

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6097128号
(P6097128)

(45) 発行日 平成29年3月15日 (2017. 3. 15)

(24) 登録日 平成29年2月24日 (2017. 2. 24)

(51) Int. Cl.

F 1

C O 9 D 157/10 (2006. 01)

G O 3 F 7/004 (2006. 01)

C O 9 D 5/32 (2006. 01)

C O 9 D 7/12 (2006. 01)

C O 9 D 4/02 (2006. 01)

C O 9 D 157/10

G O 3 F 7/004 5 O 1

G O 3 F 7/004 5 O 4

C O 9 D 5/32

C O 9 D 7/12

請求項の数 8 (全 56 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2013-83991 (P2013-83991)
 (22) 出願日 平成25年4月12日 (2013. 4. 12)
 (65) 公開番号 特開2014-205782 (P2014-205782A)
 (43) 公開日 平成26年10月30日 (2014. 10. 30)
 審査請求日 平成27年10月16日 (2015. 10. 16)

(73) 特許権者 306037311
 富士フイルム株式会社
 東京都港区西麻布2丁目26番30号
 (74) 代理人 100080159
 弁理士 渡辺 望穂
 (74) 代理人 100090217
 弁理士 三和 晴子
 (74) 代理人 100152984
 弁理士 伊東 秀明
 (74) 代理人 100148080
 弁理士 三橋 史生
 (72) 発明者 浜田 大輔
 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 遠赤外線遮光層形成用組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

無機微粒子と分散剤とバインダーポリマーとを少なくとも含有する遠赤外線遮光層形成用組成物であって、

前記バインダーポリマーが、側鎖にカルボキシル基を有するラジカル重合体である、カルボキシル基を有するモノマーを単独または共重合させた樹脂であって、

前記バインダーポリマーの含有量が前記遠赤外線遮光層形成用組成物の全固形分に対して1～60質量%であり、

赤外線アレイセンサ用の遠赤外線遮光層の形成に用いられる、遠赤外線遮光層形成用組成物。

【請求項 2】

さらに、重合性モノマーを含有し、

前記重合性モノマーは、カルボキシル基を有する多官能モノマーである、請求項1に記載の遠赤外線遮光層形成用組成物。

【請求項 3】

前記無機微粒子が、導電性無機微粒子である、請求項1又は2に記載の遠赤外線遮光層形成用組成物。

【請求項 4】

前記無機微粒子の365～405nmの透過率(%)が10%以上である、請求項1～3のいずれか1項に記載の遠赤外線遮光層形成用組成物。

【請求項 5】

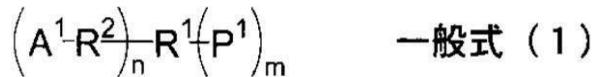
前記無機微粒子が、酸化インジウムスズである、請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載の遠赤外線遮光層形成用組成物。

【請求項 6】

前記分散剤が、 pK_a 14 以下の官能基を有する基 X を有する繰り返し単位と、側鎖に原子数 40～10,000 のオリゴマー鎖またはポリマー鎖 Y とを有し、かつ塩基性窒素原子を含有する樹脂、または、重量平均分子量 10,000 以下の以下一般式 (1) で表される高分子化合物を含む、請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載の遠赤外線遮光層形成用組成物。

【化 1】

10



(一般式 (1) 中、 R^1 は $(m+n)$ 価の連結基を表す。 R^2 は、単結合または 2 価の連結基を表す。 A^1 は、酸基、ウレア基、ウレタン基、配位性酸素原子を有する基、塩基性窒素原子を有する基、複素環基、アルキルオキシカルボニル基、アルキルアミノカルボニル基、カルボン酸塩基、スルホンアミド基、アルコキシシリル基、エポキシ基、イソシアネート基および水酸基よりなる群から選択される基を少なくとも 1 種有する 1 価の置換基を表す。 n 個の A^1 および R^2 は、それぞれ、同一であっても、異なってもよい。

20

m は 8 以下の正の数、 n は 1～9 を表し、 $m+n$ は 3～10 を満たす。

P^1 は、ポリマー鎖を表す。 m 個の P^1 は、同一であっても、異なってもよい。)

【請求項 7】

さらに、重合開始剤を含む、請求項 1～6 のいずれか 1 項に記載の遠赤外線遮光層形成用組成物。

【請求項 8】

前記酸化インジウムスズの含有量が全固形分中 50 質量%以上である、請求項 5～7 のいずれか 1 項に記載の遠赤外線遮光層形成用組成物。

【発明の詳細な説明】

30

【技術分野】

【0001】

本発明は、遠赤外線遮光層形成用組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

従来から、測定対象物から輻射により放射される赤外線を非接触で検知して測定対象物の温度を測定する温度センサとして、赤外線センサが使用されている。例えば、赤外線アレイセンサの場合、赤外線を感知する部分には、画素がアレイ状に配置されており、画素の受光部は薄膜状の構造体になっている。

このような赤外線センサなど各種赤外線に関連した用途に使用される赤外線遮光材料 (赤外線吸収材料) としては、特許文献 1 に記載されるような有機顔料がよく知られている。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献 1】特開 2010-090313 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

一方、近年、赤外線センサにおいてはその性能向上の要求に伴い、遠赤外線の遮光能が

50

より優れた材料の開発が望まれている。

本発明者らが、特許文献1に記載されるような有機顔料を用いて、その遠赤外線遮光性を検討したところ、その性能は必ずしも昨今要求されるレベルに到達しておらず、さらなる改良が必要であることが知見された。

【0005】

本発明は、上記実情に鑑みて、遠赤外線遮光性に優れる層を形成することができる遠赤外線遮光層形成用組成物を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者らは、鋭意検討した結果、以下の構成により上記課題が解決できることを見出した。

【0007】

- (1) 無機微粒子と分散剤とを少なくとも含有する遠赤外線遮光層形成用組成物。
- (2) 無機微粒子が、導電性無機微粒子である、(1)に記載の遠赤外線遮光層形成用組成物。
- (3) 無機微粒子の365～405nmの透過率(%)が10%以上である、(1)または(2)に記載の遠赤外線遮光層形成用組成物。
- (4) 無機微粒子が、酸化インジウムスズである、(1)～(3)のいずれか1つに記載の遠赤外線遮光層形成用組成物。
- (5) 分散剤が、pKa14以下の官能基を有する基Xを有する繰り返し単位と、側鎖に原子数40～10,000のオリゴマー鎖またはポリマー鎖Yとを有し、かつ塩基性窒素原子を含有する樹脂、または、重量平均分子量10,000以下の後述する一般式(1)で表される高分子化合物を含む、(1)～(4)のいずれか1つに記載の遠赤外線遮光層形成用組成物。
- (6) さらに、重合開始剤、重合性モノマー、および、バインダーポリマーを含む、(1)～(5)のいずれか1つに記載の遠赤外線遮光層形成用組成物。
- (7) 酸化インジウムスズの含有量が全固形分中に50質量%以上である、(4)～(6)のいずれか1つに記載の遠赤外線遮光層形成用組成物。

【発明の効果】

【0008】

本発明によれば、遠赤外線遮光性に優れる層を形成することができる遠赤外線遮光層形成用組成物を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【0009】

以下、本発明の遠赤外線遮光層形成用組成物の好適実施態様について説明する。

遠赤外線遮光層形成用組成物(以後、単に「組成物」とも称する)には、無機微粒子と分散剤とが少なくとも含有される。

なお、本明細書において、遠赤外線とは波長3μmより長く25μm以下の光を意図する。

以下では、まず、組成物に含まれる各成分について詳述する。

【0010】

<無機微粒子>

無機微粒子は、主に、遠赤外線を遮光(吸収)する役割を果たす粒子である。

無機微粒子としては、遠赤外線遮光性がより優れる点で、導電性を有する無機微粒子(導電性無機微粒子)を使用することが好ましい。

また、後述するように、遠赤外線遮光層形成用組成物に重合性モノマーが含まれる際に、そのパターン解像性がより優れる点で、365～405nmの透過率(%)が10%以上である無機微粒子であることが好ましい。なお、無機微粒子の365～405nmの透過率(%)が10%以上とは、遠赤外線遮光層形成用組成物を用いて形成される遠赤外線遮光層(硬膜膜)の波長10μmにおける透過率が10%のとき、遠赤外線遮光層形成用

組成物の365～405nmにおける透過率が10%以上であることを意味する。

【0011】

無機微粒子としては、例えば、酸化インジウムスズ（ITO）、三酸化アンチモン（ATO）、アルミニウムによりドーピングされていてもよい酸化亜鉛（AlによりドーピングされてもよいZnO）、フッ素ドーピング二酸化スズ（FドーピングSnO₂）、ニオブドーピング二酸化チタン（NbドーピングTiO₂）、銀（Ag）、金（Au）、銅（Cu）、および、ニッケル（Ni）よりなる群から選ばれた1種または複数種の材料よりなる無機微粒子を挙げることができる。なお、遠赤外遮光性とフォトリソ性を両立するためには、露光波長（365～405nm）の透過率が高い方が望ましい。よって、フォトリソ性がより優れる点で、酸化インジウムスズ（ITO）が好ましい。

10

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

無機微粒子は、1種のみを用いてもよいし、2種以上を用いてもよい。

【0012】

無機微粒子の平均粒子径は特に制限されないが、遠赤外線遮光性がより優れる点で、1～200nmが好ましく、10～100nmがより好ましい。

なお、平均粒子径とは、電子顕微鏡などの顕微鏡により、少なくとも300個以上の無機微粒子の粒子径（直径）を測定し、それらを算術平均したものである。なお、無機微粒子が楕円状である場合、長径を直径として測定する。

また、無機微粒子がシート状粒子の場合にはシート状粒子の平均厚さを上記平均粒子径の数値範囲内であることが好ましく、無機微粒子がワイヤー状やチューブ状の粒子の場合にはワイヤー状やチューブ状の平均直径が上記平均粒子径の数値範囲内であることが好ましい。なお、上記平均厚み、または、平均直径を求める際には、少なくとも300個の非球状粒子の厚みまたは直径を測定し、それらを算術平均する。

20

【0013】

組成物中における無機微粒子の含有量は特に制限されないが、組成物中の全固形分（以後、組成物全固形分とも称する）に対して、30質量%以上が好ましく、40質量%以上がより好ましく、50質量%以上がさらに好ましい。含有量の上限は特に制限はないが、組成物全固形分に対して、95質量%以下が好ましく、80質量%以下がより好ましい。

なお、上記組成物全固形分とは、組成物中に含まれる遠赤外線遮光層を構成する成分の合計量を意図し、溶媒などは含まれない。

30

【0014】

<分散剤>

分散剤は、組成物中の無機微粒子の分散性を担保するための化合物である。

分散剤の種類は特に制限されず、上述した無機微粒子の種類に応じて、適宜最適な化合物が選択される。なかでも、組成物中において無機微粒子を高濃度で分散させることができ、形成される遠赤外線遮光層の薄膜化が達成できる点で、後述する樹脂、および、後述する一般式（1）で表される高分子化合物が好ましく挙げられる。

以下、樹脂および高分子化合物について詳述する。

【0015】

（樹脂（以後、分散樹脂とも称する））

分散樹脂は、pKa14以下の官能基を有する基Xを有する繰り返し単位と、側鎖に原子数40～10,000のオリゴマー鎖またはポリマー鎖Yとを有し、かつ塩基性窒素原子を含有する。

【0016】

後に詳述するように分散樹脂中の窒素原子と基Xが有するpKa14以下の官能基との双方で無機微粒子と相互作用し、さらに分散樹脂が原子数40～10,000のオリゴマー鎖またはポリマー鎖Yを有するために、オリゴマー鎖またはポリマー鎖Yが立体反発基として機能することにより、良好な分散性を発揮して、無機微粒子を均一に分散することができる。また、組成物が室温等で長期間保存された場合にも、オリゴマー鎖またはポリ

40

50

マー鎖 Y と溶媒とが相互作用を行うことにより、無機微粒子の沈降を長期間抑制することができる。さらに、オリゴマー鎖またはポリマー鎖 Y が立体反発基として機能することで無機微粒子の凝集が防止されるため、無機微粒子の含有量を高くしても、上記のように、分散性および分散安定性が損なわれにくい。

【0017】

ここで、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が、分散樹脂が $pK_b 1.4$ 以下の窒素原子を有する構造を含有することが好ましく、 $pK_b 1.0$ 以下の窒素原子を有する構造を含有することがより好ましい。

本発明において塩基強度 pK_b とは、水温 25°C での pK_b をいい、塩基の強さを定量的に表すための指標のひとつであり、塩基性度定数と同義である。塩基強度 pK_b と、酸強度 pK_a とは、 $pK_b = 14 - pK_a$ の関係にある。

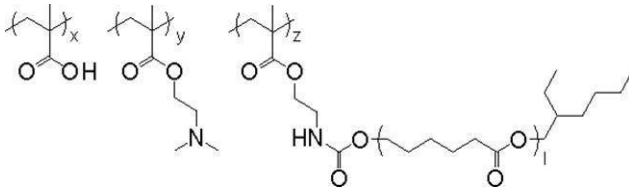
$pK_a 1.4$ 以下の官能基を有する基 X については、分散樹脂 2-1 について後述する基 X と同義である。

分散樹脂が側鎖に有する原子数 $40 \sim 10,000$ のオリゴマー鎖またはポリマー鎖 Y としても、分散樹脂について後述する原子数 $40 \sim 10,000$ のオリゴマー鎖またはポリマー鎖 Y と同義である。

分散樹脂としては、下記式で表される $pK_a 1.4$ 以下の官能基を有する基 X を有する繰り返し単位、下記式で表される塩基性窒素原子を有する繰り返し単位、および下記式で表される原子数 $40 \sim 10,000$ のオリゴマー鎖またはポリマー鎖 Y を有する繰り返し単位（下記繰り返し単位の構造の左から順に対応する。）を含有する樹脂などが挙げられる。

【0018】

【化1】



【0019】

上記式中、 x 、 y 、および z はそれぞれ繰り返し単位の重合モル比を示し、 x は $5 \sim 50$ 、 y は $5 \sim 60$ 、 z は $10 \sim 90$ であることが好ましい。 1 はポリエステル鎖の連結数を示し、原子数 $40 \sim 10,000$ のオリゴマー鎖またはポリマー鎖を形成し得る整数であり、 $70 \sim 2000$ であることが好ましい。

分散樹脂は、 $pK_a 1.4$ 以下の官能基を有する基 X が結合する窒素原子を含有する繰り返し単位と、側鎖に原子数 $40 \sim 10,000$ のオリゴマー鎖またはポリマー鎖 Y とを有する樹脂であることが好ましい。

分散樹脂は、(i) ポリ(低級アルキレンイミン)系繰り返し単位、ポリアリルアミン系繰り返し単位、ポリジアリルアミン系繰り返し単位、メタキシレンジアミン-エピクロロヒドリン重縮合物系繰り返し単位、およびポリビニルアミン系繰り返し単位から選択される少なくとも1種の、窒素原子を含有する繰り返し単位であって、窒素原子に結合し、かつ $pK_a 1.4$ 以下の官能基を有する基 X を有する繰り返し単位と、側鎖に(ii) 原子数 $40 \sim 10,000$ のオリゴマー鎖またはポリマー鎖 Y とを有する分散樹脂（以下、適宜、「分散樹脂 2-1」と称する）であることが特に好ましい。

【0020】

((i) ポリ(低級アルキレンイミン)系繰り返し単位、ポリアリルアミン系繰り返し単位、ポリジアリルアミン系繰り返し単位、メタキシレンジアミン-エピクロロヒドリン重縮合物系繰り返し単位、およびポリビニルアミン系繰り返し単位から選択される少なくとも1種の窒素原子を含有する繰り返し単位)

分散樹脂 2-1 は、ポリ(低級アルキレンイミン)系繰り返し単位、ポリアリルアミン系繰り返し単位、ポリジアリルアミン系繰り返し単位、メタキシレンジアミン-エピクロ

ルヒドリン重縮合物系繰返し単位、およびポリビニルアミン系繰返し単位から選択される少なくとも1種の窒素原子を含有する繰返し単位(i)を有する。これにより、無機微粒子表面への吸着力が向上し、かつ、無機微粒子間の相互作用が低減できる。

ポリ(低級アルキレンイミン)は鎖状であっても網目状であってもよい。

ポリ(低級アルキレンイミン)系繰返し単位、ポリアリルアミン系繰返し単位、ポリジアリルアミン系繰返し単位、メタキシレンジアミン-エピクロロヒドリン重縮合物系繰返し単位、およびポリビニルアミン系繰返し単位から選択される少なくとも1種の窒素原子を含有する繰返し単位(i)を重合して得られる主鎖の数平均分子量、すなわち、分散樹脂2-1から側鎖のオリゴマー鎖またはポリマー鎖Y部分を除いた部分の数平均分子量は、100~10,000が好ましく、200~5,000がより好ましく、300~2,000が最も好ましい。主鎖部の数平均分子量は、核磁気共鳴分光法で測定した末端基と主鎖部の水素原子積分値の比率から求めるか、原料であるアミノ基を含有するオリゴマーまたはポリマーの分子量の測定により求めることができる。

10

【0021】

窒素原子を含有する繰返し単位(i)としては、特にポリ(低級アルキレンイミン)系繰返し単位、またはポリアリルアミン系繰返し単位であることが好ましい。なお、本発明において、ポリ(低級アルキレンイミン)における低級とは炭素数が1~5であることを示し、低級アルキレンイミンとは炭素数1~5のアルキレンイミンを表す。この構造を明示すれば、分散樹脂2-1は、後述する一般式(I-1)で表される繰返し単位および一般式(I-2)で表される繰返し単位を有する構造、または、後述する一般式(I I-1)で表される繰返し単位および一般式(I I-2)で表される繰返し単位を有する構造を含むことが好ましい。

20

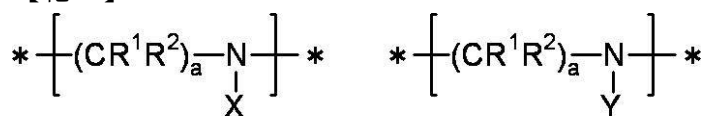
【0022】

(一般式(I-1)で表される繰返し単位および一般式(I-2)で表される繰返し単位)

分散樹脂2-1の好ましい構成成分である一般式(I-1)で表される繰返し単位および一般式(I-2)で表される繰返し単位について詳細に説明する。

【0023】

【化2】



30

一般式(I-1)

一般式(I-2)

【0024】

上記一般式(I-1)及び(I-2)中、R¹およびR²は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子またはアルキル基を表す。aは、各々独立に、1~5の整数を表す。*は繰返し単位間の連結部を表す。

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のオリゴマー鎖またはポリマー鎖を表す。

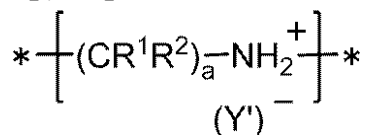
40

【0025】

分散樹脂2-1は、一般式(I-1)または一般式(I-2)で表される繰返し単位に加えて、さらに一般式(I-3)で表される繰返し単位を共重合成分として有することが好ましい。このような繰返し単位を併用することで、無機微粒子の分散性能がさらに向上する。

【0026】

【化 3】



一般式(I-3)

【0027】

上記一般式(I-3)中、*、 R^1 、 R^2 およびaは一般式(I-1)と同義である。

Y'は、アニオン基を有する原子数40～10,000のオリゴマー鎖またはポリマー鎖を表す。

10

上記一般式(I-3)で表される繰り返し単位は、主鎖部に一級また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また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。

【0028】

一般式(I-1)、一般式(I-2)および一般式(I-3)において、 R^1 および R^2 は特に水素原子であることが好ましい。aは2であることが原料入手の観点から好ましい。

【0029】

分散樹脂2-1は、一般式(I-1)、一般式(I-2)および一般式(I-3)で表される繰り返し単位以外に、低級アルキレンイミンを繰り返し単位として含んでもよい。前述と同様に、低級アルキレンイミンとは、炭素数1～5のアルキレンイミンを表す。分散樹脂2-1は、そのような低級アルキレンイミン繰り返し単位を含有していても、含有してなくてもよいが、含有する場合、低級アルキレンイミン繰り返し単位は、分散樹脂2-1に含まれる全繰り返し単位中、1～70モル%含有することが好ましい。なお、そのような低級アルキレンイミン繰り返し単位における窒素原子には、さらに、上記X、YまたはY'で示される基が結合していてもよい。このような主鎖構造に、Xで示される基が結合した繰り返し単位とYが結合した繰り返し単位の双方を含む樹脂もまた、分散樹脂2-1に包含される。

20

【0030】

一般式(I-1)で表される繰り返し単位は、 pK_a 14以下の官能基を有する基Xが結合する窒素原子を含有する繰り返し単位であり、このような窒素原子を含有する繰り返し単位は、保存安定性・現像性の観点から、分散樹脂2-1に含まれる全繰り返し単位中、1～80モル%含有することが好ましい。

30

一般式(I-2)で表される繰り返し単位は、原子数40～10,000のオリゴマー鎖またはポリマー鎖を有する繰り返し単位であり、このような繰り返し単位は、保存安定性の観点から、分散樹脂2-1の全繰り返し単位中、10～90モル%含有することが好ましい。

