光する色材は、複数の色材の組み合わせにより、黒色、灰色、またはそれらに近い色を呈することが好ましい。

また、可視光を遮光する色材は、紫色から赤色の波長域の光を吸収する材料であることが好ましい。

また、可視光を遮光する色材は、波長450～650nmの波長域の光を遮光する色材であることが好ましい。

本発明において、可視光を遮光する色材は、以下の（１）および（２）の少なくとも一方の要件を満たすことが好ましく、（１）の要件を満たしていることが更に好ましい。

（１）：２種類以上の有彩色着色剤を含む態様。

（２）：有機系黒色着色剤を含む態様。

なお、本発明において、可視光を遮光する色材としての有機系黒色着色剤は、可視光線を吸収するが、赤外線の少なくとも一部は透過する材料を意味する。したがって、本発明において、可視光を遮光する色材としての有機系黒色着色剤は、可視光線および赤外線の両方を吸収する黒色着色剤、例えば、カーボンブラックやチタンブラックは含まない。

[0029] 有彩色着色剤としては、上述したものが挙げられる。

有機系黒色着色剤としては、例えば、ビスベンゾフラノン化合物、アゾメチン化合物、ペリレン化合物、アゾ系化合物などが挙げられ、ビスベンゾフラノン化合物、ペリレン化合物が好ましい。

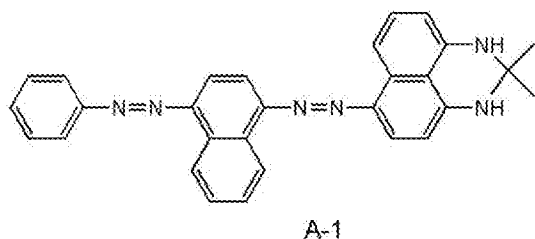
[0030] ビスベンゾフラノン化合物としては、特表2010-534726号公報、特表2012-515233号公報、特表2012-515234号公報などに記載のものが挙げられ、例えば、BASF社製の「Irgaphor Black」として入手可能である。

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

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

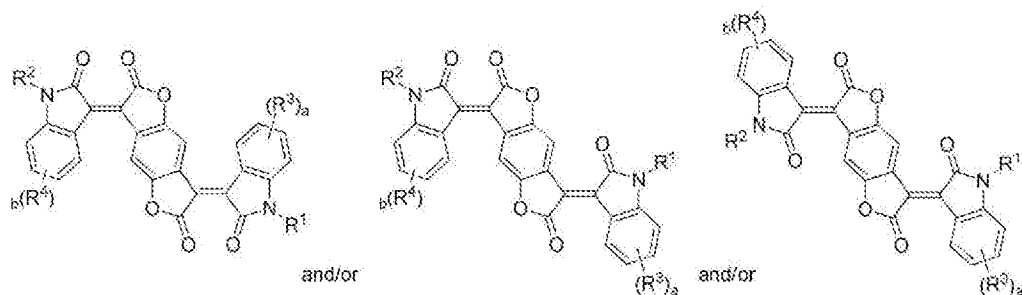
アゾ系化合物は、特に限定されないが、下記式（A-1）で表される化合物等を好適に挙げることができる。

[0031] [化3]



[0032] 本発明において、ビスベンゾフラノン化合物は、下記一般式で表される化合物およびこれらの混合物であることが好ましい。

[化4]



式中、 R^1 および R^2 は、それぞれ独立して、水素原子又は置換基を表し、 R^3 および R^4 は、それぞれ独立して、置換基を表し、 a および b は、それぞれ独立して、0～4の整数を表し、 a が2以上の場合、複数の R^3 は、同一であってもよく、異なってもよく、複数の R^3 は結合して環を形成していてもよく、 b が2以上の場合、複数の R^4 は、同一であってもよく、異なってもよく、複数の R^4 は結合して環を形成していてもよい。

[0033] R¹～R⁴が表す置換基は、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アルキル基

、アルケニル基、アルキニル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロアリール基、 $-OR^{301}$ 、 $-COR^{302}$ 、 $-COOR^{303}$ 、 $-OCOR^{304}$ 、 $-NR^{305}R^{306}$ 、 $-NHCOR^{307}$ 、 $-CONR^{308}R^{309}$ 、 $-NHCONR^{310}R^{311}$ 、 $-NHCOOR^{312}$ 、 $-SR^{313}$ 、 $-SO_2R^{314}$ 、 $-SO_2OR^{315}$ 、 $-NH SO_2R^{316}$ または $-SO_2NR^{317}R^{318}$ を表し、 $R^{301} \sim R^{318}$ は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基またはヘテロアリール基を表す。

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

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

アルケニル基の炭素数は、2～12が好ましい。アルケニル基は、直鎖、分岐、環状のいずれでもよい。

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

アリール基の炭素数は、6～12が好ましい。

[0034] アルキル基の炭素数は、1～20が好ましく、1～12がさらに好ましく、1～8が特に好ましい。アルキル基は、直鎖、分岐、環状のいずれでもよい。

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

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

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

アラルキル基のアルキル部分は、上記アルキル基と同様である。アラルキル基のアリール部分は、上記アリール基と同様である。アラルキル基の炭素

数は、7～40が好ましく、7～30がより好ましく、7～25が更に好ましい。

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

[0035] ビスベンゾフラノン化合物の詳細については、特表2010-534726号公報の段落番号0014～0037の記載を参酌でき、この内容は本明細書に組み込まれることとする。

[0036] 本発明において、可視光を遮光する色材は、例えば、波長450～650nmの範囲における吸光度の最小値Aと、波長900～1300nmの範囲における吸光度の最小値Bとの比である A/B が4.5以上であることが好ましい。

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

[0037] 可視光を遮光する色材として2種以上の有彩色着色剤を含む場合、有彩色着色剤は、赤色着色剤、緑色着色剤、青色着色剤、黄色着色剤、紫色着色剤およびオレンジ色着色剤から選ばれる着色剤であることが好ましい。

[0038] 有彩色着色剤を2種以上の有彩色着色剤の組み合わせで可視光を遮光する色材を形成する場合の、有彩色着色剤の組み合わせとしては、例えば以下が挙げられる。

(1) 黄色着色剤、青色着色剤、紫色着色剤および赤色着色剤を含有する態様。

- (2) 黄色着色剤、青色着色剤および赤色着色剤を含有する態様
- (3) 黄色着色剤、紫色着色剤および赤色着色剤を含有する態様
- (4) 黄色着色剤および紫色着色剤を含有する態様
- (5) 緑色着色剤、青色着色剤、紫色着色剤および赤色着色剤を含有する態様
- (6) 紫色着色剤およびオレンジ色着色剤を含有する態様
- (7) 緑色着色剤、紫色着色剤および赤色着色剤を含有する態様
- (8) 緑色着色剤および赤色着色剤を含有する態様

[0039] 上記(1)の態様の具体例としては、黄色顔料としてのC. I. Pigment Yellow 139または185と、青色顔料としてのC. I. Pigment Blue 15:6と、紫色顔料としてのC. I. Pigment Violet 23と、赤色顔料としてのC. I. Pigment Red 254または224とを含有する態様が挙げられる。

上記(2)の態様の具体例としては、黄色顔料としてのC. I. Pigment Yellow 139または185と、青色顔料としてのC. I. Pigment Blue 15:6と、赤色顔料としてのC. I. Pigment Red 254または224とを含有する態様が挙げられる。

上記(3)の態様の具体例としては、黄色顔料としてのC. I. Pigment Yellow 139または185と、紫色顔料としてのC. I. Pigment Violet 23と、赤色顔料としてのC. I. Pigment Red 254または224とを含有する態様が挙げられる。

上記(4)の態様の具体例としては、黄色顔料としてのC. I. Pigment Yellow 139または185と、紫色顔料としてのC. I. Pigment Violet 23とを含有する態様が挙げられる。

上記(5)の態様の具体例としては、緑色顔料としてのC. I. Pigment Green 7または36と、青色顔料としてのC. I. Pigment Blue 15:6と、紫色顔料としてのC. I. Pigment Violet 23と、赤色顔料としてのC. I. Pigment Red

d 254または224とを含有する態様が挙げられる。

上記(6)の態様の具体例としては、紫色顔料としてのC. I. Pigment Violet 23と、オレンジ色顔料としてのC. I. Pigment Orange 71とを含有する態様が挙げられる。

上記(7)の具体例としては、緑色顔料としてのC. I. Pigment Green 7または36と、紫色顔料としてのC. I. Pigment Violet 23と、赤色顔料としてのC. I. Pigment Red 254または224とを含有する態様が挙げられる。

上記(8)の具体例としては、緑色顔料としてのC. I. Pigment Green 7または36と、赤色顔料としてのC. I. Pigment Red 254または224とを含有する態様が挙げられる。

[0040] 各着色剤の比率(質量比)としては例えば以下が挙げられる。

[表1]

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

[0041] 本発明の硬化性組成物が、可視光を遮光する色材を含有する場合、可視光を遮光する色材の含有量は、本発明の硬化性組成物の全固形分中0.01~70質量%とすることが好ましい。下限は、0.1質量%以上が好ましく、0.5質量%以上がより好ましい。上限は、60質量%以下が好ましく、50質量%以下がより好ましい。

可視光を遮光する色材の含有量は、オキシチタニウムフタロシアニン顔料と、上述した他の赤外線吸収剤との合計100質量部に対し、10~1000質量部が好ましく、50~800質量部がより好ましい。

また、オキシチタニウムフタロシアニン顔料と、上述した他の赤外線吸収剤と、可視光を遮光する色材との合計量は、本発明の硬化性組成物の全固形

分中 1 ～ 70 質量%とすることが好ましい。下限は、3 質量%以上が好ましく、5 質量%以上がより好ましい。上限は、60 質量%以下が好ましく、50 質量%以下がより好ましい。

[0042] 本発明の硬化性組成物が、可視光を遮光する色材を含有する場合、硬化性組成物が有する分光特性は、波長 400 ～ 830 nm の範囲における吸光度の最小値 A と、波長 1000 ～ 1300 nm の範囲における吸光度の最大値 B との比である A/B が、4.5 以上であることがこのましい。上述した A/B は、10 以上が好ましく、15 以上がより好ましく、30 以上が更に好ましい。

上記吸光度の比が 4.5 以上であれば、膜の厚み方向における光の透過率の、波長 400 ～ 830 nm の範囲における最大値が 20% 以下であり、膜の厚み方向における光の透過率の、波長 1000 ～ 1300 nm の範囲における最小値が 70% 以上の分光特性を有する膜を好適に形成できる。この膜は、赤外線透過フィルタとして好適である。

[0043] ある波長 λ における吸光度 A_λ は、以下の式 (1) により定義される。

$$A_\lambda = -\log(T_\lambda) \quad \dots (1)$$

A_λ は、波長 λ における吸光度であり、 T_λ は、波長 λ における透過率である。

本発明において、吸光度の値は、溶液の状態で測定した値であってもよく、硬化性組成物を用いて製膜した膜での値であってもよい。膜の状態での吸光度を測定する場合は、ガラス基板上にスピコート等の方法により、乾燥後の膜厚が所定の膜厚となるように硬化性組成物を塗布し、100℃、120 秒間ホットプレートで乾燥して調製した膜を用いることが好ましい。膜の膜厚は、膜を有する基板を、触針式表面形状測定器 (ULVAC 社製 DEKTAK 150) を用いて測定することができる。

[0044] また、吸光度は、従来公知の分光光度計を用いて測定できる。吸光度の測定条件は特に限定はないが、波長 400 ～ 830 nm の範囲における吸光度の最小値 A が、0.1 ～ 3.0 になるように調整した条件で、波長 1000

～1300nmの範囲における吸光度の最大値Bを測定することが好ましい。このような条件で吸光度を測定することで、測定誤差をより小さくできる。波長400～830nmの範囲における吸光度の最小値Aが、0.1～3.0になるように調整する方法としては、特に限定はない。例えば、硬化性組成物の状態で吸光度を測定する場合は、試料セルの光路長を調整する方法が挙げられる。また、膜の状態で吸光度を測定する場合は、膜厚を調整する方法などが挙げられる。

[0045] 本発明の硬化性組成物により形成される膜の分光特性、膜厚等の測定方法を以下に示す。

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

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

この膜を有する乾燥後の基板を、紫外可視近赤外分光光度計（日立ハイテックテクノロジーズ社製 U-4100）の分光光度計を用いて、波長300～1300nmの範囲において透過率を測定した。

[0046] <<顔料誘導体>>

本発明の硬化性組成物は、顔料誘導体を含有することができる。顔料誘導体としては、顔料の一部分を、酸性基、塩基性基又はフタルイミドメチル基で置換した構造を有する化合物が挙げられる。顔料誘導体は、分散性及び分散安定性の観点から、酸性基又は塩基性基を有する顔料誘導体を含有することが好ましい。

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

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

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

[0047] 顔料誘導体の含有量は、顔料の全質量に対し、1～50質量%が好ましく、3～30質量%がさらに好ましい。顔料誘導体は、1種のみを用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0048] <<硬化性化合物>>

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

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

[0049] 硬化性化合物の含有量は、組成物の全固形分に対し、0.1～50質量%が好ましい。下限は、例えば0.5質量%以上がより好ましく、1質量%以上が更に好ましい。上限は、例えば、45質量%以下がより好ましく、40質量%以下が更に好ましい。硬化性化合物は、1種単独であってもよいし、2種以上を併用してもよい。2種以上を併用する場合は、合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0050] （重合性化合物）

本発明において、重合性化合物は、例えば、モノマー、プレポリマー、すなわち2量体、3量体及びオリゴマー、又はそれらの混合物並びにそれらの

多量体などの化学的形態のいずれであってもよい。重合性化合物が光ラジカル重合性化合物の場合は、モノマーが好ましい。

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

重合性化合物は、3～15官能の（メタ）アクリレート化合物であることが好ましく、3～6官能の（メタ）アクリレート化合物であることがより好ましい。これらの具体的な化合物としては、特開2009-288705号公報の段落番号〔0095〕～〔0108〕、特開2013-29760号公報の段落0227、特開2008-292970号公報の段落番号0254～0257に記載の化合物を参酌でき、この内容は本明細書に組み込まれる。

[0051] 重合性化合物は、ジペンタエリスリトールトリアクリレート（市販品としてはKAYARAD D-330；日本化薬株式会社製）、ジペンタエリスリトールテトラアクリレート（市販品としてはKAYARAD D-320；日本化薬株式会社製）ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート（市販品としてはKAYARAD D-310；日本化薬株式会社製）、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート（市販品としてはKAYARAD DPHA；日本化薬株式会社製、A-DPH-12E；新中村化学社製）、およびこれらの（メタ）アクリロイル基がエチレングリコール、プロピレングリコール残基を介している構造（例えば、サートマー社から市販されている、SR454、SR499）が好ましい。これらのオリゴマータイプも使用できる。また、KAYARAD RP-1040、DPCA-20（日本化薬株式会社製）を使用することもできる。

[0052] 重合性化合物は、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基等の酸基を有していてもよい。市販品としては、例えば、東亜合成株式会社製の多塩基酸変性アクリルオリゴマーとして、M-305、M-510、M-520などが挙げられる。

[0053] 酸基を有する重合性化合物の好ましい酸価としては、 $0.1 \sim 40 \text{ mg KOH/g}$ であり、特に好ましくは $5 \sim 30 \text{ mg KOH/g}$ である。重合性化合物の酸価が 0.1 mg KOH/g 以上であれば、現像溶解特性が良好であり、 40 mg KOH/g 以下であれば、製造や取扱い上、有利である。さらには、光重合性能が良好で、硬化性に優れる。

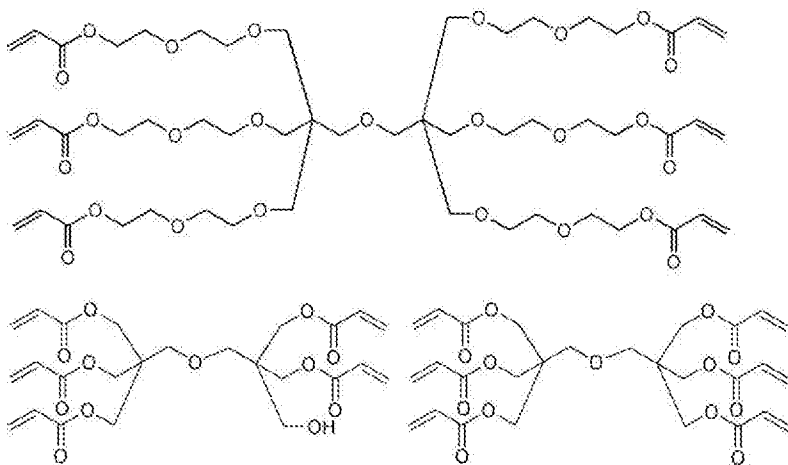
[0054] 重合性化合物は、カプロラクトン構造を有する化合物も好ましい態様である。

カプロラクトン構造を有する重合性化合物は、例えば、日本化薬（株）からKAYARAD DPCAシリーズとして市販されており、DPCA-20、DPCA-30、DPCA-60、DPCA-120等が挙げられる。

[0055] 重合性化合物は、アルキレンオキシ基を有する重合性化合物を用いることもできる。アルキレンオキシ基を有する重合性化合物は、エチレンオキシ基及び／またはプロピレンオキシ基を有する重合性化合物が好ましく、エチレンオキシ基を有する重合性化合物が更に好ましく、エチレンオキシ基を4～20個有する3～6官能（メタ）アクリレート化合物がより好ましい。

[0056] アルキレンオキシ基を有する重合性化合物の具体例としては、以下の化合物が挙げられる。

[化5]



[0057] アルキレンオキシ基を有する重合性化合物の市販品としては、例えばサートマー社製のエチレンオキシ基を4個有する4官能アクリレートであるSR

ー４９４、日本化薬株式会社製のペンチレンオキシ基を６個有する６官能アクリレートであるＤＰＣＡ－６０、イソブチレンオキシ基を３個有する３官能アクリレートであるＴＰＡ－３３０などが挙げられる。

[0058] 重合性化合物としては、特公昭４８－４１７０８号公報、特開昭５１－３７１９３号公報、特公平２－３２２９３号公報、特公平２－１６７６５号公報に記載されているようなウレタンアクリレート類や、特公昭５８－４９８６０号公報、特公昭５６－１７６５４号公報、特公昭６２－３９４１７号公報、特公昭６２－３９４１８号公報記載のエチレンオキサイド系骨格を有するウレタン化合物類も好適である。また、特開昭６３－２７７６５３号公報、特開昭６３－２６０９０９号公報、特開平１－１０５２３８号公報に記載される、分子内にアミノ構造やスルフィド構造を有する付加重合性化合物類を用いることによって、非常に感光スピードに優れた着色硬化性組成物を得ることができる。

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

[0059] 硬化性化合物として、重合性化合物を用いる場合、重合性化合物の含有量は、組成物の全固形分に対し、０．１～５０質量％が好ましい。下限は、例えば０．５質量％以上がより好ましく、１質量％以上が更に好ましい。上限は、例えば、４５質量％以下がより好ましく、４０質量％以下が更に好ましい。硬化性化合物は、１種単独であってもよいし、２種以上を併用してもよい。２種以上を併用する場合は、合計量が上記範囲となることが好ましい。

また、重合性化合物の含有量は、硬化性化合物の全質量に対して、１０～１００質量％が好ましく、３０～１００質量％がより好ましい。

[0060] （エポキシ基を有する化合物）

本発明では、硬化性化合物として、エポキシ基を有する化合物を用いることもできる。エポキシ基を有する化合物を、 α 型オキシチタニウムフタロシ

アニン顔料と組み合わせて用いることで、膜の耐熱性をより向上できる。

[0061] 本発明において、エポキシ基を有する化合物としては、1分子内にエポキシ基を2つ以上有するものが好ましい。1分子内にエポキシ基を2つ以上有する化合物を用いることにより、本発明の効果をより効果的に達成することができる。エポキシ基は、1分子内に2～100個が好ましい。上限は、例えば、10個以下とすることもでき、5個以下とすることもできる。

