

(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
2014 年 1 月 30 日(30.01.2014)



(10) 国際公開番号

WO 2014/017574 A1

- (51) 国際特許分類:
G02B 5/22 (2006.01) H01L 27/14 (2006.01)
C09K 3/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/070145
- (22) 国際出願日: 2013 年 7 月 25 日(25.07.2013)
- (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 2012-167694 2012 年 7 月 27 日(27.07.2012) 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: 室 祐継(MURO Naotsugu); 〒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). 高桑 英希(TAKAKUWA Hideki); 〒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). 朴 星 戊(BAK Seongmu); 〒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: 特許業務法人特許事務所サイクス(SIKS & CO.); 〒1040031 東京都中央区京橋一丁目 8 番 7 号 京橋日殖ビル 8 階 Tokyo (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, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, 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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: NEAR-INFRARED RAY-ABSORBING COMPOSITION, NEAR-INFRARED RAY CUT FILTER PRODUCED USING SAID COMPOSITION AND METHOD FOR PRODUCING SAME, AND CAMERA MODULE AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: 近赤外線吸収性組成物、これを用いた近赤外線カットフィルタ及びその製造方法、並びに、カメラモジュール及びその製造方法

(57) Abstract: Provided is a near-infrared ray-absorbing composition whereby it becomes possible to prevent the unevenness of the state of a surface coated with the composition and the fluctuations in the infrared ray absorption performance of a film produced from the composition. A near-infrared ray-absorbing composition comprising a copper complex and a solvent, said composition being characterized in that the content ratio of a solid material in the composition is 10 to 90 mass% and the boiling point of the solvent is 90 to 200°C.

(57) 要約: 塗布面状にムラおよび膜の赤外の吸収性能のバラツキを抑制した近赤外線吸収性組成物の提供。銅錯体と溶剤とを含有する近赤外線吸収性組成物であって、前記組成物の固形分の割合が 10～90 質量%であり、前記溶剤の沸点が 90～200℃であることを特徴とする近赤外線吸収性組成物。

WO 2014/017574 A1

明 細 書

発明の名称：

近赤外線吸収性組成物、これを用いた近赤外線カットフィルタ及びその製造方法、並びに、カメラモジュール及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、近赤外線吸収性組成物、これを用いた近赤外線カットフィルタ及びその製造方法、並びに、カメラモジュール及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、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やCMOSイメージセンサが用いられているが、これら固体撮像素子はその受光部において近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、視感度補正を行うことが必要であり、近赤外線カットフィルタ（以下、IRカットフィルタともいう）を用いることが多い。

このような近赤外線カットフィルタを形成するための材料として、近赤外線吸収性組成物が知られている（特許文献1、2）。特許文献1では、かかる近赤外線吸収性組成物を蒸着等により層状にして、近赤外線カット層を形成している。また、特許文献2では塗布により赤外線カット層を形成している。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：国際公開WO99／26952号パンフレット

特許文献2：特開平11－52127号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 近年、固体撮像素子に使用される近赤外線カットフィルタは薄膜化が求め

られている。薄膜化するためには、近赤外線吸収性組成物中の固形分（特に、近赤外線を吸収する銅錯体）の割合を増やす必要がある。しかし、本願発明者が検討したところ、銅錯体等の固形分割合を増やしていくと、近赤外線吸収性組成物を塗布により膜を形成する際、塗布面状にムラが発生し、膜の赤外吸収性能にバラツキが生じることがわかった。

本願発明はかかる従来技術の問題点を解決することを目的としたものであって、近赤外線吸収性組成物を塗布により膜を形成する際の塗布面状のムラを抑制し、近赤外吸収性能のバラツキを抑制可能な近赤外線吸収性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

[0005] かかる状況のもと、本願発明者が鋭意検討を行った結果、近赤外線吸収性組成物において、沸点が90～220℃の溶剤を採用することにより、固形分濃度を10～90質量%としても、高い近赤外線カット性能を維持し、さらに、塗布膜の面状のムラおよび近赤外線吸収性能のバラツキを抑制した近赤外線吸収性組成物を提供可能であることを見出し、本発明を完成させるに至った。このメカニズムは定かではないが、近赤外線吸収性組成物を膜にして乾燥させる場合、膜の厚さ方向の均一性をできるだけ確保しつつ、溶媒を乾燥等によって除去することにより、表面のミクロな面状や、反射率の位置依存性、屈折角の位置依存性が少なくなる。これを実現するためには乾燥速度や乾燥時の粘度変化のバランスが重要であるが、これらの組み合わせ次第で、面状や吸収性能のバラツキは良くも悪くもなる。本願発明では、粘度の支配因子である銅錯体等の固形分と溶媒の沸点をある範囲で組み合わせることにより、この乾燥速度と乾燥時の粘度変化がうまくバランスされていると推測される。

具体的には、以下の手段<1>により、好ましくは、<2>～<16>により、上記課題は解決された。

<1>銅錯体と溶剤とを含有する近赤外線吸収性組成物であって、近赤外線吸収性組成物の固形分の割合が10～90質量%であり、溶剤の1気圧にお

ける沸点が90～200℃である、近赤外線吸収性組成物。

<2> 溶剤の密度が0.90 g/cm³以上である、<1>に記載の近赤外線吸収性組成物。

<3> 溶剤の沸点が110～180℃である、<1>または<2>に記載の近赤外線吸収性組成物。

<4> 近赤外線吸収性組成物の固形分に対し、銅錯体の割合が30～90質量%である、<1>～<3>のいずれかに記載の近赤外線吸収性組成物。

<5> 溶剤が、アルコール類、ケトン類、エステル類、エーテル類、芳香族炭化水素類およびハロゲン化炭化水素類から選択される少なくとも一種である、<1>～<4>のいずれかに記載の近赤外線吸収性組成物。

<6> 溶剤が、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メチルエーテル、シクロヘキサノン、および、エチル-3-エトキシプロピオネートの少なくとも一種である、<1>～<5>のいずれかに記載の近赤外線吸収性組成物。

<7> 溶剤が、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ブトキシプロパノール、エトキシプロパノール、乳酸エチル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ブトキシエタノール、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ジメチルアセトアミドおよびメチルジグリムから選択される少なくとも一種である、<1>～<5>のいずれかに記載の近赤外線吸収性組成物。

<8> さらに重合性化合物を含有する、<1>～<7>のいずれかに記載の近赤外線吸収性組成物。

<9> 近赤外線吸収性組成物中、溶剤の配合量が30～65質量%である、<1>～<8>のいずれかに記載の近赤外線吸収性組成物。

<10> 銅錯体が、リン酸エステル銅化合物である、<1>～<9>のいずれかに記載の近赤外線吸収性組成物。

<11> 固体撮像素子用イメージセンサ上に有し、塗膜形成して用いられる、<1>～<10>のいずれかに記載の近赤外線吸収性組成物。

< 1 2 > < 1 > ~ < 1 1 > のいずれかに記載の近赤外線吸収性組成物を用いて作製された近赤外線カットフィルタ。

< 1 3 > 固体撮像素子基板と、固体撮像素子基板の受光側に配置された < 1 2 > に記載の近赤外線カットフィルタとを有するカメラモジュール。

< 1 4 > 固体撮像素子基板と、固体撮像素子基板の受光側に配置された近赤外線カットフィルタとを有するカメラモジュールの製造方法であって、固体撮像素子基板の受光側において、< 1 > ~ < 1 1 > のいずれかに記載の近赤外線吸収性組成物を塗布することにより膜を形成する工程を有する、カメラモジュールの製造方法。

< 1 5 > 近赤外線吸収性組成物を塗布することにより形成された膜に光照射して硬化させることを含む、< 1 4 > に記載のカメラモジュールの製造方法。

< 1 6 > 銅化合物と溶剤とを含有する近赤外線吸収性組成物であって、前記近赤外線吸収性組成物の固形分の割合が 1 0 ~ 9 0 質量% であり、溶剤の 1 気圧における沸点が 9 0 ~ 2 0 0 °C である、近赤外線吸収性組成物。

発明の効果

[0006] 本発明により塗布面状にムラおよび膜の赤外の吸収性能のバラツキを抑制した近赤外線吸収性組成物を提供可能になった。

図面の簡単な説明

[0007] [図1] 本発明の実施形態に係る固体撮像素子を備えたカメラモジュールの構成を示す概略断面図である。

[図2] 本発明の実施形態に係る固体撮像素子基板の概略断面図である。

発明を実施するための形態

[0008] 以下において、本発明の内容について詳細に説明する。以下に記載する構成要件の説明は、本発明の代表的な実施態様に基いてなされることがあるが、本発明はそのような実施態様に限定されるものではない。なお、本明細書において「~」を用いて表される数値範囲は、「~」の前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む範囲を意味する。

[0009] なお、本明細書中において、“（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を表し、“（メタ）アクリル”はアクリルおよびメタクリルを表し、“（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を表す。また、本明細書中において、“単量体”と“モノマー”とは同義である。本発明における単量体は、オリゴマーおよびポリマーと区別され、重量平均分子量が2,000以下の化合物をいう。本明細書中において、重合性化合物とは、重合性官能基を有する化合物のことをいい、単量体であっても、ポリマーであってもよい。重合性官能基とは、重合反応に関与する基を言う。尚、本明細書における基（原子団）の表記において、置換及び無置換を記していない表記は置換基を有さないものと共に置換基を有するものをも包含するものである。例えば「アルキル基」とは、置換基を有さないアルキル基（無置換アルキル基）のみならず、置換基を有するアルキル基（置換アルキル基）をも包含するものである。

本発明における近赤外線とは、波長領域が700～2500nmのものをいう。

[0010] 本発明の近赤外線吸収性組成物、近赤外線カットフィルタ、かかる近赤外線カットフィルタと固体撮像素子基板を有するカメラモジュール、前記カメラモジュールの製造方法について詳述する。以下に記載する構成要件の説明は、本発明の代表的な実施態様に基づいてなされることがあるが、本発明はそのような実施態様に限定されるものではない。

[0011] 本発明の近赤外線吸収性組成物（以下、「本発明の組成物」ということがある）は、銅化合物と溶剤とを含有し、近赤外線吸収性組成物の固形分の割合が10～90質量%であり、溶剤の沸点が90～200℃であることを特徴とする。

また、本発明の組成物は、銅錯体と溶剤とを含有する近赤外線吸収性組成物であって、前記近赤外線吸収性組成物の固形分の割合が10～90質量%であり、溶剤の沸点が90～200℃であることを特徴とする。

以下、これらの内容について、詳細に説明する。

[0012] <銅化合物>

本発明の組成物は、銅化合物を含み、組成物の固形分に対し、30～90質量%の割合で含有し、好ましくは60～90質量%含有し、より好ましくは60～80質量%含有する。銅化合物は、1種類のみでも、2種類以上でもよく、2種類以上の場合、合計量が上記範囲となる。

本発明で用いる銅化合物は、波長700nm～1000nmの範囲内（近赤外線領域）に極大吸収波長を有する銅化合物であれば特に制限はない。

本発明で用いる銅化合物は、銅錯体であっても銅錯体でなくてもよいが、銅錯体であることが好ましい。

本発明で用いる銅化合物が銅錯体である場合、銅に配位する配位子Lとしては、銅イオンと配位結合可能であれば特に限定されないが、スルホン酸、リン酸、リン酸エステル、ホスホン酸、ホスホン酸エステル、ホスフィン酸、ホスフィン酸エステル、カルボン酸、カルボニル（エステル、ケトン）、アミン、アミド、スルホンアミド、ウレタン、ウレア、アルコール、チオールなどを有する化合物が挙げられる。これらの中でも、カルボン酸、カルボニル（エステル、ケトン）、スルホン酸、リン酸、アミン、リン酸エステル、ホスホン酸、ホスホン酸エステル、ホスフィン酸、ホスフィン酸エステルが好ましく、スルホン酸、リン酸エステル、ホスホン酸エステル、ホスフィン酸エステルがより好ましい。

本発明で用いる銅化合物の具体例としては、リン含有銅化合物、スルホン酸銅化合物、カルボン酸銅化合物または下記一般式（1）で表される銅化合物がより好ましい。リン含有化合物として、具体的にはWO2005/030898号公報の第5頁第27行目～第7頁第20行目に記載された化合物を参酌することができ、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。

[0013] 本発明で用いる銅化合物は、下記一般式（1）で表されることが好ましい。

[化1]



(一般式(1)中、Lは、銅に配位する配位子を表し、Xは、存在しないか、ハロゲン原子、 H_2O 、 NO_3 、 ClO_4 、 SO_4 、 CN 、 SCN 、 BF_4 、 PF_6 、 BPh_4 (Phはフェニル基を表す)、アルコールを表す。nは、1～4の整数を表す。)

[0014] Lは、銅に配位する配位子を表す。配位子としては銅イオンと配位結合可能であれば特に限定されないが、好ましくは銅に配位可能な原子としてC、N、O、Sを含む置換基を有するものであり、さらに好ましくはNやO、Sなどの孤立電子対を持つ基を有するものが好ましい。

好ましい配位子Lとしては、上述した配位子Lと同義である。また、配位可能な基は分子内に1種類に限定されず、2種以上を含んでも良く、解離しても非解離でも良い。非解離の場合、Xは存在しない。

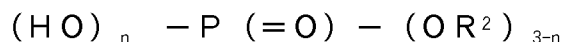
[0015] Xは、好ましくは、 NO_3 、 ClO_4 、 SO_4 、 SCN 、 BF_4 、 PF_6 、 BPh_4 である。

nは、好ましくは、1～2である。

[0016] <<リン酸エステル銅化合物>>

本発明で用いる銅化合物の一例であるリン酸エステル銅化合物は、リン酸エステル化合物を用いて形成されることが好ましく、下記式(A)で表される化合物を用いて形成されることがより好ましい。

式(A)



(式中、 R^2 は炭素数1～18のアルキル基、炭素数6～18のアリール基、炭素数1～18のアラルキル基、または炭素数1～18のアルケニル基を表すか、 $-\text{OR}^2$ が、炭素数4～100のポリオキシアルキル基、炭素数4～100の(メタ)アクリロイルオキシアルキル基、または、炭素数4～100の(メタ)アクリロイルポリオキシアルキル基を表し、nは1または2を表す。)

nが1のとき、 R^2 はそれぞれ同一でもよいし、異なってもよい。

[0017] 上記式において、 $-\text{OR}^2$ の少なくとも1つが、炭素数4～100の(メタ)

) アクリロイルオキシアルキル基、または、炭素数4～100の(メタ)アクリロイルポリオキシアルキル基を表すことが好ましく、炭素数4～100の(メタ)アクリロイルオキシアルキル基を表すことがより好ましい。

炭素数4～100のポリオキシアルキル基、炭素数4～100の(メタ)アクリロイルオキシアルキル基、または、炭素数4～100の(メタ)アクリロイルポリオキシアルキル基の炭素数は、それぞれ、4～20であることが好ましく、4～10であることがより好ましい。

式(A)中、 R^2 としては、炭素数1～18のアルキル基、炭素数6～18のアリール基であることが好ましく、炭素数1～10のアルキル基、炭素数6～10のアリール基であることがより好ましく、炭素数6～10のアリール基であることが更に好ましく、フェニル基であることが特に好ましい。

本発明では、 n が1のとき、 R^2 の一方は、 $-OR^2$ であって、炭素数4～100の(メタ)アクリロイルオキシアルキル基、または、炭素数4～100の(メタ)アクリロイルポリオキシアルキル基を表すことが好ましく、他方は、上記 $-OR^2$ であるか、アルキル基であることが好ましい。

また、リン酸エステル化合物としては、リン酸モノエステル(上記式(A)中の $n=2$)、リン酸ジエステル(上記式(A)中の $n=1$)が挙げられるが、近赤外線遮蔽性と溶解性の観点から、リン酸ジエステルが好ましい。

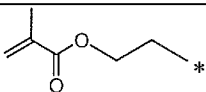
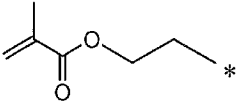
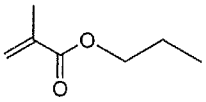
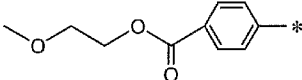
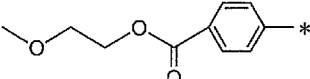
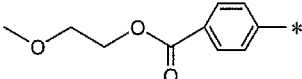
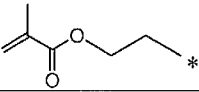
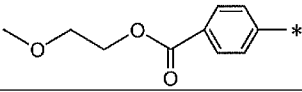
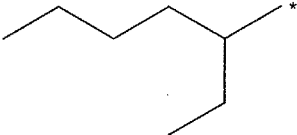
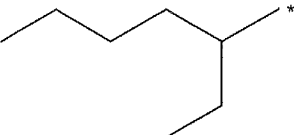
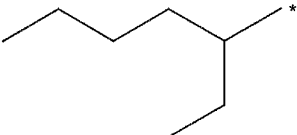
[0018] リン酸エステル銅化合物は、中心金属の銅にリン酸エステルが配位した銅錯体の形態となっていることが好ましい。リン酸エステル銅錯体における銅は2価の銅であり、例えば、銅塩とリン酸エステルとが反応して生成し得る。よって、銅とリン酸エステル化合物とを含有する近赤外線吸収組成物であれば、組成物中でリン酸エステル銅錯体を形成していることが予見される。

本発明で用いるリン酸エステル銅化合物の分子量は、300～1500であることが好ましく、320～900であることがより好ましい。

[0019] 配位子を形成する化合物の具体例としては、下記例示化合物(A-1)～(A-219)が挙げられる。

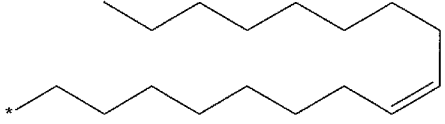
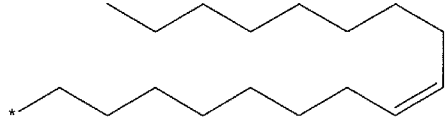
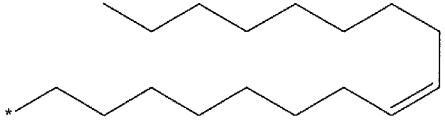
[0020]

[表1]

$\begin{array}{c} \text{R}^1\text{O} \\ \text{R}^2\text{O} \end{array} \text{P} \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{OH} \end{array}$		
	R ¹	R ²
A-1	H	
A-2		
A-3	H	
A-4		
A-5		
A-6	H	-CH ₃
A-7	-CH ₃	-CH ₃
A-8	H	-CH ₂ CH ₃
A-9	-CH ₂ CH ₃	-CH ₂ CH ₃
A-10	H	-CH(CH ₃) ₂
A-11	-CH(CH ₃) ₂	-CH(CH ₃) ₂
A-12	H	-CH ₂ (CH ₂) ₂ CH ₃
A-13	-CH ₂ (CH ₂) ₂ CH ₃	-CH ₂ (CH ₂) ₂ CH ₃
A-14	H	-CH ₂ CH ₂ OCH ₂ (CH ₂) ₂ CH ₃
A-15	-CH ₂ CH ₂ OCH ₂ (CH ₂) ₂ CH ₃	-CH ₂ CH ₂ OCH ₂ (CH ₂) ₂ CH ₃
A-16	H	
A-17		
A-18	H	-CH ₂ (CH ₂) ₈ CH ₃
A-19	-CH ₂ (CH ₂) ₈ CH ₃	-CH ₂ (CH ₂) ₈ CH ₃
A-20	H	-CH ₂ (CH ₂) ₆ CH(CH ₃) ₂

表中「*」は、酸素分子との結合部位を表す。

[表2]

$\begin{array}{c} \text{R}^1\text{O} \\ \text{R}^2\text{O} \end{array} \text{P} \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{OH} \end{array}$		
	R ¹	R ²
A-21	$-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_6\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	$-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_6\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
A-22	H	
A-23		
A-24	H	$-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_{14}\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
A-25	$-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_{14}\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	$-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_{14}\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
A-26	H	$-\text{C}_6\text{H}_5$
A-27	$-\text{C}_6\text{H}_5$	$-\text{C}_6\text{H}_5$
A-28	H	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$
A-29	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$
A-30	H	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$
A-31	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$
A-32	H	$-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_2\text{C}_2\text{H}_5$
A-33	$-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_2\text{C}_2\text{H}_5$	$-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_2\text{C}_2\text{H}_5$
A-34	H	$-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_2\text{C}_4\text{H}_9$
A-35	$-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_2\text{C}_4\text{H}_9$	$-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_2\text{C}_4\text{H}_9$
A-36	H	$-\text{C}_2\text{H}_4\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
A-37	$-\text{C}_2\text{H}_4\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	$-\text{C}_2\text{H}_4\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
A-38	H	$-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
A-39	$-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	$-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
A-40	H	$-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OCH}_3$

表中「*」は、酸素分子との結合部位を表す。

[0022]

[表3]