両者の含有比について検討するに、分散安定性および親疎水性のバランスの観点からは、繰り返し単位(I-1)：(I-2)はモル比で10：1～1：100の範囲であることが好ましい。

40

【0031】

なお、所望により併用される一般式(I-3)で表される繰り返し単位は原子数40～10,000のオリゴマー鎖またはポリマー鎖を含む部分構造が、主鎖の窒素原子にイオンの結合しているものであり、分散樹脂2-1の全繰り返し単位中、効果の観点からは、0.5～20モル%含有することが好ましい。

【0032】

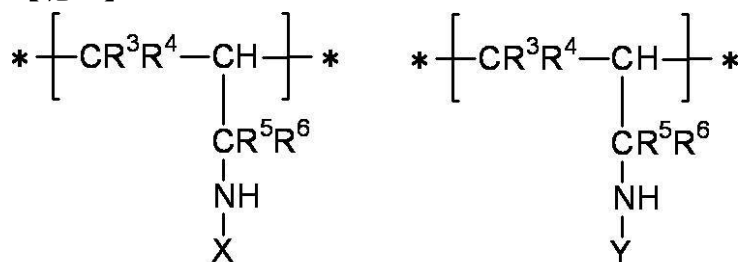
(一般式(II-1)で表される繰り返し単位および(II-2)で表される繰り返し単位)

分散樹脂2-1の他の好ましい構成成分である一般式(II-1)で表される繰り返し単位および一般式(II-2)で表される繰り返し単位について詳細に説明する。

50

【0033】

【化4】



一般式(II-1)

一般式(II-2)

10

【0034】

一般式(II-1)及び(II-2)中、 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基を表す。 $*$ 、 X および Y は一般式(I-1)および(I-2)中の $*$ 、 X 及び Y と同義である。

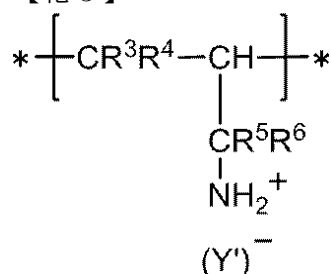
【0035】

分散樹脂2-1は、一般式(II-1)で表される繰り返し単位、一般式(II-2)で表される繰り返し単位に加えて、さらに一般式(II-3)で表される繰り返し単位を共重成分として含むことが好ましい。このような繰り返し単位を併用することで、無機微粒子の分散性能が更に向上する。

20

【0036】

【化5】



一般式(II-3)

30

【0037】

一般式(II-3)中、 $*$ 、 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 は一般式(II-1)と同義である。 Y' は一般式(I-3)中の Y' と同義である。

【0038】

一般式(II-1)、(II-2)及び(II-3)において、 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 は水素原子であることが原料の入手性の観点から好ましい。

【0039】

一般式(II-1)は pKa 14以下の官能基を有する基 X が結合する窒素原子を含有する繰り返し単位であり、このような窒素原子を含有する繰り返し単位は、保存安定性・現像性の観点から、分散樹脂2-1に含まれる全繰り返し単位中、1~80モル%含有することが好ましい。

40

一般式(II-2)は原子数40~10,000のオリゴマー鎖またはポリマー鎖 Y を有する繰り返し単位であり、このような繰り返し単位は、保存安定性の観点から、分散樹脂2-1の全繰り返し単位中、10~90モル%含有することが好ましい。

【0040】

両者の含有比について検討するに、分散安定性および親疎水性のバランスの観点からは、繰り返し単位(II-1)：(II-2)はモル比で10：1~1：100の範囲であることが好ましい。

所望により併用される一般式(II-3)で表される繰り返し単位は分散樹脂2-1の

50

全繰り返し単位中、0.5～20モル%含有することが好ましい。

分散樹脂2-1においては、分散性の観点から、特に一般式(I-1)で表される繰り返し単位と一般式(I-2)で表される繰り返し単位の双方を含むことが最も好ましい。

【0041】

<pKa14以下の官能基を有する基X>

Xは水温25℃でのpKaが14以下の官能基を有する。「pKa14以下の官能基」は、物性がこの条件を満たすものであれば、その構造などは特に限定されず、公知の官能基でpKaが上記範囲を満たすものが挙げられるが、特にpKaが12以下である官能基が好ましく、pKaが11以下である官能基が最も好ましい。具体的には、例えば、カルボン酸(pKa 3～5程度)、スルホン酸(pKa -3～-2程度)、 $-\text{COCH}_2\text{CO}-$ (pKa 8～10程度)、 $-\text{COCH}_2\text{CN}$ (pKa 8～11程度)、 $-\text{CONHCO}-$ 、フェノール性水酸基、 $-\text{R}_\text{F}\text{CH}_2\text{OH}$ または $-(\text{R}_\text{F})_2\text{CHOH}$ (R_F はペルフルオロアルキル基を表す。pKa 9～11程度)、スルホンアミド基(pKa 9～11程度)等が挙げられる。

上記基Xが有する官能基のpKaが14以下であることにより、無機微粒子との相互作用を達成することができる。

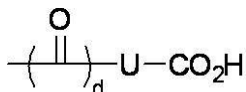
このpKa14以下の官能基を有する基Xは、窒素原子を含有する繰り返し単位における窒素原子に直接結合することが好ましいが、窒素原子を含有する繰り返し単位の窒素原子とXとは、共有結合のみならず、イオン結合して塩を形成する態様で連結していてもよい。

【0042】

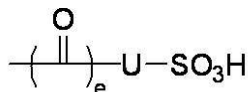
本発明におけるpKa14以下の官能基を含有する基Xとしては、特に一般式(V-1)、一般式(V-2)または一般式(V-3)で表される構造を有するものが好ましい。

【0043】

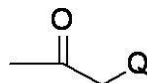
【化6】



一般式(V-1)



一般式(V-2)



一般式(V-3)

【0044】

上記一般式(V-1)、一般式(V-2)中、Uは単結合または2価の連結基を表す。dおよびeは、それぞれ独立して0または1を表す。

上記一般式(V-3)中、Qはアシル基またはアルコシカルボニル基を表す。

【0045】

Uで表される2価の連結基としては、例えば、アルキレン(より具体的には、例えば、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CHMe}-$ 、 $-(\text{CH}_2)_5-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{n-C}_{10}\text{H}_{21})-$ 等)、酸素を含有するアルキレン(より具体的には、例えば、 $-\text{CH}_2\text{OCCH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ 等)、アリーレン基(例えば、フェニレン、トリレン、ピフェニレン、ナフチレン、フラニレン、ピロリレン等)、アルキレンオキシ(例えば、エチレンオキシ、プロピレンオキシ、フェニレンオキシ等)、アルケニレン基(例えば、ビニレン基)等が挙げられる。また、生産性の観点から、dは1が好ましく、また、eは0が好ましい。

【0046】

Qは、アシル基またはアルコシカルボニル基を表す。Qは、特にアシル基が好ましく、アセチル基が製造のし易さ、原料(Xの前駆体X')の入手性の観点から好ましい。

【0047】

本発明における基Xは、窒素原子を含有する繰り返し単位の窒素原子と結合していることが好ましい。これにより、無機微粒子の分散性・分散安定性が飛躍的に向上する。

【0048】

さらに、基Xはそこに部分構造としてpKa14以下の官能基を含むものであるため、

10

20

30

40

50

アルカリ可溶性基としても機能する。それにより、未硬化領域のアルカリ現像液への現像性が向上し、分散性・分散安定性・現像性の鼎立が可能になったと考えられる。

【0049】

Xにおける pK_a 14以下の官能基の含有量は特に制限がないが、分散樹脂（1 g）に対し、0.01～5 mmolであることが好ましい。この範囲において、無機微粒子の分散性、分散安定性が向上し、且つ、未硬化部の現像性に優れることになる。また、酸価の観点からは、分散樹脂の酸価が5～50 mg KOH/g程度となる量、含まれることが、現像性の観点から好ましい。

【0050】

（原子数40～10,000のオリゴマー鎖またはポリマー鎖Y）

10

Yとしては、分散樹脂の主鎖部と連結できるポリエステル、ポリアミド、ポリイミド、ポリ（メタ）アクリル酸エステル等の公知のポリマー鎖が挙げられる。Yの分散樹脂との結合部位は、オリゴマー鎖またはポリマー鎖Yの末端であることが好ましい。

【0051】

Yは、ポリ（低級アルキレンイミン）系繰り返し単位、ポリアリルアミン系繰り返し単位、ポリジアリルアミン系繰り返し単位、メタキシレンジアミン－エピクロルヒドリン重縮合物系繰り返し単位、およびポリビニルアミン系繰り返し単位から選択される少なくとも1種の窒素原子を含有する繰り返し単位の窒素原子と結合していることが好ましい。ポリ（低級アルキレンイミン）系繰り返し単位、ポリアリルアミン系繰り返し単位、ポリジアリルアミン系繰り返し単位、メタキシレンジアミン－エピクロルヒドリン重縮合物系繰り返し単位、およびポリビニルアミン系繰り返し単位から選択される少なくとも1種の窒素原子を含有する繰り返し単位などの主鎖部とYとの結合様式は、共有結合、イオン結合、または、共有結合及びイオン結合の混合である。Yと主鎖部の結合様式の比率は、共有結合：イオン結合＝100：0～0：100であるが、95：5～5：95が好ましい。この範囲外であると、分散性・分散安定性が悪化し、且つ溶剤溶解性が低くなる。

20

Yは、窒素原子を含有する繰り返し単位の窒素原子とアミド結合、またはカルボン酸塩としてイオン結合していることが好ましい。

【0052】

オリゴマー鎖またはポリマー鎖Yの原子数としては、分散性・分散安定性・現像性の観点から、50～5,000であることが好ましく、60～3,000であることがより好ましい。

30

オリゴマー鎖またはポリマー鎖Y 1本あたりの原子数が40未満では、グラフト鎖が短いため、立体反発効果が小さくなり分散性が低下する場合がある。一方、オリゴマー鎖またはポリマー鎖Y 1本あたりの原子数が10,000を超えると、オリゴマー鎖またはポリマー鎖Yが長くなりすぎ、無機微粒子への吸着力が低下して分散性が低下する場合がある。

また、Yの数平均分子量はGPC法によるポリスチレン換算値により測定することができる。Yの数平均分子量は、特に1,000～50,000が好ましく、1,000～30,000が分散性・分散安定性・現像性の観点から最も好ましい。

Yで示される側鎖構造は、主鎖連鎖に対し、樹脂1分子中に、2つ以上連結していることが好ましく、5つ以上連結していることが最も好ましい。

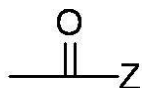
40

【0053】

特に、Yは一般式（III-1）で表される構造を有するものが好ましい。

【0054】

【化7】

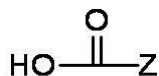


【0055】

一般式（ⅠⅠⅠ-1）中、Zはポリエステル鎖を部分構造として有するポリマーまたはオリゴマーであり、下記一般式（ⅠⅤ）で表される遊離のカルボン酸を有するポリエステルからカルボキシル基を除いた残基を表す。

【0056】

【化8】

**一般式(Ⅳ)**

10

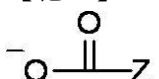
【0057】

一般式（ⅠⅤ）中、Zは一般式（ⅠⅠⅠ-1）中のZと同義である。

分散樹脂2-1が一般式（Ⅰ-3）または（ⅠⅠ-3）で表される繰り返し単位を含有する場合、Y'が一般式（ⅠⅠⅠ-2）であることが好ましい。

【0058】

【化9】

**一般式(Ⅲ-2)**

20

【0059】

一般式（ⅠⅠⅠ-2）中、Zは一般式（ⅠⅠⅠ-1）のZと同義である。

【0060】

片末端にカルボキシル基を有するポリエステル（一般式（ⅠⅤ）で表わされるポリエステル）は、（ⅠⅤ-1）カルボン酸とラク톤の重縮合、（ⅠⅤ-2）ヒドロキシ基含有カルボン酸の重縮合、（ⅠⅤ-3）二価アルコールと二価カルボン酸（もしくは環状酸無水物）の重縮合などにより得ることができる。

【0061】

（ⅠⅤ-1）カルボン酸とラク톤の重縮合反応において用いるカルボン酸は、脂肪族カルボン酸（炭素数1～30の直鎖又は分岐のカルボン酸が好ましい。これらカルボン酸は混合して用いてもよい。ラク톤は、公知のラク톤を用いることができる。

30

これらラク톤は複数種を混合して用いてもよい。

カルボン酸とラク톤の反応時の仕込みモル比率は、目的のポリエステル鎖の分子量によるため一義的に決定できないが、カルボン酸：ラク톤＝1：1～1：1，000が好ましく、1：3～1：500が最も好ましい。

【0062】

（ⅠⅤ-2）ヒドロキシ基含有カルボン酸の重縮合におけるヒドロキシ基含有カルボン酸は、（ⅠⅤ-1）におけるヒドロキシ基含有カルボン酸と同様であり、好ましい範囲も同様である。

（ⅠⅤ-3）二価アルコールと二価カルボン酸（もしくは環状酸無水物）の重縮合反応における二価アルコールとしては、直鎖または分岐の脂肪族ジオール（炭素数2～30のジオールが好ましい。

40

二価カルボン酸としては、直鎖または分岐の二価の脂肪族カルボン酸（炭素数1～30の二価の脂肪族カルボン酸が好ましい。

二価カルボン酸と二価アルコールは、モル比で1：1で仕込むことが好ましい。これにより、末端にカルボン酸を導入することが可能となる。

ポリエステル製造時の重縮合は、触媒を添加して行うことが好ましい。触媒としては、ルイス酸として機能する触媒が好ましい。

【0063】

ポリエステルの数平均分子量はGPC法によるポリスチレン換算値として測定すること

50

ができる。ポリエステルの数平均分子量は、1,000～1,000,000であるが、2,000～100,000が好ましく、3,000～50,000が最も好ましい。分子量がこの範囲にある場合、分散性・現像性の両立ができる。

【0064】

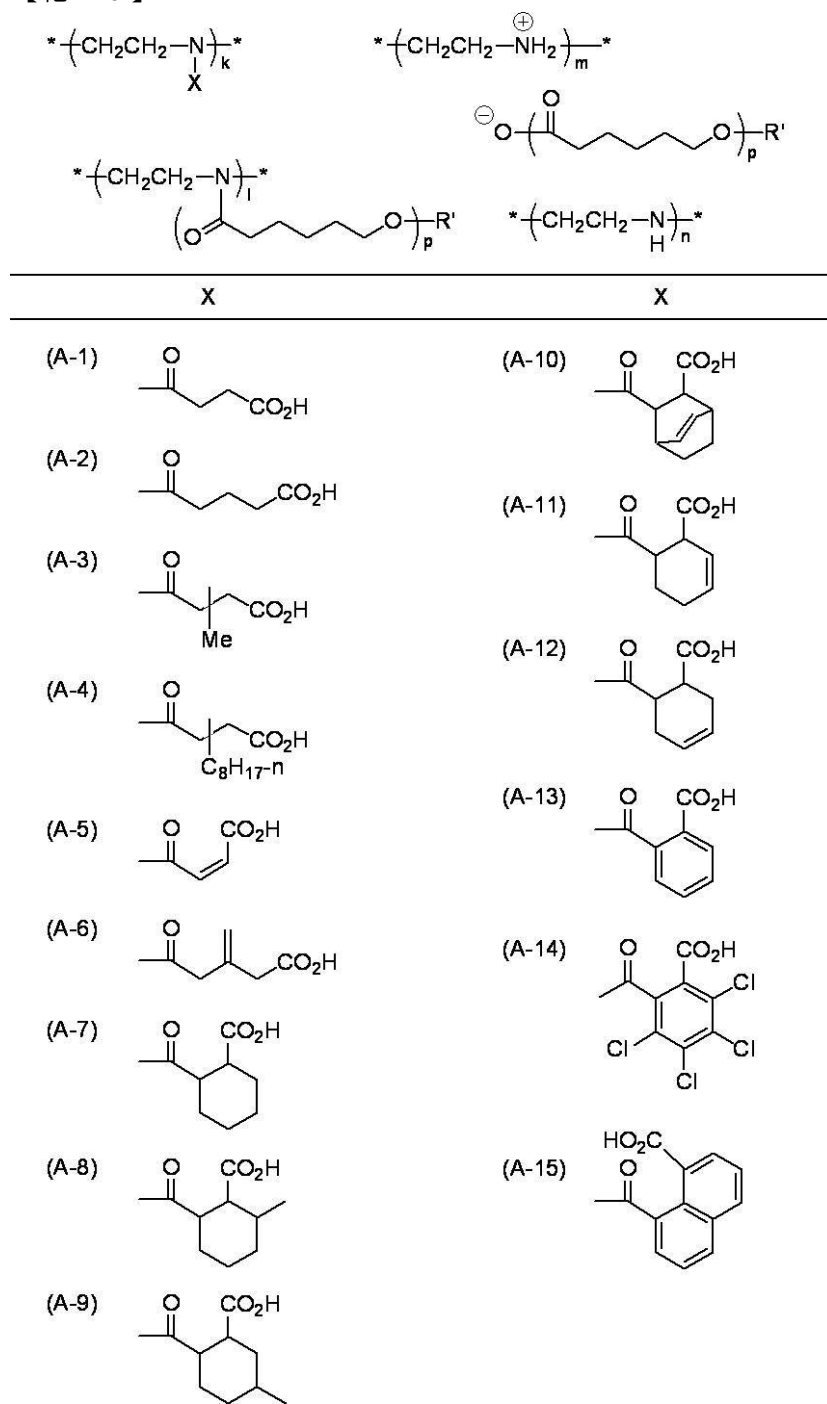
Yにおけるポリマー鎖を形成するポリエステル部分構造は、特に、(IV-1)カルボン酸とラク톤の重縮合、および、(IV-2)ヒドロキシ基含有カルボン酸の重縮合、により得られるポリエステルであることが、製造容易性の観点から好ましい。

【0065】

分散樹脂の具体的態様〔(A-1)～(A-61)〕を、樹脂が有する繰り返し単位 of 具体的構造とその組合せにより以下に示すが、本発明はこれに限定されるものではない。下記式中、k、l、m、およびnはそれぞれ繰り返し単位の重合モル比を示し、kは1～80、lは10～90、mは0～80、nは0～70であり、且つ $k + l + m + n = 100$ である。pおよびqはポリエステル鎖の連結数を示し、それぞれ独立に5～100,000を表す。R'は水素原子またはアルキルカルボニル基を表す。