[0062] 本発明においてエポキシ基を有する化合物は、芳香族環および／または脂肪族環を有する構造が好ましく、脂肪族環を有する構造が更に好ましい。エポキシ基は、単結合または、連結基を介して、芳香族環および／または脂肪族環に結合していることが好ましい。連結基としては、アルキレン基、アリーレン基、 $-O-$ 、 $-NR'-$ (R' は、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基または置換基を有していてもよいアリール基を表し、水素原子が好ましい) で表される構造、 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-O-$ および $-S-$ から選ばれる少なくとも一つを含む基が挙げられる。

脂肪族環を有する化合物の場合、エポキシ基は、脂肪族環に直接結合（単結合）してなる化合物が好ましい。芳香族環を有する化合物の場合、エポキシ基は、芳香族環に、連結基を介して結合してなる化合物が好ましい。連結基は、アルキレン基、または、アルキレン基と $-O-$ との組み合わせからなる基が好ましい。

また、エポキシ基を有する化合物は、2以上の芳香族環が炭化水素基で連結した構造を有する化合物を用いることもできる。炭化水素基は、炭素数1～6のアルキレン基が好ましい。エポキシ基は、上記連結基を介して連結していることが好ましい。

[0063] エポキシ基を有する化合物は、エポキシ当量（＝エポキシ基を有する化合物の分子量／エポキシ基の数）が500g／eq以下であることが好ましく、100～400g／eqであることがより好ましく、100～300g／eqであることがさらに好ましい。

[0064] エポキシ基を有する化合物は、低分子化合物（例えば、分子量2000未

満、さらには、分子量1000未満)でもよいし、高分子化合物(macromolecule)(例えば、分子量1000以上、ポリマーの場合は、重量平均分子量が1000以上)のいずれでもよい。エポキシ基を有する化合物の重量平均分子量は、200~100000が好ましく、500~50000がより好ましい。重量平均分子量の上限は、3000以下が好ましく、2000以下がより好ましく、1500以下が更に好ましい。

[0065] エポキシ基を有する化合物は、特開2013-011869号公報の段落番号0034~0036、特開2014-043556号公報の段落番号0147~0156、特開2014-089408号公報の段落番号0085~0092に記載された化合物を用いることもできる。これらの内容は、本明細書に組み込まれることとする。市販品としては、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂としては、jER825、jER827、jER828、jER834、jER1001、jER1002、jER1003、jER1055、jER1007、jER1009、jER1010(以上、三菱化学(株)製)、EPICLON860、EPICLON1050、EPICLON1051、EPICLON1055(以上、DIC(株)製)等であり、ビスフェノールF型エポキシ樹脂としては、jER806、jER807、jER4004、jER4005、jER4007、jER4010(以上、三菱化学(株)製)、EPICLON830、EPICLON835(以上、DIC(株)製)、LCE-21、RE-602S(以上、日本化薬(株)製)等であり、フェノールノボラック型エポキシ樹脂としては、jER152、jER154、jER157S70、jER157S65(以上、三菱化学(株)製)、EPICLON N-740、EPICLON N-770、EPICLON N-775(以上、DIC(株)製)等であり、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂としては、EPICLON N-660、EPICLON N-665、EPICLON N-670、EPICLON N-673、EPICLON N-680、EPICLON N-690、EPICLON N-695(以上、DIC(株)製)、

EOCN-1020（以上、日本化薬（株）製）等であり、脂肪族エポキシ樹脂としては、ADEKA RESIN EP-4080S、同EP-4085S、同EP-4088S（以上、（株）ADEKA製）、セロキサイド2021P、セロキサイド2081、セロキサイド2083、セロキサイド2085、EHPE3150、EPOLEAD PB 3600、同PB 4700（以上、ダイセル化学工業（株）製）、デナコール EX-212L、EX-214L、EX-216L、EX-321L、EX-850L（以上、ナガセケムテックス（株）製）等である。その他にも、ADEKA RESIN EP-4000S、同EP-4003S、同EP-4010S、同EP-4011S（以上、（株）ADEKA製）、NC-2000、NC-3000、NC-7300、XD-1000、EPPN-501、EPPN-502（以上、（株）ADEKA製）、JER1031S（三菱化学（株）製）等が挙げられる。

[0066] 硬化性化合物として、エポキシ基を有する化合物を用いる場合、エポキシ基を有する化合物の含有量は、組成物の全固形分に対し、0.1～40質量％が好ましい。下限は、例えば0.5質量％以上がより好ましく、1質量％以上が更に好ましい。上限は、例えば、30質量％以下がより好ましく、20質量％以下が更に好ましい。エポキシ基を有する化合物は、1種単独であってもよいし、2種以上を併用してもよい。2種以上を併用する場合は、合計量が上記範囲となることが好ましい。

また、エポキシ基を有する化合物の含有量は、硬化性化合物の全質量に対して、1～80質量％が好ましく、1～50質量％がより好ましい。

また、重合性化合物と、エポキシ基を有する化合物とを併用する場合、重合性化合物と、エポキシ基を有する化合物との質量比は、重合性化合物：エポキシ基を有する化合物＝100：1～100：400が好ましく、100：1～100：100がより好ましい。

[0067] <<光重合開始剤>>

本発明の硬化性組成物は、光重合開始剤を含有することが好ましい。

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

重合性化合物としてラジカル重合性化合物を用いる場合、光重合開始剤は、光ラジカル重合開始剤が好ましい。

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

[0068] 光重合開始剤としては、例えば、ハロゲン化炭化水素誘導体（例えば、トリアジン骨格を有するもの、オキサジアゾール骨格を有するもの、など）、アシルホスフィンオキサイド等のアシルホスフィン化合物、ヘキサアリアルビイミダゾール、オキシム誘導体等のオキシム化合物、有機過酸化物、チオ化合物、ケトン化合物、芳香族オニウム塩、ケトオキシムエーテル、アミノアセトフェノン化合物、ヒドロキシアセトフェノンなどが挙げられる。トリアジン骨格を有するハロゲン化炭化水素化合物としては、例えば、若林ら著、Bull. Chem. Soc. Japan, 42, 2924 (1969) 記載の化合物、英国特許1388492号明細書記載の化合物、特開昭53-133428号公報記載の化合物、独国特許3337024号明細書記載の化合物、F. C. SchaeferなどによるJ. Org. Chem. ; 29, 1527 (1964) 記載の化合物、特開昭62-58241号公報記載の化合物、特開平5-281728号公報記載の化合物、特開平5-34920号公報記載化合物、米国特許第4212976号明細書に記載されている化合物、などが挙げられる。

[0069] また、露光感度の観点から、トリハロメチルトリアジン化合物、ベンジルジメチルケタール化合物、 α -ヒドロキシケトン化合物、 α -アミノケトン

化合物、アシルホスフィン化合物、フォスフィンオキサイド化合物、メタロセン化合物、オキシム化合物、トリアリルイミダゾールダイマー、オニウム化合物、ベンゾチアゾール化合物、ベンゾフェノン化合物、アセトフェノン化合物及びその誘導体、シクロペンタジエンーベンゼンー鉄錯体及びその塩、ハロメチルオキサジアゾール化合物、3-アリール置換クマリン化合物からなる群より選択される化合物が好ましい。

[0070] さらに好ましくは、トリハロメチルトリアジン化合物、 α -アミノケトン化合物、アシルホスフィン化合物、フォスフィンオキサイド化合物、オキシム化合物、トリアリルイミダゾールダイマー、オニウム化合物、ベンゾフェノン化合物、アセトフェノン化合物であり、トリハロメチルトリアジン化合物、 α -アミノケトン化合物、オキシム化合物、トリアリルイミダゾールダイマー、ベンゾフェノン化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種の化合物が特に好ましい。

[0071] 特に、本発明の膜を固体撮像素子に使用する場合には、微細なパターンをシャープな形状で形成する必要があるために、硬化性とともに未露光部に残渣がなく現像されることが重要である。このような観点からは、光重合開始剤としてはオキシム化合物を使用することが特に好ましい。特に、固体撮像素子において微細なパターンを形成する場合、硬化用露光にステッパー露光を用いるが、この露光機はハロゲンにより損傷される場合があり、光重合開始剤の添加量も低く抑える必要があるため、これらの点を考慮すれば、固体撮像素子の如き微細パターンを形成するには光重合開始剤としては、オキシム化合物を用いるのが特に好ましい。また、オキシム化合物を用いることにより、硬化性に優れた膜を形成でき、色移り性をより良化できる。

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

[0072] 光重合開始剤としては、ヒドロキシアセトフェノン化合物、アミノアセトフェノン化合物、及び、アシルホスフィン化合物も好適に用いることができ

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

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

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

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

[0073] 光重合開始剤として、より好ましくはオキシム化合物が挙げられる。

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

本発明において、好適に用いることのできるオキシム化合物としては、例えば、3-ベンゾイロキシイミノブタン-2-オン、3-アセトキシイミノブタン-2-オン、3-プロピオニルオキシイミノブタン-2-オン、2-アセトキシイミノペンタン-3-オン、2-アセトキシイミノ-1-フェニルプロパン-1-オン、2-ベンゾイロキシイミノ-1-フェニルプロパン-1-オン、3-(4-トルエンシルホニルオキシ)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。

また、J. C. S. Perkin II (1979年) pp. 1653-1660)、J. C. S. Perkin II (1979年) pp. 156-162、Journal of Photopolymer Science and Technology (1995年) pp. 202-232、特開2000-66385号公報記載の化合物、特開2000-80068号公報、特表2004-534797号公報、特開2006-342166号公報の各公報に記載の化合物等も挙げられる。

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

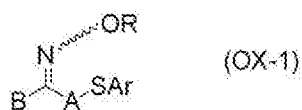
[0074] また上記記載以外のオキシム化合物として、カルバゾールN位にオキシムが連結した特表2009-519904号公報に記載の化合物、ベンゾフェノン部位にヘテロ置換基が導入された米国特許第7626957号公報に記載の化合物、色素部位にニトロ基が導入された特開2010-15025号公報及び米国特許公開2009-292039号記載の化合物、国際公開特許2009-131189号公報に記載のケトオキシム化合物、トリアジン骨格とオキシム骨格を同一分子内に含有する米国特許7556910号公報に記載の化合物、405nmに吸収極大を有しg線光源に対して良好な感度を有する特開2009-221114号公報記載の化合物、特開2014-137466号公報の段落番号0076~0079に記載された化合物などを用いてもよい。

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

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

の混合物であってもよい。

[0075] [化6]



[0076] 一般式 (OX-1) 中、R および B は各々独立に一価の置換基を表し、A は二価の有機基を表し、Ar はアリール基を表す。

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

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

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

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

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

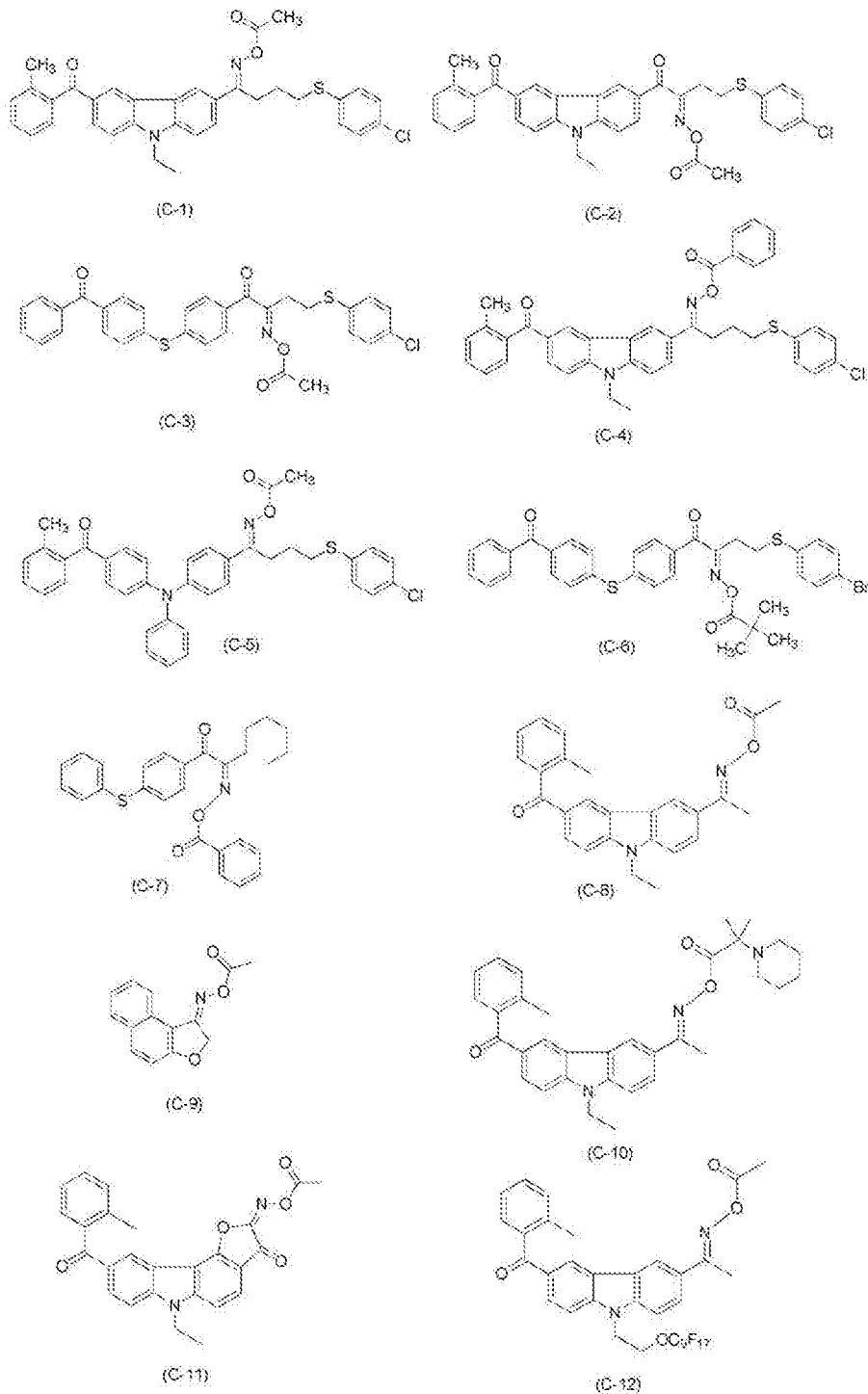
[0077] オキシム化合物は、350 nm ~ 500 nm の波長領域に極大吸収波長を有するものが好ましく、360 nm ~ 480 nm の波長領域に吸収波長を有するものがより好ましく、365 nm 及び 405 nm の吸光度が高いものが特に好ましい。

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

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

[0078] 本発明において好ましく使用されるオキシム化合物の具体例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[化7]



[0079] 本発明は、光重合開始剤として、フッ素原子を有するオキシム化合物を用いることもできる。フッ素原子を有するオキシム化合物の具体例としては、特開2010-262028号公報記載の化合物、特表2014-500852号公報記載の化合物24、36～40、特開2013-164471号

公報記載の化合物（C-3）などが挙げられる。この内容は本明細書に組み込まれることとする。

[0080] 光重合開始剤の含有量は、硬化性組成物の全固形分に対し0.1～50質量%が好ましく、より好ましくは0.5～30質量%であり、さらに好ましくは1～20質量%である。この範囲で、より良好な感度とパターン形成性を得られる。硬化性組成物は、光重合開始剤を、1種類のみを含んでいてもよいし、2種類以上含んでいてもよい。2種類以上含む場合は、その合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0081] <<樹脂>>

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

[0082] 樹脂の重量平均分子量（Mw）は、2,000～2,000,000が好ましい。上限は、1,000,000以下が好ましく、500,000以下がより好ましい。下限は、3,000以上が好ましく、5,000以上がより好ましい。

[0083] 樹脂の含有量は、硬化性組成物の全固形分の10～80質量%であることが好ましく、20～60質量%であることがより好ましい。硬化性組成物は、樹脂を、1種類のみを含んでいてもよいし、2種類以上含んでいてもよい。2種類以上含む場合は、その合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0084] （分散剤）

本発明の硬化性組成物は、樹脂として分散剤を含有することができる。

分散剤としては、高分子分散剤〔例えば、アミン基を有する樹脂（ポリアミドアミンとその塩など）、オリゴイミン系樹脂、ポリカルボン酸とその塩、高分子量不飽和酸エステル、変性ポリウレタン、変性ポリエステル、変性ポリ（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル系共重合体、ナフタレンスル

ホン酸ホルマリン縮合物〕等を挙げることができる。

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

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

[0085] 末端変性型高分子としては、例えば、特開平3-112992号公報、特表2003-533455号公報等に記載の末端にりん酸基を有する高分子、特開2002-273191号公報等に記載の末端にスルホン酸基を有する高分子、特開平9-77994号公報等に記載の有機色素の部分骨格や複素環を有する高分子などが挙げられる。また、特開2007-277514号公報に記載の高分子末端に2個以上の顔料表面へのアンカー部位（酸基、塩基性基、有機色素の部分骨格やヘテロ環等）を導入した高分子も分散安定性に優れ好ましい。

[0086] グラフト型高分子としては、例えば、特開昭54-37082号公報、特表平8-507960号公報、特開2009-258668号公報等に記載のポリ（低級アルキレンイミン）とポリエステル反応生成物、特開平9-169821号公報等に記載のポリアリルアミンとポリエステルの反応生成物、特開平10-339949号、特開2004-37986号公報等に記載のマクロモノマーと、窒素原子モノマーとの共重合体、特開2003-238837号公報、特開2008-9426号公報、特開2008-81732号公報等に記載の有機色素の部分骨格や複素環を有するグラフト型高分子、特開2010-106268号公報等に記載のマクロモノマーと酸基含有モノマーの共重合体などが挙げられる。

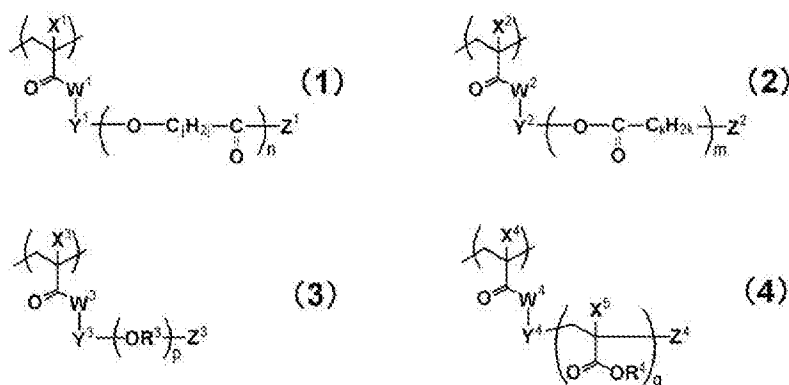
[0087] グラフト型高分子をラジカル重合で製造する際に用いるマクロモノマーとしては、公知のマクロモノマーを用いることができ、東亜合成（株）製のマクロモノマーAA-6（末端基がメタクリロイル基であるポリメタクリル酸メチル）、AS-6（末端基がメタクリロイル基であるポリスチレン）、A

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

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

[0088] 樹脂は、下記式（1）～式（4）のいずれかで表される構造単位を含むグラフト共重合体を用いることもできる。

[0089] [化8]



[0090] X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 、及び、 X^5 はそれぞれ独立に水素原子或いは1価の有機基を表す。水素原子または炭素数1～12のアルキル基が好ましく、水素原子またはメチル基がより好ましく、メチル基が特に好ましい。