$\begin{array}{c} \text{R}^1\text{O}-\text{P}(=\text{O})-\text{OH} \\ \text{R}^2\text{O}- \end{array}$		
	R ¹	R ²
A-41	H	-CH(CH ₃)CH ₂ OCH ₃
A-42	-CH(CH ₃)CH ₂ CH ₃	-CH(CH ₃)CH ₂ OCH ₃
A-43	H	-(CH(CH ₃)CH ₂ O) ₂ CH ₃
A-44	-(CH(CH ₃)CH ₂ O) ₂ CH ₃	-(CH(CH ₃)CH ₂ O) ₂ CH ₃
A-45	H	-(CH(CH ₃)CH ₂ O) ₃ CH ₃
A-46	-(CH(CH ₃)CH ₂ O) ₃ CH ₃	-(CH(CH ₃)CH ₂ O) ₃ CH ₃
A-47	H	-CH ₂ CH(CH ₃)OCH ₃
A-48	-CH ₂ CH(CH ₃)OCH ₃	-CH ₂ CH(CH ₃)OCH ₃
A-49	H	-(CH ₂ CH(CH ₃)O) ₂ CH ₃
A-50	-(CH ₂ CH(CH ₃)O) ₂ CH ₃	-(CH ₂ CH(CH ₃)O) ₂ CH ₃
A-51	H	-(CH ₂ CH(CH ₃)O) ₃ CH ₃
A-52	-(CH ₂ CH(CH ₃)O) ₃ CH ₃	-(CH ₂ CH(CH ₃)O) ₃ CH ₃
A-53	H	-CH(CH ₃)CH ₂ OC(=O)CH ₃
A-54	-CH(CH ₃)CH ₂ OC(=O)CH ₃	-CH(CH ₃)CH ₂ OC(=O)CH ₃
A-55	H	-CH ₂ CH(CH ₃)OC(=O)CH ₃
A-56	-CH ₂ CH(CH ₃)OC(=O)CH ₃	-CH ₂ CH(CH ₃)OC(=O)CH ₃
A-57	-CH ₂ CH(CH ₃)OC(=O)CH ₃	-CH(CH ₃)CH ₂ OC(=O)CH ₃
A-58	H	-CH(CH ₃)CH ₂ OC(=O)CH ₂ CH ₃
A-59	-CH(CH ₃)CH ₂ OC(=O)CH ₂ CH ₃	-CH(CH ₃)CH ₂ OC(=O)CH ₂ CH ₃
A-60	H	-CH ₂ CH(CH ₃)OC(=O)CH ₂ CH ₃

[0023]

[表4]

$\begin{array}{c} \text{R}^1\text{O} \\ \text{R}^2\text{O} \end{array} \text{P} \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{OH} \end{array}$		
	R ¹	R ²
A-61	-CH ₂ CH(CH ₃)OC(=O)CH ₂ CH ₃	-CH ₂ CH(CH ₃)OC(=O)CH ₂ CH ₃
A-62	-CH ₂ CH(CH ₃)OC(=O)CH ₂ CH ₃	-CH(CH ₃)CH ₂ OC(=O)CH ₂ CH ₃
A-63	H	-CH(CH ₂ CH ₃)CH ₂ OC(=O)CH ₃
A-64	-CH(CH ₂ CH ₃)CH ₂ OC(=O)CH ₃	-CH(CH ₂ CH ₃)CH ₂ OC(=O)CH ₃
A-65	H	-CH ₂ CH(CH ₂ CH ₃)OC(=O)CH ₃
A-66	-CH ₂ CH(CH ₂ CH ₃)OC(=O)CH ₃	-CH ₂ CH(CH ₂ CH ₃)OC(=O)CH ₃
A-67	-CH(CH ₂ CH ₃)CH ₂ OC(=O)CH ₃	-CH ₂ CH(CH ₂ CH ₃)OC(=O)CH ₃
A-68	H	-CH(CH ₂ CH ₃)CH ₂ OC(=O)CH ₂ CH ₃
A-69	-CH(CH ₂ CH ₃)CH ₂ OC(=O)CH ₂ CH ₃	-CH(CH ₂ CH ₃)CH ₂ OC(=O)CH ₂ CH ₃
A-70	H	-CH ₂ CH(CH ₂ CH ₃)OC(=O)CH ₂ CH ₃
A-71	-CH ₂ CH(CH ₂ CH ₃)OC(=O)CH ₂ CH ₃	-CH ₂ CH(CH ₂ CH ₃)OC(=O)CH ₂ CH ₃
A-72	-CH(CH ₂ CH ₃)CH ₂ OC(=O)CH ₂ CH ₃	-CH ₂ CH(CH ₂ CH ₃)OC(=O)CH ₂ CH ₃
A-73	H	-CH(CH ₃)CH ₂ OC(=O)CH(CH ₃) ₂
A-74	-CH(CH ₃)CH ₂ OC(=O)CH(CH ₃) ₂	-CH(CH ₃)CH ₂ OC(=O)CH(CH ₃) ₂
A-75	H	-CH ₂ CH(CH ₃)OC(=O)CH(CH ₃) ₂
A-76	-CH ₂ CH(CH ₃)OC(=O)CH(CH ₃) ₂	-CH ₂ CH(CH ₃)OC(=O)CH(CH ₃) ₂
A-77	-CH ₂ CH(CH ₃)OC(=O)CH(CH ₃) ₂	-CH(CH ₃)CH ₂ OC(=O)CH(CH ₃) ₂
A-78	H	-CH(CH ₂ CH ₃)CH ₂ OC(=O)CH(CH ₃) ₂
A-79	-CH(CH ₂ CH ₃)CH ₂ OC(=O)CH(CH ₃) ₂	-CH(CH ₂ CH ₃)CH ₂ OC(=O)CH(CH ₃) ₂
A-80	H	-CH ₂ CH(CH ₂ CH ₃)OC(=O)CH(CH ₃) ₂

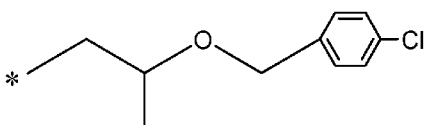
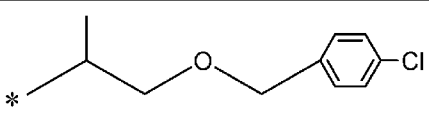
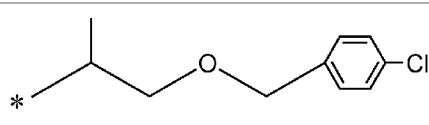
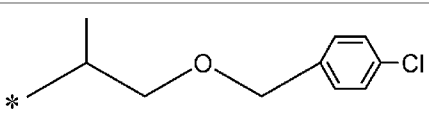
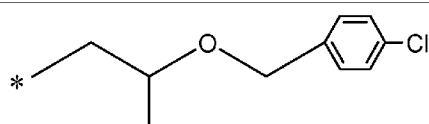
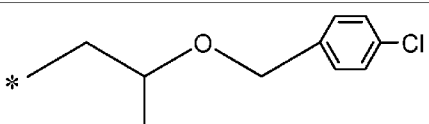
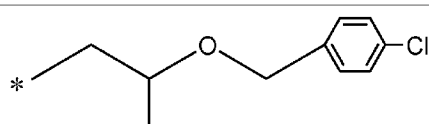
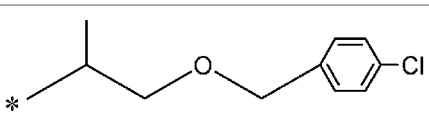
[0024]

[表5]

$\begin{array}{c} \text{R}^1\text{O} \\ \text{R}^2\text{O} \end{array} \text{P} \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{OH} \end{array}$		
	R ¹	R ²
A-81	$-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{OC}(=\text{O})\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	$-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{OC}(=\text{O})\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
A-82	$-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{OC}(=\text{O})\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	$-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OC}(=\text{O})\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
A-83	$-(\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O})_2\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3$	H
A-84	$-(\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O})_2\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3$	$-(\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O})_2\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3$
A-85	H	$-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_3$
A-86	$-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_3$	$-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_3$
A-87	H	$-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$
A-88	$-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$	$-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$
A-89	H	$-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_3$
A-90	$-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_3$	$-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_3$
A-91	H	$-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_3$
A-92	$-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_3$	$-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_3$
A-93	$-\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	$-\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$
A-94	H	$-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$
A-95	H	$-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OC}_6\text{H}_5$
A-96	$-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OC}_6\text{H}_5$	$-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OC}_6\text{H}_5$
A-97	$-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$	$-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OC}_6\text{H}_5$
A-98	$-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$	$-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$
A-99	H	$-\text{CH}(\text{CH}_2\text{OCH}_3)\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$
A-100	$-\text{CH}(\text{CH}_2\text{OCH}_3)\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$	$-\text{CH}(\text{CH}_2\text{OCH}_3)\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$

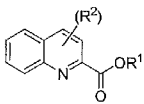
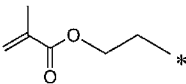
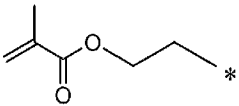
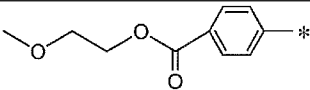
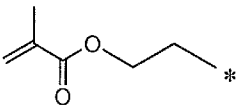
[0025]

[表6]

$\begin{array}{c} \text{R}^1\text{O}-\text{P}(=\text{O})\text{OH} \\ \\ \text{R}^2\text{O} \end{array}$		
	R ¹	R ²
A-101	H	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCH}_3$
A-102	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCH}_3$	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCH}_3$
A-103	H	
A-103	H	
A-104		
A-105		
A-106		

[0026]

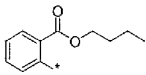
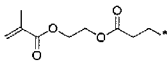
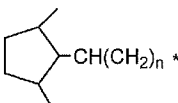
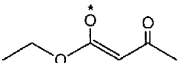
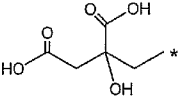
[表7]

		
	R ¹	R ²
A-107	H	H
A-108	-CH ₃	H
A-109		H
A-110	-CH ₃	-COCH ₃
A-111		
A-112		-COCH ₃

表中「*」は、上記式との結合部位を表す。

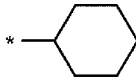
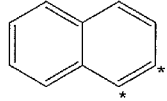
[0027]

[表8]

$\begin{array}{c} \text{R}^1 \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{OH} \end{array}$		
	R ¹	R ²
A-113	-CH ₃	-
A-114	-C ₆ H ₅	-
A-115		-
A-116		-
A-117	CH ₂ =CH(Me)-	-
A-118	H	-
A-119	-n-C ₁₇ H ₃₅	-
A-120		-
A-121		-
A-122		-

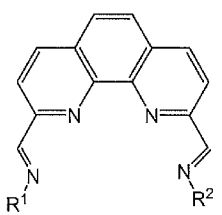
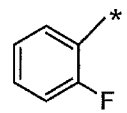
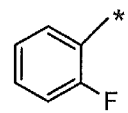
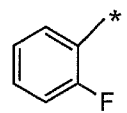
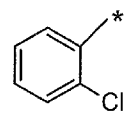
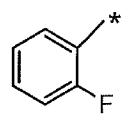
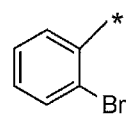
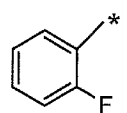
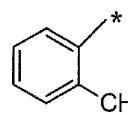
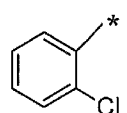
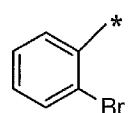
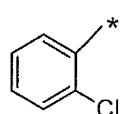
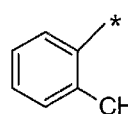
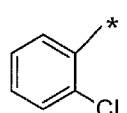
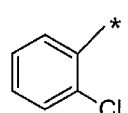
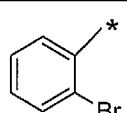
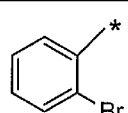
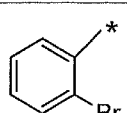
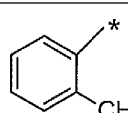
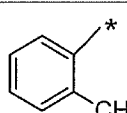
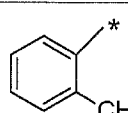
表中「*」は、COOH基との結合部位を表す。

[0028] [表9]

$\begin{array}{c} \text{R}^1 \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{C}=\text{C} \\ \\ \text{R}^2 \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{R}^3 \\ \\ \text{C}=\text{O} \end{array}$			
	R ¹	R ²	R ³
A-123	CH ₃	H	C ₆ H ₅
A-124	C ₆ H ₅	H	C ₆ H ₅
A-125	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅
A-126	CH ₂ (CH ₂) ₂ CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅
A-127	CH ₂ (CH ₂) ₂ CH ₃	CH ₃	
A-128	H		

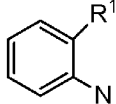
表中「*」は、上記一般式との結合部位を表す。

[0029] [表10]

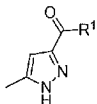
		
	R ¹	R ²
A-129		
A-130		
A-131		
A-132		
A-133		
A-134		
A-135		
A-136		
A-137		
A-138		

表中「*」は、窒素原子との結合部位を表す。

[0030] [表11]

	
	R¹
A-139	OH
A-140	OCH₃
A-141	SCH₃

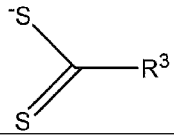
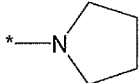
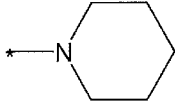
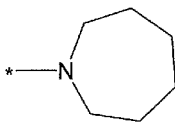
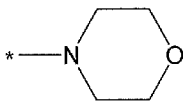
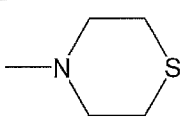
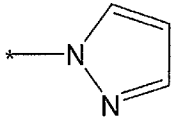
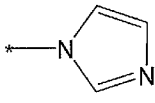
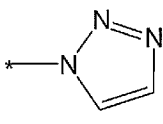
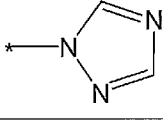
[0031] [表12]

	
	R¹
A-142	$*-\text{HN}-\text{N}=\text{CH}-$ 

表中「*」は、上記一般式との結合部位を表す。

[0032]

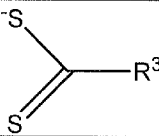
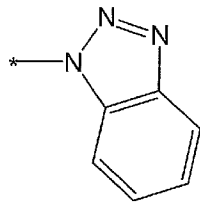
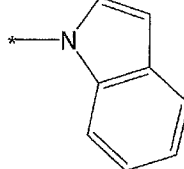
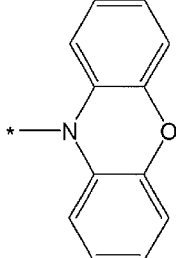
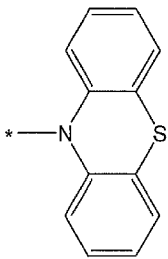
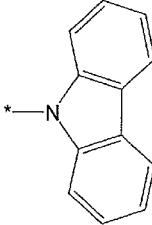
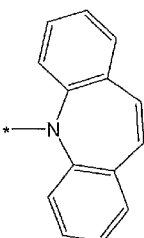
[表13]

	
	R ³
A-143	
A-144	
A-145	
A-146	
A-147	
A-148	
A-149	
A-150	
A-151	

表中「*」は、上記一般式との結合部位を表す。

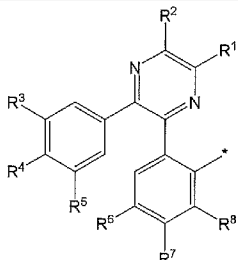
[0033]

[表14]

	
	R ³
A-152	
A-153	
A-154	
A-155	
A-156	
A-157	

表中「*」は、上記一般式との結合部位を表す。

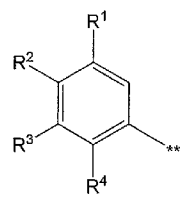
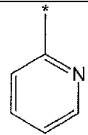
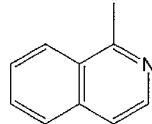
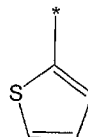
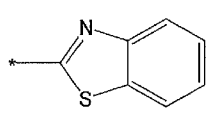
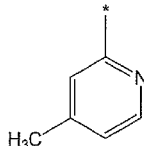
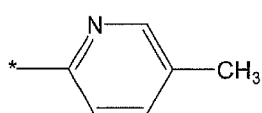
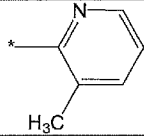
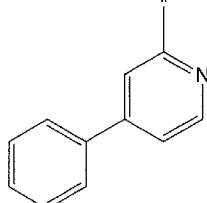
[0034] [表15]

								
	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷	R ⁸
A-158	H	H	H	F	H	H	F	H
A-159	H	H	H	CF ₃	H	H	CF ₃	H
A-160	H	H	H	CN	H	H	CN	H
A-161	H	H	H	COOCH ₃	H	H	COOCH ₃	H
A-162	CH ₃	CH ₃	H	F	H	H	F	H
A-163	CH ₃	CH ₃	H	CF ₃	H	H	CF ₃	H
A-164	CH ₃	CH ₃	H	CN	H	H	CN	H
A-165	CH ₃	CH ₃	H	COOCH ₃	H	H	COOCH ₃	H
A-166	H	CH ₃	H	F	H	H	F	H
A-167	H	CH ₃	H	CF ₃	H	H	CF ₃	H
A-168	H	CH ₃	H	CN	H	H	CN	H
A-169	H	CH ₃	H	COOCH ₃	H	H	COOCH ₃	H
A-170	H	H	F	H	F	F	H	F
A-171	H	H	CF ₃	H	CF ₃	CF ₃	H	CF ₃
A-172	H	H	CN	H	CN	CN	H	CN
A-173	H	H	CN	COOCH ₃	CN	CN	COOCH ₃	CN
A-174	CH ₃	CH ₃	F	H	F	F	H	F
A-175	CH ₃	CH ₃	CF ₃	H	CF ₃	CF ₃	H	CF ₃
A-176	CH ₃	CH ₃	CN	H	CN	CN	H	CN
A-177	CH ₃	CH ₃	COOCH ₃	H	COOCH ₃	COOCH ₃	H	COOCH ₃
A-178	H	CH ₃	F	H	F	F	H	F
A-179	H	CH ₃	CF ₃	H	CF ₃	CF ₃	H	CF ₃
A-180	H	CH ₃	CN	H	CN	CN	H	CN
A-181	H	CH ₃	COOCH ₃	H	COOCH ₃	COOCH ₃	H	COOCH ₃

表中「*」は、金属原子との結合部位を表す。

[0035]

[表16]

				
	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
A-182	H	H	H	
A-183	H	H	H	
A-184	H	H	H	
A-185	H	H	H	
A-186	H	H	H	
A-187	H	H	H	
A-188	H	H	H	
A-189	H	H	H	

表中「*」は、上記一般式との結合部位を表す。

表中「**」は、金属原子との結合部位を表す。

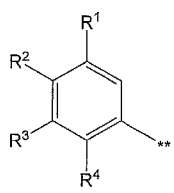
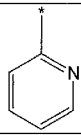
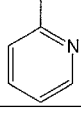
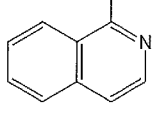
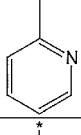
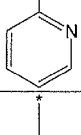
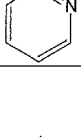
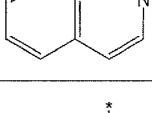
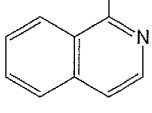
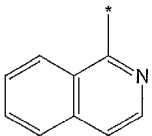
[表17]

	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
A-190	H	H	H	
A-191	H	H	H	
A-192	H	CH ₃	H	
A-193	CH ₃	H	H	
A-194	H	H	CH ₃	
A-195	H	C ₆ H ₅	H	
A-196	C ₆ H ₅	H	H	
A-197	H	H	C ₆ H ₅	

表中「*」は、上記一般式との結合部位を表す。

表中「**」は、金属原子との結合部位を表す。

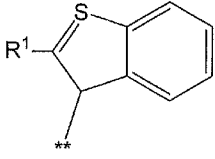
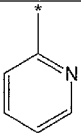
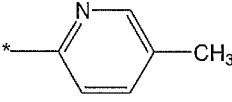
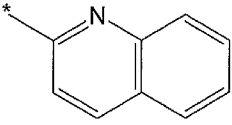
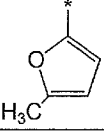
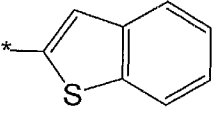
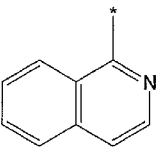
[表18]

				
	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
A-198	F	H	H	
A-199	CF ₃	H	H	
A-200	F	H	H	
A-201	CH ₂ CH ₃	H	H	
A-202	n-C ₃ H ₇	H	H	
A-203	n-C ₄ H ₉	H	H	
A-204	n-C ₃ H ₇	H	H	
A-205	n-C ₄ H ₉	H	H	
A-206	n-C ₆ H ₁₃	H	H	

表中「*」は、上記一般式との結合部位を表す。

表中「**」は、金属原子との結合部位を表す。

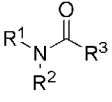
[0038] [表19]

	
	R¹
A-207	
A-208	
A-209	
A-210	
A-211	
A-212	
A-213	C₆H₅

表中「*」は、上記一般式との結合部位を表す。

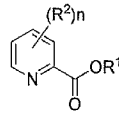
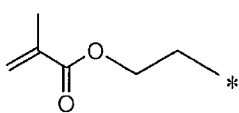
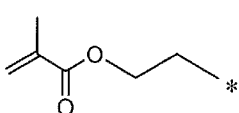
表中「**」は、金属原子との結合部位を表す。

[0039] [表20]

			
	R¹	R²	R³
A-214	CH₃	CH₃	H

[0040]

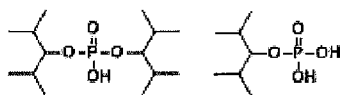
[表21]

		
	R¹	R²
A-215	H	H
A-216	CH₃	H
A-217		H
A-218	CH₃	COCH₃
A-219		COCH₃

表中「*」は、酸素分子との結合部位を表す。

[0041] 配位子を形成する化合物の合成方法としては、公知の方法を参照にして合成することができる。例えば、下記リン酸エステルは、2, 4-ジメチルペンタノールのテトラヒドロフラン（THF）溶液にトリエチルアミンを添加し0℃で5分間攪拌を行い、オキシ塩化リンを滴下後、室温で6時間攪拌することで反応を終了させる。反応終了後、温度が30℃以上上昇しないように、反応液を水でデカンテーションし、クロロホルム／水で分液を行い、有機層の溶剤を留去することで下記リン酸エステルを得ることができる。

[化2]



[0042] また、リン酸エステル銅化合物の合成においては、市販品として、例えばホスマーM、ホスマーPE、ホスマーPP（ユニケミカル（株）製）等のホスホン酸を用いてもよい。

ここで用いる銅塩は、2価または3価の銅が好ましく、2価の銅がより好ましい。銅塩としては、酢酸銅、塩化銅、ギ酸銅、ステアリン酸銅、安息香酸銅、エチルアセト酢酸銅、ピロリン酸銅、ナフテン酸銅、クエン酸銅、硝