【0066】

【化 1 0】



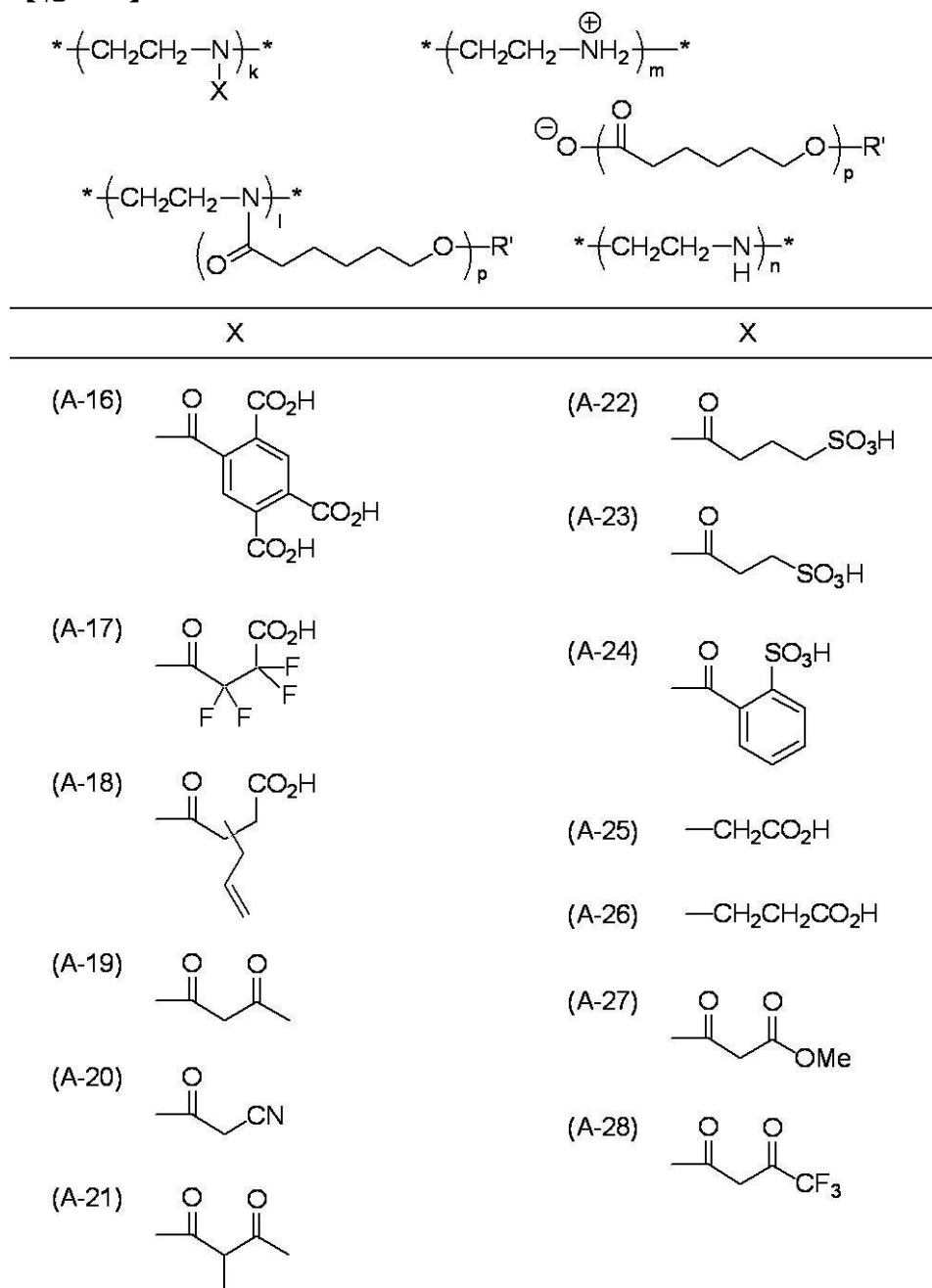
【 0 0 6 7 】

10

20

30

【化 1 1】



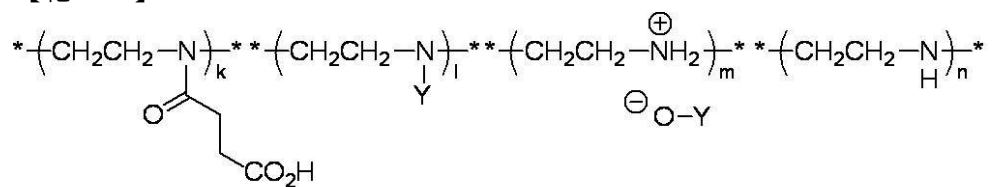
【 0 0 6 8 】

10

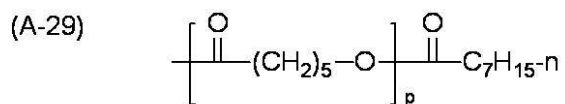
20

30

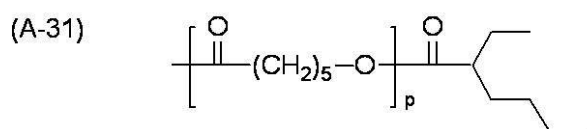
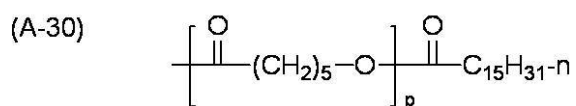
【化 1 2】



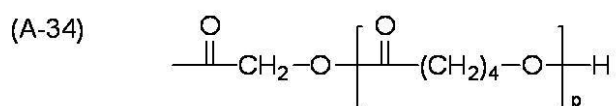
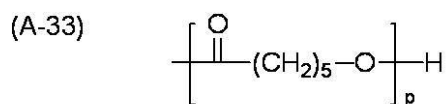
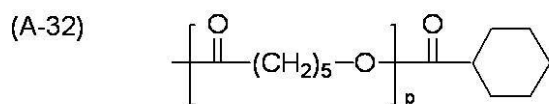
Y



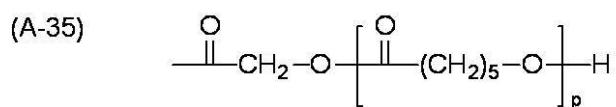
10



20

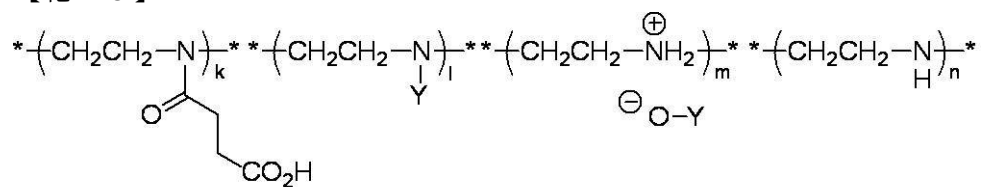


30

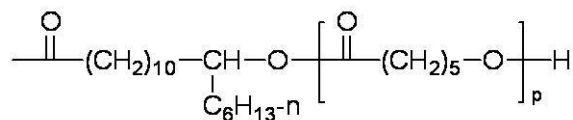


【 0 0 6 9 】

【化 1 3】

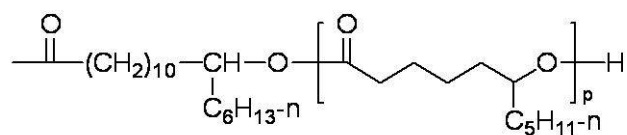


(A-36)

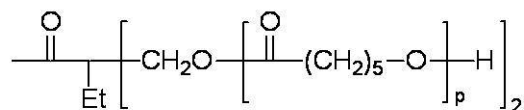


10

(A-37)

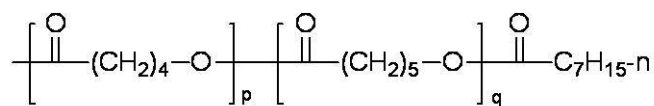


(A-38)

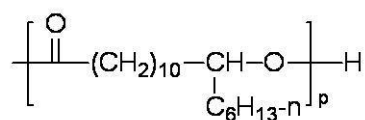


20

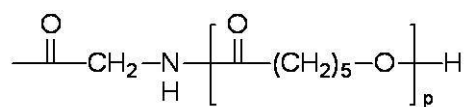
(A-39)



(A-40)

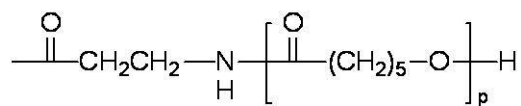


(A-41)



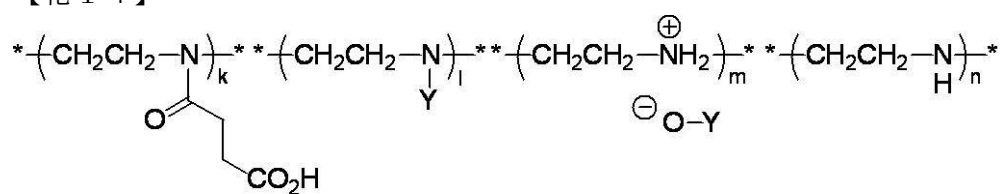
30

(A-42)



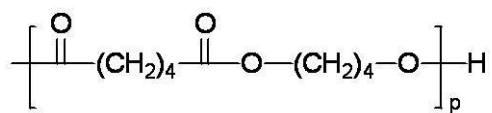
【 0 0 7 0 】

【化 1 4】



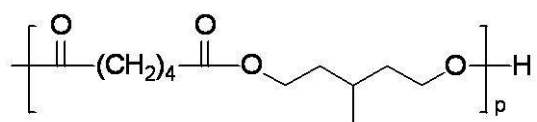
Y

(A-43)

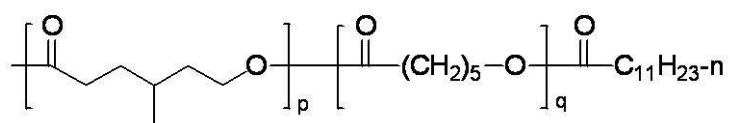


10

(A-44)

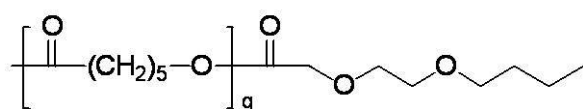


(A-45)



20

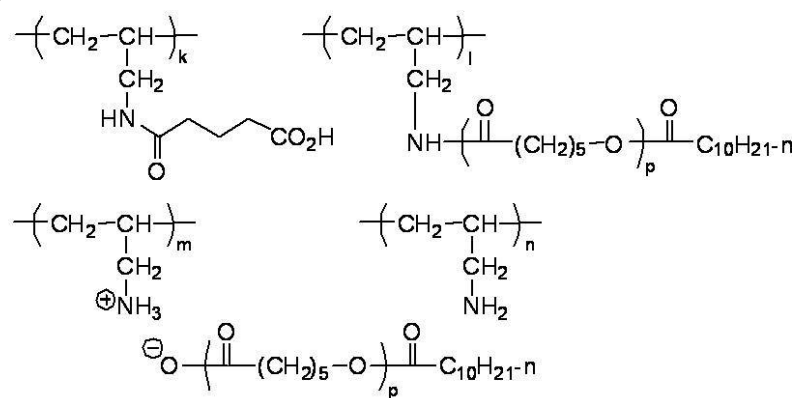
(A-46)



【 0 0 7 1】

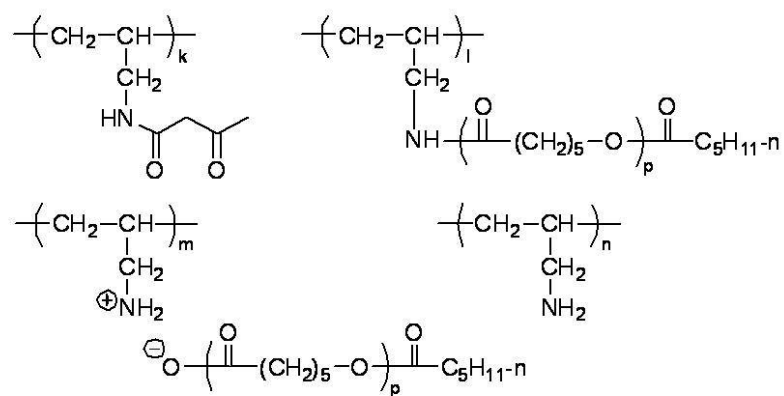
【化 1 5】

(A-47)



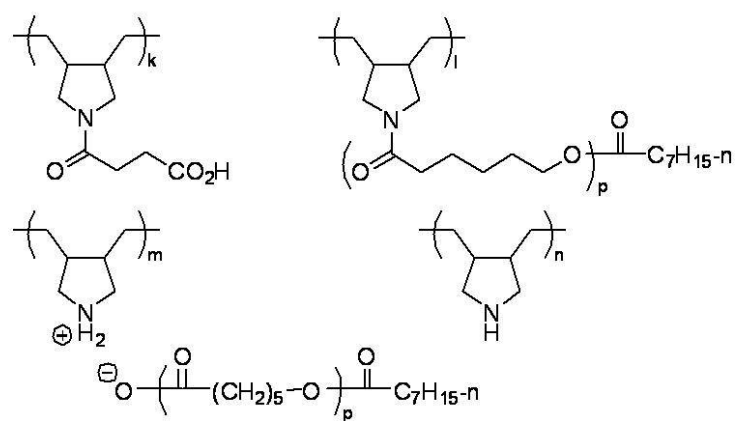
10

(A-48)



20

(A-49)

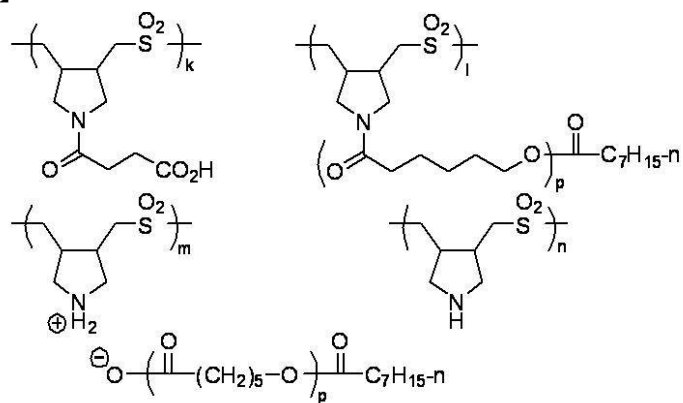


30

【 0 0 7 2 】

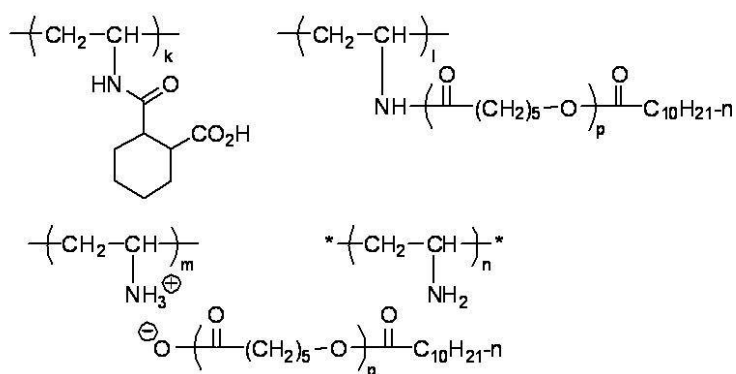
【化 1 6】

(A-50)



10

(A-51)

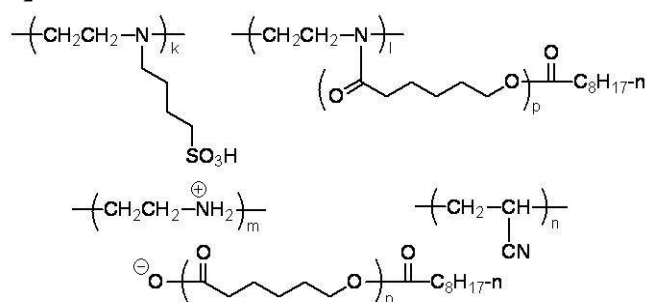


20

【 0 0 7 3】

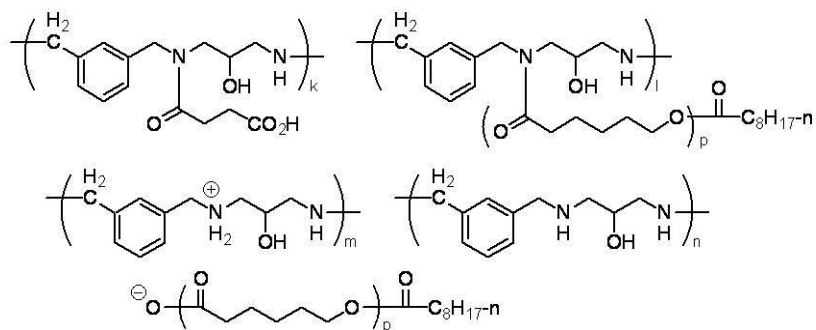
【化 1 7】

(A-52)



30

(A-53)

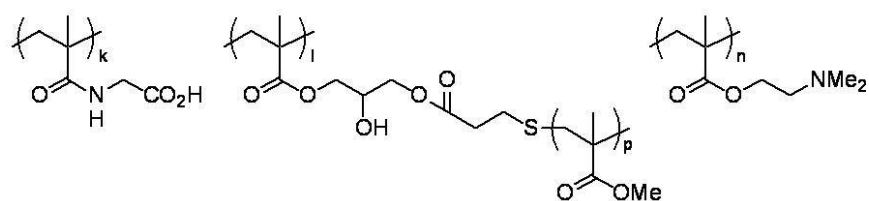


40

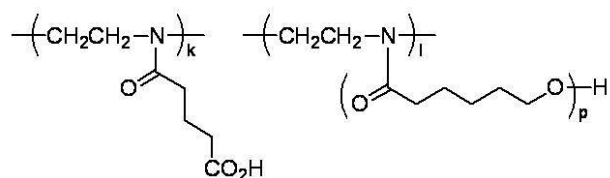
【 0 0 7 4】

【化 1 8】

(A-54)

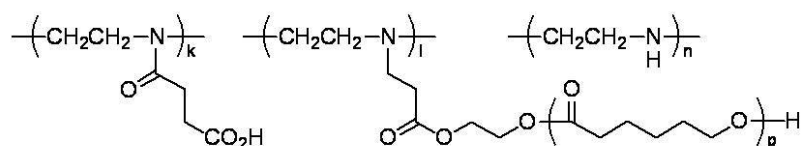


(A-55)

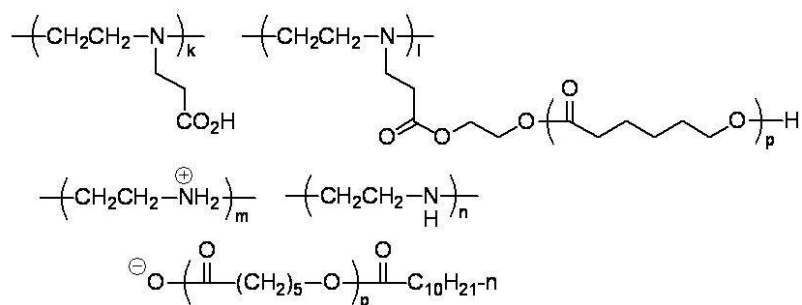


10

(A-56)



(A-57)

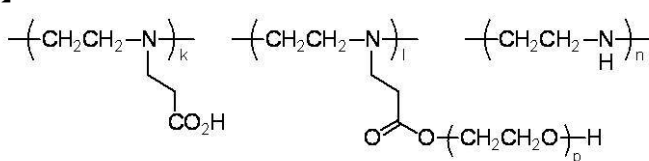


20

【 0 0 7 5】

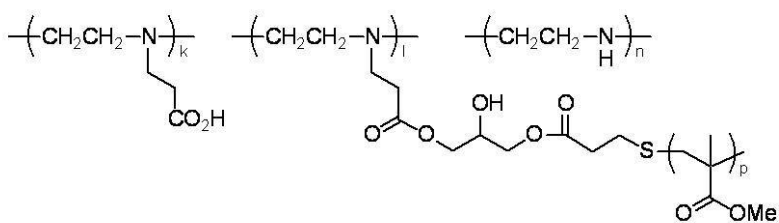
【化 1 9】

(A-58)



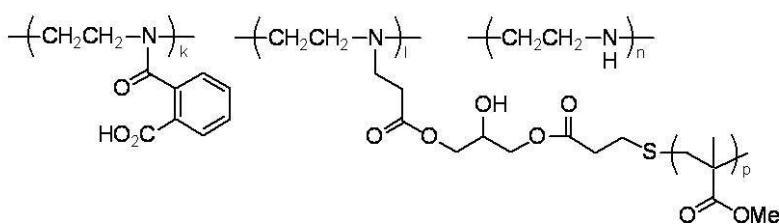
30

(A-59)



40

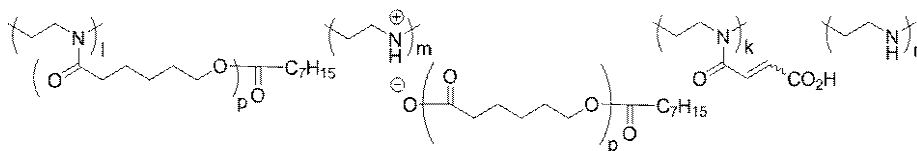
(A-60)



【 0 0 7 6】

【化 20】

(A-61)



【0077】

分散樹脂を合成する方法としては、特願2011-190180号の公開公報に記載の方法で合成することができる。

【0078】

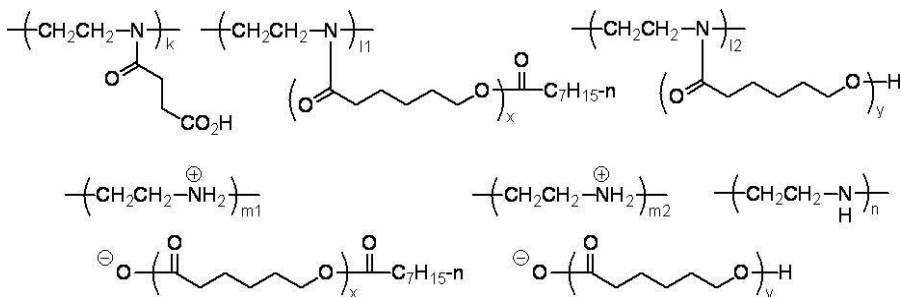
分散樹脂は、GPC法により測定された重量平均分子量が3,000~100,000であることが好ましく、5,000~55,000であることがより好ましい。分子量が上記範囲において、高現像性・高保存安定性を達成するという利点を有する。また、分散樹脂における窒素原子を含有する繰り返し単位(i)における窒素原子の存在は、酸滴定等の方法により確認することができ、pKaが14以下である官能基の存在、および、その官能基が上記繰り返し単位の窒素原子と結合していることは塩基滴定・核磁気共鳴分光法・赤外分光法等の方法により確認することができる。また、(ii)原子数40~10,000のオリゴマー鎖またはポリマー鎖Yを側鎖に有する点については、核磁気共鳴分光法・GPC法等の方法で確認することができる。