W^1 、 W^2 、 W^3 、及び、 W^4 はそれぞれ独立に酸素原子またはNHを表し、酸素原子が好ましい。

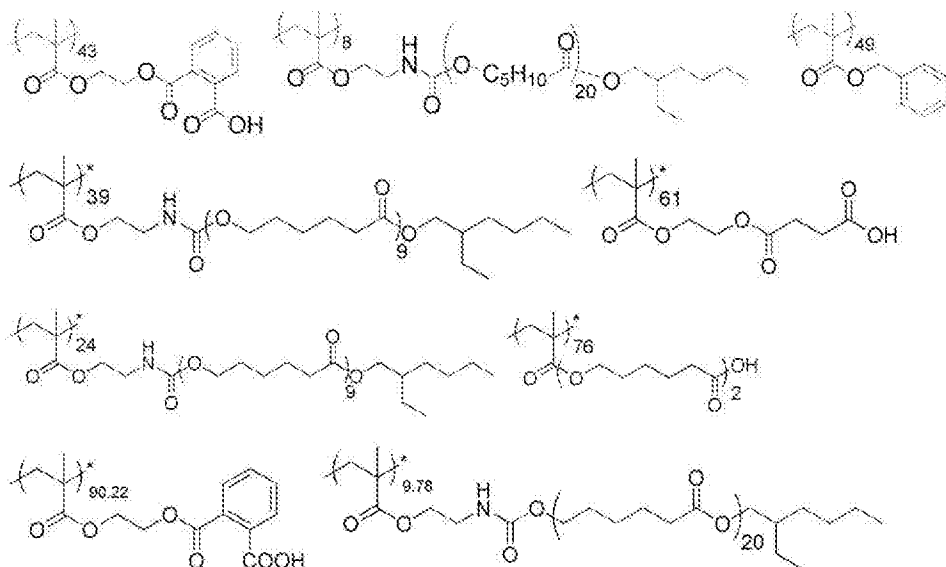
R³は、分岐若しくは直鎖のアルキレン基（炭素数は1～10が好ましく、2又は3であることがより好ましい）を表し、分散安定性の観点から、 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ で表される基、又は、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$ で表される基が好ましい。

Y¹、Y²、Y³、及び、Y⁴はそれぞれ独立に2価の連結基であり、特に構造上制約されない。

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

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

[化9]

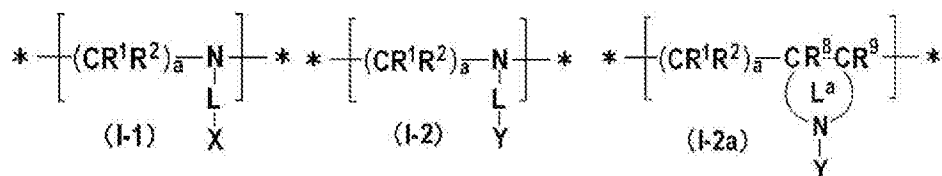


[0091] また、樹脂は、主鎖及び側鎖の少なくとも一方に窒素原子を含むオリゴミン系分散剤を用いることもできる。オリゴミン系分散剤としては、 pK_a 14以下の官能基を有する部分構造Xを有する構造単位と、原子数40～10,000の側鎖Yを含む側鎖とを有し、かつ主鎖及び側鎖の少なくとも一方に塩基性窒素原子を有する樹脂が好ましい。塩基性窒素原子とは、塩基

性を呈する窒素原子であれば特に制限はない。

オリゴイミン系分散剤は、例えば、下記式（１－１）で表される構造単位と、式（１－２）で表される構造単位、および／または、式（１－２ a）で表される構造単位を含む分散剤などが挙げられる。

[0092] [化10]



R¹及びR²は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子又はアルキル基（炭素数１～６が好ましい）を表す。aは、各々独立に、１～５の整数を表す。＊は構造単位間の連結部を表す。

R⁸及びR⁹はR¹と同義の基である。

Lは単結合、アルキレン基（炭素数１～６が好ましい）、アルケニレン基（炭素数２～６が好ましい）、アリーレン基（炭素数６～２４が好ましい）、ヘテロアリーレン基（炭素数１～６が好ましい）、イミノ基（炭素数０～６が好ましい）、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、またはこれらの組合せに係る連結基である。なかでも、単結合もしくは－C R⁵R⁶－N R⁷－（イミノ基がXもしくはYの方になる）であることが好ましい。ここで、R⁵R⁶は各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基（炭素数１～６が好ましい）を表す。R⁷は水素原子または炭素数１～６のアルキル基である。

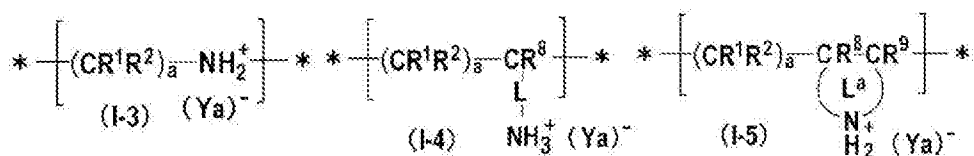
L^aはC R⁸C R⁹とNとともに環構造形成する構造部位であり、C R⁸C R⁹の炭素原子と合わせて炭素数３～７の非芳香族複素環を形成する構造部位であることが好ましい。さらに好ましくは、C R⁸C R⁹の炭素原子及びN（窒素原子）を合わせて５～７員の非芳香族複素環を形成する構造部位であり、より好ましくは５員の非芳香族複素環を形成する構造部位であり、ピロリジンを形成する構造部位であることが特に好ましい。この構造部位はさらにアルキル基等の置換基を有していてもよい。

XはpKa 14以下の官能基を有する基を表す。

Yは原子数40～10,000の側鎖を表す。

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

[0093] [化11]



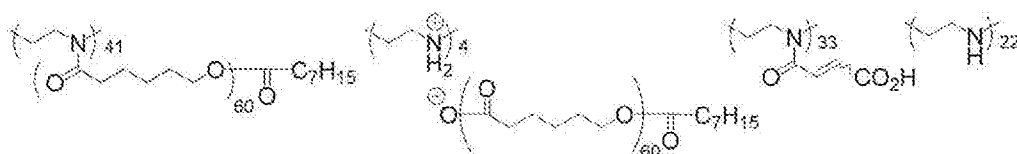
[0094] R¹、R²、R⁸、R⁹、L、L^a、a及び*は式（1-1）、（1-2）、（1-2a）における規定と同義である。

Yaはアニオン基を有する原子数40～10,000の側鎖を表す。式（1-3）で表される構造単位は、主鎖部に一級又は二級アミノ基を有する樹脂に、アミンと反応して塩を形成する基を有するオリゴマー又はポリマーを添加して反応させることで形成することが可能である。

[0095] オリゴイミン系分散剤については、特開2012-255128号公報の段落番号0102～0166の記載を参酌でき、本明細書には上記内容が組み込まれることとする。

オリゴイミン系分散剤の具体例としては、例えば、以下が挙げられる。また、特開2012-255128号公報の段落番号0168～0174に記載の樹脂を用いることができる。

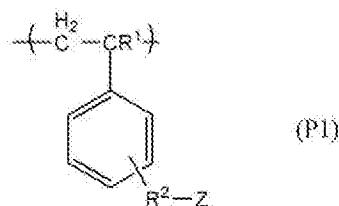
[化12]



[0096] 樹脂は、下式（P1）で表される構造単位を含む樹脂を用いることもできる。以下の樹脂を用いることで、赤外線吸収剤（特に、式（1）で表される

ピロロピロール色素化合物)の分散性をさらに向上できる。

[化13]

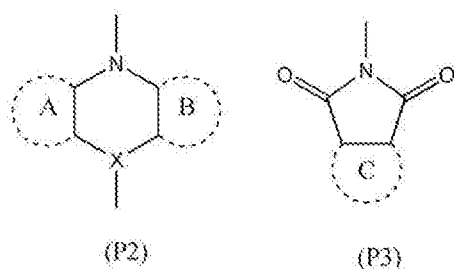


一般式 (P 1) において、 R^1 は水素またはメチル基を表し、 R^2 はアルキレン基を表し、Zは含窒素複素環構造を表す。

[0097] R^2 が表すアルキレン基としては、特に限定されないが、例えば、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ヘキサメチレン基、2-ヒドロキシプロピレン基、メチレンオキシ基、エチレンオキシ基、メチレンオキシカルボニル基、メチレンチオ基、等が好適に挙げられ、メチレン基、メチレンオキシ基、メチレンオキシカルボニル基、メチレンチオ基がより好ましい。

[0098] Zが表す含窒素複素環構造は、例えば、ピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環、ピロール環、イミダゾール環、トリアゾール環、テトラゾール環、インドール環、キノリン環、アクリジン環、フェノチアジン環、フェノキサジン環、アクリドン環、アントラキノン環、ベンズイミダゾール構造、ベンズトリアゾール構造、ベンズチアゾール構造、環状アミド構造、環状ウレア構造、および環状イミド構造を有するものが挙げられる。これらのうち、Zが表す含窒素複素環構造としては、下記一般式 (P 2) または (P 3) で表される構造が好ましい。

[0099] [化14]



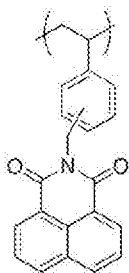
[0100] 一般式 (P 2) 中、X は単結合、アルキレン基 (例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基など)、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR-$ 、及び、 $-C(=O)-$ からなる群より選ばれるいずれかである。なお、ここで R は水素原子またはアルキル基を表し、R がアルキル基を表す場合のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-オクチル基、2-エチルヘキシル基、*n*-オクタデシル基などが挙げられる。

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

[0101] 一般式 (P 2) および一般式 (P 3) 中、環 A、環 B、および環 C はそれぞれ独立に芳香環を表す。芳香環としては、例えば、ベンゼン環、ナフタレン環、インデン環、アズレン環、フルオレン環、アントラセン環、ピリジン環、ピラジン環、プリミジン環、ピロール環、イミダゾール環、インドール環、キノリン環、アクリジン環、フェノチアジン環、フェノキサジン環、アクリドン環、アントラキノン環等が挙げられ、なかでも、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、ピリジン環、フェノキサジン環、アクリジン環、フェノチアジン環、フェノキサジン環、アクリドン環、アントラキノン環が好ましく、ベンゼン環、ナフタレン環、ピリジン環が特に好ましい。

[0102] 一般式 (P 1) で表される構造単位の実例としては、例えば以下が挙げられる。その他、特開 2008-009426 号公報の段落番号 0023 の記載を参酌でき、この内容は本明細書に組み込まれることとする。

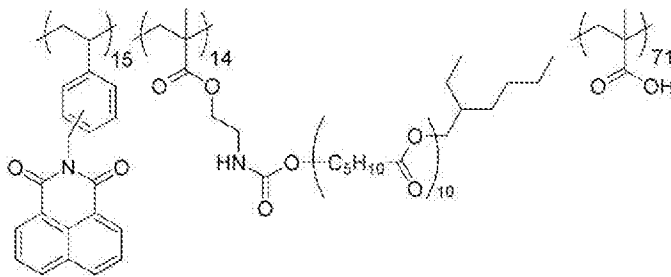
[化15]



[0103] 一般式（P 1）で表される構造単位を含む樹脂は、上述した樹脂の式（1）～式（4）のいずれかで表される構造単位をさらに含んでもよい。また、上述した樹脂の式（1-1）、式（1-2）、式（1-2 a）、式（1-3）、式（1-4）、および、式（1-5）のいずれかで表される構造単位をさらに含んでもよい。

式（P 1）で表される構造単位を含む樹脂の具体例としては以下が挙げられる。

[化16]



[0104] 樹脂は、市販品としても入手可能であり、そのような具体例としては、BYK Chemie社製「Disperbyk-101（ポリアミドアミン燐酸塩）、107（カルボン酸エステル）、110、111（酸基を含む共重合体）、130（ポリアミド）、161、162、163、164、165、166、170（高分子共重合体）」、「BYK-P104、P105（高分子量不飽和ポリカルボン酸）」、EFKA社製「EFKA4047、4050～4010～4165（ポリウレタン系）、EFKA4330～4340（ブロック共重合体）、4400～4402（変性ポリアクリレート）、5010（ポリエステルアミド）、5765（高分子量ポリカルボン酸塩）、6220（脂肪酸ポリエステル）、6745（フタロシアニン誘導体）、6750（アゾ顔料誘導体）」、味の素ファンテクノ社製「アジスパーPB821、PB822、PB880、PB881」、共栄社化学社製「フローレンTG-710（ウレタンオリゴマー）」、「ポリフローNo. 50E、No. 300（アクリル系共重合体）」、楠本化成社製「ディスパロンKS-860、873SN、874、#2150（脂肪族多価カルボン酸）、#

7004（ポリエーテルエステル）、DA-703-50、DA-705、DA-725」、花王社製「デモールRN、N（ナフタレンスルホン酸ホルマリン重縮合物）、MS、C、SN-B（芳香族スルホン酸ホルマリン重縮合物）」、「ホモゲノールL-18（高分子ポリカルボン酸）」、「エマルゲン920、930、935、985（ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル）」、「アセタミン86（ステアリルアミンアセテート）」、日本ルーブリゾール（株）製「ソルスパース5000（フタロシアニン誘導体）、22000（アゾ顔料誘導体）、13240（ポリエステルアミン）、3000、17000、27000（末端部に機能部を有する高分子）、24000、28000、32000、38500（グラフト型高分子）」、日光ケミカル社製「ニッコールT106（ポリオキシエチレンソルビタンモノオレート）、MYS-1EX（ポリオキシエチレンモノステアレート）」、川研ファインケミカル（株）製 ヒノアクトT-8000E等、信越化学工業（株）製、オルガノシロキサンポリマーKP341、裕商（株）製「W001：カチオン系界面活性剤」、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレート、ソルビタン脂肪酸エステル等のノニオン系界面活性剤、「W004、W005、W017」等のアニオン系界面活性剤、森下産業（株）製「EFKA-46、EFKA-47、EFKA-47EA、EFKAポリマー100、EFKAポリマー400、EFKAポリマー401、EFKAポリマー450」、サンノブコ（株）製「ディスパースエイド6、ディスパースエイド8、ディスパースエイド15、ディスパースエイド9100」等の高分子分散剤、（株）ADEKA製「アデカプルロニックL31、F38、L42、L44、L61、L64、F68、L72、P95、F77、P84、F87、P94、L101、P103、F108、L121、P-123」、及び三洋化成（株）製「イオネットS-20」等が

挙げられる。

[0105] これらの樹脂は、単独で使用してもよく、2種以上を組み合わせで使用してもよい。本発明においては、特に、後述する顔料誘導体と、高分子分散剤とを組み合わせで使用することが好ましい。また、樹脂は、顔料表面へのアンカー部位を有する末端変性型高分子、グラフト型高分子、ブロック型高分子と共に、後述のアルカリ可溶性樹脂と併用して用いても良い。アルカリ可溶性樹脂としては、(メタ)アクリル酸共重合体、イタコン酸共重合体、クロトン酸共重合体、マレイン酸共重合体、部分エステル化マレイン酸共重合体等、並びに側鎖にカルボン酸を有する酸性セルロース誘導体、水酸基を有するポリマーに酸無水物を変性した樹脂が挙げられるが、特に(メタ)アクリル酸共重合体が好ましい。また、特開平10-300922号公報に記載のN位置換マレイミドモノマー共重合体、特開2004-300204号公報に記載のエーテルダイマー共重合体、特開平7-319161号公報に記載の重合性基を含有するアルカリ可溶性樹脂も好ましい。

[0106] 分散剤の含有量は、顔料100質量部に対して、1～80質量部であることが好ましく、5～70質量部がより好ましく、10～60質量部であることが更に好ましい。

[0107] (アルカリ可溶性樹脂)

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

[0108] アルカリ可溶性樹脂の分子量としては、特に定めるものではないが、重量平均分子量(M_w)が5000～100,000であることが好ましい。また、数平均分子量(M_n)は、1000～20,000であることが好ましい。

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

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

[0109] アルカリ可溶性樹脂としては、耐熱性の観点からは、ポリヒドロキシスチレン系樹脂、ポリシロキサン系樹脂、アクリル系樹脂、アクリルアミド系樹脂、アクリル／アクリルアミド共重合体樹脂が好ましく、現像性制御の観点からは、アクリル系樹脂、アクリルアミド系樹脂、アクリル／アクリルアミド共重合体樹脂が好ましい。

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

[0110] アルカリ可溶性樹脂の製造には、例えば、公知のラジカル重合法による方法を適用することができる。ラジカル重合法でアルカリ可溶性樹脂を製造する際の温度、圧力、ラジカル開始剤の種類およびその量、溶媒の種類等々の重合条件は、当業者において容易に設定可能であり、実験的に条件を定めるようにすることもできる。

[0111] アルカリ可溶性樹脂としては、側鎖にカルボン酸を有するポリマーが好ましく、メタクリル酸共重合体、アクリル酸共重合体、イタコン酸共重合体、クロトン酸共重合体、マレイン酸共重合体、部分エステル化マレイン酸共重合体、ノボラック型樹脂などのアルカリ可溶性フェノール樹脂等、並びに側鎖にカルボキシル基を有する酸性セルロース誘導体、ヒドロキシル基を有するポリマーに酸無水物を付加させたもの挙げられる。特に、（メタ）アクリル酸と、これと共重合可能な他のモノマーとの共重合体が、アルカリ可溶性樹脂として好適である。（メタ）アクリル酸と共重合可能な他のモノマーとしては、アルキル（メタ）アクリレート、アリール（メタ）アクリレート、ビニル化合物などが挙げられる。アルキル（メタ）アクリレートおよびアリール（メタ）アクリレートとしては、メチル（メタ）アクリレート、エチル

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

[0112] また、膜の架橋効率を向上させるために、重合性基を有したアルカリ可溶性樹脂を使用してもよい。重合性基としては、(メタ) アリル基、(メタ) アクリロイル基等が挙げられる。重合性基を有したアルカリ可溶性樹脂は、重合性基を側鎖に含有したアルカリ可溶性樹脂等が有用である。

重合性基を含有するアルカリ可溶性樹脂としては、ダイヤナールNRシリーズ(三菱レイヨン株式会社製)、Photomer 6173 (COOH含有 polyurethane acrylic oligomer, Diamond Shamrock Co. Ltd., 製)、ビスコートR-264、KSレジスト106 (いずれも大阪有機化学工業株式会社製)、サイクロマーPシリーズ (例えば、ACA230AA)、プラクセル CF200シリーズ (いずれもダイセル化学工業株式会社製)、Ebecryl 3800 (ダイセルユーシービー株式会社製)、アクリキュアーRD-F8 (日本触媒社製) などが挙げられる。

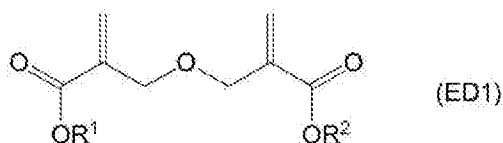
[0113] アルカリ可溶性樹脂は、ベンジル (メタ) アクリレート / (メタ) アクリル酸共重合体、ベンジル (メタ) アクリレート / (メタ) アクリル酸 / 2-

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

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

[0114] アルカリ可溶性樹脂は、下記一般式（ED1）で示される化合物および／または特開2010-168539号公報の一般式（1）で表される化合物（以下、これらの化合物を「エーテルダイマー」と称することもある。）を含むモノマー成分を重合してなるポリマー（a）を含むことも好ましい。

[0115] [化17]



[0116] 一般式（ED1）中、R¹およびR²は、それぞれ独立して、水素原子または置換基を有していてもよい炭素数1～25の炭化水素基を表す。

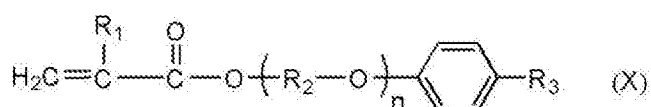
[0117] 一般式（ED1）中、R¹およびR²で表される置換基を有していてもよい炭素数1～25の炭化水素基としては、特に制限はないが、例えば、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、tert-ブチル、tert-アミル、ステアリル、ラウリル、2-エチルヘキシル

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

[0118] エーテルダイマーの具体例としては、例えば、特開2013-29760号公報の段落0317を参酌することができ、この内容は本明細書に組み込まれる。エーテルダイマーは、1種のみであってもよいし、2種以上であってもよい。一般式(ED1)で示される化合物由来の構造体は、その他のモノマーを共重合させてもよい。

[0119] アルカリ可溶性樹脂は、下記式(X)で示される化合物に由来する構造単位を含んでいてもよい。

[化18]