酸銅、硫酸銅、炭酸銅、塩素酸銅、（メタ）アクリル酸銅がより好ましく、安息香酸銅、（メタ）アクリル酸銅がさらに好ましい。

[0043] 本発明で用いられる銅化合物の具体例としては、下記例示化合物（Cu-1）～（Cu-219）が挙げられる。本発明がこれらに限定されるものではないことは言うまでもない。

[0044] [表22]

$\text{Cu}(\text{L})_n \cdot \text{X}$ 一般式（1）

	L	n	X
Cu-1	A-1	2	—
Cu-2	A-2	2	—
Cu-3	A-3	2	—
Cu-4	A-4	2	—
Cu-5	A-5	2	—
Cu-6	A-6	2	—
Cu-7	A-7	2	—
Cu-8	A-8	2	—
Cu-9	A-9	2	—
Cu-10	A-10	2	—
Cu-11	A-11	2	—
Cu-12	A-12	2	—
Cu-13	A-13	2	—
Cu-14	A-14	2	—
Cu-15	A-15	2	—
Cu-16	A-16	2	—
Cu-17	A-17	2	—
Cu-18	A-18	2	—
Cu-19	A-19	2	—
Cu-20	A-20	2	—

[0045]

[表23]

Cu(L)_n・X 一般式 (1)

	L	n	X
Cu-21	A-21	2	—
Cu-22	A-22	2	—
Cu-23	A-23	2	—
Cu-24	A-24	2	—
Cu-25	A-25	2	—
Cu-26	A-26	2	—
Cu-27	A-27	2	—
Cu-28	A-28	2	—
Cu-29	A-29	2	—
Cu-30	A-30	2	—
Cu-31	A-31	2	—
Cu-32	A-32	2	—
Cu-33	A-33	2	—
Cu-34	A-34	2	—
Cu-35	A-35	2	—
Cu-36	A-36	2	—
Cu-37	A-37	2	—
Cu-38	A-38	2	—
Cu-39	A-39	2	—
Cu-40	A-40	2	—

[0046]

[表24]

Cu(L)_n・X 一般式 (1)

	L	n	X
Cu-41	A-41	2	—
Cu-42	A-42	2	—
Cu-43	A-43	2	—
Cu-44	A-44	2	—
Cu-45	A-45	2	—
Cu-46	A-46	2	—
Cu-47	A-47	2	—
Cu-48	A-48	2	—
Cu-49	A-49	2	—
Cu-50	A-50	2	—
Cu-51	A-51	2	—
Cu-52	A-52	2	—
Cu-53	A-53	2	—
Cu-54	A-54	2	—
Cu-55	A-55	2	—
Cu-56	A-56	2	—
Cu-57	A-57	2	—
Cu-58	A-58	2	—
Cu-59	A-59	2	—
Cu-60	A-60	2	—

[0047]

[表25]

Cu(L)_n・X 一般式 (1)

	L	n	X
Cu-61	A-61	2	—
Cu-62	A-62	2	—
Cu-63	A-63	2	—
Cu-64	A-64	2	—
Cu-65	A-65	2	—
Cu-66	A-66	2	—
Cu-67	A-67	2	—
Cu-68	A-68	2	—
Cu-69	A-69	2	—
Cu-70	A-70	2	—
Cu-71	A-71	2	—
Cu-72	A-72	2	—
Cu-73	A-73	2	—
Cu-74	A-74	2	—
Cu-75	A-75	2	—
Cu-76	A-76	2	—
Cu-77	A-77	2	—
Cu-78	A-78	2	—
Cu-79	A-79	2	—
Cu-80	A-80	2	—

[0048]

[表26]

Cu(L)_n・X 一般式 (1)

	L	n	X
Cu-81	A-81	2	—
Cu-82	A-82	2	—
Cu-83	A-83	2	—
Cu-84	A-84	2	—
Cu-85	A-85	2	—
Cu-86	A-86	2	—
Cu-87	A-87	2	—
Cu-88	A-88	2	—
Cu-89	A-89	2	—
Cu-90	A-90	2	—
Cu-91	A-91	2	—
Cu-92	A-92	2	—
Cu-93	A-93	2	—
Cu-94	A-94	2	—
Cu-95	A-95	2	—
Cu-96	A-96	2	—
Cu-97	A-97	2	—
Cu-98	A-98	2	—
Cu-99	A-99	2	—
Cu-100	A-100	2	—

[0049]

[表27]

Cu(L)_n · X 一般式 (1)

	L	n	X
Cu-101	A-101	2	—
Cu-102	A-102	2	—
Cu-103	A-103	2	—
Cu-103	A-103	2	—
Cu-104	A-104	2	—
Cu-105	A-105	2	—
Cu-106	A-106	2	—
Cu-107	A-107	2	SO ₄
Cu-108	A-108	2	SO ₄
Cu-109	A-109	2	SO ₄
Cu-110	A-110	2	(NO ₃) ₂
Cu-111	A-111	2	(NO ₃) ₂
Cu-112	A-112	2	(ClO ₄) ₂
Cu-113	A-113	2	-
Cu-114	A-114	2	-
Cu-115	A-115	2	—
Cu-116	A-116	2	—
Cu-117	A-117	2	—
Cu-118	A-118	2	—
Cu-119	A-119	2	—
Cu-120	A-120	2	—

[0050]

[表28]

Cu(L)_n · X 一般式 (1)

	L	n	X
Cu-121	A-121	2	—
Cu-122	A-122	2	—
Cu-123	A-123	2	—
Cu-124	A-124	2	—
Cu-125	A-125	2	—
Cu-126	A-126	2	—
Cu-127	A-127	2	—
Cu-128	A-128	2	—
Cu-129	A-129	1	(ClO ₄) ₂
Cu-130	A-130	1	(ClO ₄) ₂
Cu-131	A-131	1	(ClO ₄) ₂
Cu-132	A-132	1	(ClO ₄) ₂
Cu-133	A-133	1	(ClO ₄) ₂
Cu-134	A-134	1	(ClO ₄) ₂
Cu-135	A-135	1	(ClO ₄) ₂
Cu-136	A-136	1	(ClO ₄) ₂
Cu-137	A-137	1	(ClO ₄) ₂
Cu-138	A-138	1	(ClO ₄) ₂
Cu-139	A-139	2	—
Cu-140	A-140	2	—

[0051]

[表29]

Cu(L)_n · X 一般式 (1)

	L	n	X
Cu-141	A-141	2	—
Cu-142	A-142	2	Cl ₂
Cu-143	A-143	2	—
Cu-144	A-144	2	—
Cu-145	A-145	2	—
Cu-146	A-146	2	—
Cu-147	A-147	2	—
Cu-148	A-148	2	—
Cu-149	A-149	2	—
Cu-150	A-150	2	—
Cu-151	A-151	2	—
Cu-152	A-152	2	—
Cu-153	A-153	2	—
Cu-154	A-154	2	—
Cu-155	A-155	2	—
Cu-156	A-156	2	—
Cu-157	A-157	2	—
Cu-158	A-158	2	—
Cu-159	A-159	2	—
Cu-160	A-160	2	—

[0052]

[表30]

Cu(L)_n・X 一般式 (1)

	L	n	X
Cu-161	A-161	2	—
Cu-162	A-162	2	—
Cu-163	A-163	2	—
Cu-164	A-164	2	—
Cu-165	A-165	2	—
Cu-166	A-166	2	—
Cu-167	A-167	2	—
Cu-168	A-168	2	—
Cu-169	A-169	2	—
Cu-170	A-170	2	—
Cu-171	A-171	2	—
Cu-172	A-172	2	—
Cu-173	A-173	2	—
Cu-174	A-174	2	—
Cu-175	A-175	2	—
Cu-176	A-176	2	—
Cu-177	A-177	2	—
Cu-178	A-178	2	—
Cu-179	A-179	2	—
Cu-180	A-180	2	—

[0053]

[表31]

Cu(L)_n · X 一般式 (1)

	L	n	X
Cu-181	A-181	2	—
Cu-182	A-182	2	—
Cu-183	A-183	2	—
Cu-184	A-184	2	—
Cu-185	A-185	2	—
Cu-186	A-186	2	—
Cu-187	A-187	2	—
Cu-188	A-188	2	—
Cu-189	A-189	2	—
Cu-190	A-190	2	SO ₄
Cu-191	A-191	2	SO ₄
Cu-192	A-192	2	SO ₄
Cu-193	A-193	2	(NO ₃) ₂
Cu-194	A-194	2	(NO ₃) ₂
Cu-195	A-195	2	(ClO ₄) ₂
Cu-196	A-196	2	Cl ₂
Cu-197	A-197	2	Cl ₂
Cu-198	A-198	2	(CN) ₂
Cu-199	A-199	2	(CN) ₂
Cu-200	A-200	2	SO ₄

[0054]

[表32]

Cu(L)_n・X 一般式 (1)

	L	n	X
Cu-201	A-201	2	(NO ₃) ₂
Cu-202	A-202	2	(NO ₃) ₂
Cu-203	A-203	2	(CN) ₂
Cu-204	A-204	2	(CN) ₂
Cu-205	A-205	2	(ClO ₄) ₂
Cu-206	A-206	2	(ClO ₄) ₂
Cu-207	A-207	2	SO ₄
Cu-208	A-208	2	SO ₄
Cu-209	A-209	2	(NO ₃) ₂
Cu-210	A-210	2	(CN) ₂
Cu-211	A-211	2	(SCN) ₂
Cu-212	A-212	2	(SCN) ₂
Cu-213	A-213	2	Cl ₂
Cu-214	A-214	2	Cl ₂
Cu-215	A-215	2	SO ₄
Cu-216	A-216	2	SO ₄
Cu-217	A-217	2	(NO ₃) ₂
Cu-218	A-218	2	(NO ₃) ₂
Cu-219	A-219	2	(ClO ₄) ₂

[0055] <溶剤>

本発明の組成物は、溶剤を含む。溶剤は1種類でも2種類以上の混合物でもよい。

溶剤の沸点は、1気圧における沸点が90～200℃であり、好ましくは110～180℃であり、より好ましくは120～160℃である。溶剤の沸点をこの範囲とすることで、塗布面状の均一化と近赤外線吸収性の繰り返し塗布によるバラツキの抑制の両立が可能となる。

溶剤を2種類以上含む溶媒混合の場合、沸点は、全溶媒に対する各溶媒の沸点をそれぞれの重量割合にて加重平均したものとする。

本発明の組成物に用いられる溶剤の密度は、0.90g/cm³以上が好ま

しく、 0.91 g/cm^3 以上がより好ましく、 0.94 g/cm^3 以上がさらに好ましい。溶剤の密度をこの範囲とすることで、塗布面状の均一化と近赤外線吸収性の繰り返し塗布によるバラツキの両立がより向上する傾向にある。なお、溶剤の密度の上限については特に制限されないが、通常、 1 g/cm^3 である。

本明細書では、密度は特に断りがない限り、1気圧、 20°C で測定したときの密度を表す。溶剤を2種類以上含む場合、密度は、全溶媒に対する各溶媒の密度を、それぞれの重量割合にて加重平均したものとする。

[0056] 本発明で用いる溶剤としては、溶剤が1種の場合は、以下に例示した1気圧における沸点が $90\sim 200^\circ\text{C}$ である溶剤を選択することができる。また、混合溶剤の場合は、全溶媒に対する各溶媒の沸点をそれぞれの重量割合にて加重平均したものが $90\sim 200^\circ\text{C}$ となるように、以下に例示した溶剤を選択することができる。なお、2種以上の溶剤を混合して使用する場合には、1気圧における沸点が 150°C 以下のものと、沸点が $151\sim 200^\circ\text{C}$ のものとを混合して使用することが好ましい。

アルコール類として、例えば、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、*sec*-ブタノール、*n*-ヘキサノール、プロピレングリコール、ブトキシプロパノール、エトキシプロパノール、ブトキシエタノール等、並びに、

ケトン類として、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、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、

エステル類として、例えば、酢酸エチル、酢酸-*n*-ブチル、酢酸-*n*-アミル、酢酸イソブチル、ギ酸アミル、酢酸イソアミル、酢酸イソブチル、プロピオン酸エチル、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、フタル酸ジメチル、安息香酸エチル、硫酸メチル、オキシ酢酸アルキル（例：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）等、並びに、

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: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(メチルジグリム)、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、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、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、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、プロピレングリコールモノ n -ブチルエーテル、プロピレングリコールモノ $tert$ -ブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル等、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、ベンゼン、エチ

ルベンゼン等、並びに、

ハロゲン化炭化水素類として、例えば、四塩化炭素、トリクロロエチレン、クロロホルム、1, 1, 1-トリクロロエタン、塩化メチレン、モノクロロベンゼン等、並びに、

ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、スルホラン等が好適に挙げられる。

[0057] これらの中でも、PGMEA（プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート）、PGME（プロピレングリコールモノメチルエーテル）、シクロヘキサノン、3-エトキシプロピオン酸エチル、プロピレングリコールが好ましい。

また、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ブトキシプロパノール、エトキシプロパノール、乳酸エチル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ブトキシエタノール、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ジメチルアセトアミドおよびメチルジグリムから選択される少なくとも一種であることも好ましい。

[0058] これらの溶剤は、紫外線吸収剤及びアルカリ可溶性樹脂の溶解性、塗布面状の改良などの観点から、2種以上を混合してもよい。この場合、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、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、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。

また、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ブトキシプロパノール、エトキシプロパノール、乳酸エチル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ブトキシエタノール、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ジメチルアセトアミド、メチルジ

グライムから選択される２種以上で構成される混合溶液も好ましい。

特に、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートと、ブトキシプロパノール、エトキシプロパノール、乳酸エチル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ブトキシエタノール、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ジメチルアセトアミドまたはメチルジグライムとの混合溶液がより好ましく、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートと、ジメチルホルムアミドまたはジメチルスルホキシドとの混合溶液がさらに好ましい。この混合溶液において、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートと、その他の溶媒との重量比は、 $99:1 \sim 50:50$ が好ましく、 $95:5 \sim 80:20$ がより好ましい。

[0059] 溶剤の組成物中における含有量は、塗布性の観点から、組成物の全量に対し $30 \sim 65$ 質量%になる量とすることが好ましく、 $35 \sim 65$ 質量%が更に好ましく、 $40 \sim 65$ 質量%が特に好ましい。溶剤を２種類以上使用の場合は、合計量が上記範囲となる。

[0060] <重合性化合物>

本発明の組成物は、重合性基を有する化合物（以下、「重合性化合物」ということがある）を含むことが好ましい。本発明では、本発明の組成物の固形分（銅化合物（銅錯体）以外の固形分）として、重合性化合物を含むことにより、溶剤乾燥時に熱硬化反応が平行して進み、結果として膜の均一な固化が促進され、薄膜化したときの近赤外線吸収性能の塗布繰り返しによるバラツキをより抑制できる。

このような化合物群は当該産業分野において広く知られているものであり、本発明においてはこれらを特に限定なく用いることができる。これらは、例えば、モノマー、オリゴマー、プレポリマー、ポリマーなどの化学的形態のいずれであってもよい。なお、本発明で使用する重合性化合物は、光硬化性であってもよいが、熱硬化性であることが好ましい。

重合性化合物は、単官能であっても多官能であってもよいが、好ましくは、多官能である。多官能化合物を含むことにより、近赤外線遮蔽性および耐

熱性をより向上させることができる。官能基の数は特に定めるものではないが、2～8官能が好ましい。

[0061] <<重合性モノマーおよび重合性オリゴマー>>

本発明の組成物の第一の好ましい実施形態は、重合性化合物として、重合性基を有するモノマー（重合性モノマー）または重合性基を有するオリゴマー（重合性オリゴマー）（以下、重合性モノマーと重合性オリゴマーを合わせて「重合性モノマー等」ということがある。）を含む態様である。

[0062] 重合性モノマー等の例としては、不飽和カルボン酸（例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸など）やそのエステル類、アミド類が挙げられ、好ましくは、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アルコール化合物とのエステル、及び不飽和カルボン酸と脂肪族多価アミン化合物とのアミド類である。また、ヒドロキシル基やアミノ基、メルカプト基等の求核性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル或いはアミド類と、単官能若しくは多官能イソシアネート類或いはエポキシ類との付加反応物や、単官能若しくは多官能のカルボン酸との脱水縮合反応物等も好適に使用される。また、イソシアネート基やエポキシ基等の親電子性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル或いはアミド類と、単官能若しくは多官能のアルコール類、アミン類、チオール類との付加反応物、更に、ハロゲン基やトシルオキシ基等の脱離性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル或いはアミド類と、単官能若しくは多官能のアルコール類、アミン類、チオール類との置換反応物も好適である。また、別の例として、上記の不飽和カルボン酸の代わりに、不飽和ホスホン酸、スチレン等のビニルベンゼン誘導体、ビニルエーテル、アリルエーテル等に置き換えた化合物群を使用することも可能である。

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

[0063] また、上記重合性モノマー等は、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℃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、グリセリンやトリメチロールエタン等の多官能アルコールにエチレンオキサイドやプロピレンオキサイドを付加させた後（メタ）アクリレート化したもの、特公昭48-41708号、特公昭50-6034号、特開昭51-37193号各公報に記載されているようなウレタン（メタ）アクリレート類、特開昭48-64183号、特公昭49-43191号、特公昭52-30490号各公報に記載されているポリエステルアクリレート類、エポキシポリマーと（メタ）アクリル酸との反応生成物であるエポキシアクリレート類等の多官能のアクリレートやメタアクリレート及びこれらの混合物を挙げることができる。

多官能カルボン酸にグリシジル（メタ）アクリレート等の環状エーテル基とエチレン性不飽和基を有する化合物を反応させ得られる多官能（メタ）アクリレートなども挙げることができる。

また、その他の好ましい重合性モノマー等として、特開2010-160418、特開2010-129825、特許4364216等に記載される、フルオレン環を有し、エチレン性重合性基を2官能以上有する化合物、カルドポリマーも使用することが可能である。

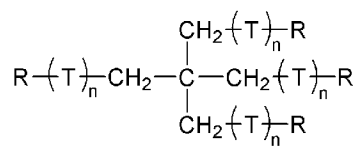
また、常圧下で100℃以上の沸点を有し、少なくとも一つの付加重合可

能なエチレン性不飽和基を持つ化合物としては、特開2008-292970号公報の段落番号[0254]～[0257]に記載の化合物も好適である。

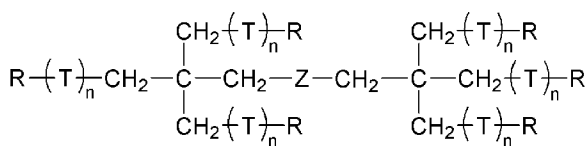
また、特開平10-62986号公報において一般式(1)及び(2)としてその具体例と共に記載の、上記多官能アルコールにエチレンオキサイドやプロピレンオキサイドを付加させた後に(メタ)アクリレート化した化合物も、重合性モノマーとして用いることができる。

[0064] 本発明で用いる重合性モノマーは、さらに、下記一般式(MO-1)～(MO-6)で表される重合性モノマーであることが好ましい。

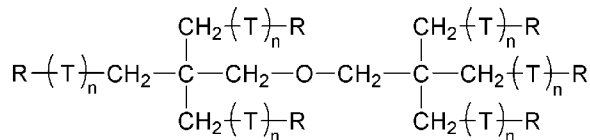
[化3]



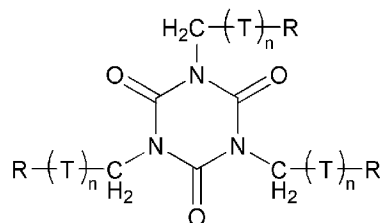
(MO-1)



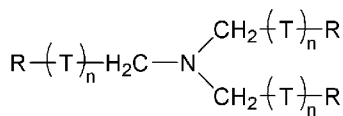
(MO-2)



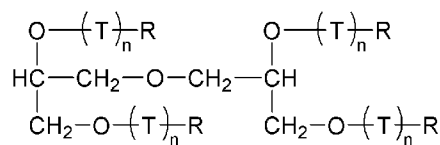
(MO-3)



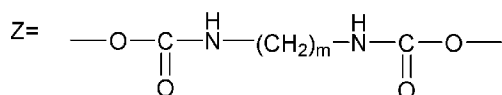
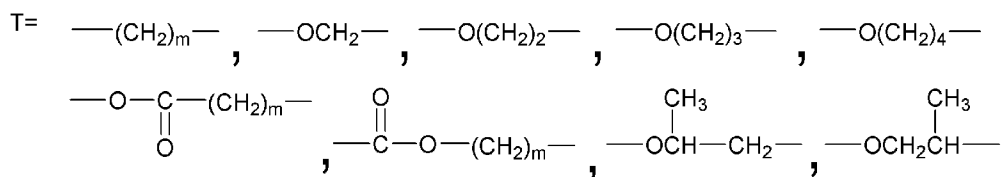
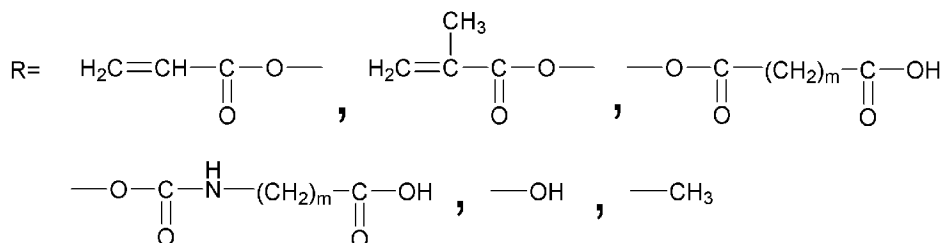
(MO-4)



(MO-5)



(MO-6)