【0079】

以下に、分散樹脂の具体例をその分子量とともに記載する。R'はアルキル基を表す。

【0080】

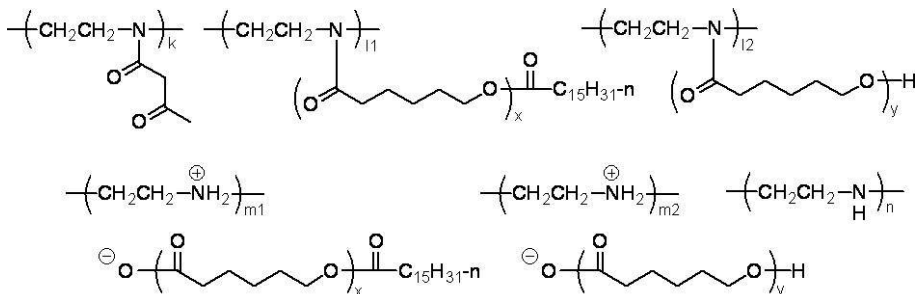
【化 21】



$$k/(l1+l2)/(m1+m2)/n=10/50/5/35 \quad x+y=40 \quad Mw 24,000 \quad Mw/Mn=1.6$$

【0081】

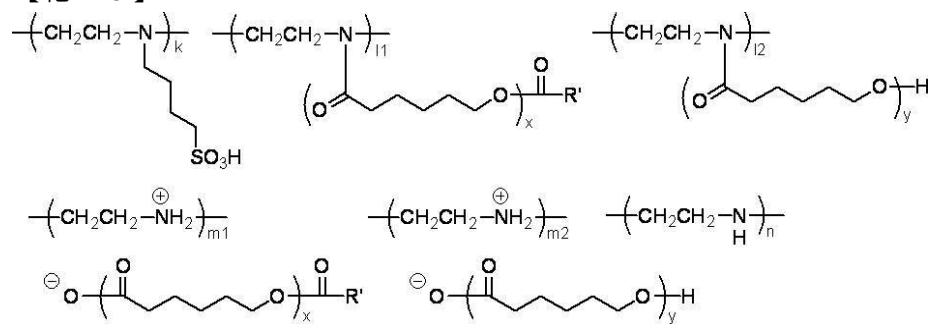
【化 22】



$$k/(l1+l2)/(m1+m2)/n=20/40/5/35 \quad x+y=60 \quad Mw 18,000 \quad Mw/Mn=1.6$$

【0082】

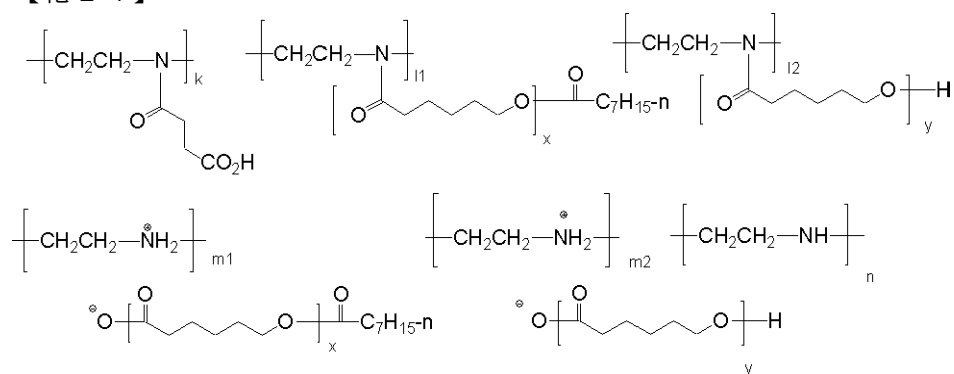
【化 2 3】



$$k / (l1+l2) / (m1+m2) / n = 5/60/10/25 \quad x+y=20 \quad \text{Mw } 12,000 \quad \text{Mw/Mn}=1.6$$

【 0 0 8 3】

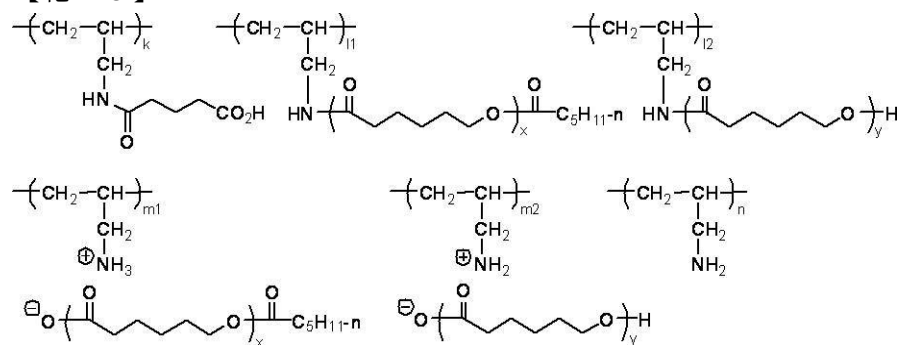
【化 2 4】



$$k / (l1+l2) / (m1+m2) / n = 10/50/5/35 \quad x+y=40 \quad \text{Mw } 24,000 \quad \text{Mw/Mn}=1.6$$

【 0 0 8 4】

【化 2 5】



$$k / (l1 + l2) / (m1 + m2) / n = 30/60/5/5 \quad \text{Mw } 40,000 \quad \text{Mw/Mn}=2.5 \quad x+y=20$$

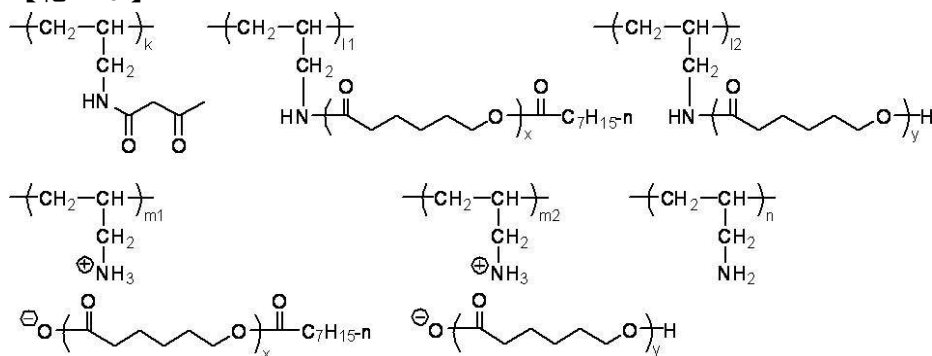
【 0 0 8 5】

10

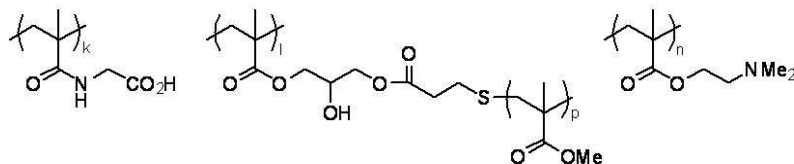
20

30

【化 2 6】



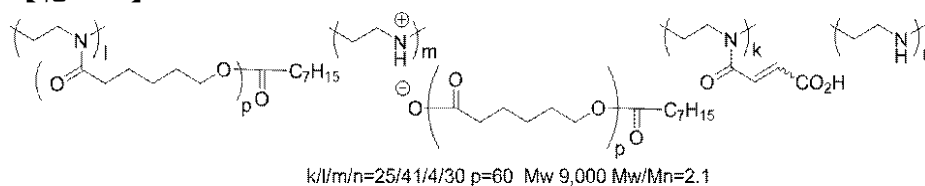
$$k / (l_1 + l_2) / (m_1 + m_2) / n = 20/70/5/5 \quad Mw 42,000 \quad Mw/Mn = 2.5 \quad x+y=40$$



$$k / l / n = 10/64/26 \quad Mw 32,000 \quad Mw/Mn = 1.6 \quad p=5 \sim 100000$$

【0086】

【化 2 7】



$$k/l/m/n=25/41/4/30 \quad p=60 \quad Mw 9,000 \quad Mw/Mn=2.1$$

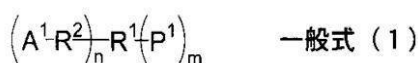
【0087】

(高分子化合物)

分散剤としては、一般式(1)で表される高分子化合物が好ましく挙げられる。

【0088】

【化 2 8】



【0089】

上記一般式(1)中、 R^1 は、 $(m+n)$ 価の連結基を表し、 R^2 は単結合または2価の連結基を表す。 A^1 は、酸基、ウレア基、ウレタン基、配位性酸素原子を有する基、塩基性窒素原子を有する基、複素環基、アルキルオキシカルボニル基、アルキルアミノカルボニル基、カルボン酸塩基、スルホンアミド基、アルコキシシリル基、エポキシ基、イソシアネート基および水酸基よりなる群から選択される基を少なくとも1種有する1価の置換基を表す。 n 個の A^1 および R^2 は、それぞれ、同一であっても、異なってもよい。

m は8以下の正の数、 n は1~9を表し、 $m+n$ は3~10を満たす。

P^1 はポリマー鎖を表す。 m 個の P^1 は、同一であっても、異なってもよい。

【0090】

一般式(1)で表される分散剤が有する1価の置換基 A^1 は、無機微粒子と相互作用することができる。よって、一般式(1)で表される分散剤は、 n 個(1~9個)の置換基 A^1 を有することにより無機微粒子と強固に相互作用することができる。

また、一般式(1)で表される分散剤が m 個有するポリマー鎖 P^1 は立体反発基として機能することができ、 m 個有することにより良好な立体反発力を発揮して無機微粒子を均一に分散することができる。さらに、一般式(1)で表される分散剤は分子構造的に、従来のグラフトランダム構造の分散剤で生じ得た粒子間架橋による粒子の凝集などの弊害が生じることもないものと推定される。

10

20

30

40

50

【0091】

以下、一般式(1)における各基について詳細に説明する。なお、一般式(1)で表される分散剤は特開2007-277514(特願2006-269707)にも同様の分散剤が開示されており、その記載で説明されている内容および好適な構造は下記の説明でも適用でき、重複する記載については適宜省略する。

A¹は、酸基、塩基性窒素原子を有する基、ウレア基、ウレタン基、配位性酸素原子を有する基、複素環基、アルキルオキシカルボニル基、アルキルアミノカルボニル基、カルボン酸塩基、スルホンアミド基、アルコキシシリル基、エポキシ基、イソシアネート基および水酸基のような無機微粒子に対する吸着能を有する官能基を少なくとも1種有する1価の置換基を表す。

10

なお、以下、この無機微粒子に対する吸着能を有する部位(上記官能基)を、適宜、「吸着部位」と総称して、説明する。

【0092】

吸着部位は、1つのA¹の中に、少なくとも1種含まれていればよく、2種以上を含んでいてもよい。

また、本発明において、「吸着部位を少なくとも1種有する1価の置換基」は、前述の吸着部位と、1から200個までの炭素原子、0個から20個までの窒素原子、0個から100個までの酸素原子、1個から400個までの水素原子、および、0個から40個までの硫黄原子から成り立つ連結基とが結合してなる1価の置換基である。なお、吸着部位自体が1価の置換基を構成しうる場合には、吸着部位そのものがA¹で表される1価の置換基であってもよい。

20

まず、A¹を構成する吸着部位について以下に説明する。

【0093】

上記「酸基」として、例えば、カルボン酸基、スルホン酸基、モノ硫酸エステル基、リン酸基、モノリン酸エステル基、ホウ酸基が好ましい例として挙げられ、カルボン酸基、スルホン酸基、モノ硫酸エステル基、リン酸基、モノリン酸エステル基がより好ましく、カルボン酸基、スルホン酸基、リン酸基が更に好ましく、カルボン酸基が特に好ましい。

【0094】

上記「ウレア基」として、例えば、-NR¹⁵CONR¹⁶R¹⁷(ここで、R¹⁵、R¹⁶、およびR¹⁷は各々独立に、水素原子、炭素数1から20までのアルキル基、炭素数6以上のアリール基、または炭素数7以上のアラルキル基を表す。)が好ましい例として挙げられ、-NR¹⁵CONHR¹⁷(ここで、R¹⁵およびR¹⁷は、各々独立に、水素原子、炭素数1から10までのアルキル基、炭素数6以上のアリール基、炭素数7以上のアラルキル基を表す。)がより好ましく、-NHCONHR¹⁷(ここで、R¹⁷は水素原子、炭素数1から10までのアルキル基、炭素数6以上のアリール基、炭素数7以上のアラルキル基を表す。)が特に好ましい。

30

【0095】

上記「ウレタン基」として、例えば、-NHCOOR¹⁸、-NR¹⁹COOR²⁰、-ONHR²¹、-OCONR²²R²³(ここで、R¹⁸、R¹⁹、R²⁰、R²¹、R²²およびR²³は、各々独立に、炭素数1から20までのアルキル基、炭素数6以上のアリール基、炭素数7以上のアラルキル基を表す。)などが好ましい例として挙げられ、-NHCOOR¹⁸、-ONCONHR²¹(ここで、R¹⁸、R²¹は各々独立に、炭素数1から20までのアルキル基、炭素数6以上のアリール基、炭素数7以上のアラルキル基を表す。)などがより好ましく、-NHCOOR¹⁸、-OCONHR²¹(ここで、R¹⁸、R²¹は、各々独立に、炭素数1から10までのアルキル基、炭素数6以上のアリール基、炭素数7以上のアラルキル基を表す。)などが特に好ましい。

40

【0096】

上記「配位性酸素原子を有する基」としては、例えば、アセチルアセトナト基、クラウンエーテルなどが挙げられる。

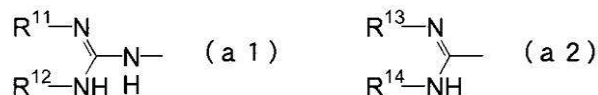
【0097】

50

上記「塩基性窒素原子を有する基」として、例えば、アミノ基 ($-\text{NH}_2$)、置換イミノ基 ($-\text{NHR}^8$ 、 $-\text{NR}^9\text{R}^{10}$ 、ここで、 R^8 、 R^9 、および R^{10} は、各々独立に、炭素数 1 から 20 までのアルキル基、炭素数 6 以上のアリール基、炭素数 7 以上のアラルキル基を表す。)、下記式 (a 1) で表されるグアニジル基、下記式 (a 2) で表されるアミジニル基などが好ましい例として挙げられる。

【0098】

【化29】



10

【0099】

式 (a 1) 中、 R^{11} および R^{12} は、各々独立に、炭素数 1 から 20 までのアルキル基、炭素数 6 以上のアリール基、または、炭素数 7 以上のアラルキル基を表す。

式 (a 2) 中、 R^{13} および R^{14} は、各々独立に、炭素数 1 から 20 までのアルキル基、炭素数 6 以上のアリール基、または、炭素数 7 以上のアラルキル基を表す。

【0100】

これらの中でも、アミノ基 ($-\text{NH}_2$)、置換イミノ基 ($-\text{NHR}^8$ 、 $-\text{NR}^9\text{R}^{10}$ 、ここで、 R^8 、 R^9 、および R^{10} は、各々独立に、炭素数 1 から 10 までのアルキル基、フェニル基、または、ベンジル基を表す。)、式 (a 1) で表されるグアニジル基〔式 (a 1) 中、 R^{11} および R^{12} は、各々独立に、炭素数 1 から 10 までのアルキル基、フェニル基、ベンジル基を表す。〕、または、式 (a 2) で表されるアミジニル基〔式 (a 2) 中、 R^{13} および R^{14} は、各々独立に、炭素数 1 から 10 までのアルキル基、フェニル基、ベンジル基を表す。〕などがより好ましい。

20

特に、アミノ基 ($-\text{NH}_2$)、置換イミノ基 ($-\text{NHR}^8$ 、 $-\text{NR}^9\text{R}^{10}$ 、ここで、 R^8 、 R^9 、および R^{10} は、各々独立に、炭素数 1 から 5 までのアルキル基、フェニル基、または、ベンジル基を表す。)、式 (a 1) で表されるグアニジル基〔式 (a 1) 中、 R^{11} および R^{12} は、各々独立に、炭素数 1 から 5 までのアルキル基、フェニル基、または、ベンジル基を表す。〕、または、式 (a 2) で表されるアミジニル基〔式 (a 2) 中、 R^{13} および R^{14} は、各々独立に、炭素数 1 から 5 までのアルキル基、フェニル基、または、ベン

30

ジル基を表す。〕などが好ましく用いられる。
「アルキルオキシカルボニル基」におけるアルキル基部分としては、炭素数 1 から 20 までのアルキル基であることが好ましく、例えば、メチル基、エチル基などが挙げられる。

「アルキルアミノカルボニル基」におけるアルキル基部分としては、炭素数 1 から 20 までのアルキル基であることが好ましく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基などが挙げられる。

「カルボン酸塩基」としては、カルボン酸のアンモニウム塩からなる基などが挙げられる。

「スルホンアミド基」としては、窒素原子に結合する水素原子がアルキル基 (メチル基等)、アシル基 (アセチル基、トリフルオロアセチル基など) などで置換されていてもよい。

40

【0101】

「複素環基」としては、例えば、チオフェン基、フラン基、キサンテン基、ピロール基、ピロリン基、ピロリジン基、ジオキサラン基、ピラゾール基、ピラゾリン基、ピラゾリジン基、イミダゾール基、オキサゾール基、チアゾール基、オキサジアゾール基、トリアゾール基、チアジアゾール基、ピラン基、ピリジン基、ピペリジン基、ジオキサン基、モルホリン基、ピリダジン基、ピリミジン基、ピペラジン基、トリアジン基、トリチアン基、イソインドリン基、イソインドリノン基、ベンズイミダゾロン基、ベンゾチアゾール基、コハクイミド基、フタルイミド基、ナフタルイミド基等のイミド基、ヒダントイン基、

50

インドール基、キノリン基、カルバゾール基、アクリジン基、アクリドン基、アントラキノ
ン基が好ましい例として挙げられる。

【0102】

なお、「複素環基」は、更に置換基を有していてもよく、該置換基としては、例えば、
メチル基、エチル基等の炭素数1から20までのアルキル基、フェニル基、ナフチル基等
の炭素数6から16までのアリール基、水酸基、アミノ基、カルボキシ基、スルホンア
ミド基、N-スルホニルアミド基、アセトキシ基等の炭素数1から6までのアシルオキシ
基、メトキシ基、エトキシ基等の炭素数1から20までのアルコキシ基、塩素、臭素等の
ハロゲン原子、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、シクロヘキシルオキシカ
ルボニル基等の炭素数2から7までのアルコキシカルボニル基、シアノ基、t-ブチルカ
ーボネート等の炭酸エステル基等が挙げられる。

10

【0103】

「アルコキシシリル基」としては、モノアルコキシシリル基、ジアルコキシシリル基、
トリアルコキシシリル基のいずれでもよいが、トリアルコキシシリル基であることが好ま
しく、例えば、トリメトキシシリル基、トリエトキシシリル基などが挙げられる。

「エポキシ基」としては、置換または無置換のオキシラン基（エチレンオキシド基）が
挙げられる。

【0104】

吸着部位と結合する連結基としては、単結合、または、1から100個までの炭素原子
、0個から10個までの窒素原子、0個から50個までの酸素原子、1個から200個ま
での水素原子、および0個から20個までの硫黄原子から成り立つ連結基が好ましく、こ
の有機連結基は、無置換でも置換基を更に有していてもよい。

20

【0105】

上記の中では、 A^1 として、酸基、ウレア基、ウレタン基、スルホンアミド基、イミド
基および配位性酸素原子を有する基よりなる群から選択される基を少なくとも1種有する
1価の置換基であることが好ましい。

特に、無機微粒子との相互作用を良好にし、かつ組成物の粘度を低減する観点から、 A^1
は、 pK_a 5～14の官能基を少なくとも1種有する1価の置換基であることがより好
ましい。

ここでいう「 pK_a 」とは、化学便覧（I I）（改訂4版、1993年、日本化学会編
、丸善株式会社）に記載されている定義のものである。

30

上記 pK_a 5～14の官能基としては、ウレア基、ウレタン基、スルホンアミド基、イ
ミド基または配位性酸素原子を有する基が挙げられる。

具体的には、例えば、ウレア基（ pK_a 12～14程度）、ウレタン基（ pK_a 1
1～13程度）、配位性酸素原子としての $-COCH_2CO-$ （ pK_a 8～10程度）
、スルホンアミド基（ pK_a 9～11程度）等が挙げられる。

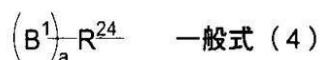
【0106】

A^1 は、下記一般式（4）で表される1価の置換基として表されることが好ましい。

【0107】

【化30】

40



【0108】

一般式（4）中、 B^1 は上記吸着部位（即ち、酸基、ウレア基、ウレタン基、配位性酸
素原子を有する基、塩基性窒素原子を有する基、アルキルオキシカルボニル基、アルキル
アミノカルボニル基、カルボン酸塩基、スルホンアミド基、複素環基、アルコキシシリ
ル基、エポキシ基、イソシアネート基または水酸基）を表し、 R^{24} は単結合または（ $a+1$
）価の連結基を表す。 a は、1～10の整数を表し、一般式（4）中に a 個存在する B^1
は同一であっても、異なってもよい。

50

【0109】

B¹で表される吸着部位としては、前述の一般式(1)のA¹を構成する吸着部位と同様のものが挙げられ、好ましい例も同様である。

中でも、酸基、ウレア基、ウレタン基、スルホンアミド基、イミド基または配位性酸素原子を有する基であることが好ましく、pK_a5~14の官能基であることがより好ましい観点から、ウレア基、ウレタン基、スルホンアミド基、イミド基または配位性酸素原子を有する基であることがより好ましい。