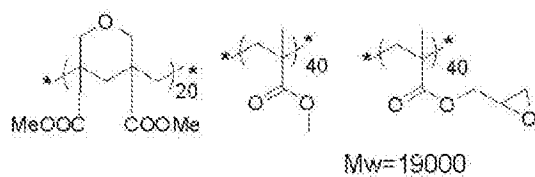
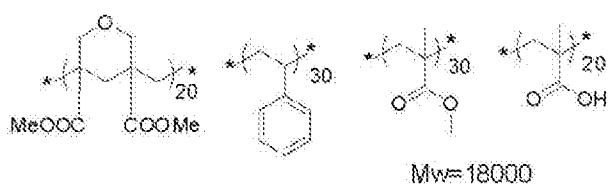
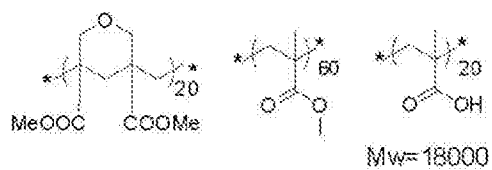
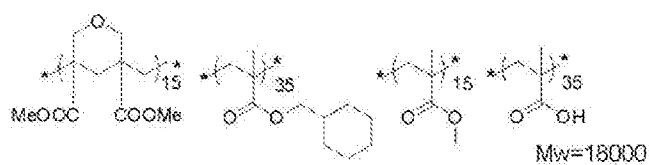
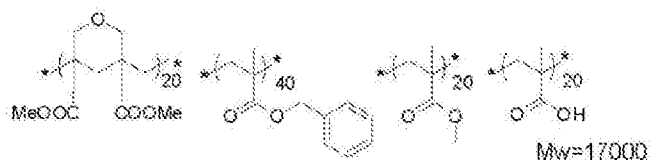
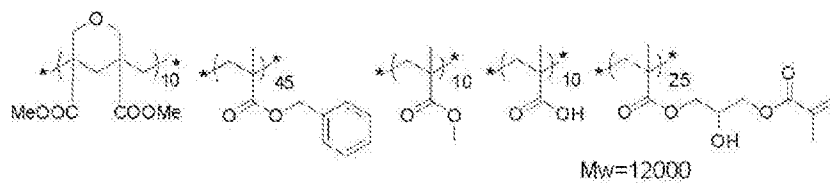


式(X)において、 R_1 は、水素原子またはメチル基を表し、 R_2 は炭素数2～10のアルキレン基を表し、 R_3 は、水素原子またはベンゼン環を含んでもよい炭素数1～20のアルキル基を表す。 n は1～15の整数を表す。

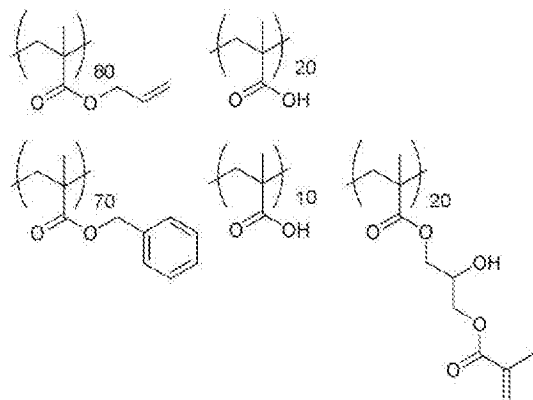
[0120] 上記式(X)において、 R_2 のアルキレン基の炭素数は、2～3が好ましい。また、 R_3 のアルキル基の炭素数は1～20であるが、より好ましくは1～10であり、 R_3 のアルキル基はベンゼン環を含んでもよい。 R_3 で表されるベンゼン環を含むアルキル基としては、ベンジル基、2-フェニル(イソ)プロピル基等を挙げることができる。

[0121] アルカリ可溶性樹脂の具体例としては、以下が挙げられる。

[化19]



[化20]



[0122] アルカリ可溶性樹脂は、特開 2012-208494 号公報段落 0558～0571（対応する米国特許出願公開第 2012/0235099 号明細書の<0685>～[0700]）以降の記載を参酌でき、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

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

[0123] アルカリ可溶性樹脂の酸価は、30～500 mg KOH/g が好ましい。下限は、50 mg KOH/g 以上がより好ましく、70 mg KOH/g 以上が更に好ましい。上限は、400 mg KOH/g 以下がより好ましく、200 mg KOH/g 以下がさらに好ましく、150 mg KOH/g 以下が特に好ましく、120 mg KOH/g 以下が一層も好ましい。

[0124] アルカリ可溶性樹脂の含有量は、硬化性組成物の全固形分に対して、0.1～20 質量% が好ましい。下限は、0.5 質量% 以上が好ましく、1 質量% 以上がより好ましく、2 質量% 以上が更に好ましく、3 質量% 以上が特に好ましい。上限は、12 質量% 以下がより好ましく、10 質量% 以下が更に好ましい。本発明の硬化性組成物は、アルカリ可溶性樹脂を、1 種類のみを含んでいてもよいし、2 種類以上含んでいてもよい。2 種類以上含む場合は、その合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0125] <<溶剤>>

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

[0126] 有機溶剤の例としては、例えば、以下のものが挙げられる。

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

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

[0127] 有機溶剤は、1種単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

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

本発明において、有機溶剤は、過酸化物の含有率が 0.8 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。

[0128] 溶剤の含有量は、硬化性組成物の全量に対し、10～90質量%であることが好ましく、20～80質量%であることがより好ましく、25～75質量%であることが更に好ましい。

[0129] <<重合禁止剤>>

本発明の硬化性組成物は、硬化性組成物の製造中又は保存中において、硬化性化合物の不要な熱重合を阻止するために、重合禁止剤を含有させてもよ

い。

重合禁止剤としては、ハイドロキノン、パラメトキシフェノール、ジ-tert-ブチル-パラクレゾール、ピロガロール、tert-ブチルカテコール、ベンゾキノン、4, 4'-チオビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-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第一セリウム塩等が挙げられる。中でも、パラメトキシフェノールが好ましい。

重合禁止剤の含有量は、硬化性組成物の全固形分に対して、0.01~5質量%が好ましい。

[0130] <<基板密着剤>>

本発明の硬化性組成物は、基板密着剤を含有することができる。

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

シラン系カップリング剤としては、例えば、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、等が挙げられる。中でも、基板密着剤としては、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシランが好ましい。基板密着剤の市販品としては、N- β -アミノエチル- γ -アミノプロピル-メチルジメトキシシラン（信越化学工業社製商品名 KBM-602）、N- β -アミノエチル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン（信越化学工業社製商品名 KBM-603）、N- β -アミノエチル- γ -アミノプロピルトリエトキシシラン（信越化学工業社製商品名 KBE-602）、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン（信越化学工業社製商品名 KBM-903）、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン（信越化学工業社製商品名 KBE-903）、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン（信越化学工業社製商品名 KBM-50

3)、グリシドキシオクチルトリメトキシシラン(信越化学工業社製商品名 KBM-4803)などが挙げられる。

[0131] また、シランカップリング剤は、分子内に少なくとも珪素原子と窒素原子と硬化性官能基とを有し、かつ、珪素原子に結合した加水分解性基を有するシランカップリング剤Yを用いることもできる。

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

[0132] シランカップリング剤Yは、分子内に少なくとも1つの珪素原子を有すればよく、珪素原子は、以下の原子、置換基と結合できる。それらは同じ原子、置換基であっても異なってもよい。結合しうる原子、置換基は、水素原子、ハロゲン原子、水酸基、炭素数1から20のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アルキル基及び／又はアリール基で置換可能なアミノ基、シリル基、炭素数1から20のアルコキシ基、アリーロキシ基などが挙げられる。これらの置換基はさらに、シリル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アルコキシ基、アリーロキシ基、チオアルコキシ基、アルキル基及び／又はアリール基で置換可能なアミノ基、ハロゲン原子、スルホンアミド基、アルコキシカルボニル基、アミド基、ウレア基、アンモニウム基、アルキルアンモニウム基、カルボキシル基、又はその塩、スルホ基、又はその塩などで置換されていてもよい。

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

シランカップリング剤Yは、式(Z)で表される基が含まれていてもよい。



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

[0133] シランカップリング剤Yは、分子内に窒素原子を少なくとも1つ以上有し、窒素原子は、2級アミノ基或いは3級アミノ基の形態で存在することが好ましく、即ち、窒素原子は置換基として少なくとも1つの有機基を有することが好ましい。なお、アミノ基の構造としては、含窒素ヘテロ環の部分構造の形態で分子内に存在してもよく、アニリンなど置換アミノ基として存在していてもよい。ここで、有機基としては、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、または、これらの組み合わせなどが挙げられる。これらはさらに置換基を有してもよく、導入可能な置換基としては、シリル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アルコキシ基、アリーロキシ基、チオアルコキシ基、アミノ基、ハロゲン原子、スルホンアミド基、アルコキシカルボニル基、カルボニルオキシ基、アミド基、ウレア基、アルキレンオキシ基アンモニウム基、アルキルアンモニウム基、カルボキシル基、又はその塩、スルホ基などが挙げられる。

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

[0134] シランカップリング剤Yに含まれる硬化性官能基は、(メタ)アクリロイルオキシ基、エポキシ基、オキセタニル基、イソシアナート基、ヒドロキシル基、アミノ基、カルボキシル基、チオール基、アルコキシシリル基、メチロール基、ビニル基、(メタ)アクリルアミド基、スチリル基、及び、マレイミド基からなる群から選択される1種以上であることが好ましく、(メタ)アクリロイルオキシ基、エポキシ基、及びオキセタニル基からなる群から選択される1種以上であることがより好ましく、(メタ)アクリロイルオキシ基、エポキシ基、及び、オキセタニル基からなる群から選択される1種以上がより好ましい。

[0135] シランカップリング剤Yには、硬化性官能基は一分子中に少なくとも一つ以上有していればよいが、硬化性官能基を2以上有する態様をとることも可能であり、感度、安定性の観点からは、硬化性官能基を2～20有することが好ましく、4～15有することがさらに好ましく、最も好ましくは分子内に硬化性官能基を6～10有する態様である。

[0136] シランカップリング剤Yは、例えば以下の式(Y)で表される化合物が挙げられる。



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

LNは、窒素原子を有する(n+1)価の連結基を表し、

mは1～3の整数を表し、nは1以上の整数を表す。

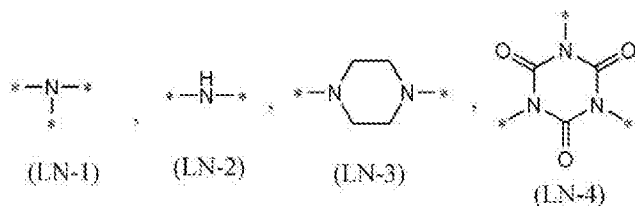
式(Y)のR^{y1}、R^{y2}、R^{y3}およびmは、式(W)のR^{z1}、R^{z2}、R^{z3}およびmと同義であり、好ましい範囲も同様である。

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

式(Y)のLNは、窒素原子を有する基を表す。

窒素原子を有する基としては、下記式(LN-1)～(LN-4)から選ばれる少なくとも一種、または、下記式(LN-1)～(LN-4)と、-CO-、-CO₂-、-O-、-S-および-SO₂-から選ばれる少なくとも1種との組み合わせからなる基が挙げられる。アルキレン基は、直鎖および分岐のいずれでもよい。アルキレン基およびアリーレン基は、無置換であってもよく、置換基を有していてもよい。置換基としては、ハロゲン原子、ヒドロキシ基が挙げられる。

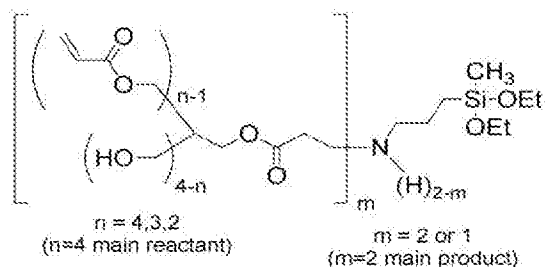
[化21]



式中、*は、連結手を表す。

[0137] シランカップリング剤Ｙの具体例としては、例えば下記化合物が挙げられる。式中E tはエチル基を表す。また、特開２００９－２８８７０３号公報の段落番号００１８～００３６に記載の化合物が挙げられ、この内容は本明細書に組み込まれることとする。

[化22]



[0138] 基板密着剤の含有量は、硬化性組成物の全固形分に対して、0.1～30質量%が好ましく、0.5～20質量%がより好ましく、1～10質量%が特に好ましい。

[0139] <<界面活性剤>>

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

[0140] 上記組成物にフッ素系界面活性剤を含有させることで、塗布液として調製したときの液特性（特に、流動性）がより向上し、塗布厚の均一性や省液性をより改善することができる。

即ち、フッ素系界面活性剤を含有する組成物を適用した塗布液を用いて膜

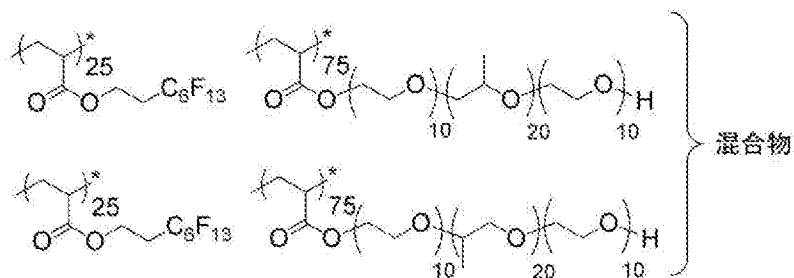
形成する場合においては、被塗布面と塗布液との界面張力が低下して、被塗布面への濡れ性が改善され、被塗布面への塗布性が向上する。このため、厚みムラの小さい均一厚の膜形成をより好適に行うことができる。

[0141] フッ素系界面活性剤中のフッ素含有率は、3～40質量%が好適であり、より好ましくは5～30質量%であり、特に好ましくは7～25質量%である。フッ素含有率がこの範囲内であるフッ素系界面活性剤は、塗布膜の厚さの均一性や省液性の点で効果的であり、組成物中における溶解性も良好である。

[0142] フッ素系界面活性剤としては、例えば、メガファックF171、同F172、同F173、同F176、同F177、同F141、同F142、同F143、同F144、同R30、同F437、同F475、同F479、同F482、同F554、同F780、RS-72-K（以上、DIC（株）製）、フロラードFC430、同FC431、同FC171（以上、住友スリーエム（株）製）、サーフロンS-382、同SC-101、同SC-103、同SC-104、同SC-105、同SC1068、同SC-381、同SC-383、同S393、同KH-40（以上、旭硝子（株）製）、PF636、PF656、PF6320、PF6520、PF7002（OMNOVA社製）等が挙げられる。フッ素系界面活性剤としてブロックポリマーを用いることもでき、具体例としては、例えば特開2011-89090号公報に記載された化合物が挙げられる。

フッ素系界面活性剤は、フッ素原子を有する（メタ）アクリレート化合物に由来する繰り返し単位と、アルキレンオキシ基（好ましくはエチレンオキシ基、プロピレンオキシ基）を2以上（好ましくは5以上）有する（メタ）アクリレート化合物に由来する繰り返し単位と、を含む含フッ素高分子化合物も好ましく用いることができ、下記化合物も本発明で用いられるフッ素系界面活性剤として例示される。

[化23]



上記の化合物の重量平均分子量は、例えば、14,000である。

[0143] ノニオン系界面活性剤として具体的には、グリセロール、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン並びにそれらのエトキシレート及びプロポキシレート（例えば、グリセロールプロポキシレート、グリセリンエトキシレート等）、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレート、ソルビタン脂肪酸エステル（BASF社製のプルロニックL10、L31、L61、L62、10R5、17R2、25R2、テトロニック304、701、704、901、904、150R1、ソルスパース20000（日本ルーブリゾール（株）製）等が挙げられる。また、和光純薬工業社製の、NCW-101、NCW-1001、NCW-1002を使用することもできる。

[0144] カチオン系界面活性剤として具体的には、フタロシアニン誘導体（商品名：EFKA-745、森下産業（株）製）、オルガノシロキサンポリマーKP341（信越化学工業（株）製）、（メタ）アクリル酸系（共）重合体ポリフローNo. 75、No. 90、No. 95（共栄社化学（株）製）、W001（裕商（株）製）等が挙げられる。

[0145] アニオン系界面活性剤として具体的には、W004、W005、W017（裕商（株）社製）、サンデットBL（三洋化成（株）社製）等が挙げられる。

[0146] シリコン系界面活性剤としては、例えば、トーレシリコンDC3PA、トーレシリコンSH7PA、トーレシリコンDC11PA、トーレシリコンSH21PA、トーレシリコンSH28PA、トーレシリコンSH29PA、トーレシリコンSH30PA、トーレシリコンSH8400（以上、東レ・ダウコーニング（株）製）、TSF-4440、TSF-4300、TSF-4445、TSF-4460、TSF-4452（以上、モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ社製）、KP341、KF6001、KF6002（以上、信越シリコン株式会社製）、BYK307、BYK323、BYK330（以上、ビュッケミー社製）等が挙げられる。

[0147] 界面活性剤は、1種のみを用いてもよいし、2種類以上を組み合わせてもよい。

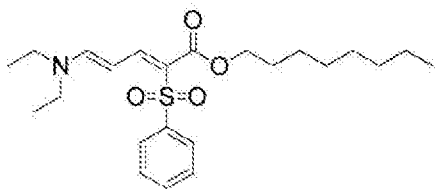
界面活性剤の含有量は、硬化性組成物の全固形分に対して、0.001～2.0質量%が好ましく0.005～1.0質量%がより好ましい。

[0148] <<紫外線吸収剤>>

本発明の硬化性組成物は、紫外線吸収剤を含有してもよい。

紫外線吸収剤は、公知の化合物を用いることができる。紫外線吸収剤は、アミノ基を有する共役ジエン系化合物が好ましく、特開2009-217221号公報の段落番号0038～0052に記載の化合物が挙げられる。例えば、下記化合物が挙げられる。

[化24]



市販品としては、例えば、UV503（大東化学株式会社）などが挙げられる。

紫外線吸収剤の含有量は、組成物の全固形分に対して、0.01～10質

量%であることが好ましく、0.01～5質量%であることがより好ましい。

[0149] <<その他成分>>

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

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

[0150] 用いる原料等により組成物中に金属元素が含まれることがあるが、欠陥発生抑制等の観点で、組成物中の第2族元素（カルシウム、マグネシウム等）の含有量は50ppm以下であることが好ましく、0.01～10ppmに制御することが好ましい。また、組成物中の無機金属塩の総量は100ppm以下であることが好ましく、0.5～50ppmに制御することがより好ましい。

[0151] <顔料分散液の製造方法、硬化性組成物の製造方法>

本発明で用いられる顔料分散液の製造方法は、顔料を、溶剤の存在下で分散する工程を含むことが好ましい。上記分散は、必要に応じて、樹脂（分散剤）、顔料誘導体などを更に加えて行ってもよい。上記分散は、ビーズミル等の分散装置を用いて行うことができる。

[0152] また、本発明の硬化性組成物が、 α 型オキシチタニウムフタロシアニン顔料と、 α 型オキシチタニウムフタロシアニン顔料以外の顔料を含む場合、本発明の硬化性組成物の製造方法は、 α 型オキシチタニウムフタロシアニン顔料と、 α 型オキシチタニウムフタロシアニン顔料以外の顔料とを、溶剤の存在下で分散する（共分散する）工程を含む。また、顔料ごとに上記分散を行

い、各顔料を分散させた顔料分散液を混合して製造することもできる。 α 型オキシチタニウムフタロシアニン顔料以外の顔料としては、有彩色顔料および有機系黒色顔料が挙げられる。また、 α 型オキシチタニウムフタロシアニン顔料はミリング処理を行ったものを用いてもよい。