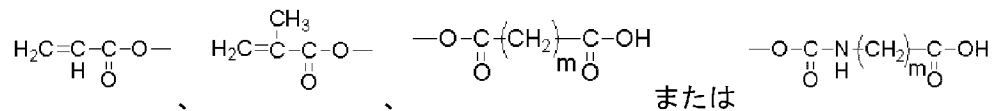
(式中、nは、それぞれ、0～14であり、mは、それぞれ、1～8である。一分子内に複数存在するR、TおよびZは、それぞれ、同一であっても、異なってもよい。Tがオキシアルキレン基の場合には、炭素原子側の末端がRに結合する。Rのうち少なくとも1つは、重合性基である。)

[0065] nは0～5が好ましく、1～3がより好ましい。

mは1～5が好ましく、1～3がより好ましい。

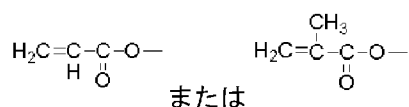
Rは、

[化4]



が好ましく、

[化5]



がより好ましい。

上記一般式(MO-1)～(MO-6)で表される、ラジカル重合性モノマーの具体例としては、特開2007-269779号公報の段落番号0248～段落番号0251に記載されている化合物を本発明においても好適に用いることができる。

[0066] 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)、及びこれらの(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や、ジグリセリンEO(エチレンオキシド)変性(メタ)アクリレート(市販品としては アロニックスM-460; 東亜合成製)が好ましい。これらのオリゴマータイプも使用できる。

例えば、RP-1040（日本化薬株式会社製）などが挙げられる。

[0067] 重合性モノマー等としては、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良い。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良い。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。

[0068] 本発明において、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及び／又はジペンタエリスリトールであるものである。市販品としては、例えば、東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。

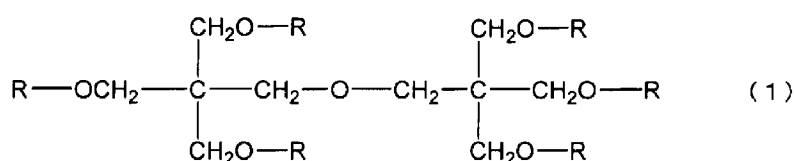
酸基を有する多官能モノマーの好ましい酸価としては、0.1～40mg-KOH/gであり、特に好ましくは5～30mg-KOH/gである。多官能モノマーの酸価が低すぎると現像溶解特性が落ち、高すぎると製造や取扱いが困難になり光重合性能が落ち、画素の表面平滑性等の硬化性が劣るものとなる。従って、異なる酸基の多官能モノマーを2種以上併用する場合、或いは酸基を有しない多官能モノマーを併用する場合、全体の多官能モノマーとしての酸価が上記範囲に入るように調整することが必須である。

[0069] また、重合性モノマー等として、カプロラクトン構造を有する多官能性単量体を含有することが好ましい。

カプロラクトン構造を有する多官能性単量体としては、その分子内にカプ

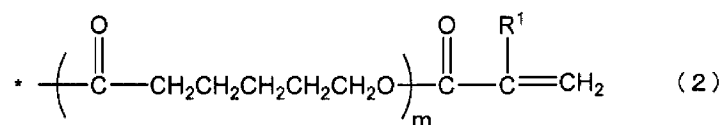
ロラクトン構造を有する限り特に限定されるものではないが、例えば、トリメチロールエタン、ジトリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ジトリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、グリセリン、ジグリセロール、トリメチロールメラミン等の多価アルコールと、(メタ)アクリル酸およびε-カプロラク톤をエステル化することにより得られる、ε-カプロラクトン変性多官能(メタ)アクリレートを挙げることができる。なかでも下記式(1)で表されるカプロラクトン構造を有する多官能性単量体が好ましい。

[0070] [化6]



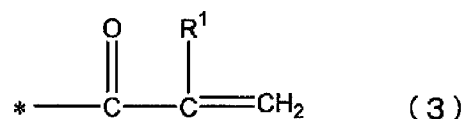
(式中、6個のRは全てが下記式(2)で表される基であるか、または6個のRのうち1～5個が下記式(2)で表される基であり、残余が下記式(3)で表される基である。)

[0071] [化7]



(式中、R¹は水素原子またはメチル基を示し、mは1または2の数を示し、「*」は結合手であることを示す。)

[0072] [化8]



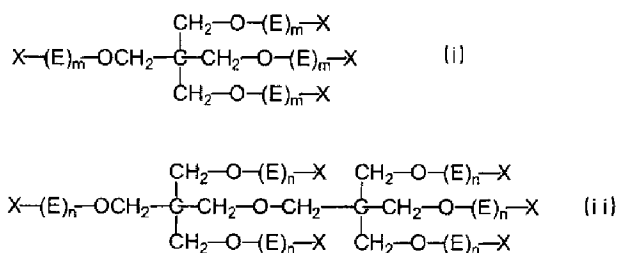
(式中、R¹は水素原子またはメチル基を示し、「*」は結合手であることを示す。)

[0073] このようなカプロラクトン構造を有する多官能性単量体は、例えば、日本化薬（株）からKAYARAD DPCAシリーズとして市販されており、DPCA-20（上記式（1）～（3）において $m=1$ 、式（2）で表される基の数=2、 R^1 が全て水素原子である化合物）、DPCA-30（同式、 $m=1$ 、式（2）で表される基の数=3、 R^1 が全て水素原子である化合物）、DPCA-60（同式、 $m=1$ 、式（2）で表される基の数=6、 R^1 が全て水素原子である化合物）、DPCA-120（同式において $m=2$ 、式（2）で表される基の数=6、 R^1 が全て水素原子である化合物）等を挙げることができる。

本発明において、カプロラクトン構造を有する多官能性単量体は、単独で又は2種以上を混合して使用することができる。

[0074] また、本発明における重合性モノマー等としては、下記一般式（i）又は（ii）で表される化合物の群から選択される少なくとも1種であることも好ましい。

[0075] [化9]



[0076] 上記一般式（i）及び（ii）中、Eは、各々独立に、 $-\text{((CH}_2\text{)}_y\text{CH}_2\text{O)}-$ 、又は $-\text{((CH}_2\text{)}_y\text{CH(CH}_3\text{)O)}-$ を表し、 y は、各々独立に0～10の整数を表し、Xは、各々独立に、アクリロイル基、メタクリロイル基、水素原子、又はカルボキシ基を表す。

上記一般式（i）中、アクリロイル基及びメタクリロイル基の合計は3個又は4個であり、 m は各々独立に0～10の整数を表し、各 m の合計は0～40の整数である。但し、各 m の合計が0の場合、Xのうちいずれか1つはカルボキシ基である。

上記一般式 (i i) 中、アクリロイル基及びメタクリロイル基の合計は5個又は6個であり、 n は各々独立に0～10の整数を表し、各 n の合計は0～60の整数である。但し、各 n の合計が0の場合、 X のうちいずれか1つはカルボキシル基である。

[0077] 上記一般式 (i) 中、 m は、0～6の整数が好ましく、0～4の整数がより好ましい。また、各 m の合計は、2～40の整数が好ましく、2～16の整数がより好ましく、4～8の整数が特に好ましい。

上記一般式 (i i) 中、 n は、0～6の整数が好ましく、0～4の整数がより好ましい。また、各 n の合計は、3～60の整数が好ましく、3～24の整数がより好ましく、6～12の整数が特に好ましい。

また、一般式 (i) 又は一般式 (i i) 中の $-(CH_2)_yCH_2O-$ 又は $-(CH_2)_yCH(CH_3)O-$ は、酸素原子側の末端が X に結合する形態が好ましい。

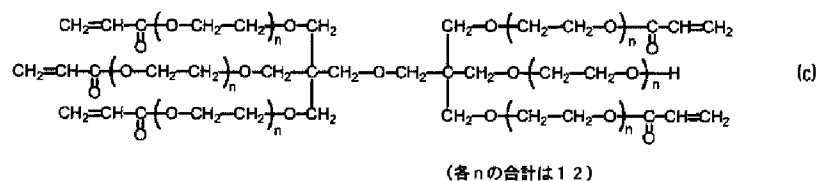
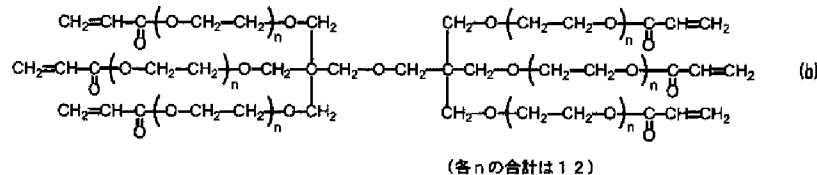
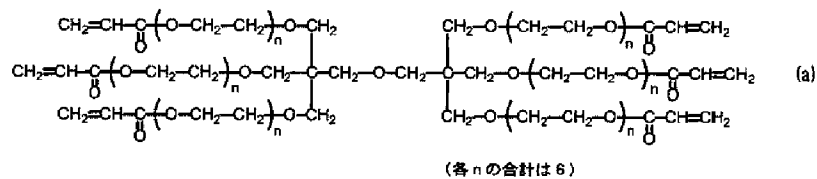
[0078] 上記一般式 (i) 又は (i i) で表される化合物は1種単独で用いてもよいし、2種以上併用してもよい。特に、一般式 (i i) において、6個の X 全てがアクリロイル基である形態が好ましい。

[0079] 上記一般式 (i) 又は (i i) で表される化合物は、従来公知の工程である、ペンタエリスリトール又はジペンタエリスリトールにエチレンオキシド又はプロピレンオキシドを開環付加反応により開環骨格を結合する工程と、開環骨格の末端水酸基に、例えば(メタ)アクリロイルクロライドを反応させて(メタ)アクリロイル基を導入する工程と、から合成することができる。各工程は良く知られた工程であり、当業者は容易に一般式 (i) 又は (i i) で表される化合物を合成することができる。

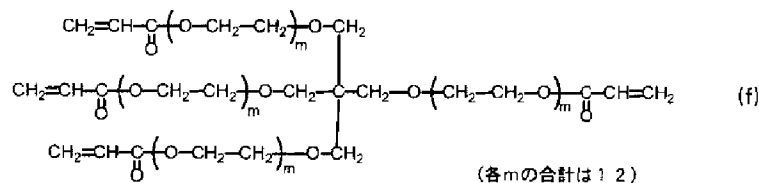
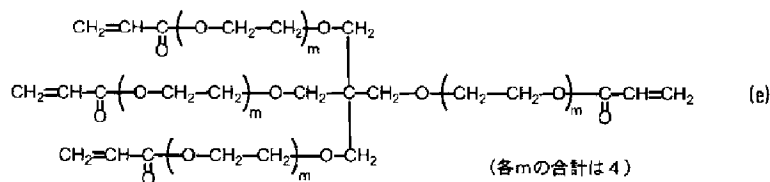
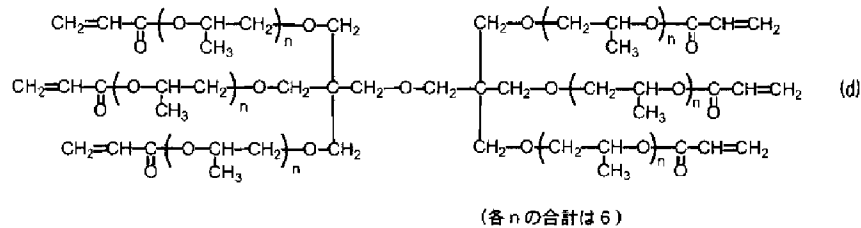
[0080] 上記一般式 (i) 又は (i i) で表される化合物の中でも、ペンタエリスリトール誘導体及び／又はジペンタエリスリトール誘導体がより好ましい。

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

[0081] [化10]



[0082] [化11]



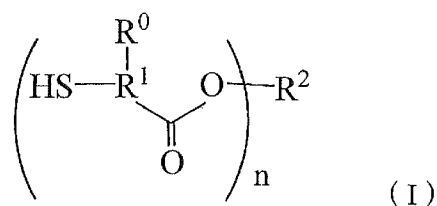
[0083] 一般式 (i)、(ii) で表される重合性モノマー等の市販品としては、例えばサトマー社製のエチレンオキシ鎖を4個有する4官能アクリレートであるSR-494、日本化薬株式会社製のペンチレンオキシ鎖を6個有する6官能アクリレートであるDPCA-60、イソブチレンオキシ鎖を3個有する3官能アクリレートであるTPA-330などが挙げられる。

[0084] また、重合性モノマー等としては、特公昭48-41708号、特開昭51-37193号、特公平2-32293号、特公平2-16765号に記載されているようなウレタンアクリレート類や、特公昭58-49860号、特公昭56-17654号、特公昭62-39417号、特公昭62-39418号記載のエチレンオキサイド系骨格を有するウレタン化合物類も好適である。更に、重合性モノマー等として、特開昭63-277653号、特開昭63-260909号、特開平1-105238号に記載される、分子内にアミノ構造やスルフィド構造を有する付加重合性モノマー類を用いることによって、非常に感光スピードに優れた硬化性組成物を得ることができる。

重合性モノマー等の市販品としては、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。

[0085] 重合性モノマー等としては、同一分子内に2個以上のメルカプト（SH）基を有する多官能チオール化合物も好適である。特に、下記一般式 (I) で表すものが好ましい。

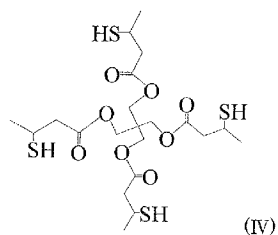
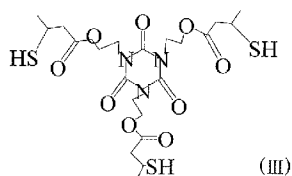
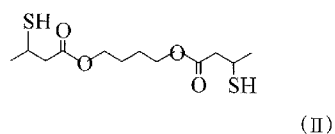
[0086] [化12]



(式中、 R^1 はアルキル基、 R^2 は炭素以外の原子を含んでもよい n 価の脂肪族基、 R^0 はHではないアルキル基、 n は2～4を表す。)

[0087] 上記一般式(Ⅰ)で表される多官能チオール化合物を具体的に例示するならば、下記の構造式を有する1, 4-ビス(3-メルカプトブチルオキシ)ブタン〔式(ⅠⅠ)〕、1, 3, 5-トリス(3-メルカプトブチルオキシエチル)-1, 3, 5-トリアジアン-2, 4, 6(1H, 3H5H)-トリオン〔式(ⅠⅠⅠ)〕、及びペンタエリスリトール テトラキス(3-メルカプトブチレート)〔式(ⅠⅤ)〕等が挙げられる。これらの多官能チオールは1種または複数組み合わせ使用することが可能である。

[0088] [化13]



[0089] 本発明の組成物では、重合性モノマー等として、分子内に2個以上のエポキシ基又はオキシタニル基を有する重合性モノマーまたはオリゴマーを用いることも好ましい。これらの具体例については、後述の側鎖にエポキシ基またはオキシタニル基を有するポリマーの欄にてまとめて述べる。

[0090] <<側鎖に重合性基を有するポリマー>>

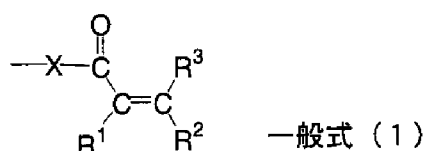
本発明の組成物の第二の好ましい態様は、重合性化合物として、側鎖に重合性基を有するポリマーを含む態様である。

重合性基としては、エチレン性不飽和二重結合基、エポキシ基やオキセタニル基が挙げられる。

[0091] <<<エチレン性不飽和結合を側鎖に有するポリマー>>>

側鎖にエチレン性不飽和結合を有するポリマーとしては、不飽和二重結合部分として、下記一般式(1)～(3)のいずれかで表される官能基から選ばれる少なくとも一つを有する高分子化合物が好ましい。

[0092] [化14]



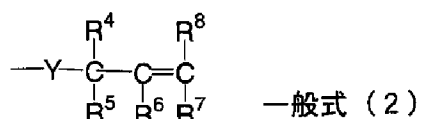
[0093] 上記一般式(1)において、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ はそれぞれ独立に、水素原子又は1価の有機基を表すが、 R^1 としては、好ましくは、水素原子又は置換基を有してもよいアルキル基など

が挙げられ、なかでも、水素原子、メチル基が、ラジカル反応性が高いことから好ましい。また、 R^2 、 R^3 は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アミノ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、スルホ基、ニトロ基、シアノ基、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいアリールオキシ基、置換基を有してもよいアルキルアミノ基、置換基を有してもよいアリールアミノ基、置換基を有してもよいアルキルスルホニル基、置換基を有してもよいアリールスルホニル基などが挙げられ、なかでも、水素原子、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基がラジカル反応性が高いことから好ましい。

[0094] Xは、酸素原子、硫黄原子、又は $\text{---N(R}^{12}\text{)---}$ を表し、 R^{12} は、水素原子、又は1価の有機基を表す。ここで、 R^{12} は、置換基を有してもよいアルキル基などが挙げられ、なかでも、水素原子、メチル基、エチル基、イソプロピル基がラジカル反応性が高いことから好ましい。

[0095] ここで、導入し得る置換基としては、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アルコキシ基、アリーロキシ基、ハロゲン原子、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、スルホ基、ニトロ基、シアノ基、アミド基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基などが挙げられる。

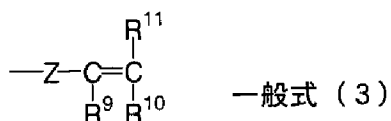
[0096] [化15]



[0097] 上記一般式 (2) において、 $\text{R}^4 \sim \text{R}^8$ は、それぞれ独立に水素原子又は1価の有機基を表すが、 $\text{R}^4 \sim \text{R}^8$ は、好ましくは、水素原子、ハロゲン原子、アミノ基、ジアルキルアミノ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、スルホ基、ニトロ基、シアノ基、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいアリーロキシ基、置換基を有してもよいアルキルアミノ基、置換基を有してもよいアリールアミノ基、置換基を有してもよいアルキルスルホニル基、置換基を有してもよいアリールスルホニル基などが挙げられ、なかでも、水素原子、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基が好ましい。

[0098] 導入し得る置換基としては、一般式 (1) と同様のものが例示される。また、Yは、酸素原子、硫黄原子、又は $\text{---N}(\text{R}^{12})\text{---}$ を表す。 R^{12} は、一般式 (1) の R^{12} の場合と同義であり、好ましい例も同様である。

[0099] [化16]



[0100] 上記一般式 (3) において、 R^9 としては、好ましくは、水素原子又は置換基を有して

もよいアルキル基などが挙げられ、なかでも、水素原子、メチル基が、ラジカル反応性が高いことから好ましい。R¹⁰、R¹¹は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アミノ基、ジアルキルアミノ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、スルホ基、ニトロ基、シアノ基、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいアリールオキシ基、置換基を有してもよいアルキルアミノ基、置換基を有してもよいアリールアミノ基、置換基を有してもよいアルキルスルホニル基、置換基を有してもよいアリールスルホニル基などが挙げられ、なかでも、水素原子、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基がラジカル反応性が高いことから好ましい。

[0101] ここで、導入し得る置換基としては、一般式(1)と同様のものが例示される。また、Zは、酸素原子、硫黄原子、 $-N(R^{13})-$ 、又は置換基を有してもよいフェニレン基を表す。R¹³としては、置換基を有してもよいアルキル基などが挙げられ、なかでも、メチル基、エチル基、イソプロピル基がラジカル反応性が高いことから好ましい。

[0102] 本発明における側鎖にエチレン性不飽和結合を含有するポリマーとしては、上記一般式(1)～(3)で表される官能基を含む構成単位を、1分子中に20モル%以上95モル%未満の範囲で含む化合物であることが好ましい。より好ましくは、25～90モル%である。更に好ましくは30モル%以上85モル%未満の範囲である。

[0103] 上記一般式(1)～(3)で表される基を含む構造単位を有する高分子化合物の合成は、特開2003-262958号公報の段落番号[0027]～[0057]に記載の合成方法に基づいて行なうことができる。この中では、同公報中の合成方法1)によるのが好ましく、これについては下記(1)に示す。

[0104] (側鎖にエチレン性不飽和結合と酸基を有するポリマー)

本発明で用いるエチレン性不飽和結合を有するポリマーは、さらに、酸基

を有するポリマーであることが好ましい。

本願における酸基とは、 pK_a が14以下の解離性基を有するものであり、具体的には例えば、 $-COOH$ 、 $-SO_3H$ 、 $-PO_3H_2$ 、 $-OSO_3H$ 、 $-OPO_2H_2$ 、 $-PhOH$ 、 $-SO_2H$ 、 $-SO_2NH_2$ 、 $-SO_2NHCO-$ 、 $-SO_2NHSO_2-$ 等が挙げられ、なかでも $-COOH$ 、 $-SO_3H$ 、 $-PO_3H_2$ が好ましく、 $-COOH$ がさらに好ましい。

[0105] 側鎖に酸基とエチレン性不飽和結合を含有するポリマーは、例えばカルボキシル基を有するアルカリ可溶性ポリマーのカルボキシル基にエチレン性不飽和基含有エポキシ化合物を付加させることにより得ることができる。

[0106] カルボキシル基を有するポリマーとしては1) カルボキシル基を有するモノマーをラジカル重合あるいはイオン重合させたポリマー、2) 酸無水物を有するモノマーをラジカルあるいはイオン重合させ酸無水物ユニットを加水分解もしくはハーフエステル化させたポリマー、3) エポキシポリマーを不飽和モノカルボン酸及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。

[0107] 具体例としてカルボキシル基を有するビニル系ポリマーを挙げるならば、カルボキシル基を有するモノマーとして(メタ)アクリル酸、メタクリル酸2-サクシノロイルオキシエチル、メタクリル酸2-マレイノロイルオキシエチル、メタクリル酸2-フタロイルオキシエチル、メタクリル酸2-ヘキサヒドロフタロイルオキシエチル、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、クロトン酸等の不飽和カルボン酸を単独重合させたポリマーや、これらの不飽和カルボン酸をスチレン、 α -メチルスチレン、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、酢酸ビニル、アクリロニトリル、(メタ)アクリルアミド、グリシジル(メタ)アクリレート、アリルグリシジルエーテル、エチルアクリル酸グリシジル、クロトン酸グリシジルエーテル、(メタ)アクリル酸クロライド、ベンジル(メタ)アクリレー