【0110】

R²⁴は、単結合または(a+1)価の連結基を表し、aは1~10を表す。好ましくは、aは1~7であり、より好ましくは、aは1~5であり、特に好ましくは、aは1~3である。

10

(a+1)価の連結基としては、1から100個までの炭素原子、0個から10個までの窒素原子、0個から50個までの酸素原子、1個から200個までの水素原子、および0個から20個までの硫黄原子から成り立つ基が含まれ、無置換でも置換基を更に有していてもよい。

【0111】

R²⁴としては、単結合、または、1から50個までの炭素原子、0個から8個までの窒素原子、0個から25個までの酸素原子、1個から100個までの水素原子、および0個から10個までの硫黄原子から成り立つ(a+1)価の連結基が好ましく、単結合、または、1から30個までの炭素原子、0個から6個までの窒素原子、0個から15個までの酸素原子、1個から50個までの水素原子、および0個から7個までの硫黄原子から成り立つ(a+1)価の連結基がより好ましく、単結合、または、1から10個までの炭素原子、0個から5個までの窒素原子、0個から10個までの酸素原子、1個から30個までの水素原子、および0個から5個までの硫黄原子から成り立つ(a+1)価の連結基が特に好ましい。

20

【0112】

上記のうち、(a+1)価の連結基が置換基を有する場合、該置換基としては、例えば、メチル基、エチル基等の炭素数1から20までのアルキル基、フェニル基、ナフチル基等の炭素数6から16までのアリール基、水酸基、アミノ基、カルボキシ基、スルホンアミド基、N-スルホニルアミド基、アセトキシ基等の炭素数1から6までのアシルオキシ基、メトキシ基、エトキシ基等の炭素数1から6までのアルコキシ基、塩素、臭素等のハロゲン原子、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、シクロヘキシルオキシカルボニル基等の炭素数2から7までのアルコキシカルボニル基、シアノ基、t-ブチルカーボネート等の炭酸エステル基等が挙げられる。

30

【0113】

一般式(1)中、R²は単結合あるいは2価の連結基を表す。n個のR²は、同一であっても、異なってもよい。

2価の連結基としては、1から100個までの炭素原子、0個から10個までの窒素原子、0個から50個までの酸素原子、1個から200個までの水素原子、および0個から20個までの硫黄原子から成り立つ基が含まれ、無置換でも置換基を更に有していてもよい。

40

【0114】

R²としては、単結合、または、1から50個までの炭素原子、0個から8個までの窒素原子、0個から25個までの酸素原子、1個から100個までの水素原子、および0個から10個までの硫黄原子から成り立つ2価の連結基が好ましく、単結合、または、1から30個までの炭素原子、0個から6個までの窒素原子、0個から15個までの酸素原子、1個から50個までの水素原子、および0個から7個までの硫黄原子から成り立つ2価の連結基がより好ましく、単結合、または、1から10個までの炭素原子、0個から5個までの窒素原子、0個から10個までの酸素原子、1個から30個までの水素原子、および0個から5個までの硫黄原子から成り立つ2価の連結基が特に好ましい。

50

【0115】

上記のうち、2 価の連結基が置換基を有する場合、該置換基としては、例えば、メチル基、エチル基等の炭素数 1 から 20 までのアルキル基、フェニル基、ナフチル基等の炭素数 6 から 16 までのアリール基、水酸基、アミノ基、カルボキシ基、スルホンアミド基、N-スルホニルアミド基、アセトキシ基等の炭素数 1 から 6 までのアシルオキシ基、メトキシ基、エトキシ基等の炭素数 1 から 6 までのアルコキシ基、塩素、臭素等のハロゲン原子、メトシカルボニル基、エトシカルボニル基、シクロヘキシルオキシカルボニル基等の炭素数 2 から 7 までのアルコキシカルボニル基、シアノ基、t-ブチルカーボネート等の炭酸エステル基等が挙げられる。

【0116】

10

一般式 (1) 中、 R^1 は、 $(m+n)$ 価の連結基を表す。 $m+n$ は 3 ~ 10 を満たす。

R^1 で表される $(m+n)$ 価の連結基としては、1 から 100 個までの炭素原子、0 個から 10 個までの窒素原子、0 個から 50 個までの酸素原子、1 個から 200 個までの水素原子、および 0 個から 20 個までの硫黄原子から成り立つ基が含まれ、無置換でも置換基を更に有していてもよい。

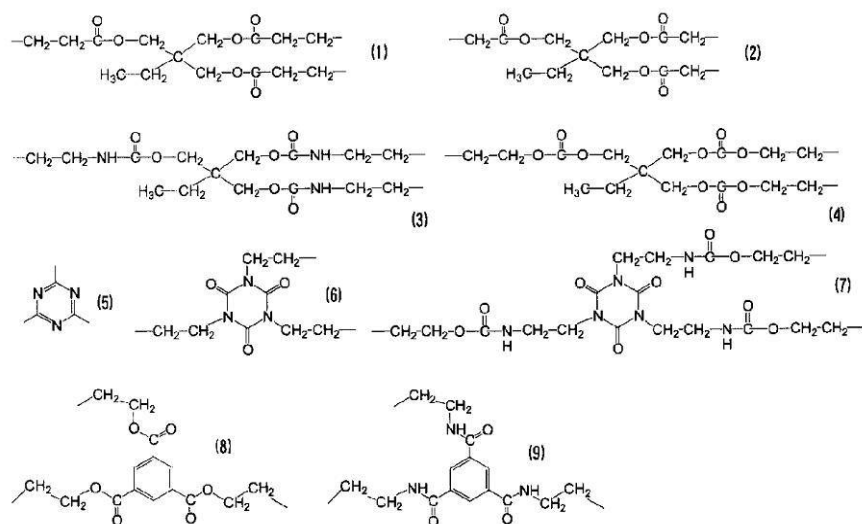
【0117】

R^1 で表される $(m+n)$ 価の連結基の具体的な例としては、以下の特開 2007-277514 号公報の段落 0082 および 008 に開示の具体例 (1) ~ (17) が挙げられる。

【0118】

20

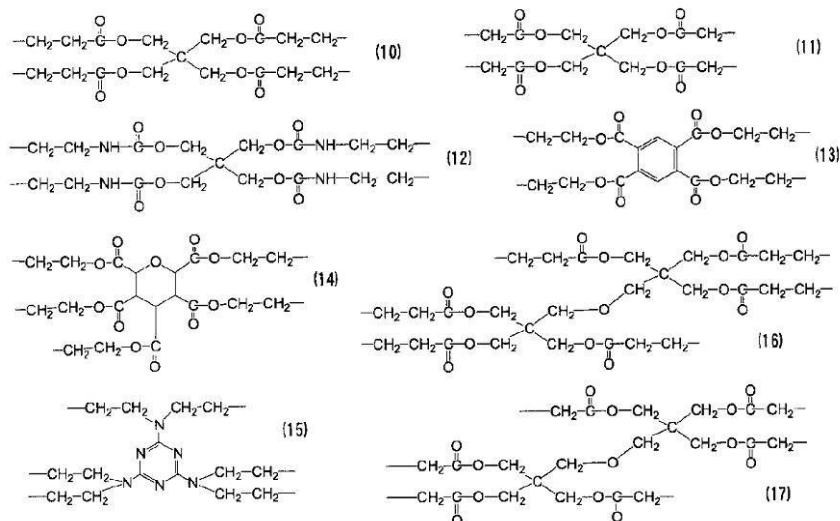
【化 31】



30

【0119】

【化 3 2】



10

【0 1 2 0】

一般式(1)中、mは8以下の正の数を表す。mとしては、0.5～5が好ましく、1～4がより好ましく、1～3が特に好ましい。

また、一般式(1)中、nは1～9を表す。nとしては、2～8が好ましく、2～7がより好ましく、3～6が特に好ましい。

20

【0 1 2 1】

一般式(1)中、P¹はポリマー鎖を表し、公知のポリマーなどから目的等に応じて選択することができる。m個のP¹は、同一であっても、異なってもよい。

ポリマーの中でも、ポリマー鎖を構成するには、ビニルモノマーの重合体もしくは共重合体、エステル系ポリマー、エーテル系ポリマー、ウレタン系ポリマー、アミド系ポリマー、エポキシ系ポリマー、シリコン系ポリマー、およびこれらの変性物、または共重合体〔例えば、ポリエーテル/ポリウレタン共重合体、ポリエーテル/ビニルモノマーの重合体の共重合体など(ランダム共重合体、ブロック共重合体、グラフト共重合体のいずれであってもよい。)]を含む。〕からなる群より選択される少なくとも一種が好ましく、ビニルモノマーの重合体もしくは共重合体、エステル系ポリマー、エーテル系ポリマー、ウレタン系ポリマー、およびこれらの変性物または共重合体からなる群より選択される少なくとも一種がより好ましく、ビニルモノマーの重合体もしくは共重合体が特に好ましい。

30

【0 1 2 2】

ポリマー鎖P¹が少なくとも1種の繰り返し単位を含有することが好ましい。

ポリマー鎖P¹における、少なくとも1種の繰り返し単位の繰り返し数kが、立体反発力を発揮し分散性を向上する観点から、3以上であることが好ましく、5以上であることがより好ましい。

また、一般式(1)で表される分散剤の嵩張りを抑え、遠赤外線遮光層中に無機微粒子を密に存在させる観点から、少なくとも1種の繰り返し単位の繰り返し単位数kは、50以下であることが好ましく、40以下であることがより好ましく、30以下であることが更に好ましい。

40

【0 1 2 3】

なお、ポリマー鎖は有機溶媒に可溶であることが好ましい。有機溶媒との親和性が低いと、分散媒との親和性が弱まり、分散安定化に十分な吸着層を確保できなくなることがある。

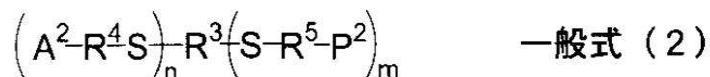
【0 1 2 4】

一般式(1)で表される分散剤の中でも、下記一般式(2)で表される分散剤が好ましい。

【0 1 2 5】

50

【化 3 3】



【0126】

一般式(2)において、 A^2 は、酸基、ウレア基、ウレタン基、配位性酸素原子を有する基、塩基性窒素原子を有する基、アルキルオキシカルボニル基、アルキルアミノカルボニル基、カルボン酸塩基、スルホンアミド基、複素環基、アルコキシシリル基、エポキシ基、イソシアネート基および水酸基よりなる群から選択される基を少なくとも1種有する1価の置換基を表す。 n 個の A^2 は同一であっても、異なってもよい。

10

なお、 A^2 は、一般式(1)における A^1 と同義であり、好ましい態様も同様である。

【0127】

一般式(2)において、 R^4 、 R^5 は、各々独立に、単結合または2価の連結基を表す。 n 個の R^4 は、同一であっても、異なってもよい。また、 m 個の R^5 は、同一であっても、異なってもよい。

R^4 、 R^5 で表される2価の連結基としては、一般式(1)の R^2 で表される2価の連結基として挙げられたものと同様のものが用いられ、好ましい態様も同様である。より具体的には、2価の連結基としては、2価の脂肪族炭化水素基（好ましくは炭素数1～8）、2価の芳香族炭化水素基（好ましくは炭素数6～12）、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-N(R)-$ （ R ：アルキル基）、 $-CO-$ 、 $-NH-$ 、 $-COO-$ 、 $-CONH-$ 、またはこれらを組み合わせた基（例えば、アルキレンオキシ基、アルキレンオキシカルボニル基、アルキレンカルボニルオキシ基など）などが挙げられる。

20

【0128】

一般式(2)において、 R^3 は、 $(m+n)$ 価の連結基を表す。 $m+n$ は3～10を満たす。

R^3 で表される $(m+n)$ 価の連結基としては、1から60個までの炭素原子、0個から10個までの窒素原子、0個から50個までの酸素原子、1個から100個までの水素原子、および0個から20個までの硫黄原子から成り立つ基が含まれ、無置換でも置換基を更に有していてもよい。

30

R^3 で表される $(m+n)$ 価の連結基として、具体的には、一般式(1)の R^1 で表される $(m+n)$ 価の連結基として挙げられたものと同様のものが用いられ、好ましい態様も同様である。

【0129】

一般式(2)中、 m は8以下の正の数を表す。 m としては、0、5～5が好ましく、1～4がより好ましく、1～3が特に好ましい。

また、一般式(2)中、 n は1～9を表す。 n としては、2～8が好ましく、2～7がより好ましく、3～6が特に好ましい。

【0130】

また、一般式(2)中の P^2 は、ポリマー鎖を表し、公知のポリマーなどから目的等に応じて選択することができる。 m 個の P^2 は、同一であっても、異なってもよい。ポリマーの好ましい態様については、前記一般式(1)における P^1 と同様である。

40

【0131】

一般式(2)で表される分散剤のうち、以下に示す R^3 、 R^4 、 R^5 、 P^2 、 m 、および n を全て満たすものが最も好ましい。

R^3 ：具体例(1)、(2)、(10)、(11)、(16)、または(17)

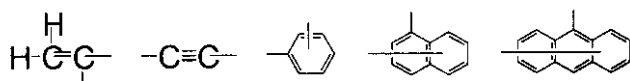
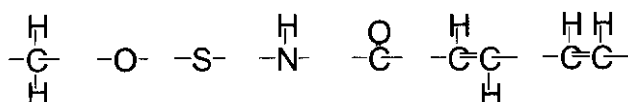
R^4 ：単結合、または、下記の構造単位若しくは該構造単位が組み合わさって構成される「1から10個までの炭素原子、0個から5個までの窒素原子、0個から10個までの酸素原子、1個から30個までの水素原子、および0個から5個までの硫黄原子」から成り立つ2価の連結基（置換基を有していてもよく、該置換基としては、例えば、メチル基

50

、エチル基等の炭素数1から20までのアルキル基、フェニル基、ナフチル基等の炭素数6から16までのアリール基、水酸基、アミノ基、カルボキシ基、スルホンアミド基、N-スルホニルアミド基、アセトキシ基等の炭素数1から6までのアシルオキシ基、メトキシ基、エトキシ基等の炭素数1から6までのアルコキシ基、塩素、臭素等のハロゲン原子、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、シクロヘキシルオキシカルボニル基等の炭素数2から7までのアルコキシカルボニル基、シアノ基、t-ブチルカーボネート等の炭酸エステル基等が挙げられる。)

【0132】

【化34】



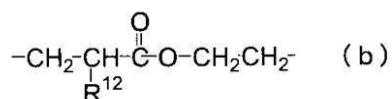
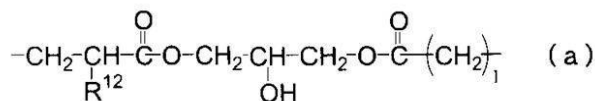
【0133】

R⁵: 単結合、エチレン基、プロピレン基、下記基(a)、または下記基(b)

なお、下記基中、R¹²は水素原子またはメチル基を表し、1は1または2を表す。

【0134】

【化35】



【0135】

P²: ビニルモノマーの重合体もしくは共重合体、エステル系ポリマー、エーテル系ポリマー、ウレタン系ポリマーおよびこれらの変性物

m: 1~3

n: 3~6

【0136】

一般式(1)または(2)で表される分散剤の酸価は特に制限はないが、分散性の観点から、酸価が400mg KOH/g以下が好ましく、300mg KOH/g以下がより好ましく、250mg KOH/g以下が特に好ましい。

なお、酸価の下限値としては特に制限はないが、無機微粒子の分散安定性の観点から、5mg KOH/g以上が好ましく、10mg KOH/g以上がより好ましい。

【0137】

ここで、一般式(1)または(2)で表される分散剤の酸価は、固形分酸価である。

本発明において、一般式(1)または(2)で表される分散剤の酸価は、例えば、一般式(1)または(2)で表される分散剤中における酸基の平均含有量から算出することができる。

一般式(1)または(2)で表される分散剤の分子量としては、重量平均分子量で、1000~50000が好ましく、3000~30000がより好ましく、3000~20000が特に好ましい。特に、10000以下が最も好ましい。重量平均分子量が上記範

10

20

30

40

50

圈内であると、ポリマーの末端に導入された複数の吸着部位の効果が十分に発揮され、無機微粒子表面への吸着性に優れた性能を発揮し得る。

【0138】

なお、一般式(1)または(2)で表される分散剤の合成方法は特に制限されないが、特開2007-277514号公報段落0114～0140および0266～0348に記載の合成方法に準じて合成することができる。

【0139】

組成物中における分散剤の含有量は特に制限されないが、分散剤の含有量は、組成物の全固形分質量に対して、1質量%～90質量%であることが好ましく、3質量%～50質量%であることがより好ましく、4質量%～40質量%であることが更に好ましい。

10

分散剤は、1種のみを用いてもよいし、2種以上を用いてもよい。

【0140】

<その他の成分>

本発明の組成物には、上記無機微粒子および分散剤以外の成分が含まれていてもよい。例えば、バインダーポリマー、重合性モノマー、重合開始剤、界面活性剤、密着促進剤、紫外線吸収剤、溶媒、重合禁止剤、連鎖移動剤、増感剤などが挙げられる。

以下に、それらの成分について詳述する。

【0141】

(バインダーポリマー)

本発明の組成物は、形成される遠赤外線遮光層の皮膜特性の向上などの観点から、更にバインダーポリマーを含有することが好ましい。

20

バインダーポリマーとしては、線状有機ポリマーを用いることが好ましい。線状有機ポリマーとしては、公知のものを任意に使用できる。好ましくは、水現像または弱アルカリ水現像を可能とするために、水または弱アルカリ水に可溶性または膨潤性である線状有機ポリマーが選択される。線状有機ポリマーは、皮膜形成剤としてだけでなく、水、弱アルカリ水または有機溶剤現像剤としての用途に応じて選択使用される。例えば、水可溶性有機ポリマーを用いると水現像が可能になる。このような線状有機ポリマーとしては、側鎖にカルボン酸基を有するラジカル重合体、例えば、特開昭59-44615号公報、特公昭54-34327号公報、特公昭58-12577号公報、特公昭54-25957号公報、特開昭54-92723号公報公報、特開昭59-53836号公報、特開昭59-71048号公報に記載されているもの、すなわち、カルボキシル基を有するモノマーを単独もしくは共重合させた樹脂、酸無水物を有するモノマーを単独もしくは共重合させ酸無水物ユニットを加水分解、ハーフエステル化、もしくはハーフアミド化させた樹脂、または、エポキシ樹脂を不飽和モノカルボン酸および酸無水物で変性させたエポキシアクリレート等が挙げられる。カルボキシル基を有するモノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、4-カルボキシルスチレン等があげられ、酸無水物を有するモノマーとしては、無水マレイン酸等が挙げられる。

30

また、同様に側鎖にカルボン酸基を有する酸性セルロース誘導体がある。この他に水酸基を有する重合体に環状酸無水物を付加させたものなどが有用である。

【0142】

40

本発明において、バインダーポリマーとして、共重合体を用いる場合、共重合させる化合物として、先にあげたモノマー以外の他のモノマーを用いることもできる。他のモノマーの例としては、下記(1)～(12)の化合物が挙げられる。

【0143】

(1) 2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、3-ヒドロキシプロピルアクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、3-ヒドロキシプロピルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルメタクリレート等の脂肪族水酸基を有するアクリル酸エステル類、およびメタクリル酸エステル類。

(2) アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル

50

、アクリル酸イソブチル、アクリル酸アミル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸ベンジル、アクリル酸-2-クロロエチル、グリシジルアクリレート、3,4-エポキシシクロヘキシルメチルアクリレート、ビニルアクリレート、2-フェニルビニルアクリレート、1-プロペニルアクリレート、アリルアクリレート、2-アリロキシエチルアクリレート、プロパルギルアクリレート等のアルキルアクリレート。

【0144】

(3) メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸アミル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸-2-クロロエチル、グリシジルメタクリレート、3,4-エポキシシクロヘキシルメチルメタクリレート、ビニルメタクリレート、2-フェニルビニルメタクリレート、1-プロペニルメタクリレート、アリルメタクリレート、2-アリロキシエチルメタクリレート、プロパルギルメタクリレート等のアルキルメタクリレート。

10

(4) アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N-ヘキシルメタクリルアミド、N-シクロヘキシルアクリルアミド、N-ヒドロキシエチルアクリルアミド、N-フェニルアクリルアミド、N-ニトロフェニルアクリルアミド、N-エチル-N-フェニルアクリルアミド、ビニルアクリルアミド、ビニルメタクリルアミド、N,N-ジアリルアクリルアミド、N,N-ジアリルメタクリルアミド、アリルアクリルアミド、アリルメタクリルアミド等のアクリルアミド若しくはメタクリルアミド。

20

【0145】

(5) エチルビニルエーテル、2-クロロエチルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、フェニルビニルエーテル等のビニルエーテル類。