本発明においては、硬化性組成物は、 α 型オキシチタニウムフタロシアニン顔料と、 α 型オキシチタニウムフタロシアニン顔料以外の顔料とを共分散して製造することが好ましい。この態様によれば、 α 型オキシチタニウムフタロシアニン顔料単独では分散安定性が不十分な場合、あとから分光調整のために添加する有彩色着色剤や有機系黒色着色剤などを、 α 型オキシチタニウムフタロシアニン顔料の分散時に添加し共分散することで、 α 型オキシチタニウムフタロシアニン顔料の分散安定性が向上するという効果が得られる。有彩色着色剤や有機系黒色着色剤は一般的に分散安定性に優れることが知られており、 α 型オキシチタニウムフタロシアニン顔料と共分散することで、 α 型オキシチタニウムフタロシアニン顔料の分散安定性が向上したものと推定する。

[0153] 上記顔料分散液に対し、硬化性化合物などの各成分を添加することで、本発明の硬化性組成物が得られる。他の成分は、一括配合してもよいし、各成分を溶剤に溶解・分散した後に逐次配合してもよい。また、配合する際の投入順序や作業条件は特に制約を受けない。例えば、全成分を同時に溶剤に溶解・分散して組成物を調製してもよいし、必要に応じては、各成分を適宜2つ以上の溶液・分散液としておいて、使用時（塗布時）にこれらを混合して組成物として調製してもよい。

[0154] 硬化性組成物の製造にあたり、異物の除去や欠陥の低減などの目的で、フィルタでろ過することが好ましい。フィルタとしては、従来からろ過用途等に用いられているものであれば特に限定されることがなく用いることができる。例えば、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）等のフッ素樹脂、ナイロン（例えばナイロンー6、ナイロンー6，6）等のポリアミド系樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン（PP）等のポリオレフィン樹脂（高密度、超

高分子量を含む）等によるフィルタが挙げられる。これら素材の中でもポリプロピレン（高密度ポリプロピレンを含む）およびナイロンが好ましい。

フィルタの孔径は、 $0.01 \sim 7.0 \mu\text{m}$ 程度が適しており、好ましくは $0.01 \sim 3.0 \mu\text{m}$ 程度、さらに好ましくは $0.05 \sim 0.5 \mu\text{m}$ 程度である。この範囲とすることにより、後工程において均一及び平滑な組成物の調製を阻害する、微細な異物を確実に除去することが可能となる。また、ファイバ状のろ材を用いることも好ましく、ろ材としては例えばポリプロピレンファイバ、ナイロンファイバ、グラスファイバ等が挙げられ、具体的にはロキテクノ社製のSBPタイプシリーズ（SBP008など）、TPRタイプシリーズ（TPR002、TPR005など）、SHPXタイプシリーズ（SHPX003など）のフィルタカートリッジを用いることができる。

[0155] フィルタを使用する際、異なるフィルタを組み合わせてもよい。その際、第1のフィルタでのフィルタリングは、1回のみでもよいし、2回以上行ってもよい。

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

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

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

[0156] <膜>

次に、本発明の膜について説明する。

本発明の膜は、上述した本発明の硬化性組成物を硬化してなるものである。本発明の膜は、赤外線カットフィルタや、赤外線透過フィルタとして用い

ることができる。本発明の膜は、パターンを有していてもよく、パターンを有さない膜（平坦膜）であってもよい。

α 型オキシチタニウムフタロシアニン顔料は、可視領域の透過性が良好で、かつ、波長800～900nm（特に850nm近傍）における波長の光に対する遮光性に優れているので、本発明の膜を赤外線カットフィルタとして用いることで、可視領域の透過性が良好で、かつ、波長800nm以上（好ましくは、800～900nm）の波長の光を遮光するフィルタとすることができる。

また、 α 型オキシチタニウムフタロシアニン顔料は、波長900nmを超える波長域の光に対する透過性にも優れているので、可視光を遮光する色材（好ましくは、2種以上の有彩色着色剤を含有する色材と併用することで、赤外線透過フィルタとして好ましく用いることができる。赤外線透過フィルタは、例えば、可視光を遮光し、波長900nm以上の波長の光を透過するフィルタが挙げられる。なお、本発明の膜を、赤外線透過フィルタとして用いる場合、 α 型オキシチタニウムフタロシアニン顔料と、可視光を遮光する色材（好ましくは、2種以上の有彩色着色剤を含有する色材、または、有機系黒色着色剤を少なくとも含有する色材）とを含む組成物を用いたフィルタであるか、 α 型オキシチタニウムフタロシアニン顔料を含む層の他に、可視光を遮光する色材の層が別途存在するフィルタであることが好ましい。本発明の膜を赤外線透過フィルタとして用いる場合、 α 型オキシチタニウムフタロシアニン顔料は、透過する光（赤外線）の赤外領域をより長波長側に限定する役割を有している。

[0157] 本発明の膜を、赤外線透過フィルタとして用いる場合、以下の（1）および／または（2）の分光特性を有することが好ましい。この態様によれば、可視光線由来のノイズが少ない状態で赤外線（好ましくは、波長900nm以上の光）を透過可能な膜とすることができる。

[0158] （1）：膜の厚み方向における光の透過率の、波長400～830nmの範囲における最大値が20%以下であり、膜の厚み方向における光の透過率

の、波長1000～1300nmの範囲における最小値が70%以上であることが好ましい。膜の厚み方向における光の透過率の、波長400～830nmの範囲における最大値は、20%以下が好ましく、10%以下がより好ましい。膜の厚み方向における光の透過率の、波長1000～1300nmの範囲における最小値は、70%以上が好ましく、80%以上がより好ましい。

[0159] (2)：膜の厚み方向における光の透過率の、波長450～650nmの範囲における最大値が20%以下であり、膜の厚み方向における、波長835nmの光の透過率が20%以下であり、膜の厚み方向における光の透過率の、波長1000～1300nmの範囲における最小値が70%以上であることが好ましい。膜の厚み方向における光の透過率の、波長450～650nmの範囲における最大値は、20%以下であることが好ましく、10%以下がより好ましい。膜の厚み方向における光の透過率の、波長650～835nmの範囲における最大値は、50%以下であることが好ましく、30%以下がより好ましい。膜の厚み方向における、波長835nmの光の透過率は、20%以下であることが好ましく、10%以下がより好ましい。膜の厚み方向における光の透過率の、波長1000～1300nmの範囲における最小値が、70%以上であることが好ましく、80%以上がより好ましい。

[0160] 本発明の膜の分光特性は、紫外可視近赤外分光光度計（日立ハイテクノロジーズ社製 U-4100）の分光光度計を用いて、波長300～1300nmの範囲において透過率を測定した値である。

[0161] 本発明の膜を、赤外線カットフィルタとして用いる場合、有彩色着色剤は含有してもよく、含有しなくてもよいが、 α 型オキシチタニウムフタロシアニン顔料の他に、有彩色着色剤を更に含有させることで、赤外線カットフィルタとカラーフィルタとしての機能を備えたフィルタとすることもできる。

[0162] 本発明の膜を、赤外線カットフィルタまたは赤外線透過フィルタとして用いる場合、赤外線カットフィルタと赤外線透過フィルタと組み合わせて用いることもできる。赤外線カットフィルタと、赤外線透過フィルタとを組み合

わせて用いることで、特定波長の赤外線を検出する赤外線センサの用途に好ましく用いることができる。両者のフィルタを組み合わせる場合、赤外線カットフィルタおよび赤外線透過フィルタの一方を、本発明の硬化性組成物を用いて形成した膜（本発明の膜）とし、他方を本発明の硬化性組成物以外の硬化性組成物を用いて形成した膜であることが好ましい。

[0163] また、本発明の膜を赤外線カットフィルタとして用いる場合、赤外線カットフィルタは、カラーフィルタと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。赤外線カットフィルタと、カラーフィルタとが厚み方向で隣接していない場合は、カラーフィルタが形成された基材とは別の基材に赤外線カットフィルタが形成されていてもよく、赤外線カットフィルタ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。

[0164] 本発明の膜の膜厚は、目的に応じて適宜調整できる。膜厚は、 $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下がさらに好ましい。膜厚の下限は、 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $0.2\text{ }\mu\text{m}$ 以上がより好ましく、 $0.3\text{ }\mu\text{m}$ 以上が更に好ましい。

本発明の膜は、CCDやCMOS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。

[0165] <パターン形成方法>

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

[0166] 赤外線カットフィルタと、カラーフィルタとが積層した積層体を製造する場合は、赤外線カットフィルタとのパターン形成と、カラーフィルタのパターン形成は、別々に行ってもよい。また、赤外線カットフィルタとカラーフィルタとの積層体に対してパターン形成を行ってもよい（すなわち、赤外線カットフィルタとカラーフィルタとのパターン形成を同時に行ってもよい）

。

[0167] 赤外線カットフィルタとカラーフィルタのパターン形成とを、別々に行う場合とは、次の態様を意味する。赤外線カットフィルタおよびカラーフィルタのいずれか一方に対してパターン形成を行う。次いで、パターン形成したフィルタ層上に、他方のフィルタ層を形成する。次いで、パターン形成を行っていないフィルタ層に対してパターン形成を行う。

[0168] パターン形成方法は、フォトリソグラフィによるパターン形成方法であってもよく、ドライエッチングによるパターン形成方法であってもよい。

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

ドライエッチングによるパターン形成方法であると、硬化性組成物は、フォトリソ機能が不要なため、赤外線吸収剤などの濃度を上げることができるという効果が得られる。

[0169] 赤外線カットフィルタのパターン形成と、カラーフィルタのパターン形成とを、別々に行う場合、各フィルタ層のパターン形成方法は、フォトリソグラフィ法のみ、または、ドライエッチング法のみで行ってもよい。また、一方のフィルタ層をフォトリソグラフィ法でパターン形成し、他方のフィルタ層をドライエッチング法でパターン形成してもよい。ドライエッチング法とフォトリソグラフィ法とを併用してパターン形成を行う場合、1層目のパターンは、ドライエッチング法によりパターン形成を行い、2層目以降のパターンは、フォトリソグラフィ法によりパターン形成を行うことが好ましい。

[0170] フォトリソグラフィ法によるパターン形成は、各硬化性組成物を用いて支持体上に硬化性組成物層を形成する工程と、硬化性組成物層をパターン状に露光する工程と、未露光部を現像除去してパターンを形成する工程と、を含むことが好ましい。必要に応じて、硬化性組成物層をベークする工程（プリベーク工程）、および、現像されたパターンをベークする工程（ポストベーク工程）を設けてもよい。

また、ドライエッチング法によるパターン形成は、各硬化性組成物を用い

て支持体上に組物層を形成し、硬化して硬化物層を形成する工程と、硬化物層上にフォトリソ層を形成する工程と、露光および現像することによりフォト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と、レジストパターンをエッチングマスクとして硬化物層をドライエッチングしてパターンを形成する工程とを含むことが好ましい。以下、各工程について説明する。

[0171] <<硬化性組成物層を形成する工程>>

硬化性組成物層を形成する工程では、各硬化性組成物を用いて、支持体上に硬化性組成物層を形成する。

[0172] 支持体としては、例えば、基板（例えば、シリコン基板）上にCCDやCMOS等の固体撮像素子（受光素子）が設けられた固体撮像素子用基板を用いることができる。

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

支持体上には、必要により、上部の層との密着改良、物質の拡散防止或いは基板表面の平坦化のために下塗り層を設けてもよい。

[0173] 支持体上への硬化性組成物の適用方法としては、スリット塗布、インクジェット法、回転塗布、流延塗布、ロール塗布、スクリーン印刷法等の各種の方法を用いることができる。

[0174] 支持体上に形成した硬化性組成物層は、乾燥（プリベーク）してもよい。低温プロセスによりパターンを形成する場合は、プリベークを行わなくてもよい。

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

することができる。

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

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

[0175] (フォトリソグラフィ法でパターン形成する場合)

<<露光工程>>

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

露光に際して用いることができる放射線（光）としては、g線、i線等の紫外線が好ましく（特に好ましくはi線）用いられる。照射量（露光量）は、例えば、30～5000 mJ/cm²が好ましい。上限は、3000 mJ/cm²以下が好ましく、2000 mJ/cm²以下がより好ましく、1500 mJ/cm²以下が更に好ましい。下限は、50 mJ/cm²以上がより好ましく、80 mJ/cm²以上が特に好ましい。

[0176] <<現像工程>>

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

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

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

。

[0177] 現像液に用いるアルカリ剤としては、例えば、アンモニア水、エチルアミン、ジエチルアミン、ジメチルエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド、ベンジルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、コリン、ピロール、ピペリジン、1, 8-ジアザビシクロ[5, 4, 0]-7-ウンデセンなどの有機アルカリ性化合物が挙げられる。これらのアルカリ剤を濃度が0.001~10質量%、好ましくは0.01~1質量%となるように純水で希釈したアルカリ性水溶液が現像液として好ましく使用される。

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

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

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

[0178] 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、現像後の膜を、上記条件になるようにホットプレートや

コンベクションオープン（熱風循環式乾燥機）、高周波加熱機等の加熱手段を用いて、連続式あるいはバッチ式で行うことができる。また、低温プロセスによりパターンを形成する場合は、ポストベークは行わなくてもよい。

[0179] （ドライエッチング法でパターン形成する場合）

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

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

[0180] フォトレジスト層としては、例えば、紫外線（g線、h線、i線）、エキシマレーザ等を含む遠紫外線、電子線、イオンビームおよびX線等の放射線に感応するポジ型の感放射線性組成物が好ましく用いられる。放射線のうち、g線、h線、i線が好ましく、中でもi線が好ましい。

具体的には、ポジ型の感放射線性組成物として、キノンジアジド化合物およびアルカリ可溶性樹脂を含有する組成物が好ましい。キノンジアジド化合物およびアルカリ可溶性樹脂を含有するポジ型の感放射線性組成物は、500nm以下の波長の光照射によりキノンジアジド基が分解してカルボキシル基を生じ、結果としてアルカリ不溶状態からアルカリ可溶性になることを利用するものである。このポジ型フォトレジストは解像力が著しく優れているので、IC（integrated circuit）やLSI（Large Scale Integration）等の集積回路の作製に用いられている。キノンジアジド化合物としては、ナフトキノンジアジド化合物が挙げられる。市販品としては例えばFH622BC（富士フイルムエレクトロニクスマテリアルズ社製）などが挙げられる。

- [0181] フォトレジスト層の厚みとしては、0.1～3 μm が好ましく、0.2～2.5 μm がより好ましく、0.3～2 μm がさらに好ましい。なお、ポジ型の感放射線性組成物の塗布方法は、上述した硬化性組成物の塗布方法を用いて好適に行なえる。
- [0182] 次いで、フォトレジスト層を露光および現像することにより、レジスト貫通孔群が設けられたレジストパターン（パターニングされたフォトレジスト層）を形成する。レジストパターンの形成は、特に制限なく、従来公知のフォトリソグラフィの技術を適宜最適化して行なうことができる。露光および現像によりフォトレジスト層に、レジスト貫通孔群が設けられることによって、次のエッチングで用いられるエッチングマスクとしてのレジストパターンが、硬化物層上に設けられる。
- [0183] フォトレジスト層の露光は、所定のマスクパターンを介して、ポジ型またはネガ型の感放射線性組成物に、g線、h線、i線等、好ましくはi線で露光を施すことにより行なうことができる。露光後は、現像液で現像処理することにより、着色パターンを形成しようとする領域に合わせてフォトレジストが除去される。
- [0184] 現像液としては、硬化物層には影響を与えず、ポジレジストの露光部およびネガレジストの未硬化部を溶解するものであればいずれも使用可能である。例えば、種々の溶剤の組み合わせやアルカリ性の水溶液を用いることができる。アルカリ性の水溶液としては、アルカリ性化合物を濃度が0.001～10質量%、好ましくは0.01～5質量%となるように溶解して調製されたアルカリ性水溶液が好適である。アルカリ性化合物は、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、珪酸ナトリウム、メタ珪酸ナトリウム、アンモニア水、エチルアミン、ジエチルアミン、ジメチルエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、コリン、ピロール、ピペリジン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン等が挙げられる。尚、アルカリ性水溶液を用いた場合は、一般に現像後に水で洗浄処理が施される。

[0185] 次に、レジストパターンをエッチングマスクとして、硬化物層に貫通孔群が形成されるようにドライエッチングによりパターンニングする。

[0186] ドライエッチングとしては、パターン断面をより矩形に近く形成する観点や支持体へのダメージをより低減する観点から、以下の形態で行なうのが好ましい。

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

[0187] ドライエッチングは、下記手法により事前にエッチング条件を求めて行なう。

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

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

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

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

(5) 上述した(3)および(4)の合計時間に対してオーバーエッチン

グ時間を算出し、オーバーエッチングを実施する。

- [0188] 第1段階のエッチング工程で用いる混合ガスとしては、被エッチング膜である有機材料を矩形に加工する観点から、フッ素系ガスおよび酸素ガス（ O_2 ）を含むことが好ましい。また、第1段階のエッチング工程は、支持体が露出しない領域までエッチングする形態にすることで、支持体のダメージを回避することができる。また、第2段階のエッチング工程およびオーバーエッチング工程は、第1段階のエッチング工程でフッ素系ガスおよび酸素ガスの混合ガスにより支持体が露出しない領域までエッチングを実施した後、支持体のダメージ回避の観点から、窒素ガスおよび酸素ガスの混合ガスを用いてエッチング処理を行なうのが好ましい。
- [0189] 第1段階のエッチング工程でのエッチング量と、第2段階のエッチング工程でのエッチング量との比率は、第1段階のエッチング工程でのエッチング処理による矩形性を損なわないように決定することが重要である。なお、全エッチング量（第1段階のエッチング工程でのエッチング量と第2段階のエッチング工程でのエッチング量との総和）中における後者の比率は、0%より大きく50%以下である範囲が好ましく、10～20%がより好ましい。エッチング量とは、被エッチング膜の残存する膜厚とエッチング前の膜厚との差から算出される量をいう。
- [0190] また、エッチングは、オーバーエッチング処理を含むことが好ましい。オーバーエッチング処理は、オーバーエッチング比率を設定して行なうことが好ましい。また、オーバーエッチング比率は、初めに行なうエッチング処理時間より算出することが好ましい。オーバーエッチング比率は任意に設定できるが、フォトリソグの耐性耐性と被エッチングパターンの矩形性維持の点で、エッチング工程におけるエッチング処理時間の30%以下であることが好ましく、5～25%であることがより好ましく、10～15%であることが特に好ましい。
- [0191] 次いで、エッチング後に残存するレジストパターン（すなわちエッチングマスク）を除去する。レジストパターンの除去は、レジストパターン上に剥

離液または溶剤を付与して、レジストパターンを除去可能な状態にする工程と、レジストパターンを洗浄水を用いて除去する工程とを含むことが好ましい。

[0192] レジストパターン上に剥離液または溶剤を付与し、レジストパターンを除去可能な状態にする工程としては、例えば、剥離液または溶剤を少なくともレジストパターン上に付与し、所定の時間停滞させてパドル現像する工程を挙げることができる。剥離液または溶剤を停滞させる時間としては、特に制限はないが、数十秒から数分であることが好ましい。

[0193] また、レジストパターンを洗浄水を用いて除去する工程としては、例えば、スプレー式またはシャワー式の噴射ノズルからレジストパターンに洗浄水を噴射して、レジストパターンを除去する工程を挙げることができる。洗浄水としては、純水を好ましく用いることができる。また、噴射ノズルとしては、その噴射範囲内に支持体全体が包含される噴射ノズルや、可動式の噴射ノズルであってその可動範囲が支持体全体を包含する噴射ノズルを挙げることができる。噴射ノズルが可動式の場合、レジストパターンを除去する工程中に支持体中心部から支持体端部までを2回以上移動して洗浄水を噴射することで、より効果的にレジストパターンを除去することができる。