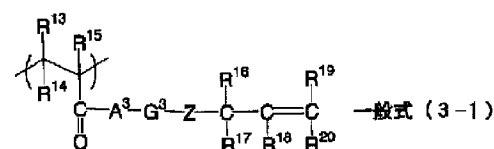
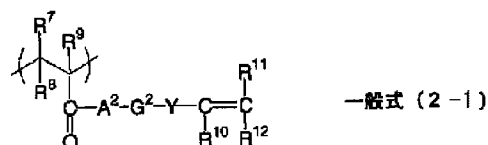
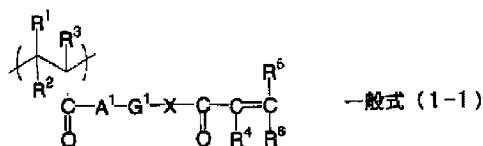
ト、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、N-メチロールアクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、N-メタクリロイルモルホリン、N,N-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N,N-ジメチルアミノエチルアクリルアミドなどカルボキシル基を有さないビニルモノマーと共重合させたポリマーが挙げられる。

[0108] また、無水マレイン酸をスチレン、 α -メチルスチレン等と共重合させ、無水マレイン酸ユニット部分をメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート等の一価アルコールでハーフエステル化あるいは水により加水分解させたポリマーも挙げられる。

[0109] 以上の中では、カルボキシル基を有するポリマー、特に、（メタ）アクリル酸を含有する（メタ）アクリル酸（共）重合ポリマーが好ましく、これらの共重合体としては、具体的には、例えば、メタクリル酸ベンジル／メタクリル酸共重合体、特開昭60-208748号公報記載のメタクリル酸メチル／メタクリル酸共重合体、特開昭60-214354号公報記載のメタクリル酸メチル／アクリル酸メチル／メタクリル酸共重合体、特開平5-36581号公報記載のメタクリル酸ベンジル／メタクリル酸メチル／メタクリル酸／アクリル酸2-エチルヘキシル共重合体、特開平5-333542号公報記載のメタクリル酸メチル／メタクリル酸n-ブチル／アクリル酸2-エチルヘキシル／メタクリル酸共重合体、特開平7-261407号公報記載のスチレン／メタクリル酸メチル／アクリル酸メチル／メタクリル酸共重合体、特開平10-110008号公報記載のメタクリル酸メチル／アクリル酸n-ブチル／アクリル酸2-エチルヘキシル／メタクリル酸共重合体、特開平10-198031号公報記載のメタクリル酸メチル／アクリル酸n-ブチル／アクリル酸2-エチルヘキシル／スチレン／メタクリル酸共重合体等を挙げることができる。

[0110] 本発明における側鎖に酸基と重合性基を含有するポリマーは、不飽和二重結合部分として、下記一般式（1-1）～（3-1）のいずれかで表される構造単位から選ばれる少なくとも一つを有する高分子化合物が好ましい。

[0111] [化17]



[0112] 上記一般式 (1-1) ~ (3-1) において、 A^1 、 A^2 、及び A^3 は、それぞれ独立に、酸素原子、硫黄原子、又は $-\text{N}(\text{R}^{21})-$ を表し、 R^{21} は置換基を有してもよいアルキル基を表す。 G^1 、 G^2 、及び G^3 は、それぞれ独立に 2 価の有機基を表す。 X 及び Z は、それぞれ独立に酸素原子、硫黄原子、又は $-\text{N}(\text{R}^{22})-$ を表し、 R^{22} は置換基を有してもよいアルキル基を表す。 Y は、酸素原子、硫黄原子、置換基を有してもよいフェニレン基、又は $-\text{N}(\text{R}^{23})-$ を表し、 R^{23} は置換基を有してもよいアルキル基を表す。 $\text{R}^1 \sim \text{R}^{20}$ は、それぞれ独立に 1 価の置換基を表す。

[0113] 上記一般式 (1-1) において、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ はそれぞれ独立に、1 価の置換基を表すが、水素原子、置換基を更に有してもよいアルキル基などが挙げられ、中でも、 R^1 、 R^2 は水素原子が好ましく、 R^3 は水素原子、メチル基が好ましい。

$\text{R}^4 \sim \text{R}^6$ はそれぞれ独立に、1 価の置換基を表すが、 R^4 としては、水素原子または置換基を更に有してもよいアルキル基などが挙げられ、中でも、水素原子、メチル基、エチル基が好ましい。また、 R^5 、 R^6 は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルコキシカルボニル基、スルホ基、ニトロ基、シアノ基、置換基を更に有してもよいアルキル基、置換基を更に有してもよいアリール基、置換基を更に有してもよいアルコキシ基、置換基を更に有し

てもよいアリールオキシ基、置換基を更に有してもよいアルキルスルホニル基、置換基を更に有してもよいアリールスルホニル基などが挙げられ、中でも、水素原子、アルコキシカルボニル基、置換基を更に有してもよいアルキル基、置換基を更に有してもよいアリール基が好ましい。

ここで、導入しうる置換基としては、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、イソプロピオキシカルボニル基、メチル基、エチル基、フェニル基等が挙げられる。

[0114] A^1 は、酸素原子、硫黄原子、又は、 $-N(R^{21})-$ を表し、 X は、酸素原子、硫黄原子、又は $-N(R^{22})-$ を表す。ここで、 R^{21} 、 R^{22} としては、置換基を有してもよいアルキル基が挙げられる。

G^1 は、2価の有機基を表すが、置換基を有してもよいアルキレン基が好ましい。より好ましくは、炭素数1～20の置換基を有してもよいアルキレン基、炭素数3～20の置換基を有してもよいシクロアルキレン基、炭素数6～20の置換基を有してもよい芳香族基などが挙げられ、中でも、置換基を有してもよい炭素数1～10の直鎖状あるいは分岐アルキレン基、炭素数3～10の置換基を有してもよいシクロアルキレン基、炭素数6～12の置換基を有してもよい芳香族基が強度、現像性等の性能上、好ましい。

ここで、 G^1 における置換基としては、水酸基がこのましい。

[0115] 上記一般式(2-1)において、 $R^7 \sim R^9$ はそれぞれ独立に、1価の置換基を表すが、水素原子、置換基を更に有してもよいアルキル基などが挙げられ、中でも、 R^7 、 R^8 は水素原子が好ましく、 R^9 は水素原子、メチル基が好ましい。

$R^{10} \sim R^{12}$ は、それぞれ独立に1価の置換基を表すが、この置換基としては、具体的には例えば、水素原子、ハロゲン原子、ジアルキルアミノ基、アルコキシカルボニル基、スルホ基、ニトロ基、シアノ基、置換基を更に有してもよいアルキル基、置換基を更に有してもよいアリール基、置換基を更に有してもよいアルコキシ基、置換基を更に有してもよいアリールオキシ基、置換基を更に有してもよいアルキルスルホニル基、置換基を更に有してもよい

アリールスルホニル基などが挙げられ、中でも、水素原子、アルコキシカルボニル基、置換基を更に有してもよいアルキル基、置換基を更に有してもよいアリール基が好ましい。

ここで、導入可能な置換基としては、一般式（１－１）において挙げたものが同様に例示される。

[0116] A^2 は、それぞれ独立して、酸素原子、硫黄原子、又は、 $-N(R^{21})-$ を表し、ここで、 R^{21} としては、水素原子、置換基を有してもよいアルキル基などが挙げられる。

G^2 は、２価の有機基を表すが、置換基を有してもよいアルキレン基が好ましい。好ましくは、炭素数１～２０の置換基を有してもよいアルキレン基、炭素数３～２０の置換基を有してもよいシクロアルキレン基、炭素数６～２０の置換基を有してもよい芳香族基などが挙げられ、中でも、置換基を有してもよい炭素数１～１０の直鎖状あるいは分岐アルキレン基、炭素数３～１０の置換基を有してもよいシクロアルキレン基、炭素数６～１２の置換基を有してもよい芳香族基が強度、現像性等の性能上、好ましい。

ここで、 G^2 における置換基としては、水酸基が好ましい。

[0117] Y は、酸素原子、硫黄原子、 $-N(R^{23})-$ または置換基を有してもよいフェニレン基を表す。ここで、 R^{23} としては、水素原子、置換基を有してもよいアルキル基などが挙げられる。

[0118] 上記一般式（３－１）において、 $R^{13} \sim R^{15}$ はそれぞれ独立に、１価の置換基を表すが、水素原子、置換基を有してもよいアルキル基などが挙げられ、中でも、 R^{13} 、 R^{14} は水素原子が好ましく、 R^{15} は水素原子、メチル基が好ましい。

$R^{16} \sim R^{20}$ は、それぞれ独立に１価の置換基を表すが、 $R^{16} \sim R^{20}$ は、例えば、水素原子、ハロゲン原子、ジアルキルアミノ基、アルコキシカルボニル基、スルホ基、ニトロ基、シアノ基、置換基を更に有してもよいアルキル基、置換基を更に有してもよいアリール基、置換基を更に有してもよいアルコキシ基、置換基を更に有してもよいアリールオキシ基、置換基を更に有しても

よいアルキルスルホニル基、置換基を更に有してもよいアリールスルホニル基などが挙げられ、中でも、水素原子、アルコキシカルボニル基、置換基を更に有してもよいアルキル基、置換基を更に有してもよいアリール基が好ましい。導入しうる置換基としては、一般式（１）においてあげたものが例示される。

A^3 は、酸素原子、硫黄原子、又は $-N(R^{21})-$ を表し、 Z は、酸素原子、硫黄原子、又は $-N(R^{22})-$ を表す。 R^{21} 、 R^{22} としては、一般式（１）におけるのと同様のものが挙げられる。

[0119] G^3 は、２価の有機基を表すが、置換基を有してもよいアルキレン基が好ましい。好ましくは、炭素数１～２０の置換基を有してもよいアルキレン基、炭素数３～２０の置換基を有してもよいシクロアルキレン基、炭素数６～２０の置換基を有してもよい芳香族基などが挙げられ、中でも、置換基を有してもよい炭素数１～１０の直鎖状あるいは分岐アルキレン基、炭素数３～１０の置換基を有してもよいシクロアルキレン基、炭素数６～１２の置換基を有してもよい芳香族基が強度、現像性等の性能上、好ましい。

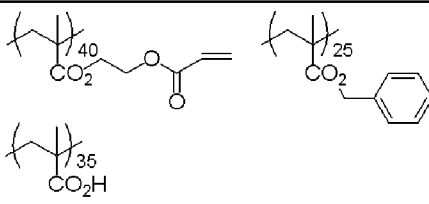
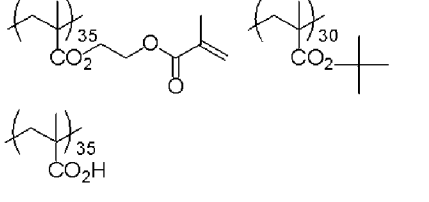
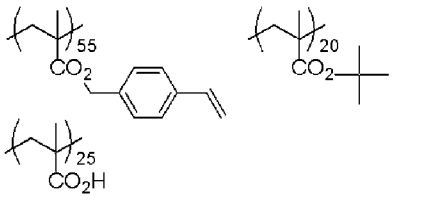
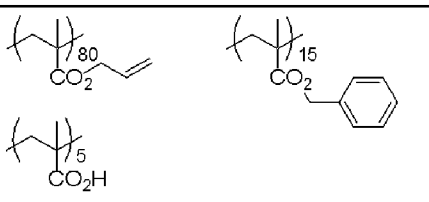
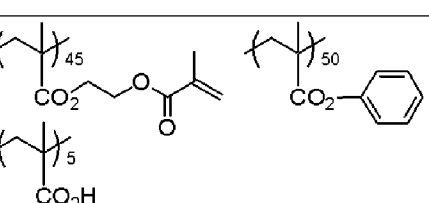
ここで、 G^3 における置換基としては、水酸基が好ましい。

[0120] 本発明における側鎖に酸基と重合性基を含有するポリマーとしては、上記一般式（１－１）～（３－１）で表される構造単位を、硬化性向上及び現像残渣低減の観点から、１分子中に２０モル％以上９５モル％未満の範囲で含む化合物であることが好ましい。より好ましくは、２５～９０モル％である。更に好ましくは３０モル％以上８５モル％未満の範囲である。

[0121] エチレン性不飽和結合と酸基を有する構成単位の好ましい例として、下記の高分子化合物１～１７を挙げることができる。

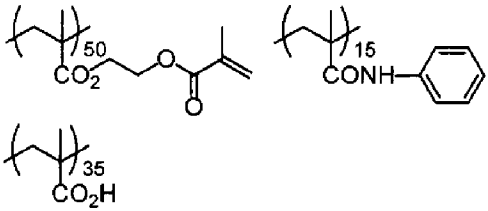
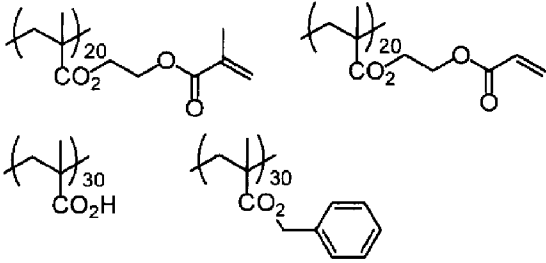
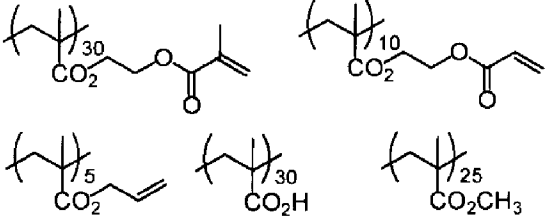
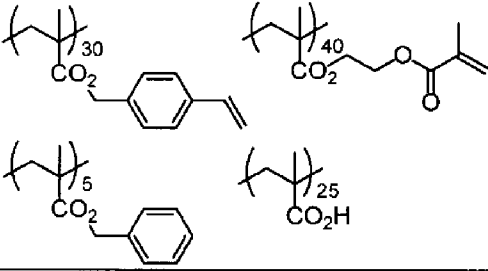
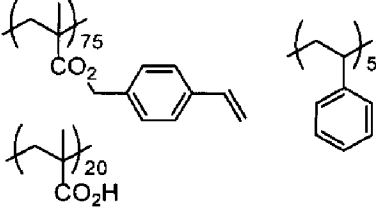
[0122]

[化18]

高分子化合物	組成(モル%)	Mw
1		2980
2		1340
3		1950
4		960
5		3560

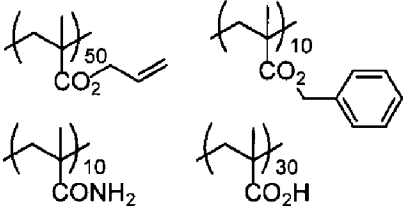
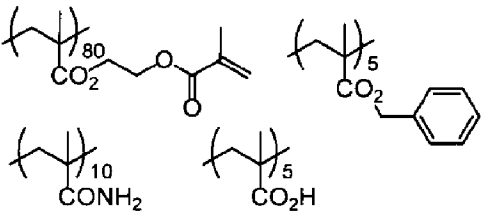
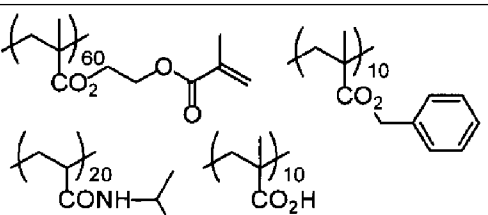
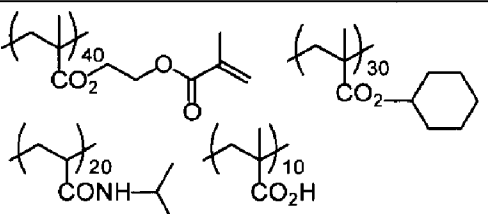
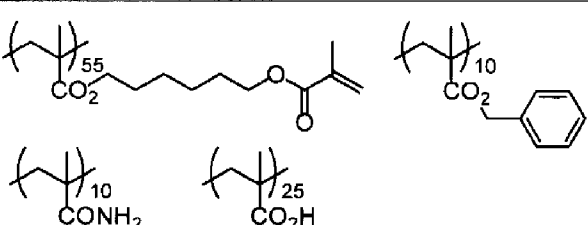
[0123]

[化19]

6		2460
7		3980
8		3350
9		2860
10		2130

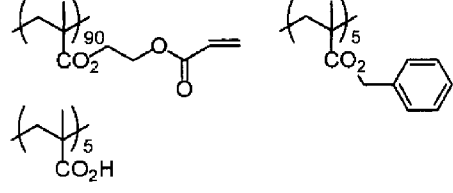
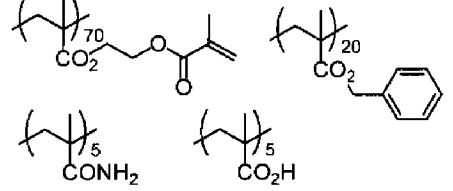
[0124]

[化20]

11		3720
12		3110
13		3730
14		2760
15		3240

[0125]

[化21]

16		1650
17		2530

[0126] 本発明における側鎖に酸基とエチレン性不飽和結合を含有するポリマーは、光感度を向上させる観点から光重合性の不飽和結合を有している必要があり、アルカリ現像を可能とする観点から、 COOH 、 SO_3H 、 PO_3H_2 、 OSO_3H 、 OPO_2H_2 などの酸基を有している必要がある。また、本発明における側鎖に酸基とエチレン性不飽和結合を含有するポリマーは、分散安定性、現像性と感度のバランスの観点からは、酸価が20～300、好ましくは40～200、より好ましくは60～150の範囲であることが好ましい。

[0127] (側鎖にエチレン性不飽和結合とウレタン基を有するポリマー)

本発明で用いる側鎖に重合性基を有するポリマーは、側鎖にエチレン性不飽和結合とウレタン基を有するポリマー（以下、「ウレタンポリマー」ということがある）であることも好ましい。

ウレタンポリマーは、下記一般式(4)で表されるジイソシアネート化合物の少なくとも1種と、一般式(5)で表されるジオール化合物の少なくとも1種と、の反応生成物で表される構造単位を基本骨格とするポリウレタンポリマー（以下、適宜「特定ポリウレタンポリマー」と称する）である。

[0128] $\text{OCN}-\text{X}^0-\text{NCO}$ 一般式(4)

$\text{HO}-\text{Y}^0-\text{OH}$ 一般式(5)

[0129] 一般式(4)及び(5)中、 X^0 、 Y^0 は、それぞれ独立に2価の有機残基を表す。

[0130] 上記一般式（４）で表されるジイソシアネート化合物、又は、一般式（５）で表されるジオール化合物の少なくともどちらか一方が、上記不飽和二重結合部分を示す一般式（１）～（３）で表される基のうち少なくとも１つを有していれば、当該ジイソシアネート化合物と当該ジオール化合物との反応生成物として、側鎖に上記一般式（１）～（３）で表される基が導入された特定ポリウレタンポリマーが生成される。かかる方法によれば、ポリウレタンポリマーの反応生成後に所望の側鎖を置換、導入するよりも、容易に本発明に係る特定ポリウレタンポリマーを製造することができる。

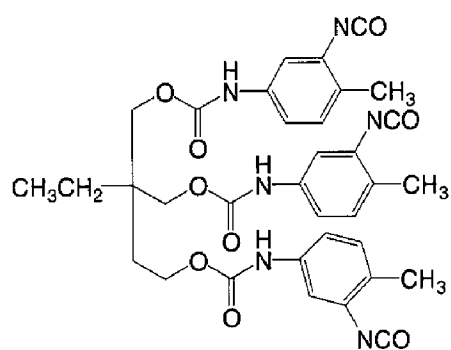
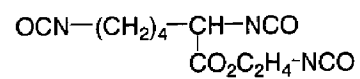
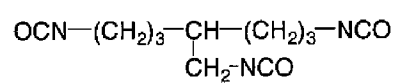
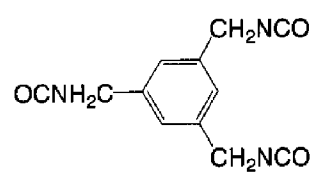
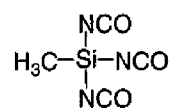
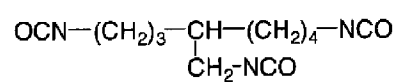
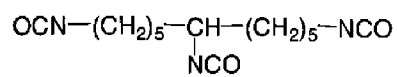
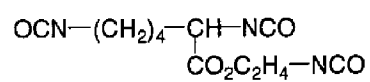
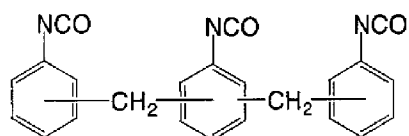
[0131] １）ジイソシアネート化合物

上記一般式（４）で表されるジイソシアネート化合物としては、例えば、トリイソシアネート化合物と、不飽和基を有する単官能のアルコール又は単官能のアミン化合物１当量とを付加反応させて得られる生成物がある。

トリイソシアネート化合物としては、例えば下記に示すものが挙げられるが、これに限定されるものではない。

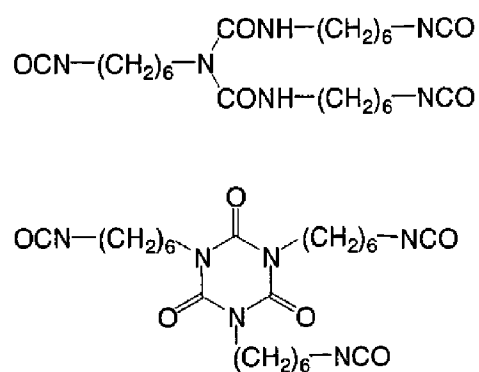
[0132]

[化22]