(6) ビニルアセテート、ビニルクロロアセテート、ビニルブチレート、安息香酸ビニル等のビニルエステル類。

(7) スチレン、 α -メチルスチレン、メチルスチレン、クロロメチルスチレン、p-アセトキシスチレン等のスチレン類。

(8) メチルビニルケトン、エチルビニルケトン、プロピルビニルケトン、フェニルビニルケトン等のビニルケトン類。

30

(9) エチレン、プロピレン、イソブチレン、ブタジエン、イソプレン等のオレフィン類。

【0146】

(10) N-ビニルピロリドン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等。

(11) マレイミド、N-アクリロイルアクリルアミド、N-アセチルメタクリルアミド、N-プロピオニルメタクリルアミド、N-(p-クロロベンゾイル)メタクリルアミド等の不飽和イミド。

(12) α 位にヘテロ原子が結合したメタクリル酸系モノマー。例えば、特開2002-309057号、特開2002-311569号等の各公報に記載の化合物を挙げることができる。

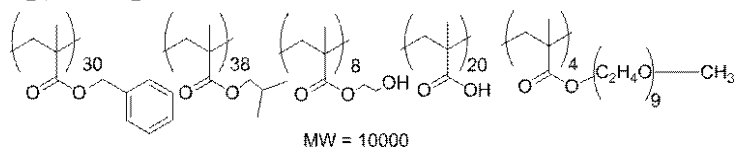
40

【0147】

本発明において、これらのモノマーは本発明の範囲内において特に制限なく組み合わせることによって、共重合体の合成に適用できる。例えば、下記にこれらのモノマーを含む単量体成分を重合してなる共重合体の一例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。下記に示す例示化合物の組成比はモル%である。

【0148】

【化 3 6】

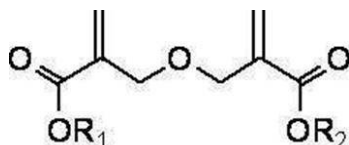


【0149】

バインダーポリマーには、下記一般式（E D）で表される化合物（以下「エーテルダイマー」と称することもある。）の単量体成分を重合してなる繰り返し単位を含むことが好ましい。

【0150】

【化 3 7】



一般式（E D）

【0151】

式（E D）中、 R_1 および R_2 は、それぞれ独立して、水素原子または置換基を有していてもよい炭素数1～25の炭化水素基を表す。

【0152】

エーテルダイマーを示す一般式（E D）中、 R_1 および R_2 で表される置換基を有していてもよい炭素数1～25の炭化水素基としては、特に制限はないが、例えば、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*t*-ブチル、*t*-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、*t*-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。

【0153】

エーテルダイマーの具体例としては、例えば、ジメチル-2, 2'-[オキシビス（メチレン）]ビス-2-プロペノエート、ジエチル-2, 2'-[オキシビス（メチレン）]ビス-2-プロペノエート、ジ（*n*-プロピル）-2, 2'-[オキシビス（メチレン）]ビス-2-プロペノエート、ジ（イソプロピル）-2, 2'-[オキシビス（メチレン）]ビス-2-プロペノエート、ジ（*n*-ブチル）-2, 2'-[オキシビス（メチレン）]ビス-2-プロペノエート、ジ（イソブチル）-2, 2'-[オキシビス（メチレン）]ビス-2-プロペノエート、ジ（*t*-ブチル）-2, 2'-[オキシビス（メチレン）]ビス-2-プロペノエート、ジ（*t*-アミル）-2, 2'-[オキシビス（メチレン）]ビス-2-プロペノエート、ジ（ステアリル）-2, 2'-[オキシビス（メチレン）]ビス-2-プロペノエート、ジ（ラウリル）-2, 2'-[オキシビス（メチレン）]ビス-2-プロペノエート、ジ（2-エチルヘキシル）-2, 2'-[オキシビス（メチレン）]ビス-2-プロペノエート、ジ（1-メトキシエチル）-2, 2'-[オキシビス（メチレン）]ビス-2-プロペノエート、ジ（1-エトキシエチル）-2, 2'-[オキシビス（メチレン）]ビス-2-プロペノエート、ジベンジル-2, 2'-[オキシビス（メチレン）]ビス-2-プロペノエート、ジフェニル-2, 2'-[オキシビス（メチレン）]ビス-2-プロペノエート、ジシクロヘキシル-2, 2'-[オキシビス（メチレン）]ビス-2-プロペノエート、ジ（*t*-ブチルシクロヘキシル）-2, 2'-[オキシビス（メチレン）]ビス-2-プロペノエート、ジ（ジシクロペンタジエニ

10

20

30

40

50

ル) - 2, 2' - [オキシビス(メチレン)] ビス-2-プロペノエート、ジ(トリシクロデカニル) - 2, 2' - [オキシビス(メチレン)] ビス-2-プロペノエート、ジ(イソボルニル) - 2, 2' - [オキシビス(メチレン)] ビス-2-プロペノエート、ジアダマンチル - 2, 2' - [オキシビス(メチレン)] ビス-2-プロペノエート、ジ(2-メチル-2-アダマンチル) - 2, 2' - [オキシビス(メチレン)] ビス-2-プロペノエート等が挙げられる。これらの中でも特に、ジメチル-2, 2' - [オキシビス(メチレン)] ビス-2-プロペノエート、ジエチル-2, 2' - [オキシビス(メチレン)] ビス-2-プロペノエート、ジシクロヘキシル-2, 2' - [オキシビス(メチレン)] ビス-2-プロペノエート、ジベンジル-2, 2' - [オキシビス(メチレン)] ビス-2-プロペノエートが好ましい。これらエーテルダイマーは、1種のみ使用してもよいし、2種以上使用してもよい。また、一般式(E D)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。

10

【0154】

エーテルダイマーと共に共重合しうるその他の単量体としては、例えば、酸基を導入するための単量体、ラジカル重合性二重結合を導入するための単量体、エポキシ基を導入するための単量体、および、これら以外の他の共重合可能な単量体が挙げられる。このような単量体は、1種のみを用いてもよいし、2種以上を用いてもよい。

【0155】

酸基を導入するための単量体としては、例えば、(メタ)アクリル酸やイタコン酸等のカルボキシル基を有するモノマー、N-ヒドロキシフェニルマレイミド等のフェノール性水酸基を有するモノマー、無水マレイン酸、無水イタコン酸等のカルボン酸無水物基を有するモノマー等が挙げられる。これらの中でも特に、(メタ)アクリル酸が好ましい。

20

また、酸基を導入するための単量体は、重合後に酸基を付与しうる単量体であってもよく、例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート等の水酸基を有する単量体、グリシジル(メタ)アクリレート等のエポキシ基を有する単量体、2-イソシアネートエチル(メタ)アクリレート等のイソシアネート基を有する単量体等が挙げられる。ラジカル重合性二重結合を導入するための単量体を用いる場合、重合後に酸基を付与しうる単量体を用いる場合、重合後に酸基を付与する処理を行うことが要求され得る。重合後に酸基を付与する処理は、単量体の種類によって異なり、例えば、次の処理が挙げられる。水酸基を有する単量体を用いる場合であれば、例えば、コハク酸無水物、テトラヒドロフタル酸無水物、マレイン酸無水物等の酸無水物を付加させる処理が挙げられる。エポキシ基を有する単量体を用いる場合であれば、例えば、N-メチルアミノ安息香酸、N-メチルアミノフェノール等のアミノ基と酸基を有する化合物を付加させか、または、例えば(メタ)アクリル酸のような酸を付加させた後に生じた水酸基に、例えば、コハク酸無水物、テトラヒドロフタル酸無水物、マレイン酸無水物等の酸無水物を付加させる処理が挙げられる。イソシアネート基を有する単量体を用いる場合であれば、例えば、2-ヒドロキシ酪酸等の水酸基と酸基を有する化合物を付加させる処理が挙げられる。

30

【0156】

一般式(E D)で表される化合物を含む単量体成分を重合してなる重合体が、酸基を導入するための単量体を含む場合、その含有割合は、特に制限されないが、全単量体成分中、5~70質量%が好ましく、より好ましくは10~60質量%である。

40

【0157】

ラジカル重合性二重結合を導入するための単量体としては、例えば、(メタ)アクリル酸、イタコン酸等のカルボキシル基を有するモノマー；無水マレイン酸、無水イタコン酸等のカルボン酸無水物基を有するモノマー；グリシジル(メタ)アクリレート、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル(メタ)アクリレート、o- (またはm-, またはp-) ビニルベンジルグリシジルエーテル等のエポキシ基を有するモノマー；等が挙げられる。ラジカル重合性二重結合を導入するための単量体を用いる場合、重合後にラジカル重合性二重結合を付与するための処理を行う必要がある。重合後にラジカル重合性二重結合を付与するための処理は、用いるラジカル重合性二重結合を付与しうるモノマーの種類によ

50

て異なり、例えば、次の処理が挙げられる。(メタ)アクリル酸やイタコン酸等のカルボキシル基を有するモノマーを用いる場合であれば、グリシジル(メタ)アクリレート、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル(メタ)アクリレート、o- (またはm-、またはp-) ビニルベンジルグリシジリエーテル等のエポキシ基とラジカル重合性二重結合とを有する化合物を付加させる処理が挙げられる。無水マレイン酸や無水イタコン酸等のカルボン酸無水物基を有するモノマーを用いる場合であれば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート等の水酸基とラジカル重合性二重結合とを有する化合物を付加させる処理が挙げられる。グリシジル(メタ)アクリレート、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル(メタ)アクリレート、o- (またはm-、またはp-) ビニルベンジルグリシジリエーテル等のエポキシ基を有するモノマーを用いる場合であれば、(メタ)アクリル酸等の酸基とラジカル重合性二重結合とを有する化合物を付加させる処理が挙げられる。

10

【0158】

一般式(E D)で表される化合物を含む単量体成分を重合してなる重合体が、ラジカル重合性二重結合を導入するための単量体を含む場合、その含有割合は、特に制限されないが、全単量体成分中、5~70質量%が好ましく、より好ましくは10~60質量%である。

【0159】

エポキシ基を導入するための単量体としては、例えば、グリシジル(メタ)アクリレート、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル(メタ)アクリレート、o- (またはm-、またはp-) ビニルベンジルグリシジリエーテル等が挙げられる。

20

一般式(E D)で表される化合物を含む単量体成分を重合してなる重合体が、エポキシ基を導入するための単量体を含む場合、その含有割合は、特に制限されないが、全単量体成分中、5~70質量%が好ましく、より好ましくは10~60質量%である。

【0160】

他の共重合可能な単量体としては、例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸n-プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸t-ブチル、(メタ)アクリル酸メチル2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル等の(メタ)アクリル酸エステル類；スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン等の芳香族ビニル化合物；N-フェニルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド等のN-置換マレイミド類；ブタジエン、イソプレン等のブタジエンまたは置換ブタジエン化合物；エチレン、プロピレン、塩化ビニル、アクリロニトリル等のエチレンまたは置換エチレン化合物；酢酸ビニル等のビニルエステル類；等が挙げられる。これらの中でも、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸ベンジル、スチレンが、透明性が良好で、耐熱性を損ないにくい点で好ましい。

30

【0161】

一般式(E D)で表される化合物を含む単量体成分を重合してなる重合体が、他の共重合可能な単量体を含む場合、その含有割合は特に制限されないが、95質量%以下が好ましく、85質量%以下がより好ましい。

40

【0162】

一般式(E D)で表される化合物を含む単量体成分を重合してなる重合体の重量平均分子量は、特に制限されないが、遠赤外遮光材料組成物の粘度、および該組成物により形成される塗膜の耐熱性の観点から、好ましくは2000~20000、より好ましくは5000~10000であり、更に好ましくは5000~20000である。

また、一般式(E D)で表される化合物を含む単量体成分を重合してなる重合体が酸基を有する場合には、酸価が、好ましくは20~500mg KOH/g、より好ましくは50~400mg KOH/gであるのがよい。

【0163】

一般式(E D)で表される化合物を含む単量体成分を重合してなる重合体は、少なくと

50

も、エーテルダイマーを含む前記の単量体を重合することにより、容易に得ることができる。このとき、重合と同時にエーテルダイマーの環化反応が進行してテトラヒドロピラン環構造が形成される。

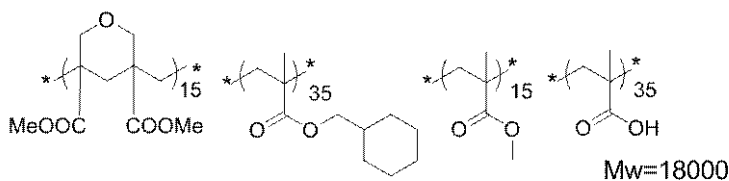
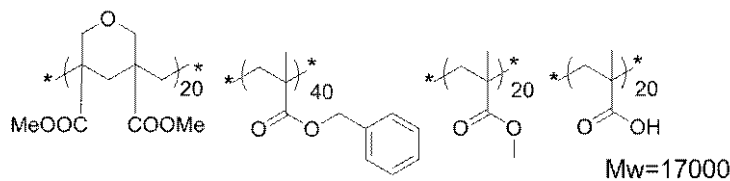
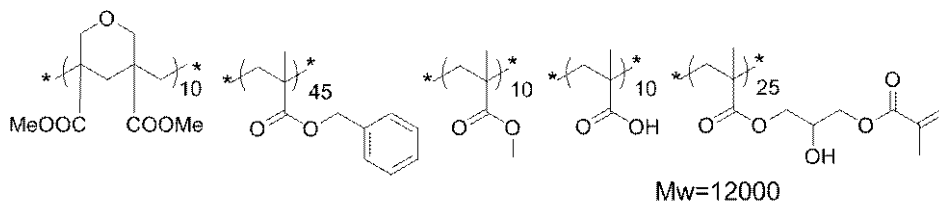
一般式（E D）で表される化合物を含む単量体成分を重合してなる重合体の合成に適用される重合方法としては、特に制限はなく、従来公知の各種重合方法を採用することができるが、特に、溶液重合法によることが好ましい。詳細には、例えば、特開2004-300204号公報に記載されるポリマー（a）の合成方法に準じて、一般式（E D）で表される化合物を含む単量体成分を重合してなる重合体を合成することができる。

【0164】

以下、一般式（E D）で表される化合物を含む単量体成分を重合してなる重合体の例示化合物を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。下記に示す例示化合物の組成比はモル％である。

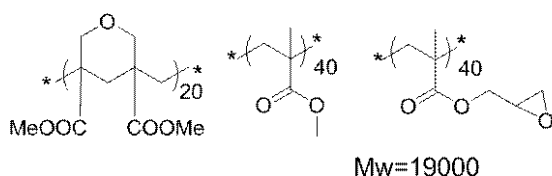
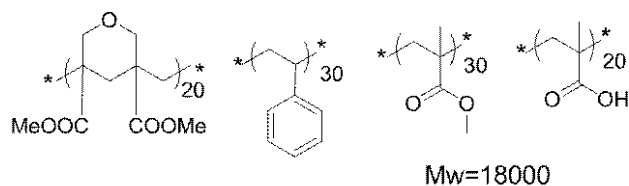
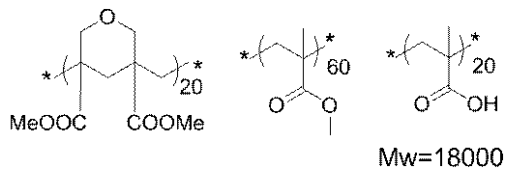
【0165】

【化38】



【0166】

【化39】



【0167】

本発明では特に、ジメチルー 2, 2' - [オキシビス (メチレン)] ビス- 2-プロペノエート (以下「DM」と称する)、ベンジルメタクリレート (以下「BzMA」と称する)、メタクリル酸メチル (以下「MMA」と称する)、メタクリル酸 (以下「MAA」と称する)、2-ヒドロキシプロピレングリコールジメタクリレート (以下「X」と称する) を共重合させた重合体が好ましい。特に、DM : BzMA : MMA : MAA : X のモル比が 5 ~ 15 : 40 ~ 50 : 5 ~ 15 : 5 ~ 15 : 20 ~ 30 であることが好ましい。本発明で用いる共重合体を構成する成分の 95 質量%以上がこれらの成分であることが好ましい。また、かかる重合体の重量平均分子量は 9000 ~ 20000 であることが好ましい。

【0168】

本発明の組成物で使用するバインダーポリマーの重量平均分子量 (GPC 法で測定されたポリスチレン換算値) としては、好ましくは 3,000 以上であり、より好ましくは 3000 以上 30 万以下の範囲であり、更に好ましくは 3,000 以上 15 万以下の範囲である。分散度 (重量平均分子量 / 数平均分子量) は 1 以上が好ましく、更に好ましくは 1.1 以上 10 以下の範囲である。

これらのバインダーポリマーは、ランダムポリマー、ブロックポリマー、グラフトポリマー等いずれでもよい。

【0169】

本発明で用いるバインダーポリマーは、従来公知の方法により合成できる。合成する際に用いられる溶媒としては、例えば、テトラヒドロフラン、エチレンジクロリド、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、アセトン、メタノール、エタノール、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、2-メトキシエチルアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、1-メトキシ-2-プロパノール、1-メトキシ-2-プロピルアセテート、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、トルエン、酢酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、ジメチルスルホキシド、水等が挙げられる。これらの溶媒は単独でまたは 2 種以上混合して用いられる。

バインダーポリマーを合成する際に用いられるラジカル重合開始剤としては、アゾ系開始剤、過酸化物開始剤等公知の化合物が挙げられる。

本発明の組成物において、バインダーポリマーは、1 種単独で、あるいは 2 種以上を組み合わせて用いることができる。

【0170】

組成物中にバインダーポリマーが含まれる場合、バインダーポリマーの含有量は、組成物全固形分に対して、1 ~ 60 質量%であることが好ましく、3 ~ 50 質量%であることがより好ましく、5 ~ 45 質量%であることが更に好ましい。上記範囲内であれば、形成される遠赤外線遮光層の機械的強度と遠赤外線遮光性とのバランスに優れる。

バインダーポリマーは、1 種のみを用いてもよいし、2 種以上を用いてもよい。

【0171】

(重合性モノマー (重合性化合物))

組成物中には、重合性モノマーが含まれていてもよい。重合性モノマーが含まれることにより、形成される遠赤外線遮光層の機械的強度が向上すると共に、パターン形成が可能となる。

重合性モノマーとして、少なくとも 1 個のエチレン性不飽和二重結合を有する付加重合性化合物を使用することが好ましく、末端エチレン性不飽和結合を少なくとも 1 個、好ましくは 2 個以上有する化合物を使用することがより好ましい。このような化合物は当該技術分野において広く知られるものであり、本発明においてはこれらを特に限定無く用いることができる。

【0172】

また、重合性モノマーとしては、少なくとも 1 個の付加重合可能なエチレン基を有する、常圧下で 100 °C 以上の沸点を持つエチレン性不飽和基を持つ化合物も好ましい。その

例としては、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート等の単官能のアクリレートやメタアクリレート；ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールエタントリ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、ヘキサンジオール（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（アクリロイルオキシプロピル）エーテル、トリ（アクリロイロキシエチル）イソシアヌレートおよびこれらの混合物を挙げることができ、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレートであることが好ましい。

10

【0173】

中でも、重合性モノマー等としては、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、A-TMMT；新中村化学工業株式会社製）、ジペンタエリスリトールトリアクリレート（市販品としては KAYARAD D-330；日本化薬株式会社製）、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）が好ましく、ペンタエリスリトールテトラアクリレートがより好ましい。

【0174】

20

重合性モノマーとしては、多官能モノマーであって、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。従って、エチレン性化合物が、上記のように混合物である場合のように未反応のカルボキシル基を有するものであれば、これをそのまま利用することができるが、必要において、上述のエチレン性化合物のヒドロキシル基に非芳香族カルボン酸無水物を反応させて酸基を導入してもよい。この場合、使用される非芳香族カルボン酸無水物の具体例としては、無水テトラヒドロフタル酸、アルキル化無水テトラヒドロフタル酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、アルキル化無水ヘキサヒドロフタル酸、無水コハク酸、無水マレイン酸が挙げられる。

【0175】

酸基を有するモノマーとしては、脂肪族ポリヒドロキシ化合物と不飽和カルボン酸とのエステルであり、脂肪族ポリヒドロキシ化合物の未反応のヒドロキシル基に非芳香族カルボン酸無水物を反応させて酸基を持たせた多官能モノマーが好ましく、特に好ましくは、このエステルにおいて、脂肪族ポリヒドロキシ化合物がペンタエリスリトールおよび／またはジペンタエリスリトールであるものである。市販品としては、例えば、東亜合成株式会社製の多塩基酸変性アクリルオリゴマーとして、アロニックスシリーズのM-305、M-510、M-520などが挙げられる。

30

酸基を有する多官能モノマー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。異なる酸基の多官能モノマーを2種以上併用する場合、或いは酸基を有しない多官能モノマーを併用する場合、全体の多官能モノマーとしての酸価が上記範囲に入るように調製することが必須である。

40

【0176】

これらの重合性モノマーについて、その構造、単独使用か併用か、添加量等の使用方法の詳細は、組成物の最終的な性能設計にあわせて任意に設定できる。例えば、次のような観点から選択される。