[0194] 剥離液は、一般には有機溶剤を含有するが、無機溶媒をさらに含有してもよい。有機溶剤としては、例えば、1)炭化水素系化合物、2)ハロゲン化炭化水素系化合物、3)アルコール系化合物、4)エーテルまたはアセタール系化合物、5)ケトンまたはアルデヒド系化合物、6)エステル系化合物、7)多価アルコール系化合物、8)カルボン酸またはその酸無水物系化合物、9)フェノール系化合物、10)含窒素化合物、11)含硫黄化合物、12)含フッ素化合物が挙げられる。剥離液としては、含窒素化合物を含有することが好ましく、非環状含窒素化合物と環状含窒素化合物とを含むことがより好ましい。

[0195] 非環状含窒素化合物としては、ヒドロキシル基を有する非環状含窒素化合物であることが好ましい。具体的には、例えば、モノイソプロパノールアミ

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

[0196] 剥離液は、非環状含窒素化合物と環状含窒素化合物とを含むことが好ましいが、中でも、非環状含窒素化合物として、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、およびトリエタノールアミンから選ばれる少なくとも1種と、環状含窒素化合物として、N-メチル-2-ピロリドンおよびN-エチルモルホリンから選ばれる少なくとも1種とを含むことがより好ましく、モノエタノールアミンとN-メチル-2-ピロリドンとを含むことがさらに好ましい。

[0197] 剥離液で除去するときには、パターンの上に形成されたレジストパターンが除去されていればよく、パターンの側壁にエッチング生成物であるデポ物が付着している場合でも、デポ物が完全に除去されていなくてもよい。デポ物とは、エッチング生成物が硬化物層の側壁に付着し堆積したものをいう。

[0198] 剥離液としては、非環状含窒素化合物の含有量が、剥離液100質量部に対して9質量部以上11質量部以下であって、環状含窒素化合物の含有量が、剥離液100質量部に対して65質量部以上70質量部以下であるものが

望ましい。また、剥離液は、非環状含窒素化合物と環状含窒素化合物との混合物を純水で希釈したものが好ましい。

[0199] <固体撮像素子>

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

[0200] 支持体上に、固体撮像素子（電荷結合素子（CCD）イメージセンサ、相補型金属酸化膜半導体（CMOS）イメージセンサ等）の受光エリアを構成する複数のフォトダイオードおよびポリシリコン等からなる転送電極を有し、フォトダイオードおよび転送電極上にフォトダイオードの受光部のみ開口したタングステン等からなる遮光膜を有し、遮光膜上に遮光膜全面およびフォトダイオード受光部を覆うように形成された窒化シリコン等からなるデバイス保護膜を有し、デバイス保護膜上に、赤外線カットフィルタや赤外線透過フィルタなどの本発明の膜を有する構成である。

さらに、デバイス保護層上であって、本発明の膜の下（支持体に近い側）に集光手段（例えば、マイクロレンズ等。以下同じ）を有する構成や、本発明の膜上に集光手段を有する構成等であってもよい。

[0201] <赤外線センサ>

本発明の赤外線センサは、上述した本発明の膜を有する。本発明の赤外線センサの構成としては、本発明の膜を有する構成であり、赤外線センサとして機能する構成であれば特に限定はない。

[0202] 以下、本発明の赤外線センサの一実施形態について、図面を用いて説明する。

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

透過フィルタ 114 の入射光 h₁ 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。

[0203] 赤外線カットフィルタ 111 は、後述する赤外発光ダイオード（赤外 LED）の発光波長によりその特性は選択される。

例えば、赤外 LED の発光波長が 850 nm である場合、赤外線カットフィルタ 111 は、可視光（例えば、波長 400～700 nm の光）を透過し、かつ、波長 850 nm を超える波長の光を遮光するフィルタであることが好ましい。例えば、本発明の硬化性組成物を用いて形成される膜が好ましい。

また、赤外 LED の発光波長が 940 nm である場合、赤外線カットフィルタ 111 は、可視光（例えば、波長 400～700 nm の光）を透過し、かつ、波長 940 nm を超える波長の光を遮光するフィルタであることが好ましい。

[0204] カラーフィルタ 112 は、可視光領域における特定波長の光を透過及び吸収する画素が形成されたカラーフィルタであって、特に限定はなく、従来公知の画素形成用のカラーフィルタを用いることができる。例えば、赤色（R）、緑色（G）、青色（B）の画素が形成されたカラーフィルタなどが用いられる。例えば、特開 2014-043556 号公報の段落 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。

[0205] 赤外線透過フィルタ 114 は、後述する赤外 LED の発光波長によりその特性は選択される。

例えば、赤外 LED の発光波長が 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 400～650 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% 以下であることがさらに好ましく、0.1% 以下であることが特に好ましい。この透過率は、波長 400～650 nm の範囲の全域で上記の条件を満たすことが好ましい。波長 400～650 nm

の範囲における最大値は、通常、0.1%以上である。

[0206] 赤外線透過フィルタ114は、膜の厚み方向における光透過率の、波長800nm以上（好ましくは800～1300nm）の範囲における最小値が70%以上であることが好ましく、80%以上であることがより好ましく、90%以上であることがさらに好ましい。この透過率は、波長800nm以上の範囲の一部で上記の条件を満たすことが好ましく、赤外LEDの発光波長に対応する波長で上記の条件を満たすことが好ましい。波長900～1300nmの範囲における光透過率の最小値は、通常、99.9%以下である。

[0207] 赤外線透過フィルタ114の膜厚は、100μm以下が好ましく、15μm以下がより好ましく、5μm以下がさらに好ましく、1μm以下が特に好ましい。下限値は、0.1μmが好ましい。膜厚が上記範囲であれば、上述した分光特性を満たす膜とすることができる。

赤外線透過フィルタ114の分光特性、膜厚等の測定方法を以下に示す。

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

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

[0208] 上述した分光特性を有する赤外線透過フィルタ114は、上述した可視光を遮光する色材を含む硬化性組成物を用いて形成できる。可視光を遮光する色材の詳細については、上述した本発明の硬化性組成物で説明した範囲と同様である。

[0209] また、例えば、赤外LEDの発光波長が940nmである場合、赤外線透過フィルタ114は、膜の厚み方向における光の透過率の、波長450～650nmの範囲における最大値が20%以下であり、膜の厚み方向における、波長835nmの光の透過率が20%以下であり、膜の厚み方向における光の透過率の、波長1000～1300nmの範囲における最小値が70%

以上であることが好ましい。

[0210] 上述した分光特性を有する赤外線透過フィルタ 1 1 4 は、可視光を遮光する色材と、波長 7 5 0 ~ 9 5 0 n m の範囲に吸収極大を有する赤外線吸収剤とを含む硬化性組成物を用いて製造できる。可視光を遮光する色材の詳細については、上述した本発明の硬化性組成物で説明した範囲と同様である。赤外線吸収剤としては、 α 型オキシチタニウムフタロシアニン顔料や、上述した本発明の硬化性組成物で説明した他の赤外線吸収剤が挙げられる。

[0211] 図 1 に示す赤外線センサに用いる赤外線カットフィルタ、カラーフィルタおよび赤外線透過フィルタのパターンは、例えば、以下のようにして形成することができる。

[0212] まず、支持体 1 5 1 上に、赤外線カットフィルタ形成用の硬化性組成物（赤外線吸収組成物）を適用して赤外線吸収組成物層を形成する。次に、図 2、3 に示すように、赤外線吸収組成物層をパターン形成する。パターン形成方法は、フォトリソグラフィ法およびドライエッチング法のいずれであってもよい。なお、図 2、3 では、赤外線吸収組成物層は、B a y e r（格子）パターンを形成したが、パターンの形状は用途により適宜選択することができる。

[0213] 次に、赤外線吸収組成物層の B a y e r パターン（赤外線カットフィルタ 1 1 1）上に、カラーフィルタ形成用の硬化性組成物（着色組成物）を適用して着色組成物層を形成する。次に、図 4、5 に示すように、着色組成物層をパターン形成して、赤外線吸収組成物層の B a y e r パターン（赤外線カットフィルタ 1 1 1）に、着色組成物層の B a y e r パターン（カラーフィルタ 1 1 2）をパターン形成する。パターン形成方法は、フォトリソグラフィ法およびドライエッチング法のいずれであってもよいがフォトリソグラフィ法が好ましい。

[0214] 次に、カラーフィルタ 1 1 2 を形成した膜上に、赤外線透過フィルタ形成用の硬化性組成物を適用して硬化性組成物層を形成する。次に、図 6、7 に示すように、硬化性組成物層をパターン形成して、赤外線カットフィルタ 1

11のBayerパターンの抜け部分に、赤外線透過フィルタ114のパターンを形成する。

[0215] なお、図1に示す実施形態では、カラーフィルタ112が、赤外線カットフィルタ111よりも入射光H側に設けられているが、赤外線カットフィルタ111と、カラーフィルタ112との順序を入れ替えて、赤外線カットフィルタ111を、カラーフィルタ112よりも入射光H側に設けてもよい。

また、図1に示す実施形態では、赤外線透過フィルタ114は、単層膜となっているが、2層以上の膜で構成されていてもよい。

また、図1に示す実施形態では、赤外線カットフィルタ111とカラーフィルタ112は隣接して積層しているが、両フィルタは必ずしも隣接している必要はなく、カラーフィルタ112が形成された支持体とは別の支持体上に、赤外線カットフィルタ111が形成されていてもよい。上記支持体は、透明基材であればいずれも好ましく用いることができる。また、銅を含有する透明基材や、銅を含有する透明層を有する基材や、バンドパスフィルタが形成された基材を用いることもできる。

また、赤外線カットフィルタ111として、 α 型オキシタニウムフタロシアニン顔料の他に、更に、有彩色着色剤を含むものを用い、赤外線カットフィルタ111がカラーフィルタとしての機能を有する場合においては、図8に示すように、カラーフィルタ112を省略することもできる。図8において、図番111aは、有彩色着色剤を含む赤外線カットフィルタであり、カラーフィルタの機能を兼ね備えた赤外線カットフィルタである。

[0216] <画像表示装置>

本発明の膜（好ましくは、赤外線カットフィルタ）は、液晶表示装置や有機エレクトロルミネッセンス（有機EL）表示装置などの画像表示装置に用いることもできる。例えば、各着色画素（例えば赤色、緑色、青色）とともに用いることにより、表示装置のバックライト（例えば白色発光ダイオード（白色LED））に含まれる赤外光を遮断し、周辺機器の誤作動を防止する

目的や、各着色表示画素に加えて赤外の画素を形成する目的で用いることが可能である。

[0217] 表示装置の定義や各表示装置の詳細については、例えば「電子ディスプレイデバイス（佐々木 昭夫著、（株）工業調査会 1990年発行）」、「ディスプレイデバイス（伊吹 順章著、産業図書（株）平成元年発行）」などに記載されている。また、液晶表示装置については、例えば「次世代液晶ディスプレイ技術（内田 龍男編集、（株）工業調査会 1994年発行）」に記載されている。本発明が適用できる液晶表示装置に特に制限はなく、例えば、上記の「次世代液晶ディスプレイ技術」に記載されている色々な方式の液晶表示装置に適用できる。

[0218] 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。

実施例

[0219] 以下に実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り、適宜、変更することができる。従って、本発明の範囲は以下に示す具体例に限定されるものではない。なお、特に断りのない限り、「部」、「%」は、質量基準である。

[0220] [α 型オキシチタニウムフタロシアニン顔料の合成]

特開平11-21466号の0035に記載の方法に従って、 α 型オキシ

チタニウムフタロシアニン顔料を合成した。

[0221] [オキシチタニウムフタロシアニン顔料の結晶構造の分析]

X線回折装置 (R I N T-2500 (リガク社製)) を用いて、オキシチタニウムフタロシアニン顔料の $\theta-2\theta$ の測定を 25℃で行った。

α 型オキシチタニウムフタロシアニン顔料は、ブラッグ角 ($2\theta \pm 0.2^\circ$) 7.6° と 28.6° に明確なピークが見られた。

β 型オキシチタニウムフタロシアニン顔料は、ブラッグ角 ($2\theta \pm 0.2^\circ$)、9.3° と 26.3° に明確なピークが見られた。

Y 型オキシチタニウムフタロシアニン顔料の場合、ブラッグ角 ($2\theta \pm 0.2^\circ$) 27.3° に明確なピークが見られた。

[0222] [オキシチタニウムフタロシアニン顔料中における各結晶構造の含有量の測定]

X線回折装置 (R I N T-2500 (リガク社製)) を用いて検量線法により、オキシチタニウムフタロシアニン顔料中における各結晶構造の含有量を測定した。

[0223] [オキシチタニウムフタロシアニン (T i O P c) 顔料分散液 1 の調製]

12.9 質量部のオキシチタニウムフタロシアニン (T i O P c) 顔料と、5.1 質量部の樹脂 3 と、82.0 質量部のプロピレングリコールメチルエーテルアセテート (P G M E A) とを、0.3 mm 径のジルコニアビーズを使用して、ビーズミル (減圧機構付き高圧分散機 N A N O-3000-10 (日本ビーイーイー (株) 製)) で、顔料の平均粒径が 100 nm 以下となるまで、混合し、分散させて、T i O P c 顔料分散液 1 を調製した。顔料分散液中の顔料の平均粒径は、日機装 (株) 製の M I C R O T R A C U P A 150 を用いて、体積基準で測定した。

[0224] [T i O P c 顔料分散液 2 の調製]

12.9 質量部の T i O P c 顔料と、5.1 質量部の樹脂 5 と、82.0 質量部の P G M E A とを、0.3 mm 径のジルコニアビーズを使用して、ビーズミル (減圧機構付き高圧分散機 N A N O-3000-10 (日本ビーイーイー (株) 製)) で、顔料の平均粒径が 100 nm 以下となるまで、混合し、分散させて、T i O P c 顔料分散液 2 を調製した。顔料分散液中の顔料の平均粒径は、日機装 (株) 製の M I C R O T R A C U P A 150 を用いて、体積基準で測定した。

ーイー（株）製）で、顔料の平均粒径が100nm以下となるまで、混合し、分散させて、TiOPc顔料分散液2を調製した。顔料分散液中の顔料の平均粒径は、日機装（株）製のMICROTRACUPA 150を用いて、体積基準で測定した。

[0225] [TiOPc顔料分散液3の調製]（共分散）

7.7質量部のTiOPc顔料と、5.2質量部の黒色着色剤（Irgaphor Black、BASF社製）と、5.1質量部の樹脂3と、82.0質量部のPGMEAとを、0.3mm径のジルコニアビーズを使用して、ビーズミル（減圧機構付き高压分散機NANO-3000-10（日本ビーイーイー（株）製）で、顔料の平均粒径が100nm以下となるまで、混合し、分散させて、TiOPc顔料分散液3を調製した。顔料分散液中の顔料の平均粒径は、日機装（株）製のMICROTRACUPA 150を用いて、体積基準で測定した。

[0226] [TiOPc顔料分散液4の調製]（共分散）

9.6質量部のTiOPc顔料と、3.3質量部のC.I. Pigment Blue 15:6と、5.1質量部の樹脂3と、82.0質量部のPGMEAとを、0.3mm径のジルコニアビーズを使用して、ビーズミル（減圧機構付き高压分散機NANO-3000-10（日本ビーイーイー（株）製）で、顔料の平均粒径が100nm以下となるまで、混合し、分散させて、TiOPc顔料分散液4を調製した。顔料分散液中の顔料の平均粒径は、日機装（株）製のMICROTRACUPA 150を用いて、体積基準で測定した。

[0227] [顔料分散液1-1～1-4の調製]

下記組成の混合液を、0.3mm径のジルコニアビーズを使用して、ビーズミル（減圧機構付き高压分散機NANO-3000-10（日本ビーイーイー（株）製）で、3時間混合し、分散させて、顔料分散液を調製した。下記表には、該当する成分の使用量（単位：質量部）を示す。

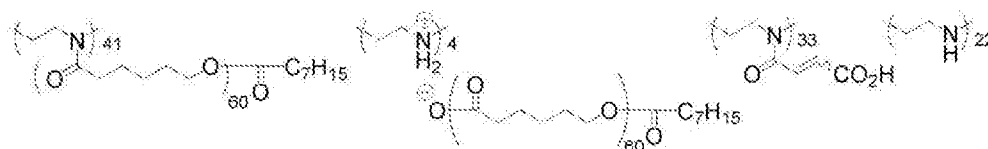
[0228]

[表2]

	着色剤	樹脂	有機溶剤
顔料分散液1-1	PR254 (13.5)	樹脂2 (2.0) 樹脂6 (2.0)	PGMEA (82.5)
顔料分散液1-2	PB15:6 (13.5)	樹脂3 (4.0)	PGMEA (82.5)
顔料分散液1-3	PY139 (14.8)	樹脂1 (3.0) 樹脂6 (2.2)	PGMEA (80.0)
顔料分散液1-4	黒色着色剤1 (14.8)	樹脂1 (5.2)	PGMEA (80.0)

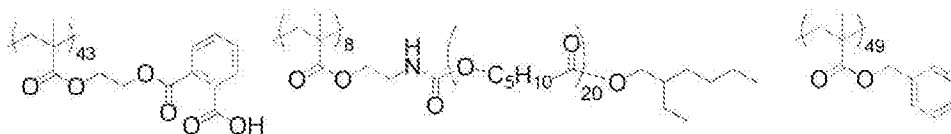
- [0229] ・PR254 : C. I. Pigment Red 254
 ・PB15:6 : C. I. Pigment Blue 15:6
 ・PY139 : C. I. Pigment Yellow 139
 ・黒色着色剤1 : Irgaphor Black (BASF社製)
- [0230] ・樹脂1 : Disperbyk-111 (BYKChemie社製)
 ・樹脂2 : 下記構造 (Mw : 7950)

[化25]



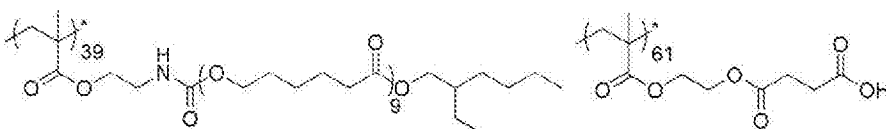
- ・樹脂3 : 下記構造 (Mw : 30000)

[化26]



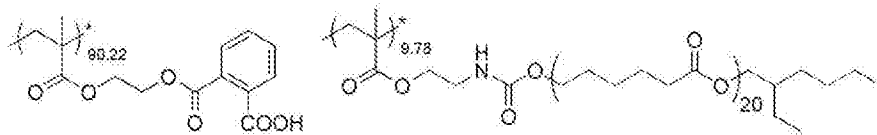
- ・樹脂4 : 下記構造 (Mw : 24000)

[化27]



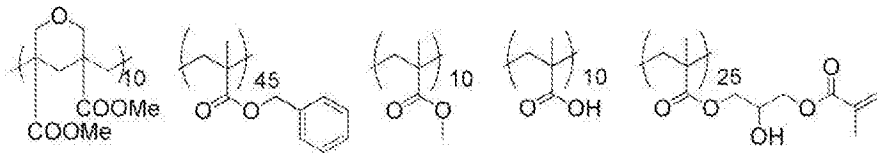
- ・樹脂5 : 下記構造 (Mw : 38900)

[化28]



・樹脂6：下記構造（Mw：12000）

[化29]



[0231] ・PGMEA：プロピレングリコールメチルエーテルアセテート

[0232] [硬化性組成物の調製]

下記表の成分を、下記表に記載の割合で混合して、硬化性組成物を調製した。下記表には、該当する成分の使用量（単位：質量部）を示す。

なお、以下において、TiOPc顔料分散液1 α 、TiOPc顔料分散液2 α 、TiOPc顔料分散液3 α およびTiOPc顔料分散液4 α は、結晶構造が、 α 型であるTiOPc顔料（ α 型TiOPc顔料）を含む顔料分散液である。なお、試験例1では、 α 型TiOPc顔料が全TiOPc顔料の質量に対して、およそ70質量%含まれている顔料分散液を用いた。また、試験例2では、 α 型TiOPc顔料が全TiOPc顔料の質量に対して90質量%以上含まれている顔料分散液を用いた。

また、TiOPc顔料分散液1 β 、TiOPc顔料分散液2 β およびTiOPc顔料分散液4 β は、結晶構造が、 β 型であるTiOPc顔料（ β 型TiOPc顔料）を含み、 α 型TiOPc顔料を含まない顔料分散液である。