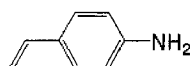
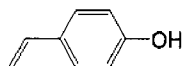
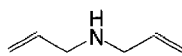
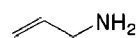
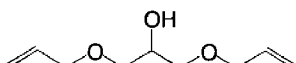
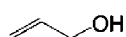
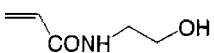
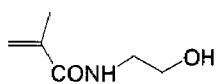
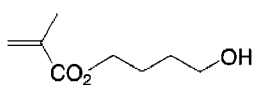
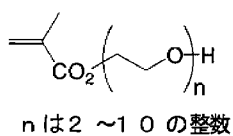
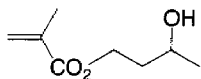
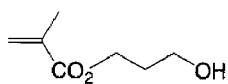
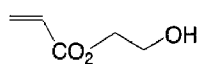
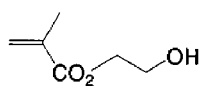
[0133]

[化23]

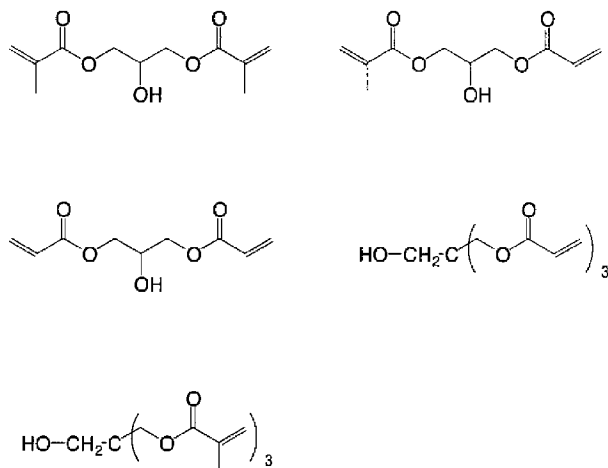


[0134] 不飽和基を有する単官能のアルコール又は単官能のアミン化合物としては、例えば下記に示すものが挙げられるが、これに限定されるものではない。

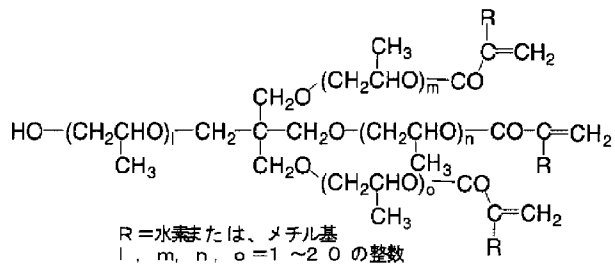
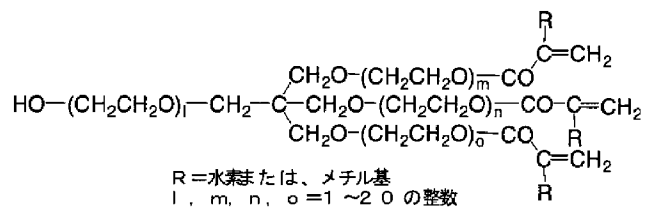
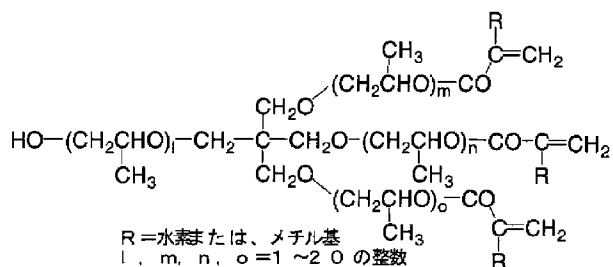
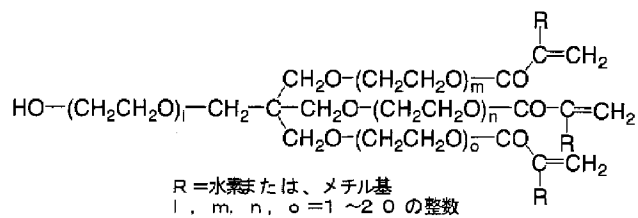
[0135] [化24]



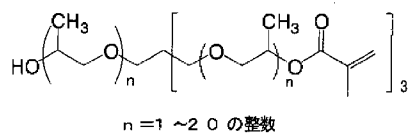
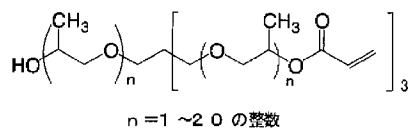
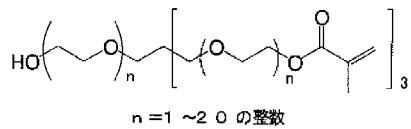
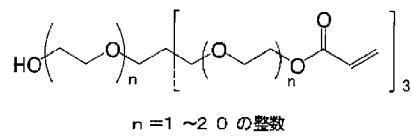
[0136] [化25]



[0137] [化26]



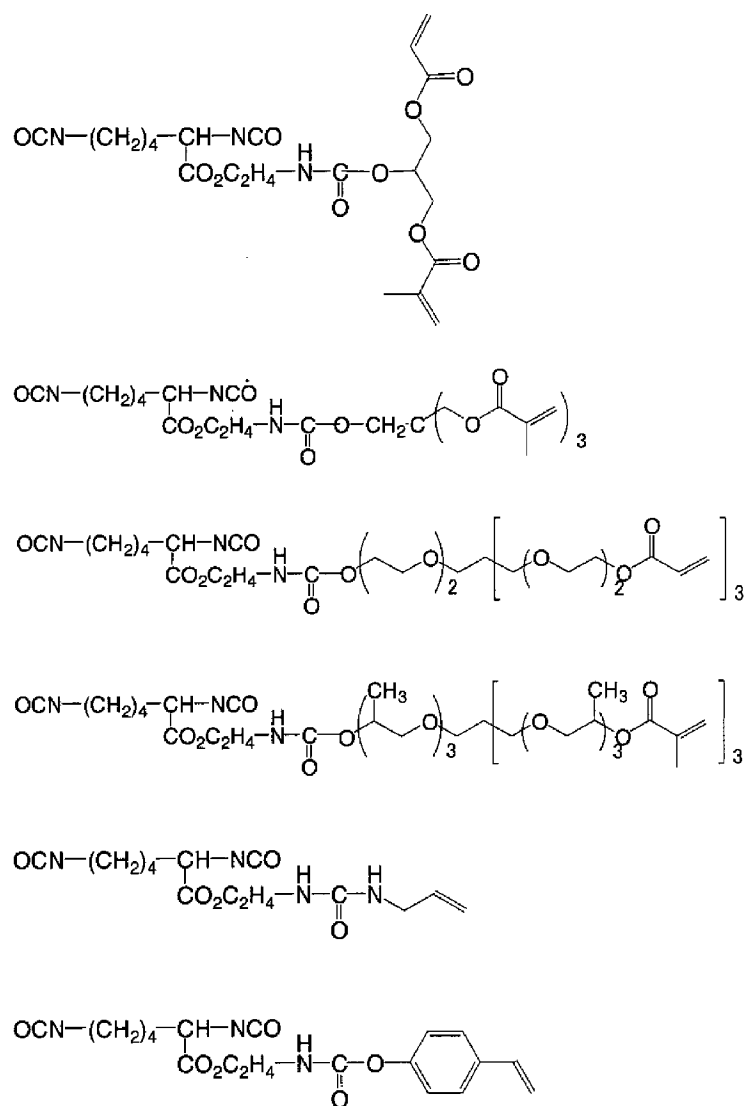
[0138] [化27]



[0139] ここで、ポリウレタンポリマーの側鎖に不飽和基を導入する方法としては、ポリウレタンポリマー製造の原料として、側鎖に不飽和基を含有するジイソシアネート化合物を用いる方法が好適である。トリイソシアネート化合物と不飽和基を有する単官能のアルコール又は単官能のアミン化合物1当量とを付加反応させることにより得ることできるジイソシアネート化合物であって、側鎖に不飽和基を有するものとしては、例えば、下記に示すものが挙げられるが、これに限定されるものではない。

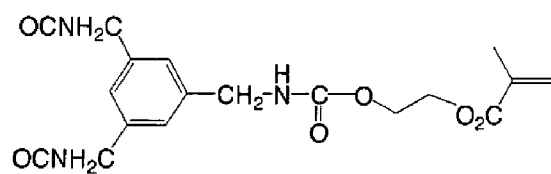
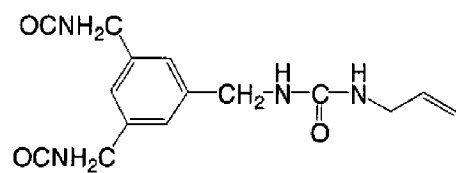
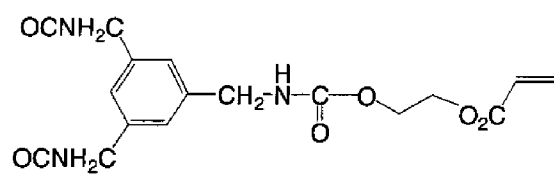
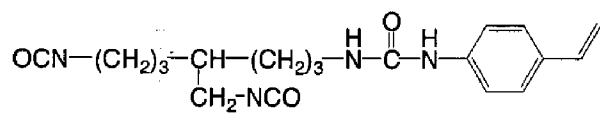
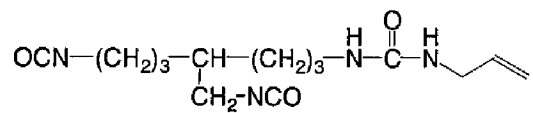
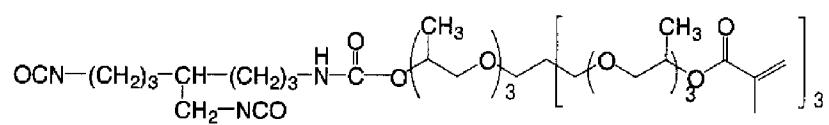
[0140]

[化29]



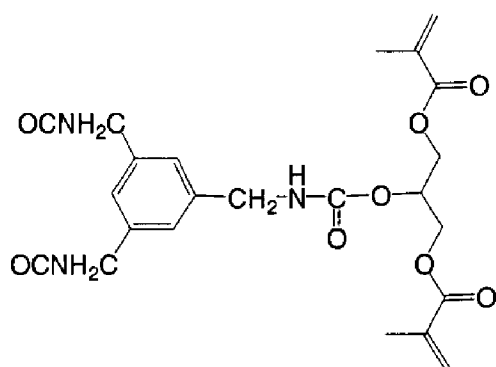
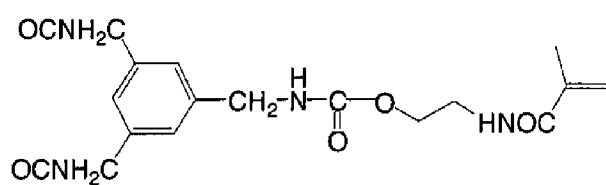
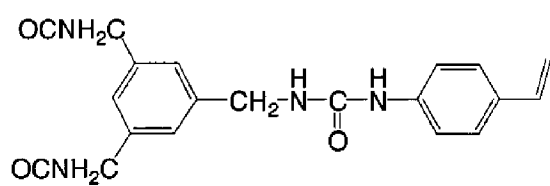
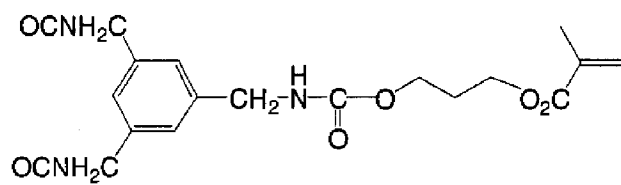
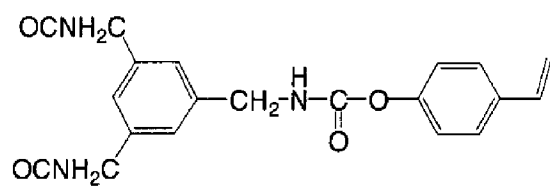
[0142]

[化31]



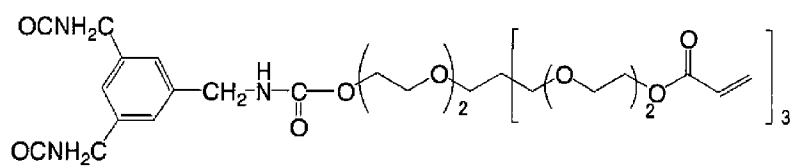
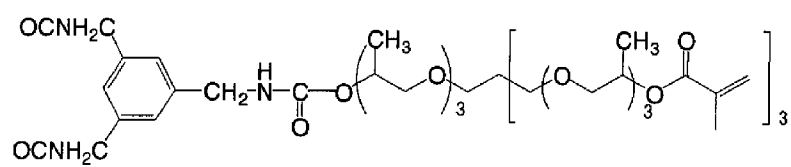
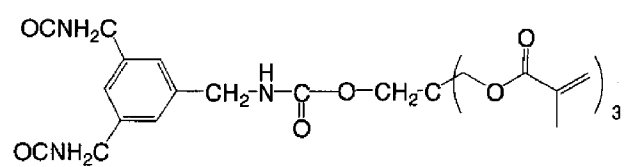
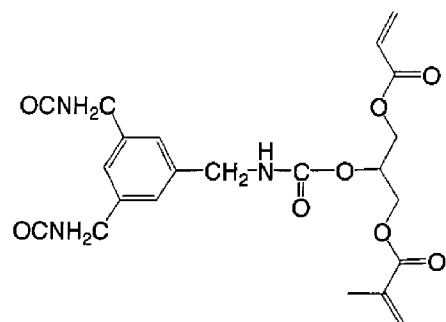
[0144]

[化32]



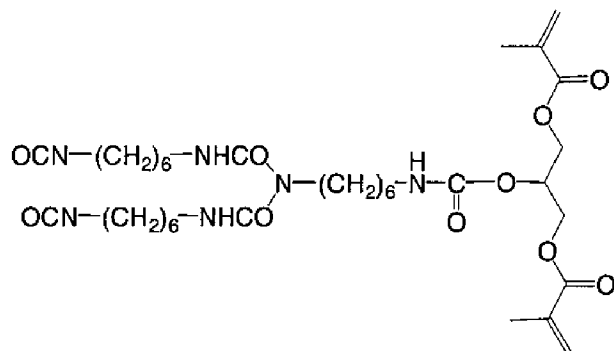
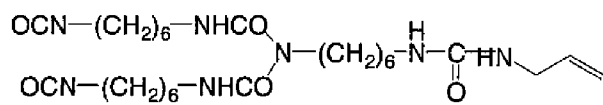
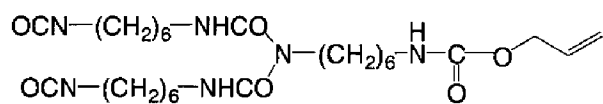
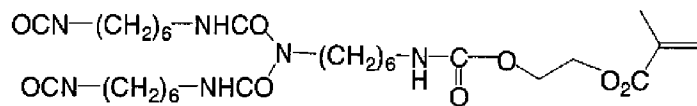
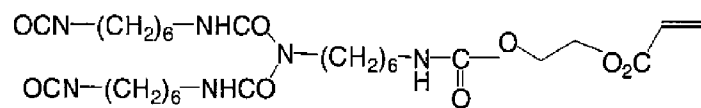
[0145]

[化33]



[0146]

[化34]



[0147]

[0152] 上記一般式（6）で表されるジイソシアネート化合物としては、具体的には以下に示すものが含まれる。

すなわち、2，4－トリレンジイソシアネート、2，4－トリレンジイソシアネートの二量体、2，6－トリレンジレンジイソシアネート、p－キシリレンジイソシアネート、m－キシリレンジイソシアネート、4，4’－ジフェニルメタンジイソシアネート、1，5－ナフチレンジイソシアネート、3，3’－ジメチルビフェニル－4，4’－ジイソシアネート等のような芳香族ジイソシアネート化合物；

ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、ダイマー酸ジイソシアネート等のような脂肪族ジイソシアネート化合物；

イソホロンジイソシアネート、4，4’－メチレンビス（シクロヘキシルイソシアネート）、メチルシクロヘキサン－2，4（又は2，6）ジイソシアネート、1，3－（イソシアネートメチル）シクロヘキサン等のような脂環族ジイソシアネート化合物；

1，3－ブチレングリコール1モルとトリレンジイソシアネート2モルとの付加体等のようなジオールとジイソシアネートとの反応物であるジイソシアネート化合物；等が挙げられる。

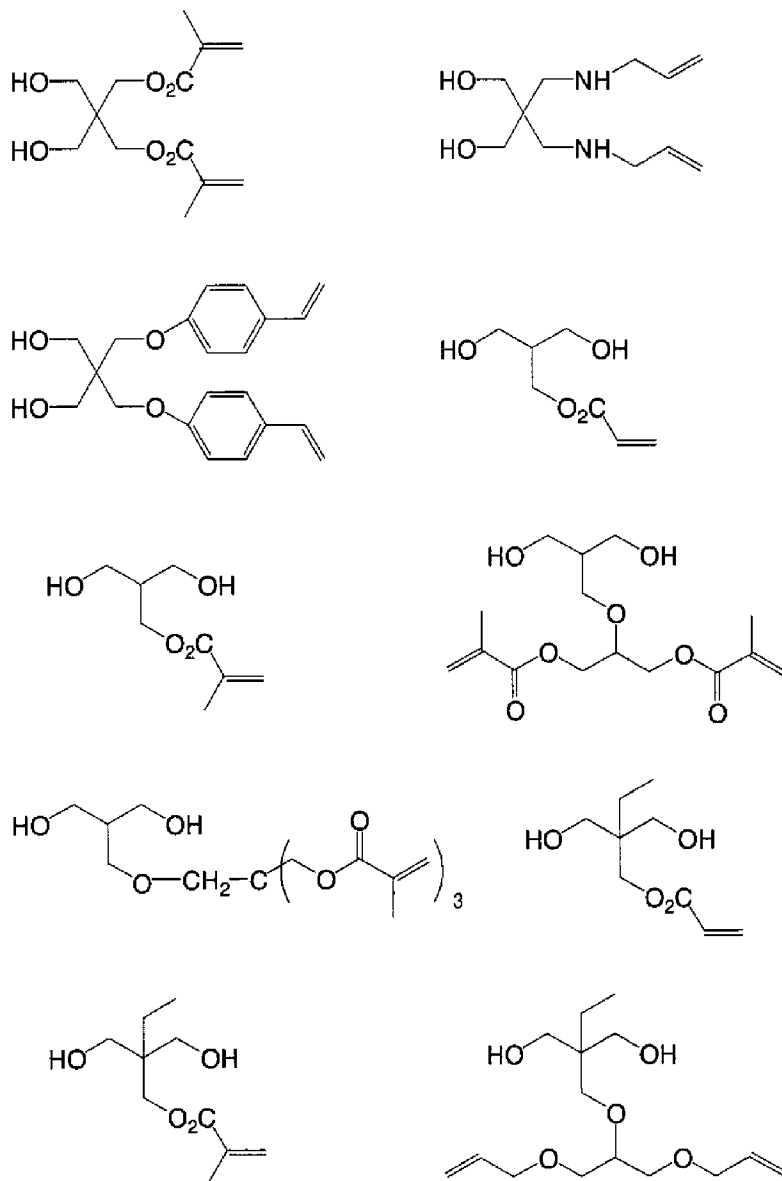
[0153] 2）ジオール化合物

上記一般式（5）で表されるジオール化合物としては、広くは、ポリエーテルジオール化合物、ポリエステルジオール化合物、ポリカーボネートジオール化合物等が挙げられる。

[0154] ここで、ポリウレタンポリマーの側鎖に不飽和基を導入する方法としては、前述の方法の他に、ポリウレタンポリマー製造の原料として、側鎖に不飽和基を含有するジオール化合物を用いる方法も好適である。そのようなジオール化合物は、例えば、トリメチロールプロパンモノア릴エーテルのように市販されているものでもよいし、ハロゲン化ジオール化合物、トリオール化合物、アミノジオール化合物と、不飽和基を含有するカルボン酸、酸塩化

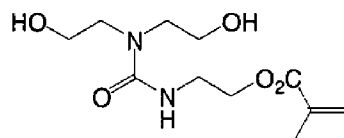
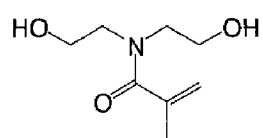
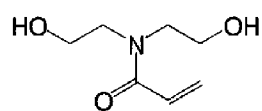
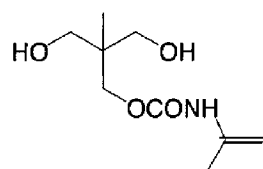
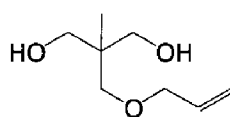
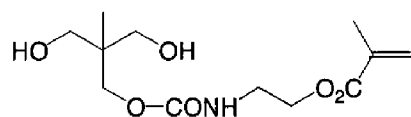
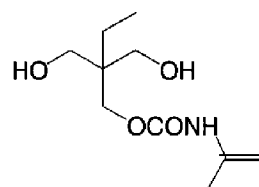
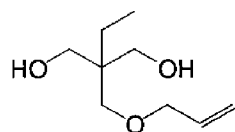
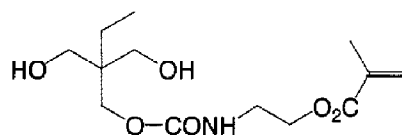
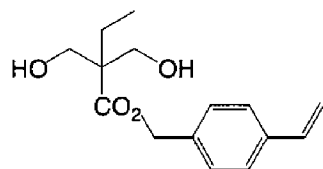
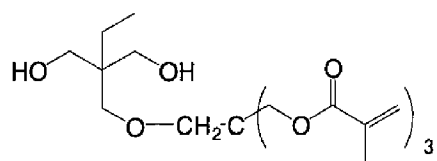
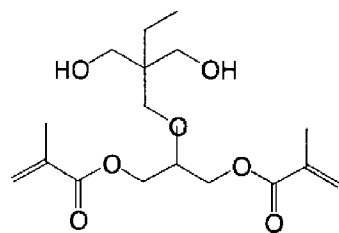
物、イソシアネート、アルコール、アミン、チオール、ハロゲン化アルキル化合物との反応により容易に製造される化合物であってもよい。これら化合物の具体的な例として、下記に示す化合物が挙げられるが、これに限定されるものではない。