感度の点では1分子あたりの不飽和基含量が多い構造が好ましく、多くの場合、2官能以上が好ましい。また、遠赤外線遮光層の強度を高くするためには3官能以上のものがよく、更に、異なる官能数・異なる重合性基（例えば、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、スチレン系化合物、ビニルエーテル系化合物）のものを併用することで、感度と強度の両方を調節する方法も有効である。

また、組成物に含有される他の成分（例えば、重合開始剤、無機微粒子等）との相溶性

50

、分散性に対しても、重合性モノマーの選択・使用法は重要な要因であり、例えば、低純度化合物の使用や、2種以上の他の成分の併用により相溶性を向上させることがある。また、基板などの硬質表面との密着性を向上させる目的で特定の構造を選択することもあり得る。

【0177】

組成物中に重合性モノマーが含有される場合、重合性モノマーの含有量は、組成物全固形分に対して、1～40質量%の範囲であることが好ましく、3～35質量%の範囲であることがより好ましく、5～30質量%の範囲であることが更に好ましい。この範囲内であると、硬化性が良好で好ましい。

重合性モノマーは、1種のみを用いてもよいし、2種以上を用いてもよい。

10

【0178】

(重合開始剤)

組成物には、重合開始剤が含まれていてもよい。重合開始剤が含まれることにより、硬化性が向上される。

重合開始剤としては、重合性モノマーの重合を開始する能力を有する限り、特に制限はなく、公知の重合開始剤の中から適宜選択することができる。

また、後述する組成物の硬化処理における硬化を良好にする観点などから、例えば、紫外線領域から可視の光線に対して感放射線性を有するもの(光重合開始剤)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。

20

また、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の分子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。

【0179】

重合開始剤としては、オキシム系化合物であることが好ましく、オキシムエステル系化合物であることがより好ましい。

オキシム系開始剤の具体例としては、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。

30

【0180】

重合開始剤として好適に用いられるオキシム誘導体等のオキシム化合物としては、例えば、3-ベンゾイロキシイミノブタン-2-オン、3-アセトキシイミノブタン-2-オン、3-プロピオニルオキシイミノブタン-2-オン、2-アセトキシイミノペンタン-3-オン、2-アセトキシイミノ-1-フェニルプロパン-1-オン、2-ベンゾイロキシイミノ-1-フェニルプロパン-1-オン、3-(4-トルエンスルホニルオキシ)イミノブタン-2-オン、および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。

【0181】

オキシムエステル化合物としては、J. C. S. Perkin II (1979年) p. 1653-1660)、J. C. S. Perkin II (1979年) pp. 156-162、Journal of Photopolymer Science and Technology (1995年) pp. 202-232、Journal of Applied Polymer Science (2012年) pp. 725-731、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などが挙げられる。

40

【0182】

また上記記載以外のオキシムエステル化合物として、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

50

置換基が導入された米国特許 7 6 2 6 9 5 7 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 2 0 1 0 - 1 5 0 2 5 号公報および米国特許公開 2 0 0 9 - 2 9 2 0 3 9 号記載の化合物、国際公開特許 2 0 0 9 - 1 3 1 1 8 9 号公報に記載のケトオキシム系化合物、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 7 5 5 6 9 1 0 号公報に記載の化合物、4 0 5 nm 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 2 0 0 9 - 2 2 1 1 1 4 号公報記載の化合物などを用いてもよい。

【0183】

さらに、特開 2 0 0 7 - 2 3 1 0 0 0 号公報、および、特開 2 0 0 7 - 3 2 2 7 4 4 号公報に記載される環状オキシム化合物も好適に用いることができる。環状オキシム化合物の中でも、特に特開 2 0 1 0 - 3 2 9 8 5 号公報、特開 2 0 1 0 - 1 8 5 0 7 2 号公報に

10

記載されるカルバゾール色素に縮環した環状オキシム化合物は、高い光吸収性を有し高感度化し得る。

また、オキシム化合物の特定部位に不飽和結合を有する特開 2 0 0 9 - 2 4 2 4 6 9 号公報に記載の化合物も、重合不活性ラジカルから活性ラジカルを再生することで高感度化を達成できる。

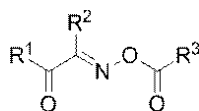
他にも、特開 2 0 0 7 - 2 6 9 7 7 9 号公報に示される特定置換基を有するオキシム化合物や、特開 2 0 0 9 - 1 9 1 0 6 1 号公報に示されるチオアリール基を有するオキシム化合物が挙げられる。

なかでも、重合開始剤としては、下記一般式 (A) で表されるオキシムエステル系化合物であることが特に好ましい。

20

【0184】

【化 4 0】



一般式 (A)

【0185】

上記一般式 (A) 中、 R^1 、 R^2 および R^3 は、各々独立に、1 価の置換基を表す。

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。

30

R^1 についての 1 価の置換基としては特に制限はないが、アリール基、複素環基等が挙げられる。また、これらの基は 1 以上の更なる置換基を有していてもよい。

アリール基としては、炭素数 6 ~ 30 のアリール基が好ましく、具体的には、フェニル基、ビフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、9-アンスリル基、9-フェナントリル基、1-ピレニル基、5-ナフタセニル基、1-インデニル基、2-アズレニル基、9-フルオレニル基、ターフェニル基、クォーターフェニル基、o-トリル基、m-トリル基、p-トリル基、キシリル基、o-クメニル基、m-クメニル基および p-クメニル基、メシチル基、ペンタレニル基、ピナフタレニル基、ターナフタレニル基、クォーターナフタレニル基、ヘプタレニル基、ビフェニレニル基、インダセニル基、フルオランテニル基、アセナフチレニル基、アセアントリレニル基、フェナレニル基、フルオレニル基、アントリル基、ビアントラセニル基、ターアントラセニル基、クォーターアントラセニル基、アントラキノリル基、フェナントリル基、トリフェニレニル基、ピレニル基、クリセニル基、ナフタセニル基、プレイアデニル基、ピセニル基、ペリレニル基、ペンタフェニル基、ペンタセニル基、テトラフェニレニル基、ヘキサフェニル基、ヘキサセニル基、ルピセニル基、コロネニル基、トリナフチレニル基、ヘプタフェニル基、ヘプタセニル基、ピラントレニル基、並びに、オバレニル基が例示できる。

40

複素環基としては、窒素原子、酸素原子、硫黄原子若しくはリン原子を含む、芳香族または脂肪族の複素環が好ましい。

具体的には、チエニル基、ベンゾ [b] チエニル基、ナフト [2, 3-b] チエニル基、チアントレニル基、フリル基、ピラニル基、イソベンゾフラニル基、クロメニル基、キ

50

サンテニル基、フェノキサチイニル基、2H-ピロリル基、ピロリル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、ピリジル基、ピラジニル基、ピリミジニル基、ピリダジニル基、インドリジニル基、イソインドリル基、3H-インドリル基、インドリル基、1H-インダゾリル基、プリニル基、4H-キノリジニル基、イソキノリル基、キノリル基、フタラジニル基、ナフチリジニル基、キノキサリニル基、キナゾリニル基、シンノリニル基、プテリジニル基、4aH-カルバゾリル基、カルバゾリル基、 β -カルボリニル基、フェナントリジニル基、アクリジニル基、ペリミジニル基、フェナントロリニル基、フェナジニル基、フェナルサジニル基、イソチアゾリル基、フェノチアジニル基、イソキサゾリル基、フラザニル基、フェノキサジニル基、イソクロマニル基、クロマニル基、ピロリジニル基、ピロリニル基、イミダゾリジニル基、イミダゾリニル基、ピラゾリジニル基、ピラゾリニル基、ピペリジニル基、ピペラジニル基、インドリニル基、イソインドリニル基、キヌクリジニル基、モルホリニル基、および、チオキサントリル基が例示できる。

10

R^1 についてのアリール基、複素環基が有し得る更なる置換基としてはアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アミノ基、複素環基、ハロゲン原子等が挙げられる。

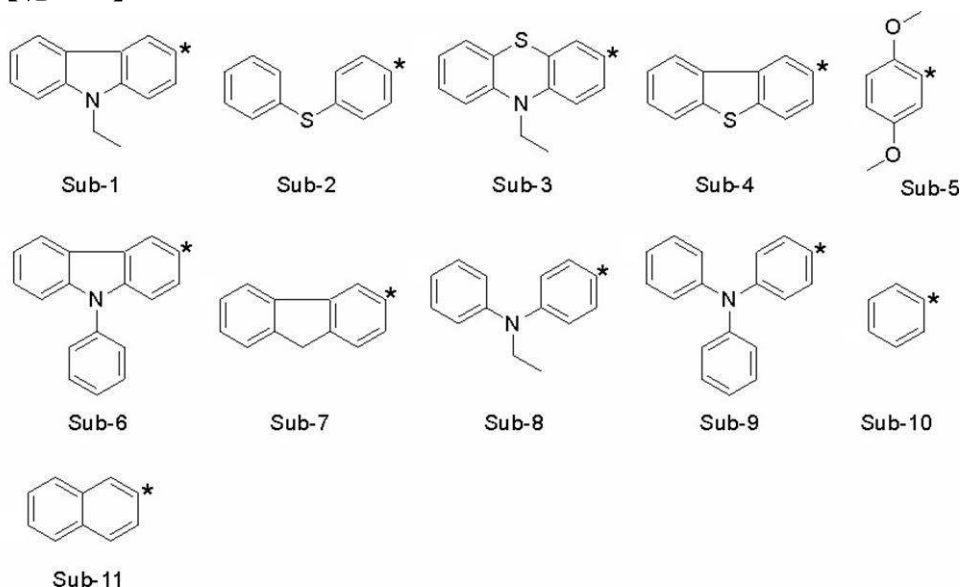
R^1 として、なかでも、特に好ましくは以下に示す構造Sub-1～Sub-11である。

なお、以下に示される基において、「*」は、一般式(A)におけるカルボニル基との結合位置を示し、各基は1以上の更なる置換基を有していてもよい。更なる置換基としては前述の通りである。

20

【0186】

【化41】



30

【0187】

R^2 についての1価の置換基としては、特に制限はないが、アルキル基、シクロアルキル基、アルキニル基等が挙げられ、炭素数1～12であることが好ましく、アルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、オクタデシル基、イソプロピル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、1-エチルペンチル基等）であることがより好ましい。また、これらの基は1以上の更なる置換基を有していてもよい。

40

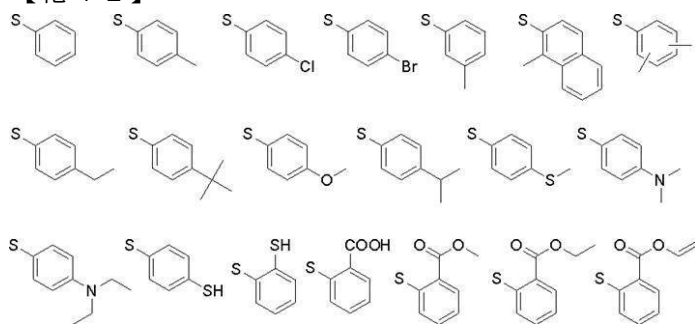
R^2 についてのアルキル基、シクロアルキル基、アルキニル基が有し得る更なる置換基としてはヘキシル基、 R^1 についてのアリール基、複素環基が有し得る更なる置換基として前述した更なる置換基等が挙げられるが、アリールチオ基であることが好ましく、該更なる置換基としてのアリールチオ基が、感度を高め、加熱経時による着色を抑制する点から、置換または無置換のフェニルチオ基であることがより好ましく、以下に示す構造であることが感度の点で更に好ましい。なお、Meはメチル基を表し、Etはエチル基を表す

50

○

【 0 1 8 8 】

【化 4 2】



【0 1 8 9】

R³についての1価の置換基としては特に制限はないが、アルキル基、アリール基等が挙げられる。また、これらの基は1以上の更なる置換基を有していてもよい。

R^3 についてのアルキル基としては、 R^2 についての 1 価の置換基として前述したアルキル基が挙げられる。

R^3 についてのアリール基としては、 R^1 についての 1 価の置換基として前述したアリール基が挙げられる。

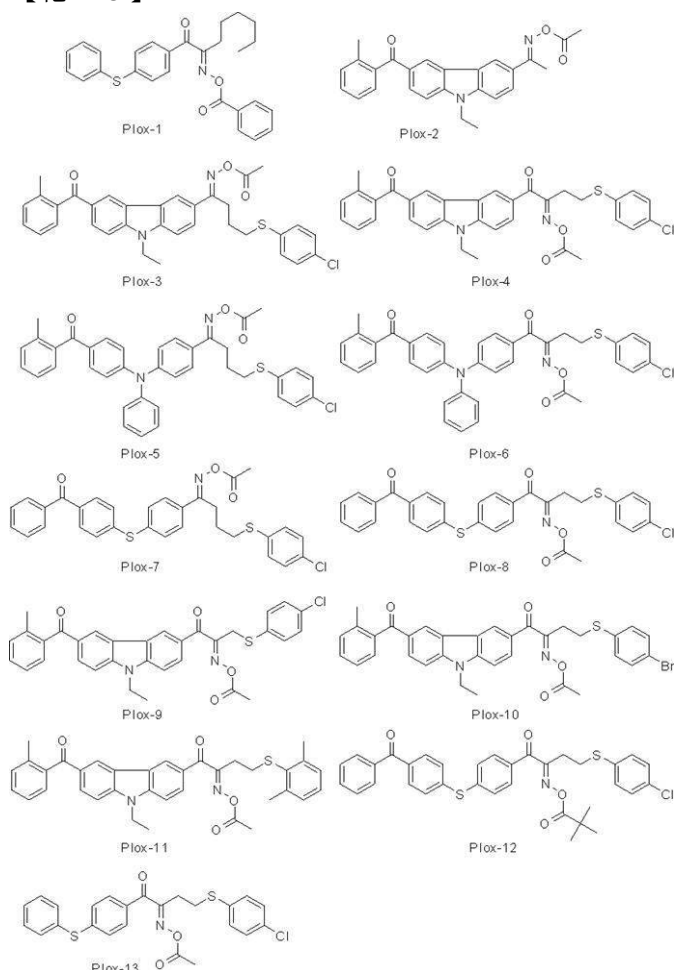
R^3 についてのアルキル基、アリール基が有し得る更なる置換基としては、 R^1 についてのアリール基、複素環基が有し得る更なる置換基として前述した更なる置換基が挙げられる。

【 0 1 9 0 】

好適に用いられるオキシム化合物の具体例（P I o x - 1）～（P I o x - 13）を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【 0 1 9 1 】

【化 4 3】



10

20

【0192】

市販品では IRGACURE-OXE01 (BASF 社製)、IRGACURE-OXE02 (BASF 社製) が好適に用いられ、IRGACURE-OXE01 (BASF 社製) であることが特に好ましい。

30

オキシム化合物は、350nm～500nmの波長領域に極大吸収波長を有するものであり、360nm～480nmの波長領域に極大吸収波長を有するものであることが好ましく、365nmおよび455nmの吸光度が高いものが特に好ましい。

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

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

【0193】

40

重合開始剤は、必要に応じて2種以上を組み合わせて使用しても良い。

本発明の組成物を用いて、微細なパターンをシャープな形状で形成することが要求される場合があり、そのような場合は、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、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。

【0194】

組成物中に重合開始剤が含有される場合、重合開始剤の含有量は、組成物全固形分に対して、0.1～40質量%の範囲であることが好ましく、0.5～20質量%の範囲であることがより好ましく、1～15質量%の範囲であることが更に好ましい。この範囲内であると、硬化性が良好で好ましい。この範囲で、良好な硬化性と、良好な感度とパターン

50

形成性とは得られる。

重合開始剤は、1種のみを用いてもよいし、2種以上を用いてもよい。

【0195】

(界面活性剤)

本発明の組成物には、塗布性をより向上させる観点から、各種の界面活性剤が含まれていてもよい。界面活性剤としては、フッ素系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、シリコン系界面活性剤などの各種界面活性剤を使用できる。

特に、本発明の組成物は、フッ素系界面活性剤を含有することで、塗布液として調製したときの液特性（特に、流動性）がより向上することから、塗布厚の均一性や省液性をより改善することができる。

10

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を低下させることにより、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、少量の液量で数 μm 程度の薄膜を形成した場合であっても、厚みムラの小さい均一厚の膜形成をより好適に行える点で有効である。

【0196】

フッ素系界面活性剤中のフッ素含有率は、3質量%～40質量%が好適であり、より好ましくは5質量%～30質量%であり、特に好ましくは7質量%～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。

20

【0197】

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、同F781（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。

30

【0198】

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およ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シルエーテル、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、ソルスパス20000（日本ルーブリゾール（株）製）等が挙げられる。

40

【0199】

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。

【0200】

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

シリコン系界面活性剤としては、例えば、東レ・ダウコーニング（株）製「トーレシ

50

リコーンDC3PA」、「トーレシリコーンSH7PA」、「トーレシリコーンDC11PA」、「トーレシリコーンSH21PA」、「トーレシリコーンSH28PA」、「トーレシリコーンSH29PA」、「トーレシリコーンSH30PA」、「トーレシリコーンSH8400」、モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ社製「TSF-4440」、「TSF-4300」、「TSF-4445」、「TSF-4460」、「TSF-4452」、信越シリコーン株式会社製「KP341」、「KF6001」、「KF6002」、ビュッケーミー社製「BYK307」、「BYK323」、「BYK330」等が挙げられる。

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。

【0201】

組成物に界面活性剤が含まれる場合、界面活性剤の含有量は、組成物全質量に対して、0.001質量%～2.0質量%が好ましく、0.005質量%～1.0質量%がより好ましい。

界面活性剤は、1種のみを用いてもよいし、2種以上を用いてもよい。

【0202】

(密着促進剤)

本発明の組成物には、本発明の目的を損なわない範囲で、密着促進剤が含まれていてもよい。密着促進剤が含まれることにより、遠赤外線遮光層が配置される基材と、遠赤外線遮光層との密着性がより向上する。

密着促進剤としては、例えば、3-グリシジロキシプロピルトリメトキシシラン、1-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-アミノグリシジロキシプロピルトリエトキシシラン、3-グリシジロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、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、信越化学工業社製)、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)等が挙げられる。

他には、特開2008-243945号公報の段落番号[0048]に記載の化合物が使用される。

組成物に密着促進剤が含有される場合、密着促進剤の含有量は、組成物全固形分に対して、10質量%以下が好ましく、0.005～5質量%がより好ましい。

密着促進剤は、1種のみを用いてもよいし、2種以上を用いてもよい。

【0203】

(紫外線吸収剤)

本発明の組成物には、本発明の目的を損なわない範囲で、紫外線吸収剤が含有されていてもよい。

紫外線吸収剤としては、サリシレート系、ベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系、置換アクリロニトリル系、トリアジン系の紫外線吸収剤を使用することができる。

サリシレート系紫外線吸収剤の例としては、フェニルサリシレート、p-オクチルフェニルサリシレート、p-tert-ブチルフェニルサリシレートなどが挙げられ、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤の例としては、2,2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4,4'-ジメトキシベンゾフェノン、2,2',4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オクトキシベンゾフェノンなどが挙げられる。

また、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤の例としては、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-ブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾ

10

20

30

40

50

トリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-tert-アミル-5'-イソブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-イソブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-イソブチル-5'-プロピルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-5'-(1, 1, 3, 3-テトラメチル)フェニル]ベンゾトリアゾールなどが挙げられる。

【0204】

置換アクリロニトリル系紫外線吸収剤の例としては、2-シアノ-3, 3-ジフェニルアクリル酸エチル、2-シアノ-3, 3-ジフェニルアクリル酸2-エチルヘキシルなどが挙げられる。さらに、トリアジン系紫外線吸収剤の例としては、2-[4-[(2-ヒドロキシ-3-ドデシルオキシプロピル)オキシ]-2-ヒドロキシフェニル]-4, 6-ビス(2, 4-ジメチルフェニル)-1, 3, 5-トリアジン、2-[4-[(2-ヒドロキシ-3-トリデシルオキシプロピル)オキシ]-2-ヒドロキシフェニル]-4, 6-ビス(2, 4-ジメチルフェニル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(2, 4-ジヒドロキシフェニル)-4, 6-ビス(2, 4-ジメチルフェニル)-1, 3, 5-トリアジンなどのモノ(ヒドロキシフェニル)トリアジン化合物；2, 4-ビス(2-ヒドロキシ-4-プロピルオキシフェニル)-6-(2, 4-ジメチルフェニル)-1, 3, 5-トリアジン、2, 4-ビス(2-ヒドロキシ-3-メチル-4-プロピルオキシフェニル)-6-(4-メチルフェニル)-1, 3, 5-トリアジン、2, 4-ビス(2-ヒドロキシ-3-メチル-4-ヘキシルオキシフェニル)-6-(2, 4-ジメチルフェニル)-1, 3, 5-トリアジンなどのビス(ヒドロキシフェニル)トリアジン化合物；2, 4-ビス(2-ヒドロキシ-4-ブトキシフェニル)-6-(2, 4-ジブトキシフェニル)-1, 3, 5-トリアジン、2, 4, 6-トリス(2-ヒドロキシ-4-オクチルオキシフェニル)-1, 3, 5-トリアジン、2, 4, 6-トリス[2-ヒドロキシ-4-(3-ブトキシ-2-ヒドロキシプロピルオキシ)フェニル]-1, 3, 5-トリアジンなどのトリス(ヒドロキシフェニル)トリアジン化合物等が挙げられる。