また、TiOPc顔料分散液1Y、TiOPc顔料分散液2YおよびTiOPc顔料分散液4Yは、結晶構造が、Y型であるTiOPc顔料（Y型TiOPc顔料）を含み、 α 型TiOPc顔料を含まない顔料分散液である。

[0233]

[表3]

[illegible]

[表4]

[illegible]

[表5]

	処方10 α	処方11 α	処方12 α	処方13 α	処方14 α	処方15
TiOPc顔料分散液1 α			33.49		73.86	
TiOPc顔料分散液1 β						
TiOPc顔料分散液1Y						
TiOPc顔料分散液2 α						
TiOPc顔料分散液2 β						
TiOPc顔料分散液2Y						
TiOPc顔料分散液3 α				55.81		
TiOPc顔料分散液4 α	40.37	40.37				
TiOPc顔料分散液4 β						
TiOPc顔料分散液4Y						
顔料分散液1-1	25.78	25.78	17.78	17.78		43.31
顔料分散液1-2						16.82
顔料分散液1-3	5.66	5.68				9.64
顔料分散液1-4			19.46			
溶剤1	16.47	16.47	17.52	14.97		13.46
溶剤2					11.44	
アルカリ可溶性樹脂1(40%PGMEA)	0.33	0.33	0.61	0.30	5.95	8.12
エポキシ樹脂1	2.40					
エポキシ樹脂2						
エポキシ樹脂3		2.40				
重合性化合物1	6.33	6.33	8.09	8.09	6.15	6.15
重合性化合物2						
重合禁止剤1	0.003	0.003	0.004	0.004	0.003	0.003
界面活性剤1(10%PGMEA)	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42
光重合開始剤1	1.50	1.50	1.91	1.91	1.45	1.45
光重合開始剤2						
光重合開始剤3						
光重合開始剤4						
紫外線吸収剤1						
基板密着剤1						
基板密着剤2	0.72	0.72	0.72	0.72	0.72	0.72

[0234] 表中の原料は以下である。

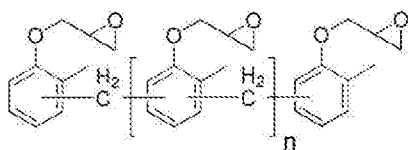
溶剤1：シクロヘキサノン

溶剤2：プロピレングリコールメチルエーテルアセテート（PGMEA）

アルカリ可溶性樹脂1：アクリキュアーRD-F8（日本触媒社製、40% PGMEA溶液）

エポキシ樹脂1：EPICLON N-695（DIC社製、エポキシ基を有する化合物、下記構造）

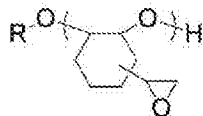
[化30]



エポキシ樹脂2：EHPE 3150（ダイセル化学工業、エポキシ基を有

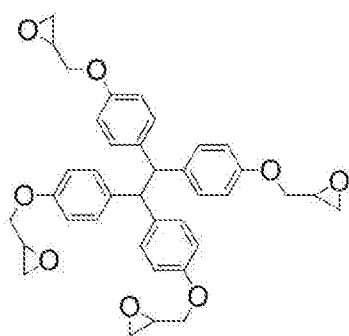
する化合物、下記構造)

[化31]



エポキシ樹脂 3 : j E R 1 0 3 1 S (三菱化学、エポキシ基を有する化合物、下記構造)

[化32]



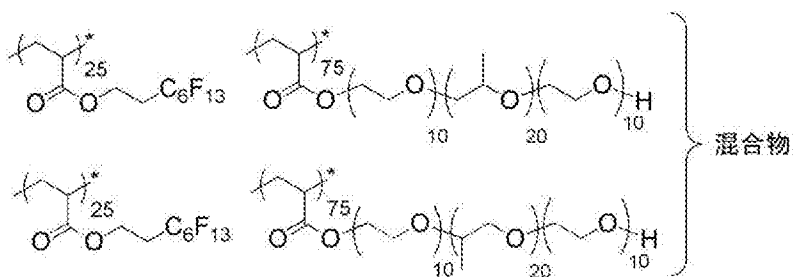
重合性化合物 1 : K A Y A R A D D P H A (日本化薬社製)

重合性化合物 2 : アロニックス M-510 (東亜合成社製、多官能変性アクリルオリゴマー)

重合禁止剤 1 : パラメトキシフェノール (三立ケミー社製)

界面活性剤 1 : 下記混合物 ($M_w = 14000$ 、10% PGMEA 溶液)

[化33]



光重合開始剤 1 : I R G A C U R E O X E 0 1 (BASF 社製)

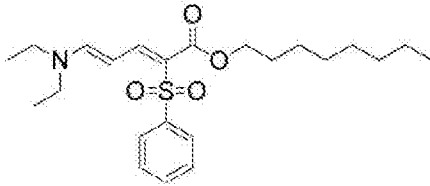
光重合開始剤 2 : I R G A C U R E O X E 0 2 (BASF 社製)

光重合開始剤 3 : I R G A C U R E 3 6 9 (BASF 社製)

光重合開始剤 4 : I R G A C U R E 9 0 7 (B A S F 社製)

紫外線吸収剤 1 : 下記構造

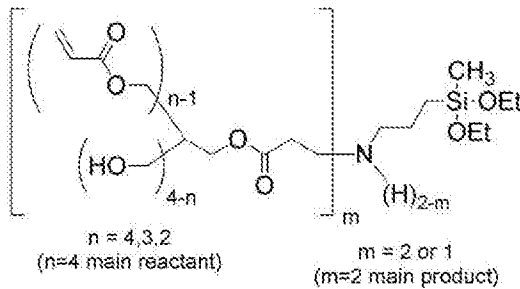
[化34]



基板密着剤 1 : K B M - 6 0 2 (信越化学工業社製)

基板密着剤 2 : 下記構造

[化35]



[0235] (処方 1 6)

下記組成に示される各成分を混合し、攪拌した後、混合物を孔径 0.45 μm のナイロン製フィルタ (日本ポール (株) 社製) でろ過して、処方 1 6 の硬化性組成物を調製した。

R e d 顔料分散液 . . . 3 4 . 5 質量部

T i O P c 顔料分散液 1 (α 型 T i O P c 顔料を全 T i O P c 顔料の質量に対して 9 0 質量%以上含有) . . . 4 . 4 質量部

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

重合性化合物 4 . . . 2 . 1 質量部

光重合開始剤 1 . . . 1 . 1 質量部

界面活性剤 1 . . . 4 . 2 質量部

P G M E A . . . 5 1 . 6 質量部

[0236] (処方 1 7)

下記組成に示される各成分を混合し、攪拌した後、混合物を孔径0.45 μm のナイロン製フィルタ（日本ポール（株）社製）でろ過して、処方16の硬化性組成物を調製した。

Green顔料分散液 . . . 49.2質量部

TiOPc顔料分散液1（ α 型TiOPc顔料を全TiOPc顔料の質量に対して90質量%以上含有） . . . 5.5質量部

樹脂10（40%PGMEA溶液） . . . 4.3質量部

重合性化合物1 . . . 2.3質量部

光重合開始剤1 . . . 1.1質量部

界面活性剤1 . . . 4.2質量部

紫外線吸収剤1 . . . 0.5質量部

PGMEA . . . 32.9質量部

[0237]（処方18）

下記組成に示される各成分を混合し、攪拌した後、混合物を孔径0.45 μm のナイロン製フィルタ（日本ポール（株）社製）でろ過して、処方18の硬化性組成物を調製した。

Blue顔料分散液 . . . 29.9質量部

TiOPc顔料分散液1（ α 型TiOPc顔料を全TiOPc顔料の質量に対して90質量%以上含有） . . . 4.3質量部

樹脂10（40%PGMEA溶液） . . . 6.6質量部

重合性化合物1 . . . 1.6質量部

重合性化合物5 . . . 0.7質量部

光重合開始剤1 . . . 0.8質量部

界面活性剤1 . . . 4.2質量部

PGMEA . . . 51.9質量部

[0238]（Red組成物の調製）

下記組成に示される各成分を混合し、攪拌した後、混合物を孔径0.45 μm のナイロン製フィルタ（日本ポール（株）社製）でろ過して、Red組

成物を調製した。

Red 顔料分散液 ・ ・ 51.7 質量部
樹脂 10 (40% PGMEA 溶液) ・ ・ ・ 0.6 質量部
重合性化合物 4 ・ ・ ・ 0.6 質量部
光重合開始剤 1 ・ ・ ・ 0.3 質量部
界面活性剤 1 ・ ・ ・ 4.2 質量部
PGMEA ・ ・ ・ 42.6 質量部

[0239] (Green 組成物の調製)

下記組成に示される各成分を混合し、攪拌した後、混合物を孔径 0.45 μm のナイロン製フィルタ (日本ポール (株) 社製) でろ過して、Green 組成物を調製した。

Green 顔料分散液 ・ ・ ・ 73.7 質量部
樹脂 10 (40% PGMEA 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 1 ・ ・ ・ 0.5 質量部
PGMEA ・ ・ ・ 19.5 質量部

[0240] (Blue 組成物の調製)

下記組成に示される各成分を混合し、攪拌した後、混合物を孔径 0.45 μm のナイロン製フィルタ (日本ポール (株) 社製) でろ過して、Blue 組成物を調製した。

Blue 顔料分散液 44.9 質量部
樹脂 10 (40% PGMEA 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 4 ・ ・ ・ 0.7 質量部
光重合開始剤 1 ・ ・ ・ 0.8 質量部
界面活性剤 1 ・ ・ ・ 4.2 質量部

P G M E A . . . 4 5 . 8 質量部

[0241] [赤外線透過フィルタ形成用組成物の調製]

下記組成に示される各成分を混合し、攪拌した後、混合物を孔径0.45 μm のナイロン製フィルタ（日本ポール（株）社製）でろ過して、赤外線透過フィルタ形成用組成物を調製した。

（組成100）

R e d 顔料分散液 . . . 4 6 . 5 質量部

B l u e 顔料分散液 . . . 3 7 . 1 質量部

重合性化合物5 . . . 1 . 8 質量部

樹脂10 . . . 1 . 1 質量部

光重合開始剤5 . . . 0 . 9 質量部

界面活性剤1 . . . 4 . 2 質量部

重合禁止剤1 . . . 0 . 0 0 1 質量部

基材密着剤2 . . . 0 . 6 質量部

P G M E A . . . 7 . 8 質量部

[0242] ・ R e d 顔料分散液

C . l . P i g m e n t R e d 2 5 4 を9.6質量部、C . l . P i g m e n t Y e l l o w 1 3 9 を4.3質量部、分散剤（D i s p e r b y k - 1 6 1 （B Y K C h e m i e 社製））を6.8質量部、P G M E A 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時間混合し、分散させて、顔料分散液を調製した。その後さらに、減圧機構付き高圧分散機N A N O - 3 0 0 0 - 1 0 （日本ビーイー（株）製）を用いて、2000kg/cm³の圧力で流量500g/minとして分散処理を行なった。この分散処理を10回繰り返し、R e d 顔料分散液を得た。

[0243] ・ G r e e n 顔料分散液

C . l . P i g m e n t G r e e n 3 6 を6.4質量部、C . l . P i g m e n t Y e l l o w 1 5 0 を5.3質量部、分散剤（D i s p e

rbyk-161 (BYK Chemie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時間混合し、分散させて、顔料分散液を調製した。その後さらに、減圧機構付き高压分散機NANO-3000-10（日本ビーイー（株）製）を用いて、 2000 kg/cm^3 の圧力下で流量 500 g/min として分散処理を行なった。この分散処理を10回繰り返し、Green顔料分散液を得た。

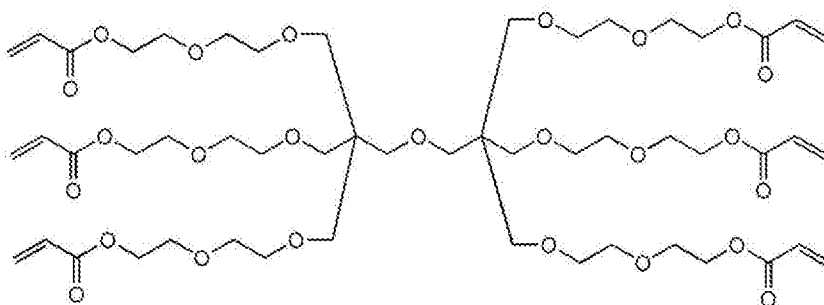
[0244] ・Blue顔料分散液

C. I. Pigment Blue 15:6を9.7質量部、C. I. Pigment Violet 23を2.4質量部、分散剤（Disperbyk-161 (BYK Chemie社製)）を5.5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時間混合し、分散させて、顔料分散液を調製した。その後さらに、減圧機構付き高压分散機NANO-3000-10（日本ビーイー（株）製）を用いて、 2000 kg/cm^3 の圧力下で流量 500 g/min として分散処理を行なった。この分散処理を10回繰り返し、Blue顔料分散液を得た。

[0245] 処方16～処方18において用いた、重合性化合物1、光重合開始剤1、界面活性剤1、基板密着剤1、2、重合禁止剤1、および紫外線吸収剤1のそれぞれは、表3～5に記載の各成分と同じである。

・重合性化合物4：下記構造

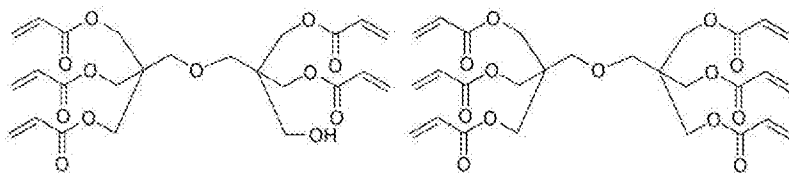
[化36]



・重合性化合物5：下記構造（左側化合物と右側化合物とのモル比が7：3

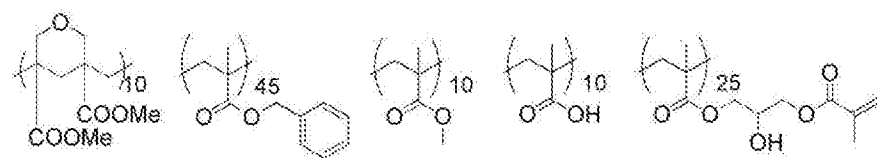
の混合物)

[化37]



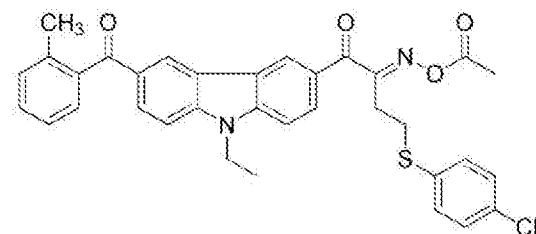
・樹脂 10：下記構造（酸価：70mg/KOH、 $M_w = 11000$ ）

[化38]



・光重合開始剤 5：下記構造

[化39]



[0246]（試験例 1）

[分光特性]

下記表 6 に示す処方の硬化性組成物をガラス基板上にスピンコートし、ポストバーク後の膜厚が $0.5 \mu\text{m}$ となるように塗布した。次いで、 100°C で、120 秒間ホットプレートで乾燥した後、さらに、 200°C で、300 秒間、ホットプレートで加熱処理（ポストバーク）を行い、膜を製造した。

得られた膜について、紫外可視近赤外分光光度計 U-4100（日立ハイテク製）を用いて、波長 $400 \sim 1200 \text{ nm}$ の範囲で光透過率を測定した。

[0247] [分光認識]

下記表 6 に示す処方の硬化性組成物を、製膜後の膜厚が $0.5 \mu\text{m}$ 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、ホットプレートで、 100°C で2分間シリコンウェハを加熱した後に、さらに、 200°C で5分間加熱した。次いでドライエッチング法により $2\mu\text{m}$ のBayerパターン（赤外線カットフィルタ）を形成した。

次に、赤外線カットフィルタのBayerパターン上に、Red組成物を製膜後の膜厚が $1.0\mu\text{m}$ になるようにスピンコート法で塗布し、その後 100°C で2分間、ホットプレート上で加熱した。次いで、i線ステッパー露光装置FPA-3000i5+（Canon（株）製）を用い、 $1000\text{mJ}/\text{cm}^2$ で $2\mu\text{m}$ のドットパターンを、マスクを介して露光した。次いで、水酸化テトラメチルアンモニウム（TMAH） 0.3% 水溶液を用い、 23°C で60秒間パドル現像を行った。その後、スピンシャワーにてリンスを行い、さらに純水にて水洗した。水洗後のBayerパターンを、 200°C で5分間、ホットプレート上で、加熱することで、赤外線カットフィルタのBayer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・青・緑の着色パターンを形成した。

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（組成100）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、その後 100°C で2分間、ホットプレートで加熱した。次いで、i線ステッパー露光装置FPA-3000i5+（Canon（株）製）を用い、 $1000\text{mJ}/\text{cm}^2$ で $2\mu\text{m}$ のBayerパターンを、マスクを介して露光した。次いで、水酸化テトラメチルアンモニウム（TMAH） 0.3% 水溶液を用い、 23°C で60秒間パドル現像を行った。その後、スピンシャワーにてリンスを行い、さらに純水にて水洗した。水洗後のBayerパターンを、 200°C で5分間、ホットプレート上で加熱することで、赤外線カットフィルタのBayerパターンの抜け部分に、赤外線透過フィルタのパターンニングを行った。これを公知の方法に従い固体撮像素子に組み込んだ。

得られた固体撮像素子にて低照度の環境下（ 0.001Lux ）で発光波

長 850nm の赤外 LED 光源を照射し、画像の取り込みを行い、画像性能を比較評価した。評価基準は、下記に示す。

<評価基準>

- 4：良好 画像上で被写体をはっきりと認識できる。
- 3：やや良好 画像上で被写体を認識できる。
- 2：やや不十分 画像上で被写体を認識できるがノイズが多い。
- 1：不十分 画像上で被写体を認識できない。

[0248] [表6]

	処方	分光特性(%)				分光認識 (LED850nm)
		400nm	550nm	700nm	850nm	
実施例1-1	処方1 α	57.0	81.8	49.4	50.3	4
実施例1-2	処方2 α	57.0	81.8	49.4	50.3	4
実施例1-3	処方3 α	57.0	81.8	49.4	50.3	4
実施例1-4	処方4 α	57.0	81.8	49.4	50.3	3
実施例1-5	処方5 α	57.0	81.8	49.4	50.3	3
比較例1-1	処方1 β	52.7	84.9	20.6	88.6	1
比較例1-2	処方2 β	52.7	84.9	20.6	88.6	1
比較例1-3	処方1Y	40.8	82.4	30.3	42.2	2
比較例1-4	処方2Y	40.8	82.4	30.3	42.2	2

[0249] 実施例1-1～1-5は、各処方におけるTiOPc顔料分散液において、TiOPc顔料として、結晶構造が、 α 型であるTiOPc顔料（ α 型TiOPc顔料）を用いた。また、各処方におけるTiOPc顔料分散液には、 α 型TiOPc顔料が全TiOPc顔料の質量に対しておよそ70質量%含まれていた。

比較例1-1、1-2は、TiOPc顔料として、結晶構造が、 β 型であるTiOPc顔料（ β 型TiOPc顔料）を用いた。また、比較例1-3、1-4は、TiOPc顔料として、結晶構造が、Y型であるTiOPc顔料（Y型TiOPc顔料）を用いた。また、比較例1-1～1-4の処方で使用した、TiOPc顔料分散液は、TiOPc顔料として、 α 型TiOPc顔料を含まない。

上記表6に示すように、実施例は、850nmの赤外光に対する遮光性に

優れていた。

また、実施例は、比較例に比べて、可視透明性と、850nmの赤外光に対する遮光性とを高いレベルで両立することができた。すなわち、 β 型TiOPc顔料を用いた比較例1-1、1-2は、850nmの赤外光に対する遮光性が劣っていた。また、Y型TiOPc顔料を用いた比較例1-3、1-4は、可視透明性（特に、400nm、700nmの光に対する透明性）が劣っていた。