[0155] [化36]



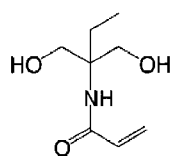
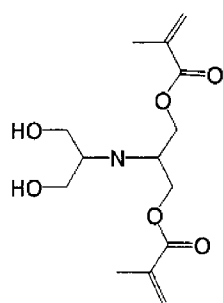
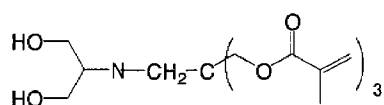
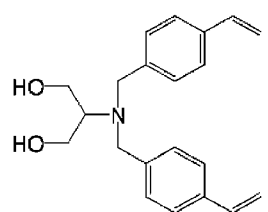
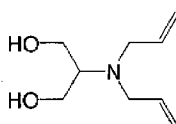
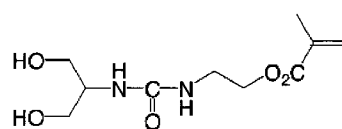
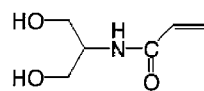
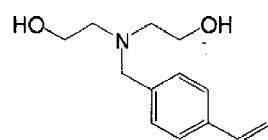
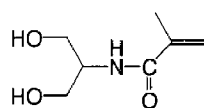
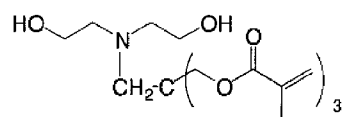
[0156]

[化37]



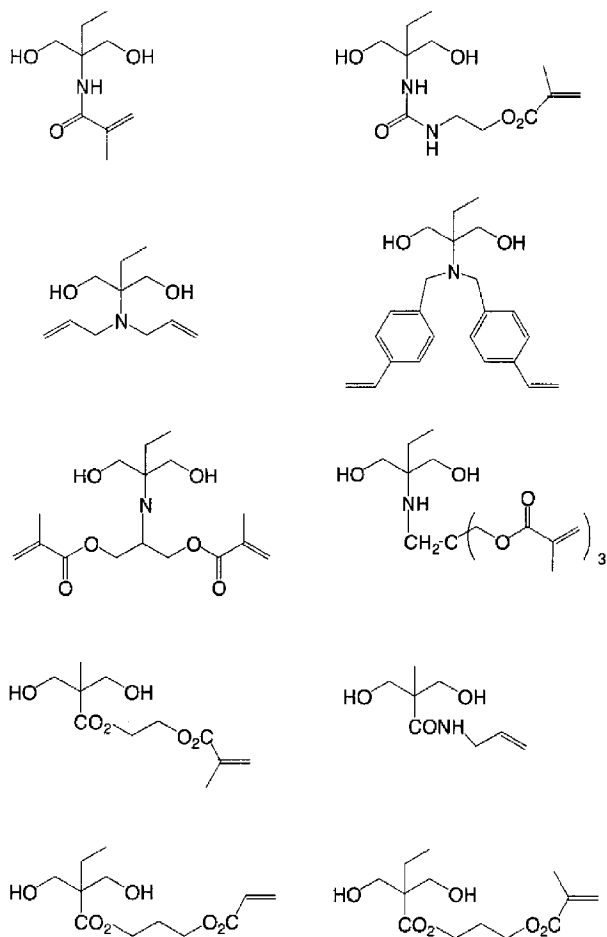
[0157]

[化38]



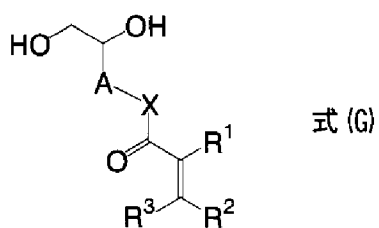
[0158]

[化39]



[0159] また、本発明におけるより好ましいポリマーとして、ポリウレタンの合成に際して、エチレン性不飽和結合基を有するジオール化合物の少なくとも1つとして、下記一般式（G）で表されるジオール化合物を用いて得られたポリウレタンを挙げることができる。

[0160] [化40]



[0161] 上記一般式（G）中、 $R^1 \sim R^3$ はそれぞれ独立に水素原子又は1価の有機基

を表し、Aは2価の有機残基を表し、Xは、酸素原子、硫黄原子、又は-N(R¹²)-を表し、R¹²は、水素原子、又は1価の有機基を表す。

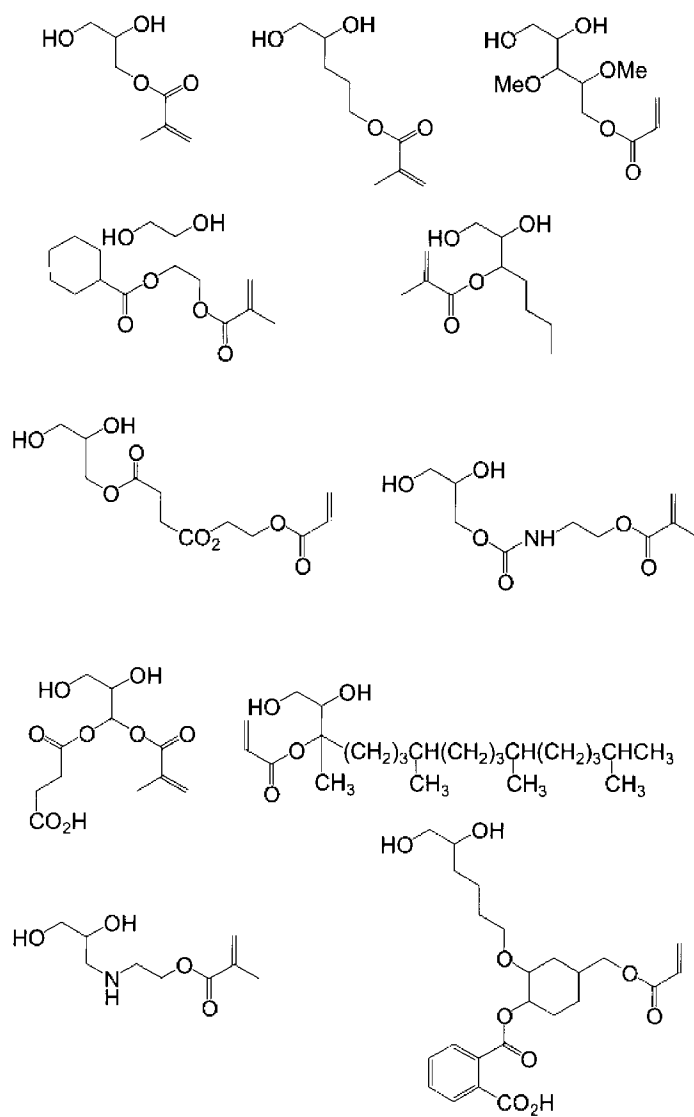
なお、この一般式(G)におけるR¹~R³及びXは、上記一般式(1)におけるR¹~R³及びXと同義であり、好ましい態様もまた同様である。

このようなジオール化合物に由来するポリウレタンポリマーを用いることにより、立体障害の大きい2級アルコールに起因するポリマー主鎖の過剰な分子運動を抑制効果により、層の被膜強度の向上が達成できるものと考えられる。

以下、特定ポリウレタンポリマーの合成に好適に用いられる一般式(G)で表されるジオール化合物の具体例を示す。

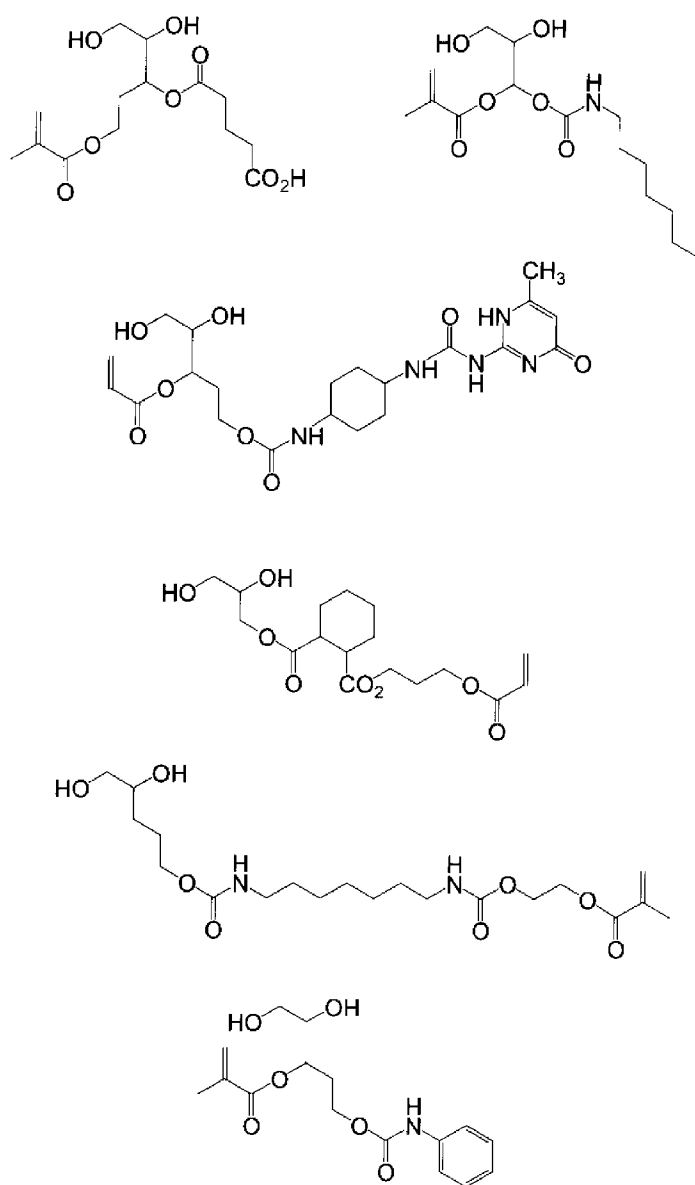
[0162]

[化41]



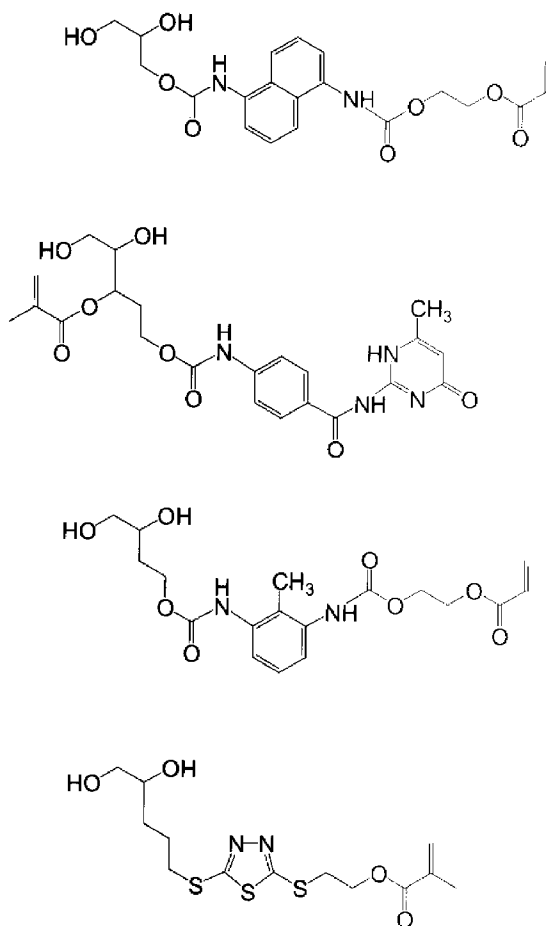
[0163]

[化42]



[0164]

[化43]



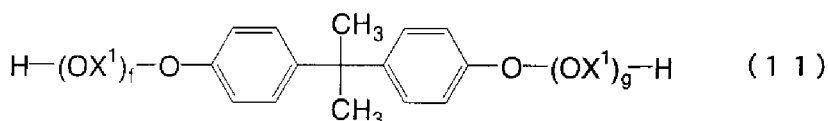
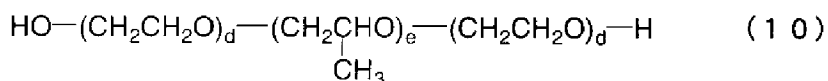
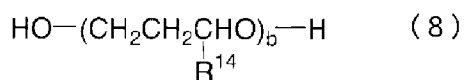
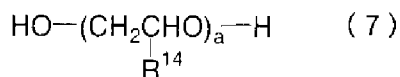
[0165] 本発明で使用される特定ポリウレタンポリマーは、例えば、重合性組成物中の他の成分との相溶性を向上させ、保存安定性を向上させるといった観点から、上述の不飽和基を含有するジオール化合物以外のジオール化合物を共重合させることができる。

そのようなジオール化合物としては、例えば、上述したポリエーテルジオール化合物、ポリエステルジオール化合物、ポリカーボネートジオール化合物を挙げることができる。

[0166] ポリエーテルジオール化合物としては、下記式（７）、（８）、（９）、（１０）、（１１）で表される化合物、及び、末端に水酸基を有するエチレンオキシドとプロピレンオキシドとのランダム共重合体が挙げられる。

[0167]

[化44]



[0168] 式(7)～(11)中、 R^{14} は水素原子又はメチル基を表し、 X^1 は、以下の基を表す。また、 a 、 b 、 c 、 d 、 e 、 f 、 g はそれぞれ2以上の整数を表し、好ましくは2～100の整数である。

[0169] [化45]



[0170] 上記式(7)、(8)で表されるポリエーテルジオール化合物としては具体的には以下に示すものが挙げられる。

すなわち、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ペンタエチレングリコール、ヘキサエチレングリコール、ヘプタエチレングリコール、オクタエチレングリコール、ジ-1, 2-プロピレングリコール、トリ-1, 2-プロピレングリコール、テトラ-1, 2-プロピレングリコール、ヘキサ-1, 2-プロピレングリコール、ジ-1, 3-プロピレングリコール、トリ-1, 3-プロピレングリコール、テトラ-1, 3-プロピレングリコール、ジ-1, 3-ブチレングリコール、ト

リー１，３－ブチレングリコール、ヘキサ－１，３－ブチレングリコール、重量平均分子量１０００のポリエチレングリコール、重量平均分子量１５００のポリエチレングリコール、重量平均分子量２０００のポリエチレングリコール、重量平均分子量３０００のポリエチレングリコール、重量平均分子量７５００のポリエチレングリコール、重量平均分子量４００のポリプロピレングリコール、重量平均分子量７００のポリプロピレングリコール、重量平均分子量１０００のポリプロピレングリコール、重量平均分子量２０００のポリプロピレングリコール、重量平均分子量３０００のポリプロピレングリコール、重量平均分子量４０００のポリプロピレングリコール等である。

[0171] 上記式（９）で表されるポリエーテルジオール化合物としては、具体的には以下に示すものが挙げられる。

すなわち、三洋化成工業（株）製、（商品名）PTMG 650、PTMG 1000、PTMG 2000、PTMG 3000等である。

[0172] 上記式（１０）で表されるポリエーテルジオール化合物としては、具体的には以下に示すものが挙げられる。

すなわち、三洋化成工業（株）製、（商品名）ニューポールPE-61、ニューポールPE-62、ニューポールPE-64、ニューポールPE-68、ニューポールPE-71、ニューポールPE-74、ニューポールPE-75、ニューポールPE-78、ニューポールPE-108、ニューポールPE-128、ニューポールPE-61等である。

[0173] 上記式（１１）で表されるポリエーテルジオール化合物としては、具体的には以下に示すものが挙げられる。

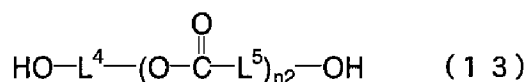
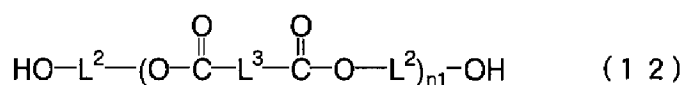
すなわち、三洋化成工業（株）製、（商品名）ニューポールBPE-20、ニューポールBPE-20F、ニューポールBPE-20NK、ニューポールBPE-20T、ニューポールBPE-20G、ニューポールBPE-40、ニューポールBPE-60、ニューポールBPE-100、ニューポールBPE-180、ニューポールBPE-2P、ニューポールBPE-23P、ニューポールBPE-3P、ニューポールBPE-5P等である。

[0174] 末端に水酸基を有するエチレンオキシドとプロピレンオキシドとのランダム共重合体としては、具体的には以下に示すものが挙げられる。

すなわち、三洋化成工業（株）製、（商品名）ニューポール 50HB-100、ニューポール 50HB-260、ニューポール 50HB-400、ニューポール 50HB-660、ニューポール 50HB-2000、ニューポール 50HB-5100 等である。

[0175] ポリエステルジオール化合物としては、式（12）、（13）で表される化合物が挙げられる。

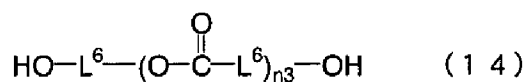
[0176] [化46]



[0177] 式（12）、（13）中、 L^2 、 L^3 及び L^4 ではそれぞれ同一でも相違してもよく2価の脂肪族又は芳香族炭化水素基を表し、 L^5 は2価の脂肪族炭化水素基を表す。好ましくは、 $\text{L}^2 \sim \text{L}^4$ は、それぞれアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、アリーレン基を表し、 L^5 はアルキレン基を表す。また $\text{L}^2 \sim \text{L}^5$ 中にはイソシアネート基と反応しない他の官能基、例えばエーテル、カルボニル、エステル、シアノ、オレフィン、ウレタン、アミド、ウレイド基又はハロゲン原子等が存在していてもよい。 $n1$ 、 $n2$ はそれぞれ2以上の整数であり、好ましくは2～100の整数を表す。

ポリカーボネートジオール化合物としては、式（14）で表される化合物がある。

[0178] [化47]



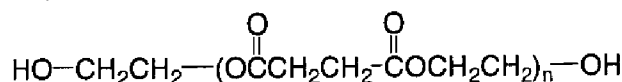
[0179] 式（14）中、 L^6 はそれぞれ同一でも相違してもよく2価の脂肪族又は芳

香族炭化水素基を表す。好ましくは、 L^6 はアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、アリーレン基を表す。また L^6 中にはイソシアネート基と反応しない他の官能基、例えばエーテル、カルボニル、エステル、シアノ、オレフィン、ウレタン、アミド、ウレイド基又はハロゲン原子等が存在していてもよい。 n_3 は2以上の整数であり、好ましくは2～100の整数を表す。

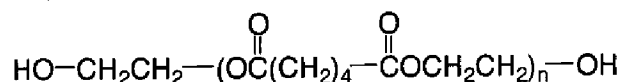
[0180] 上記式(12)、(13)又は(14)で表されるジオール化合物としては具体的には以下に示す(例示化合物No. 1)～(例示化合物No. 18)が含まれる。具体例中の n は2以上の整数を表す。

[0181] [化48]

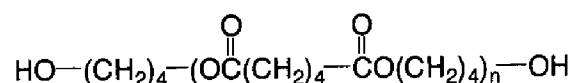
(No. 1)



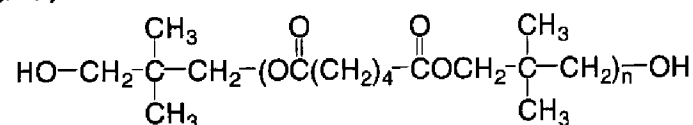
(No. 2)



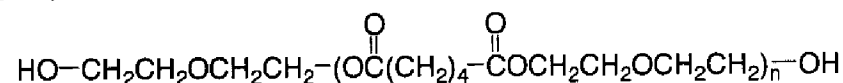
(No. 3)



(No. 4)



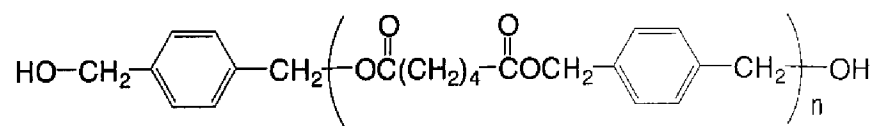
(No. 5)



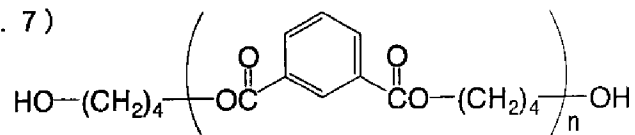
[0182]

[化49]

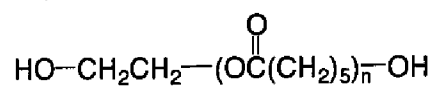
(No. 6)



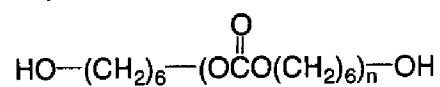
(No. 7)



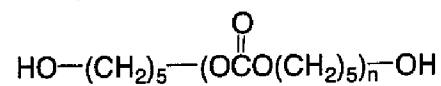
(No. 8)



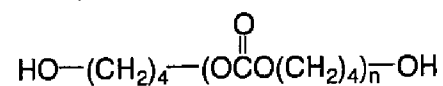
(No. 9)



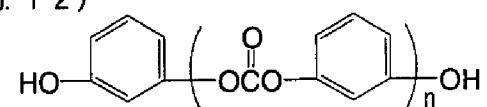
(No. 10)



(No. 11)



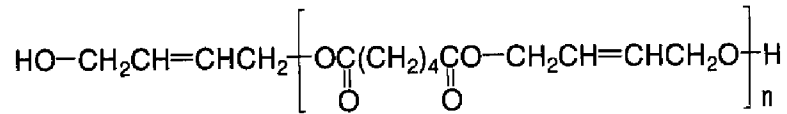
(No. 12)