【0205】

以下、紫外線吸収剤の具体例を挙げるが、これに限定されるものではない。

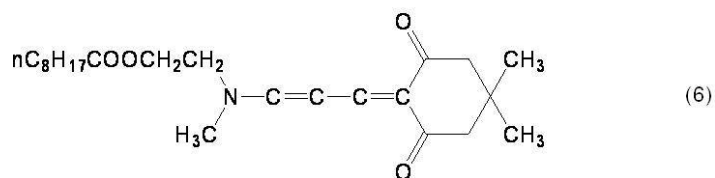
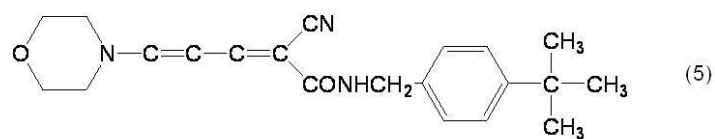
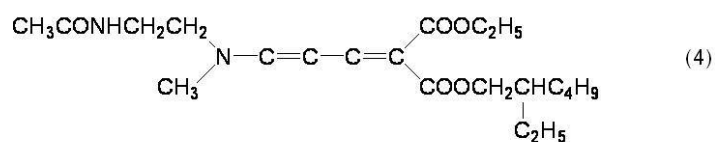
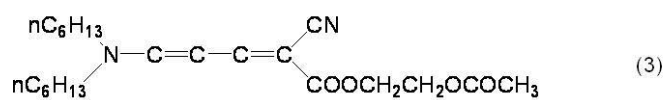
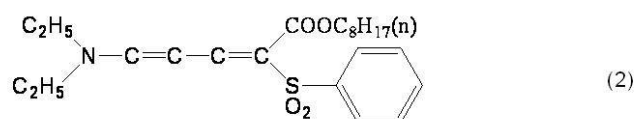
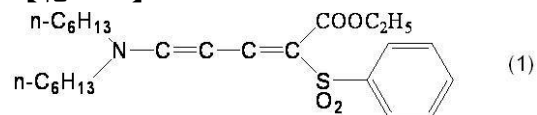
【0206】

10

20

30

【化 4 4】



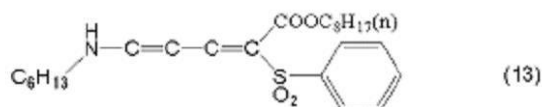
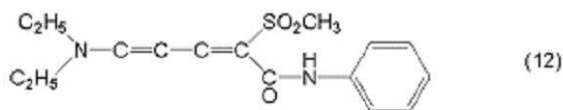
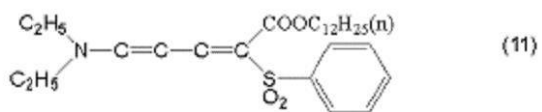
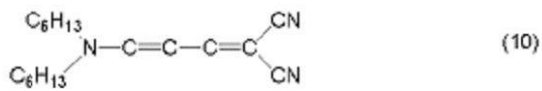
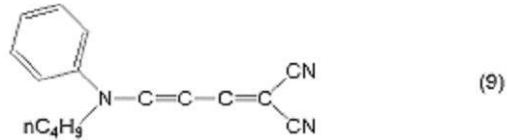
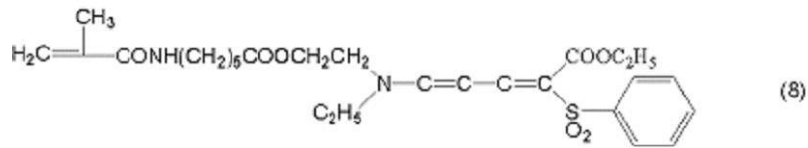
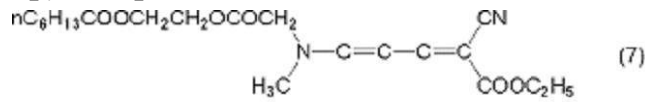
【 0 2 0 7 】

10

20

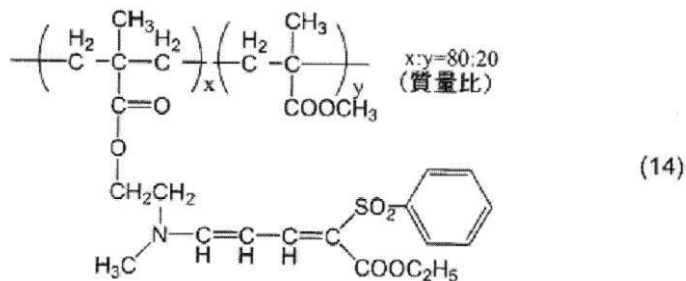
30

【化 4 5】



【 0 2 0 8 】

【化 4 6】



【 0 2 0 9 】

本発明においては、各種の紫外線吸収剤は一種を単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

組成物に紫外線吸収剤が含まれる場合、紫外線吸収剤の含有量は、組成物全固形分に対して、0.001～5質量％が好ましく、0.01～3質量％がより好ましい。

紫外線吸収剤は、1種のみを用いてもよいし、2種以上を用いてもよい。

【 0 2 1 0 】

(溶媒)

10

20

30

40

50

本発明の組成物には、溶媒が含まれていてもよい。該溶媒は、種々の有機溶媒を用いて構成することができる。

有機溶媒としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサン、酢酸エチル、エチレンジクロライド、テトラヒドロフラン、トルエン、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、エチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、アセチルアセトン、シクロヘキサノン、ジアセトンアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、3-メトキシプロパノール、メトキシメトキシエタノール、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ジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、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、3-メトキシプロピルアセテート、N, N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、 γ -ブチロラクトン、乳酸メチル、乳酸エチルなどがある。

これらの有機溶剤は、単独あるいは混合して使用することができる。

組成物に溶媒が含まれる場合、組成物における固形分の濃度は、2～60質量%であることが好ましい。

溶媒は、1種のみを用いてもよいし、2種以上を用いてもよい。

【0211】

<フィルターろ過>

本発明の遠赤外線遮光層形成用組成物は、異物の除去や欠陥の低減などの目的で、フィルターで濾過することが好ましい。

フィルターろ過に用いるフィルターとしては、従来からろ過用途等に用いられているフィルターであれば特に限定されることなく用いることができる。

フィルターの材質の例としては、PTFE（ポリテトラフルオロエチレン）等のフッ素樹脂；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）；等が挙げられる。これら素材の中でもポリプロピレン（高密度ポリプロピレンを含む）が好ましい。

フィルターの孔径には特に限定はないが、例えば0.01～20.0 μ m程度であり、好ましくは0.1～10 μ m程度であり、更に好ましくは0.1～5.0 μ m程度である。

フィルターの孔径を上記範囲とすることにより、微細な粒子をより効果的に取り除くことができ、濁度をより低減することができる。

ここで、フィルターの孔径は、フィルタメーカーの公称値を参照することができる。市販のフィルターとしては、例えば、日本ポール株式会社、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。

フィルターろ過では、2種以上のフィルターを組み合わせ用いてもよい。

例えば、まず第1のフィルターを用いてろ過を行い、次に、第1のフィルターとは孔径が異なる第2のフィルターを用いてろ過を行うことができる。

その際、第1のフィルターでのフィルタリング及び第2のフィルターでのフィルタリングは、それぞれ、1回のみでもよいし、2回以上行ってもよい。

第2のフィルターは、上述した第1のフィルター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。

【0212】

<遠赤外線遮光層>

上述した成分を含有する遠赤外線遮光層形成用組成物を用いることにより、遠赤外線遮光層が形成される。

遠赤外線遮光層の形成方法は特に制限されないが、上記組成物を所定の基材上に塗布し

て、必要に応じて、硬化処理を実施する方法が挙げられる。

塗布方法は特に制限されず、ディップコート法、エアナイフコート法、カーテンコート法、ローラーコート法、ワイヤーバーコート法、グラビアコート法、ダイコート法などが挙げられる。

なお、塗布後必要に応じて、溶媒を除去するために、加熱乾燥処理を実施してもよい。加熱乾燥処理の条件は特に制限されないが、生産性の点から、50～200℃（好ましくは60～150℃）で30秒～15分間（好ましくは60秒～5分間）加熱処理を実施することが好ましい。

【0213】

硬化処理の方法は特に制限されず、組成物に含まれる成分に応じて最適な方法が選択される。硬化処理としては、主に、露光処理または加熱処理が実際される。

特に、組成物に重合性モノマーが含まれ、パターン状に遠赤外線遮光層を形成する場合は、露光処理を実施した後、未露光部分を除去する現像処理を実施してもよい。

なお、現像処理の方法は特に制限されず、未露光部分の組成物が溶解する現像液（溶液）で処理する方法が挙げられる。

【0214】

形成される遠赤外線遮光層の層厚は特に制限されないが、赤外線アレイセンサなどへの応用の点からは、0.1～20μmが好ましく、0.5～10μmがより好ましい。

なお、上述した組成物を使用した場合は、無機微粒子の濃度を高めることができるため、遠赤外線遮光層の薄膜化が可能となる。特に、分散剤として、分散樹脂、または、一般式（1）で表される高分子化合物を使用した場合は、薄膜の遠赤外線遮光層を容易に製造できる。

また、上述した組成物を使用した場合、パターン状の遠赤外線遮光層を精度よく形成することができる。つまり、解像性に優れる。特に、分散剤として、上記樹脂または上記一般式（1）で表される高分子を使用すると、より効果が優れる。

【0215】

本発明の組成物より形成される遠赤外線遮光層は、種々の用途に適用することができる。例えば、赤外線アレイセンサが挙げられる。より具体的には、赤外線アレイセンサの受光部上に遠赤外線遮光層を形成することによって感度向上が期待される。

また、上記組成物より形成される遠赤外線遮光層は、優れた熱容量、耐アルカリ性、耐傷性を示すため、上記赤外線アレイセンサに好適に使用できる。

つまり、赤外線アレイセンサに上記遠赤外線遮光層を適用する場合、遠赤外線遮光層の熱容量が優れると、光熱変換時に発生した熱が赤外線アレイセンサの測温接点へと効率的に移動することができる。より具体的には、遠赤外線遮光層の熱容量の範囲としては、0.1～2J/(g・K)が好ましく、0.1～1.5J/(g・K)がより好ましい。

また、遠赤外線遮光層の耐アルカリ性が優れると、プロセス適性の観点から好ましい。

また、遠赤外線遮光層の耐傷性が優れると、半導体プロセス適性に優れるという観点から好ましい。

【実施例】

【0216】

以下に本発明の実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。なお、以下の実施例に示される材料、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。したがって、本発明の範囲は以下に示す具体例により限定的に解釈されるべきものではない。

【0217】

[錫ドーブ酸化インジウム分散液aの調製]

錫ドーブ酸化インジウム粉末（三菱マテリアル（株）製、P4-ITO）28.1質量部と、分散剤a（固形分30%、溶剤：プロピレングリコールモノメチルエーテル）18.8質量部、溶媒（シクロヘキサノン）28.1質量部を予め混合した後、ペイントシェーカー（浅田鉄工株式会社製）で、直径0.3mmのジルコニアビーズを用い、5時間分

10

20

30

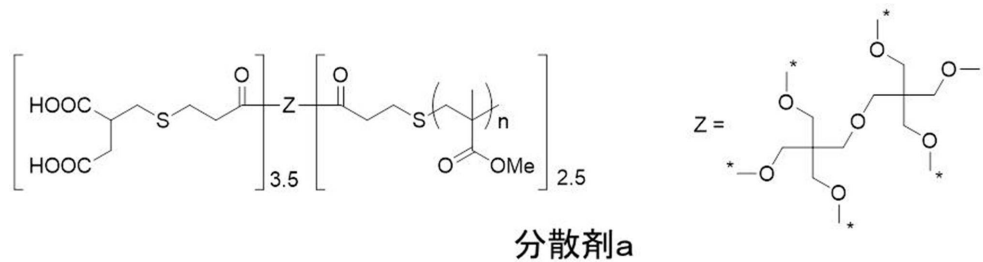
40

50

散して、錫ドーブ酸化インジウム分散物aを調製した。

【0218】

【化47】



10

【0219】

上記式中、nは14であり、分散剤aのポリスチレン換算の重量平均分子量は6400であり、酸価は80mg KOH/gであった。分散剤aは、特開2007-277514号公報の段落0114～0140および0266～0348に記載の合成方法に準じて合成した。

【0220】

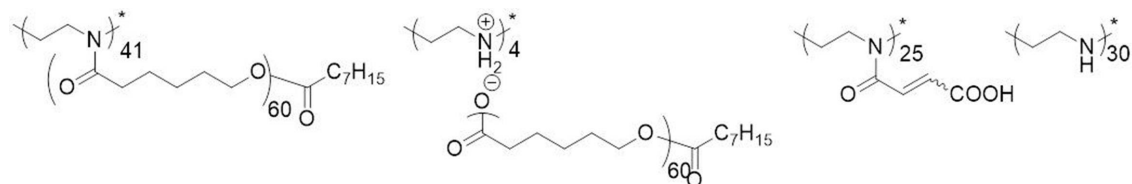
〔錫ドーブ酸化インジウム分散液bの調製〕

錫ドーブ酸化インジウム粉末（三菱マテリアル（株）製、P4-ITO）28.1質量部と、分散剤b（固形分20%、溶剤：プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート）18.8質量部、溶媒（シクロヘキサノン）18.8質量部を予め混合した後、ペイントシェーカー（浅田鉄工株式会社製）で、直径0.3mmのジルコニアビーズを用い、5時間分散して、錫ドーブ酸化インジウム分散物bを調製した。

20

【0221】

【化48】



30

分散剤b

【0222】

分散剤bの重量平均分子量（Mw）は9000であり、共重合比（モル比）は上記の通りであった。分散剤bは、特開2012-255128号の公開公報に記載の方法で合成した。

【0223】

〔錫ドーブ酸化インジウム分散液cの調製〕

錫ドーブ酸化インジウム粉末（三菱マテリアル（株）製、P4-ITO）28.1質量部と、分散剤c（SOLSPERSE 37500、ルーブリゾーブ社製、固形分41.6%、溶剤：プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート）13.5質量部、溶媒（シクロヘキサノン）33.3質量部を予め混合した後、ペイントシェーカー（浅田鉄工株式会社製）で、直径0.3mmのジルコニアビーズを用い、5時間分散して、錫ドーブ酸化インジウム分散物cを調製した。

40

【0224】

<実施例1>

下記組成を混合し、混合組成物をMembrane Filters（孔径：6μm、日本ポール株式会社製）とMembrane Filters（孔径：2.5μm、日本ポール株式会社製）でろ過することによって、遠赤外線遮光層形成用組成1を調製した。

50

I T O分散液 a 71.0質量部
 バインダーポリマー (ACA230AA、ダイセル・サイテック(株)、固形分55%、溶
 剤:プロピレングリコールモノメチルエーテル) 16.8質量部
 光重合開始剤: I r a g a c u r e 907 (BASFジャパン社製) 2.8質量部
 重合性化合物: アロニックスM-510 (TO-756) (商品名: 東亜合成(株)製:
 4官能重合性化合物) 9.4質量部
 シランカップリング材 KBM-602 (信越シリコン製) 0.11質量部
 界面活性剤: メガファックF-780 (DIC株式会社製) 0.11質量部
 【0225】

<実施例2>

I T O分散液 aの代わりにI T O分散液 bを用いた以外は、実施例1と同様の手順に従
 って、遠赤外線遮光層形成用組成物2を調製した。

【0226】

<実施例3>

I T O分散液 aの代わりにI T O分散液 cを用いた以外は、実施例1と同様の手順に従
 って、遠赤外線遮光層形成用組成物3を調製した。

【0227】

<実施例4>

紫外線吸収剤としてUV-503 (大東化学株式会社製) 0.53質量部をさらに加え
 た以外は、実施例1と同様の手順に従って、遠赤外線遮光層形成用組成物4を調製した。

【0228】

<比較例1>

I T O分散液 aの代わりにI T O粉末 (三菱マテリアル(株)製、P4-I T O)を用い
 た以外は、実施例1と同様の成分を用いて、比較組成物1を調製した。

なお、比較組成物1には、分散剤が含まれていない。

【0229】

<比較例2>

[赤色顔料分散液R1の調製]

着色剤としてC. I. P i g m e n t レッド254 (PR254) 117部、分散剤 (ア
 ジスパーPB821、味の素ファインテクノ(株)製) を70部、PGMEAを固形分
 濃度18.7%となるように用い、ビーズミルにより12時間混合・分散して、赤色顔料
 分散液R1を調製した。

[赤色顔料分散液R2の調製]

着色剤としてC. I. P i g m e n t レッド177 (PR177) 151部、分散剤 (ア
 ジスパーPB821、味の素ファインテクノ(株)製) を46部、PGMEAを固形分
 濃度19.7%となるように用い、ビーズミルにより12時間混合・分散して、赤色顔料
 分散液R2を調製した。

【0230】

(比較組成物2の調製)

下記の成分を攪拌混合することによって、比較組成物2を調製した。

赤色顔料分散液R1 18.63質量部
 赤色顔料分散液R2 7.15質量部
 重合性化合物: アロニックスTO-2359 (東亜合成(株)製) 2.46質量部
 重合開始剤: 化合物C 0.28質量部
 増感剤: K a y a c u r e D E T X - S (日本化薬製のチオキサントン系化合物)
 0.47質量部

バインダーポリマー: B z M A / M A A = 70 / 30 [モル比] のランダム共重合体 (分子
 量30,000) の固形分40% PGMEA溶液 3.45質量部

溶媒: E E P (3-エトキシプロピオン酸エチル) 7.41質量部

多官能性メルカプタン系化合物: カレンズMTBD1 (昭和電工(株)製) 0.378部

10

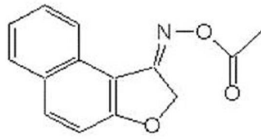
20

30

40

50

重合禁止剤：p-メトキシフェノール 0.0012質量部
 界面活性剤：メガファックF-554（DIC（株）製） 0.03質量部
 化合物C：特開2007-231000号公報の記載に従って、下記化合物を合成した。
 【0231】
 【化49】



10

化合物C

【0232】

<遠赤外線遮光層の形成>

上記で得られた遠赤外線遮光層形成用組成物を4インチシリコンウエハー上にスピコート法で塗布し、その後ホットプレート上で100℃にて2分間加熱して膜厚5μmの塗布膜を得た。この塗布膜を、5μmの線形パターンを有するマスクを介してウシオ電機（株）製超高圧水銀ランプ「USH-500BY」により100mJ/cm²で露光した。

これをアルカリ性現像液（FHD-5）（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、室温にて60秒間、パドル現像した後、さらに20秒間スピンシャワーにて純水でリンスを行った。その後、高速回転にて基盤を乾燥させ、パターンを形成した。

20

【0233】

<遠赤外線透過率の測定>

遠赤外線透過率測定は、Si上に膜厚の異なる遠赤外線遮光層を上記方法にて4点作製し、NICOLET 6700FT-IR（テルモ製）を使用して測定を行った。

測定条件は、透過率、空気補正は無い条件でバックグラウンドを測定した。

測定結果を膜厚と吸光度のプロットから最小二乗法により、傾きと切片を求めた。

ランバートベール式： $A = \alpha CL + B$ （A：吸光度、 α ：吸光係数、C：濃度、L：膜厚、B：Si基板の吸光度）に当てはめることで、膜厚5μmにおける波長10μmの透過率を求めた。結果を表1にまとめて示す。

30

【0234】

【表1】

表1

	波長10μmの透過率
実施例1	7.50%
実施例2	7.50%
実施例3	7.50%
実施例4	7.50%
比較例1	面状が悪く評価不可
比較例2	10%以上

40

50

【0235】

上記表1に示すように、本発明の組成物より得られる遠赤外線遮光層は、遠赤外線に対する優れた遮光性を示すことが確認された。

一方、分散剤を使用していない比較例1においては、測定可能な層を形成することができなかった。また、無機微粒子を使用していない比較例2においては、遠赤外線の遮光性が実施例に比べ、劣っていた。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 9 D 4/02

(72)発明者 奈良 裕樹
静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内
(72)発明者 久保田 誠
静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内
(72)発明者 嶋田 和人
静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内
(72)発明者 荒山 恭平
静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内

審査官 牟田 博一

(56)参考文献 特開2012-255148 (JP, A)
特開2007-277514 (JP, A)
特表2006-514143 (JP, A)
特開2012-122045 (JP, A)
特開平09-310031 (JP, A)
特開平10-218917 (JP, A)
国際公開第2013/042718 (WO, A1)
特開平07-196956 (JP, A)
特開2013-064093 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C 0 9 D 1/00~201/10
G 0 3 F 7/004
H 0 1 L 27/14