また、実施例は、比較例に比べて分光認識に優れていた。また、光重合開始剤としてオキシム化合物を使用した実施例1-1～1-3は、オキシム化合物以外の重合開始剤を使用した実施例1-4、1-5に比べて分光認識が優れていた。実施例1-1～1-3は、光重合開始剤としてオキシム化合物を使用したことにより、膜表面の硬化性を向上でき、その結果、赤・青・緑の着色パターンを形成する過程で、各着色組成物による残渣混色などの影響を受けにくくできたため、分光認識が特に優れていたと考えられる。

[0250] (試験例2)

[分光特性]

下記表7に示す処方の硬化性組成物をガラス基板上にスピンコートし、ポストバーク後の膜厚が1.5 μ mとなるように塗布した。次いで、100℃で、120秒間ホットプレートで乾燥した後、さらに、200℃で、300秒間、ホットプレートで加熱処理（ポストバーク）を行い、膜を製造した。

得られた膜について、紫外可視近赤外分光光度計U-4100（日立ハイテク製）を用いて、波長400～1200nmの範囲で光透過率を測定した。

[0251] [耐熱性]

下記表7に示す処方の硬化性組成物をガラス基板上にスピンコートし、ポストバーク後の膜厚が1.5 μ mとなるように塗布した。次いで、100℃で、120秒間ホットプレートで乾燥した後、さらに、200℃で300秒間、ホットプレートで加熱処理（ポストバーク）を行い、膜を製造した。

得られた膜について、ホットプレートにて、260℃で300秒間加熱した。加熱前後の膜の、波長400～1200nmに対する光の透過率（単位％）を測定し、透過率変化を評価した。

透過率変化＝|（各波長での加熱後の透過率（％）－各波長での加熱前の透過率（％））|

<評価基準>

- 5：加熱前後の透過率変化の最大値が1％未満
- 4：加熱前後の透過率変化の最大値が1％以上3％未満
- 3：加熱前後の透過率変化の最大値が3％以上5％未満
- 2：加熱前後の透過率変化の最大値が5％以上10％未満
- 1：加熱前後の透過率変化の最大値が10％以上

[0252] [分光認識]

下記表7に示す処方の硬化性組成物を、シリコンウェハ上に乾燥後の膜厚が1.5μmになるようにスピコートを用いて塗布し、100℃のホットプレートを用いて120秒間加熱処理（プリベーク）を行った。

次いで、i線ステッパー露光装置FPA-3000i5+（Canon（株）製）を使用して、2.0μm角の正方形ピクセルパターンが形成されるフォトリソマスクを用いて、露光量を50～750mJ/cm²まで50mJ/cm²ずつ上昇させて、上記正方形ピクセルパターンを解像する最適露光量を決定し、この最適露光量にて露光を行った。

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

赤外線透過パターンが形成されたシリコンウェハを純水でリンス処理を行い、その後スプレー乾燥した。さらに、200℃で、300秒間、ホットプレートで加熱処理（ポストベーク）を行い、赤外線透過パターンを有するシ

リコンウェハを得た。

得られた赤外線透過パターンを有するシリコンウェハを、近赤外線透過フィルタとして、公知の方法に従い固体撮像素子に組み込んだ。得られた固体撮像素子にて低照度の環境下（0.001Lux）で発光波長940nmの赤外LED光源を照射し、画像の取り込みを行い、画像性能を比較評価した。評価基準は、下記に示す。

<評価基準>

- 4：良好 画像上で被写体をはっきりと認識できる。
- 3：やや良好 画像上で被写体を認識できる。
- 2：やや不十分 画像上で被写体を認識できるがノイズが多い。
- 1：不十分 画像上で被写体を認識できない。

[0253] [表7]

	処方	分光特性(%)					耐熱性	分光認識 (LED940nm)
		400nm	550nm	700nm	850nm	940nm		
実施例2-1	処方6 α	2.8	1.4	3.7	8.9	74.9	4	4
実施例2-2	処方7 α	2.8	1.4	3.7	8.9	74.9	4	4
実施例2-3	処方8 α	2.8	1.4	3.7	8.9	74.9	4	4
実施例2-4	処方9 α	2.8	1.4	3.7	8.9	74.9	5	4
実施例2-5	処方10 α	2.8	1.4	3.7	8.9	74.9	5	4
実施例2-6	処方11 α	2.8	1.4	3.7	8.9	74.9	5	4
実施例2-7	処方12 α	1.9	1.7	6.4	10.0	73.3	4	4
実施例2-8	処方13 α	1.9	1.7	6.4	10.0	73.3	4	4
比較例2-1	処方6 β	2.1	1.6	0.2	62.7	88.1	2	1
比較例2-2	処方8 β	2.1	1.6	0.2	62.7	88.1	2	1
比較例2-3	処方9 β	2.1	1.6	0.2	62.7	88.1	2	1
比較例2-4	処方6Y	0.9	1.4	0.7	4.9	57.9	1	2
比較例2-5	処方8Y	0.9	1.4	0.7	4.9	57.9	1	2
比較例2-6	処方9Y	0.9	1.4	0.7	4.9	57.9	1	2

[0254] 実施例2-1～2-8は、各処方におけるTiOPc顔料分散液において、TiOPc顔料として、結晶構造が、 α 型であるTiOPc顔料（ α 型TiOPc顔料）を用いた。また、各処方におけるTiOPc顔料分散液には、 α 型TiOPc顔料が全TiOPc顔料の質量に対して90質量%以上含まれていた。

比較例 2-1~2-3 は、TiOPc 顔料として、結晶構造が、 β 型である TiOPc 顔料 (β 型 TiOPc 顔料) を用いた。また、比較例 2-4~2-6 は、TiOPc 顔料として、結晶構造が、Y 型である TiOPc 顔料 (Y 型 TiOPc 顔料) を用いた。また、比較例 2-1~2-6 の処方で使用した、TiOPc 顔料分散液は、TiOPc 顔料として、 α 型 TiOPc 顔料を含まない。

上記表に示すように、実施例は、比較例に比べて分光認識に優れていた。更には、耐熱性も優れていた。

また、実施例は、比較例に比べて、可視遮光性と、940nm の赤外光に対する透過性とを高いレベルで両立することができた。すなわち、 β 型 TiOPc 顔料を用いた比較例 2-1~2-3 は、850nm の赤外光に対する遮光性が劣るため、ノイズが多く分光認識が不十分であった。また、Y 型 TiOPc 顔料を用いた比較例 2-4~2-6 は、940nm の赤外光に対する透過性が劣っていた。

[0255] (試験例 3)

試験例 2 の実施例 2-1 において、処方 6 α の硬化性組成物のかわりに、処方 14 α と、処方 15 の組成物とを用いて赤外線透過フィルタを製造したところ、実施例 2-1 と同様の効果が得られた。

[0256] (試験例 4)

処方 16 の硬化性組成物を、製膜後の膜厚が 1.5 μm になるようにスピンコート法で塗布し、その後 100°C で 2 分間、ホットプレートで加熱した。次いで、i 線ステッパー露光装置 FPA-3000i5+ (Canon (株) 製) を用い、1000mJ/cm² で 2 μm のドットパターンを、マスクを介して露光した。次いで、水酸化テトラメチルアンモニウム (TMAH) 0.3% 水溶液を用い、23°C で 60 秒間パドル現像を行った。その後、スピンシャワーにてリンスを行い、さらに純水にて水洗した。水洗後のドットパターンを、200°C で 5 分間、ホットプレート上で加熱することで、処方 16 の硬化性組成物をパターンニングして、赤色の着色パターンを形成した。

同様に処方 17 の硬化性組成物、および、処方 18 の硬化性組成物を順次パターンニングし、緑色の着色パターンおよび青色の着色パターンを形成した。

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（組成 100）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、その後 100°C で 2 分間、ホットプレートで加熱した。次いで、i 線ステッパー露光装置 FPA-3000i5+（Canon（株）製）を用い、 $1000\text{mJ}/\text{cm}^2$ で $2\ \mu\text{m}$ の Bayer パターンをマスクを介して露光した。次いで、水酸化テトラメチルアンモニウム（TMAH）0.3% 水溶液を用い、 23°C で 60 秒間パドル現像を行った。その後、スピンシャワーにてリンスを行い、さらに純水にて水洗した後に、 200°C で 5 分間、ホットプレート上で加熱することで、赤・緑・青パターンの抜け部分に、赤外線透過フィルタのパターンニングを行った。これを公知の方法に従い固体撮像素子に組み込んだ。

得られた固体撮像素子にて低照度の環境下（ 0.001Lux ）で発光波長 850nm の赤外 LED 光源を照射し、画像の取り込みを行い、画像性能を比較評価した結果、画像上で被写体をはっきりと認識できた。

符号の説明

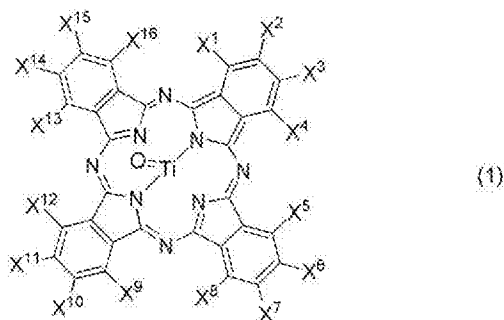
[0257] 110：固体撮像素子、111、111a：赤外線カットフィルタ、112：カラーフィルタ、114：赤外線透過フィルタ、115：マイクロレンズ、116：平坦化層、151：支持体

請求の範囲

[請求項1] α 型オキシチタニウムフタロシアニン顔料と、硬化性化合物とを含む、硬化性組成物。

[請求項2] 前記 α 型オキシチタニウムフタロシアニン顔料が、下式(1)で表される、請求項1に記載の硬化性組成物；

[化1]



式中 $X^1 \sim X^{16}$ は、それぞれ独立して、水素原子またはハロゲン原子を表す。

[請求項3] 前記硬化性化合物は、光ラジカル重合性化合物を含み、かつ、
前記硬化性組成物は、更に光ラジカル重合開始剤を含む、請求項1または2に記載の硬化性組成物。

[請求項4] 前記光ラジカル重合開始剤が、オキシム化合物である、請求項3に記載の硬化性組成物。

[請求項5] 前記硬化性化合物は、エポキシ基を有する化合物を含む、請求項1～4のいずれか1項に記載の硬化性組成物。

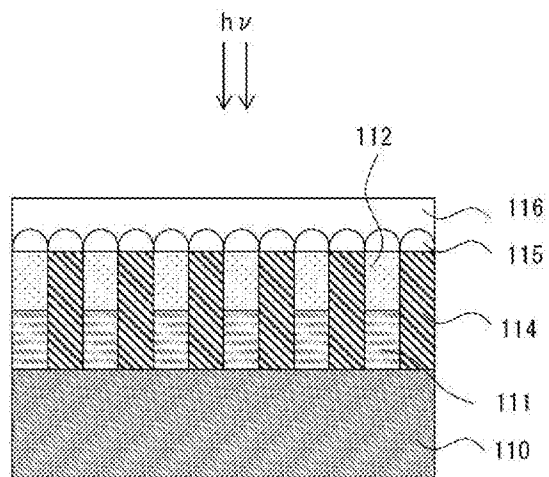
[請求項6] 更に、有彩色着色剤を1種類以上含有する、請求項1～5のいずれか1項に記載の硬化性組成物。

[請求項7] 赤外線カットフィルタ形成用である、請求項1～6のいずれか1項に記載の硬化性組成物。

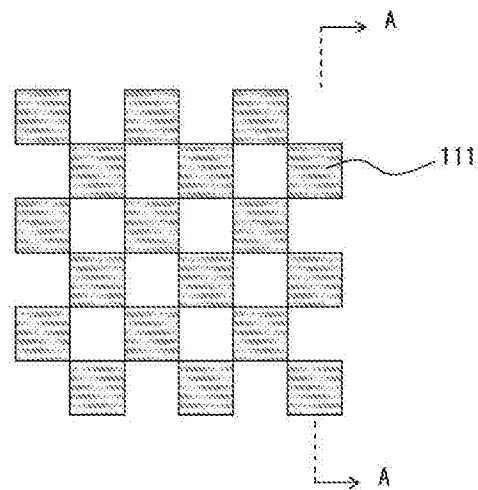
[請求項8] 更に、2種以上の有彩色着色剤を含有するか、あるいは、有機系黒色着色剤を含有する、請求項1～5のいずれか1項に記載の硬化性組成物。

- [請求項9] 赤外線透過フィルタ形成用である、請求項8に記載の硬化性組成物。
- [請求項10] 請求項1～9のいずれか1項に記載の硬化性組成物の製造方法であって、
 α 型オキシチタニウムフタロシアニン顔料と、オキシチタニウムフタロシアニン顔料以外の顔料とを、溶剤の存在下で分散する工程を含む、硬化性組成物の製造方法。
- [請求項11] 請求項1～9のいずれか1項に記載の硬化性組成物を用いて形成される膜。
- [請求項12] 請求項7に記載の硬化性組成物を用いて形成される赤外線カットフィルタ。
- [請求項13] 請求項9に記載の硬化性組成物を用いて形成される赤外線透過フィルタ。
- [請求項14] 請求項1～9のいずれか1項に記載の硬化性組成物を用いて支持体上に硬化性組成物層を形成する工程と、フォトリソグラフィ法またはドライエッチング法により、前記硬化性組成物層に対してパターンを形成する工程と、を有するパターン形成方法。
- [請求項15] 請求項11に記載の膜を有する装置であって、前記装置が、固体撮像素子、赤外線センサまたは画像表示装置である、装置。

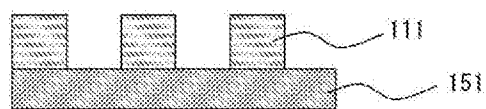
[図1]



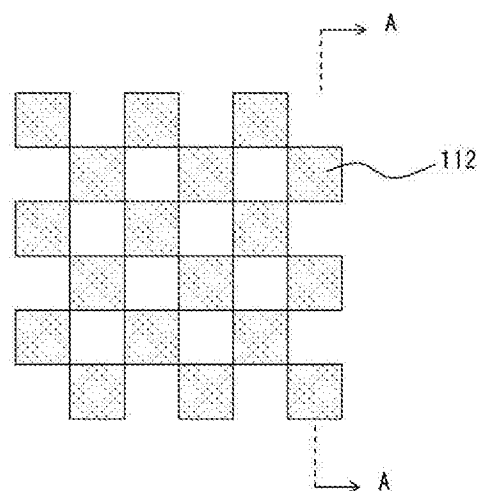
[図2]



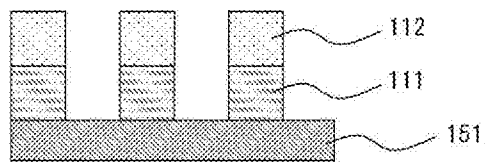
[図3]



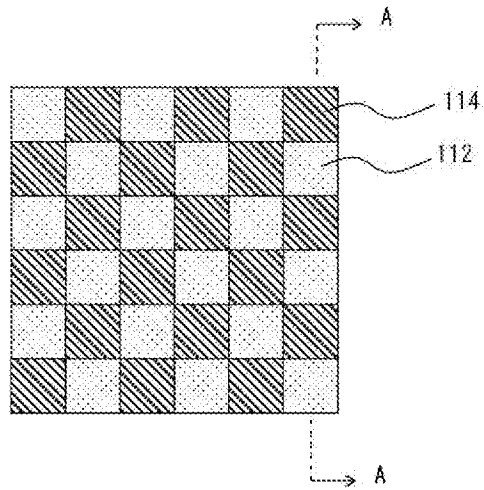
[図4]



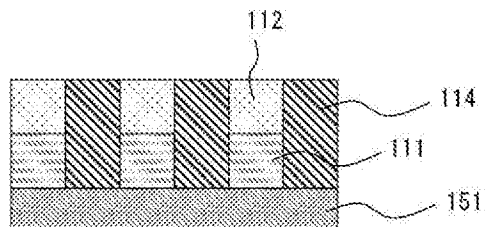
[図5]



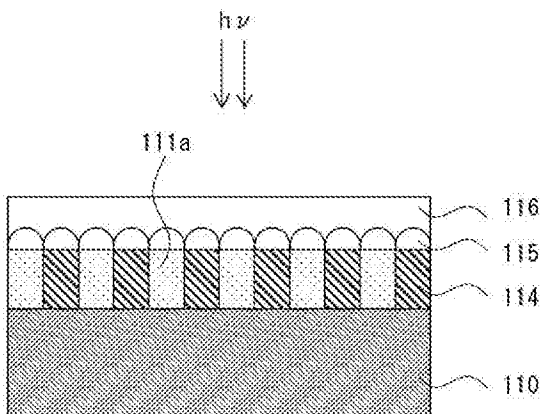
[図6]



[図7]



[図8]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/064631

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L101/00(2006.01)i, C08K5/3415(2006.01)i, C09B67/20(2006.01)i, C09B67/46(2006.01)i, C09B67/50(2006.01)i, G02B5/22(2006.01)i, H01L27/14(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08L101/00, C08K5/3415, C09B67/20, C09B67/46, C09B67/50, G02B5/22, H01L27/14

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2006-343631 A (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 21 December 2006 (21.12.2006), claims; paragraph [0009]; examples (Family: none)	1-15
X	Tetsuya SATO et al., "A Study on Dispersion of Carrier Generation Material and Electrophotographic Properties for Photoreceptor using α -form Oxotitanium Phthalocyanine(TiOPc)", The Journal of Imaging Society of Japan, 1998, 37(4), pages 535 to 541	1, 2, 6, 8, 10, 11, 15

☒ 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
28 June 2016 (28.06.16)

Date of mailing of the international search report
16 August 2016 (16.08.16)

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

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/064631

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	Toshio ENOKIDA et al., "Polymorphism of Oxotitanium Phthalocyanines and Applications for Electrophotographic Receptors", Electrophotography, 1990, 29(4), pages 373 to 383	1-15
A	JP 2009-037058 A (Orient Chemical Industries, Ltd.), 19 February 2009 (19.02.2009), & US 2009/0042116 A1 & EP 2020415 A1 & KR 10-2009-0013715 A	1-15
A	JP 2005-015682 A (Konica Minolta Business Technologies, Inc.), 20 January 2005 (20.01.2005), (Family: none)	1-15
A	JP 4-193882 A (Canon Inc.), 13 July 1992 (13.07.1992), (Family: none)	1-15

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08L101/00(2006.01)i, C08K5/3415(2006.01)i, C09B67/20(2006.01)i, C09B67/46(2006.01)i, C09B67/50(2006.01)i, G02B5/22(2006.01)i, H01L27/14(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08L101/00, C08K5/3415, C09B67/20, C09B67/46, C09B67/50, G02B5/22, H01L27/14

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

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

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

CAplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2006-343631 A (東洋インキ製造株式会社) 2006. 12. 21, 特許請求の範囲、[0009]、実施例 (ファミリーなし)	1-15
X	佐藤 徹哉 et al., α 型オキシチタニウムフタロシアニン顔料を用いた電子写真感光体 の顔料分散性と静電特性の作成条件依存性, 日本画像学会誌, 1998, 37(4), p. 535-541	1, 2, 6, 8, 10, 11, 15

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

28. 06. 2016

国際調査報告の発送日

16. 08. 2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

安田 周史

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

4 J

3 4 4 5

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	榎田 年男 et al., オキシチタニウムフタロシアニンの結晶多形とそれらを用いた電子 写真感光体, 電子写真学会誌, 1990, 29(4), p. 373-383	1-15
A	JP 2009-037058 A (オリエント化学工業株式会社) 2009.02.19, & US 2009/0042116 A1 & EP 2020415 A1 & KR 10-2009-0013715 A	1-15
A	JP 2005-015682 A (コニカミノルタビジネステクノロジーズ株式会社) 2005.01.20, (ファミリーなし)	1-15
A	JP 4-193882 A (キヤノン株式会社) 1992.07.13, (ファミリーなし)	1-15