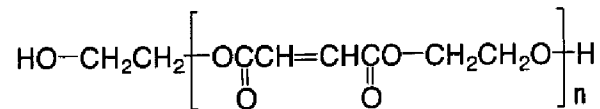
[0183]

[化50]

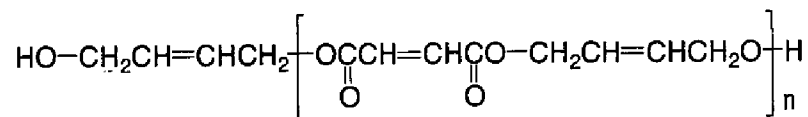
(No. 13)



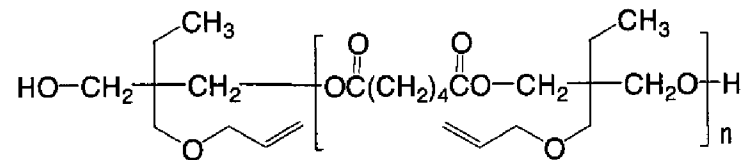
(No. 14)



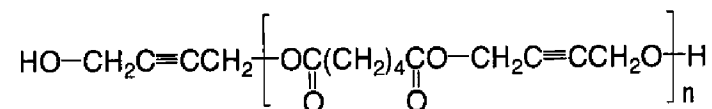
(No. 15)



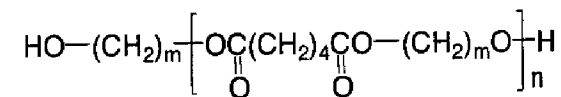
(No. 16)



(No. 17)

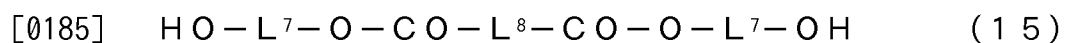


(No. 18)



$$m=2, 4$$

[0184] また、特定ポリウレタンポリマーの合成には、上記ジオール化合物の他に、イソシアネート基と反応しない置換基を有するジオール化合物を併用することもできる。このようなジオール化合物としては、例えば、以下に示すものが含まれる。

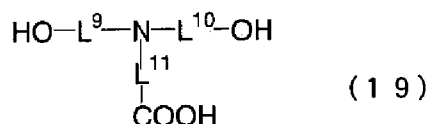
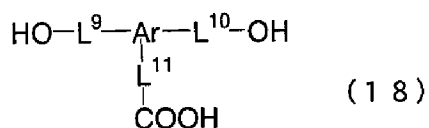
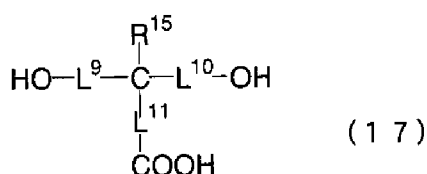


[0186] 式(15)、(16)中、 L^7 、 L^8 はそれぞれ同一でも相違していてもよく、置換基(例えば、アルキル基、アラルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリーロキシ基、 $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-I$ 等のハロゲン原子などの各基が含まれる。)を有していてもよい2価の脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基又は複素環基を表す。必要に応じ、 L^7 、 L^8 中にイソシアネート基と反応しない他の官能基、例えば、カルボニル基、エステル基、ウレタン基、アミド基、ウレイド基などを有していてもよい。なお L^7 、 L^8 で環を形成してもよい。

[0187] 更に、特定ポリウレタンポリマーの合成には、上記ジオール化合物の他に、カルボキシル基を有するジオール化合物を併用することもできる。

このようなジオール化合物としては、例えば、以下の式(17)～(19)に示すものが含まれる。

[0188] [化51]



[0189] 式(17)～(19)中、 R^{15} は水素原子、置換基(例えば、シアノ基、ニトロ基、 $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-I$ 等のハロゲン原子、 $-CONH_2$ 、 $-COOR^{16}$ 、 $-OR^{16}$ 、 $-NHCONHR^{16}$ 、 $-NHCOOR^{16}$ 、 $-NHCOR^{16}$ 、 $-OCONHR^{16}$ (ここで、 R^{16} は炭素数1～10のアルキル基、炭素数7～15のアラルキル基を表す。))などの各基が含まれる。)を有していてもよ

いアルキル基、アラルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリーロキシ基を表し、好ましくは水素原子、炭素数 1 ～ 8 個のアルキル基、炭素数 6 ～ 15 個のアリール基を表す。L⁹、L¹⁰、L¹¹はそれぞれ同一でも相違していてもよく、単結合、置換基（例えば、アルキル、アラルキル、アリール、アルコキシ、ハロゲノの各基が好ましい。）を有していてもよい 2 価の脂肪族又は芳香族炭化水素基を表し、好ましくは炭素数 1 ～ 20 個のアルキレン基、炭素数 6 ～ 15 個のアリーレン基、さらに好ましくは炭素数 1 ～ 8 個のアルキレン基を表す。また必要に応じ、L⁹～L¹¹中にイソシアネート基と反応しない他の官能基、例えばカルボニル、エステル、ウレタン、アミド、ウレイド、エーテル基を有していてもよい。なお R¹⁵、L⁷、L⁸、L⁹のうちの 2 又は 3 個で環を形成してもよい。

A_r は置換基を有していてもよい三価の芳香族炭化水素基を表し、好ましくは炭素数 6 ～ 15 個の芳香族基を表す。

[0190] 上記式 (17) ～ (19) で表されるカルボキシル基を有するジオール化合物としては具体的には以下に示すものが含まれる。

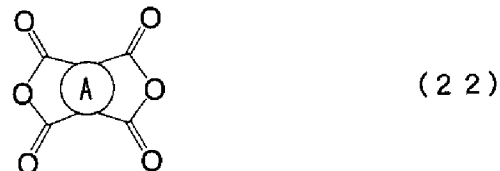
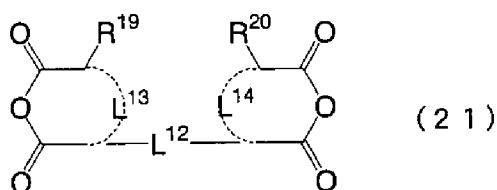
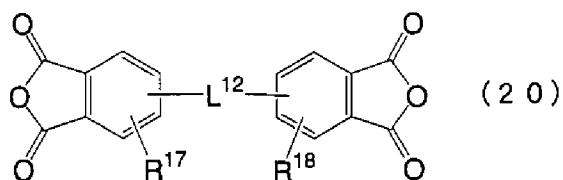
すなわち、3, 5-ジヒドロキシ安息香酸、2, 2-ビス(ヒドロキシメチル)プロピオン酸、2, 2-ビス(2-ヒドロキシエチル)プロピオン酸、2, 2-ビス(3-ヒドロキシプロピル)プロピオン酸、ビス(ヒドロキシメチル)酢酸、ビス(4-ヒドロキシフェニル)酢酸、2, 2-ビス(ヒドロキシメチル)酪酸、4, 4-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ペンタン酸、酒石酸、N, N-ジヒドロキシエチルグリシン、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-3-カルボキシープロピオンアミド等である。

[0191] このようなカルボキシル基の存在により、ポリウレタンポリマーに水素結合性とアルカリ可溶性といった特性を付与できるため好ましい。より具体的には、上記側鎖にエチレン性不飽和結合基を有するポリウレタンポリマーが、さらに側鎖にカルボキシル基を有するポリマーであり、より具体的には、側鎖にエチレン性不飽和結合基を 0.3 meq/g 以上有し、且つ、側鎖にカルボキシル基を 0.4 meq/g 以上有するポリウレタンポリマーが、バ

インダーポリマーとして特に好ましく用いられる。

[0192] また、特定ポリウレタンポリマーの合成には、上記ジオールの他に、下記の式(20)～(22)で表されるテトラカルボン酸二無水物をジオール化合物で開環させた化合物を併用することもできる。

[0193] [化52]



[0194] 式(20)～(22)中、 L^{12} は、単結合、置換基(例えばアルキル、アラールキル、アリール、アルコキシ、ハロゲノ、エステル、アミドの各基が好ましい。)を有していてもよい二価の脂肪族又は芳香族炭化水素基、 $-CO-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-O-$ 又は $S-$ を表し、好ましくは単結合、炭素数1～15個の二価の脂肪族炭化水素基、 $-CO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-O-$ 又は $S-$ を表す。 R^{17} 、 R^{18} は同一でも相違していてもよく、水素原子、アルキル基、アラールキル基、アリール基、アルコキシ基、又はハロゲノ基を表し、好ましくは、水素原子、炭素数1～8個のアルキル基、炭素数6～15個のアリール基、炭素数1～8個のアルコキシ基又はハロゲノ基を表す。また L^{12} 、 R^{17} 、 R^{18} のうちの2つが結合して環を形成してもよい。

[0195] R^{19} 、 R^{20} は同一でも相違していてもよく、水素原子、アルキル基、アラール

キル基、アリール基又はハロゲノ基を表し、好ましくは水素原子、炭素数 1 ～ 8 個のアルキル、又は炭素数 6 ～ 15 個のアリール基を表す。また L^{12} 、 R^{19} 、 R^{20} のうちの 2 つが結合して環を形成してもよい。 L^{13} 、 L^{14} は同一でも相違していてもよく、単結合、二重結合、又は二価の脂肪族炭化水素基を表し、好ましくは単結合、二重結合、又はメチレン基を表す。 A は単核又は多核の芳香環を表す。好ましくは炭素数 6 ～ 18 個の芳香環を表す。

[0196] 上記式 (20)、(21) 又は (22) で表される化合物としては、具体的には以下に示すものが含まれる。

すなわち、ピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ジフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、4, 4'-スルホンジフタル酸二無水物、2, 2'-ビス (3, 4-ジカルボキシフェニル) プロパン二無水物、ビス (3, 4-ジカルボキシフェニル) エーテル二無水物、4, 4'-[3, 3'-(アルキルホスホリルジフェニレン)-ビス (イミノカルボニル)] ジフタル酸二無水物、

[0197] ヒドロキノンジアセテートとトリメット酸無水物の付加体、ジアセチルジアミンとトリメット酸無水物の付加体などの芳香族テトラカルボン酸二無水物；5-(2, 5-ジオキソテトラヒドロフリル)-3-メチル-3-シクロヘキセシー 1, 2-ジカルボン酸無水物 (大日本インキ化学工業 (株) 製、エピクロン B-4400)、1, 2, 3, 4-シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 4, 5-シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物、テトラヒドロフランテトラカルボン酸二無水物などの脂環族テトラカルボン酸二無水物；1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 4, 5-ペンタンテトラカルボン酸二無水物などの脂肪族テトラカルボン酸二無水物が挙げられる。

[0198] これらのテトラカルボン酸二無水物をジオール化合物で開環された化合物をポリウレタンポリマー中に導入する方法としては、例えば以下の方法があ

る。

a) テトラカルボン酸二無水物をジオール化合物で開環させて得られたアルコール末端の化合物と、ジイソシアネート化合物とを反応させる方法。

b) ジイソシアネート化合物をジオール化合物過剰の条件下で反応させ得られたアルコール末端のウレタン化合物と、テトラカルボン酸二無水物とを反応させる方法。

[0199] またこのとき開環反応に使用されるジオール化合物としては、具体的には以下に示すものが含まれる。

すなわち、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、1, 3-ブチレングリコール、1, 6-ヘキサングリコール、2-ブテン-1, 4-ジオール、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタングリコール、1, 4-ビス-β-ヒドロキシエトキシシクロヘキサン、シクロヘキサンジメタノール、トリシクロデカンジメタノール、水添ビスフェノールA、水添ビスフェノールF、ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加体、ビスフェノールAのプロピレンオキサイド付加体、ビスフェノールFのエチレンオキサイド付加体、ビスフェノールFのプロピレンオキサイド付加体、水添ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加体、水添ビスフェノールAのプロピレンオキサイド付加体、ヒドロキノンジヒドロキシエチルエーテル、p-キシリレングリコール、ジヒドロキシエチルスルホン、ビス(2-ヒドロキシエチル)-2, 4-トリレンジカルバメート、2, 4-トリレン-ビス(2-ヒドロキシエチルカルバミド)、ビス(2-ヒドロキシエチル)-m-キシリレンジカルバメート、ビス(2-ヒドロキシエチル)イソフタレート等が挙げられる。

[0200] 本発明に用い得る特定ポリウレタンポリマーは、上記ジイソシアネート化合物及びジオール化合物を、非プロトン性溶剤中、それぞれの反応性に応じた活性の公知の触媒を添加し、加熱することにより合成される。合成に使用

されるジイソシアネート及びジオール化合物のモル比 ($M_a : M_b$) は、1 : 1 ~ 1.2 : 1 が好ましく、アルコール類又はアミン類等で処理することにより、分子量あるいは粘度といった所望の物性の生成物が、最終的にイソシアネート基が残存しない形で合成される。

[0201] 本発明に係る特定ポリウレタンポリマー中に含まれるエチレン性不飽和結合の導入量としては、当量で言えば、側鎖にエチレン性不飽和結合基を 0.3 meq/g 以上、さらには 0.35 ~ 1.50 meq/g 含有することが好ましい。さらに、エチレン性不飽和結合基とともに、側鎖にカルボキシル基を 0.4 meq/g 以上、より好ましくは 0.45 ~ 1.00 meq/g 含有するポリウレタンポリマーが、本発明のバインダーポリマーとして特に好ましい。

[0202] 本発明に係る特定ポリウレタンポリマーの分子量としては、好ましくは重量平均分子量で 10,000 以上であり、より好ましくは、40,000 ~ 20 万の範囲である。特に、本発明の重合性組成物を平版印刷版原版の記録層に用いた場合には、重量平均分子量がこの範囲内において画像部の強度に優れ、アルカリ性現像液による非画像部の現像性に優れる。

[0203] また、本発明に係る特定ポリウレタンポリマーは、ポリマー末端、主鎖に不飽和基を有するものも好適に使用される。ポリマー末端、主鎖に不飽和基を有することにより、さらに、重合性化合物と特定ポリウレタンポリマーとの間、又は特定ポリウレタンポリマー間で架橋反応性が向上し、光硬化物強度が増す。その結果、特定ポリウレタンポリマーを平版印刷版に使用した際、耐刷力に優れる版材を与えることができる。ここで、不飽和基としては、架橋反応の起こり易さから、炭素-炭素二重結合を有することが特に好ましい。

[0204] ポリマー末端に不飽和基を導入する方法としては、以下に示す方法がある。すなわち、前述のポリウレタンポリマー合成の工程での、ポリマー末端の残存イソシアネート基と、アルコール類又はアミン類等で処理する工程において、不飽和基を有するアルコール類又はアミン類等を用いればよい。この

ような化合物としては、具体的には、先に、不飽和基を有する単官能のアルコール又は単官能のアミン化合物として挙げられた例示化合物と同様のものを挙げるができる。

なお、不飽和基は、導入量の制御が容易で導入量を増やすことができ、また、架橋反応効率が向上するといった観点から、ポリマー末端よりもポリマー側鎖に導入されることが好ましい。

導入されるエチレン性不飽和結合基としては、架橋硬化膜形成性の観点から、メタクリロイル基、アクリロイル基、スチリル基が好ましく、より好ましくはメタクリロイル基、アクリロイル基である。架橋硬化膜の形成性と生保存性との両立の観点からは、メタクリロイル基がさらに好ましい。

また、メタクリロイル基の導入量としては、先に述べたように 0.30 meq/g 以上であることが好ましく、 $0.35 \sim 1.50 \text{ meq/g}$ の範囲であることがさらに好ましい。即ち、本発明のバインダーポリマーとしては、側鎖にメタクリロイル基を $0.35 \sim 1.50 \text{ meq/g}$ の範囲で導入したポリウレタンポリマーが最も好ましい態様である。

[0205] 主鎖に不飽和基を導入する方法としては、主鎖方向に不飽和基を有するジオール化合物をポリウレタンポリマーの合成に用いる方法がある。主鎖方向に不飽和基を有するジオール化合物としては、具体的に以下の化合物を挙げるができる。

すなわち、*c i s* - 2 - ブテン - 1, 4 - ジオール、*t r a n s* - 2 - ブテン - 1, 4 - ジオール、ポリブタジエンジオール等である。

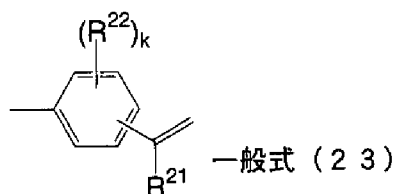
[0206] 本発明に係る特定ポリウレタンポリマーは、前記特定ポリウレタンポリマーとは異なる構造を有するポリウレタンポリマーを含むアルカリ可溶性高分子を併用することも可能である。例えば、特定ポリウレタンポリマーは、主鎖及び／又は側鎖に芳香族基を含有したポリウレタンポリマーを併用することが可能である。

[0207] (側鎖にエチレン性不飽和結合を有するスチレン系ポリマー)

本発明では、側鎖にエチレン性不飽和結合を有するスチレン系ポリマー (

以下、「スチレン系ポリマー」ということがある）も好ましく、下記一般式（２３）で表されるスチレン性二重結合（スチレンおよび α メチルスチレン系二重結合）、及び、下記一般式（２４）で表されるビニルピリジニウム基のうち少なくとも一方を有するものがより好ましい。

[0208] [化53]



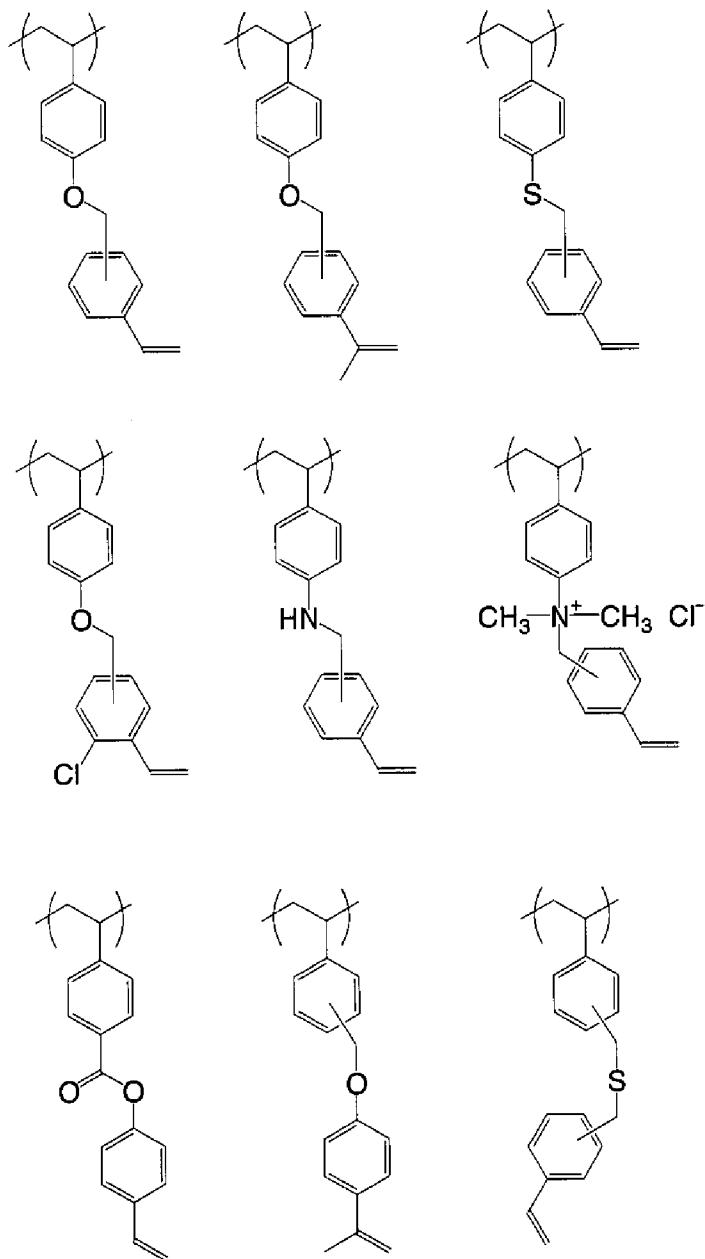
[0209] 一般式（２３）中、 R^{21} は水素原子またはメチル基を表す。 R^{22} は置換可能な任意の原子または原子団を表す。 k は０～４の整数を表す。

なお、一般式（２３）で表されるスチレン性二重結合は、単結合、或いは、任意の原子または原子団からなる連結基を介してポリマー主鎖と連結しており、結合の仕方について特に制限はない。

以下に、一般式（２３）で表される官能基を有する高分子化合物の繰り返し単位として好ましい例を示すが、本発明はこれらの例に限定されるものではない。

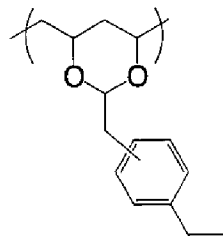
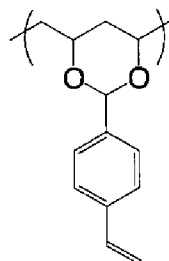
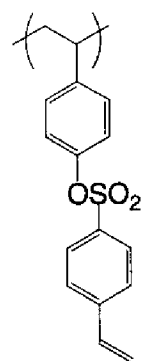
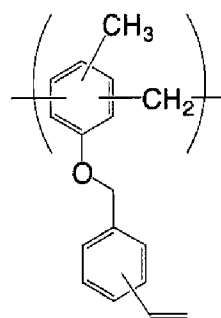
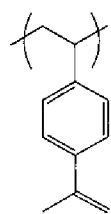
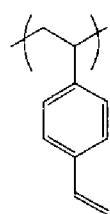
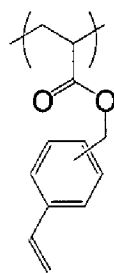
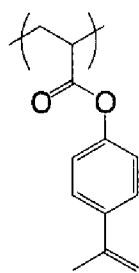
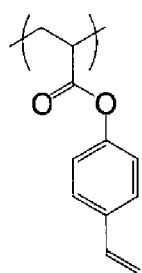
[0210]

[化54]



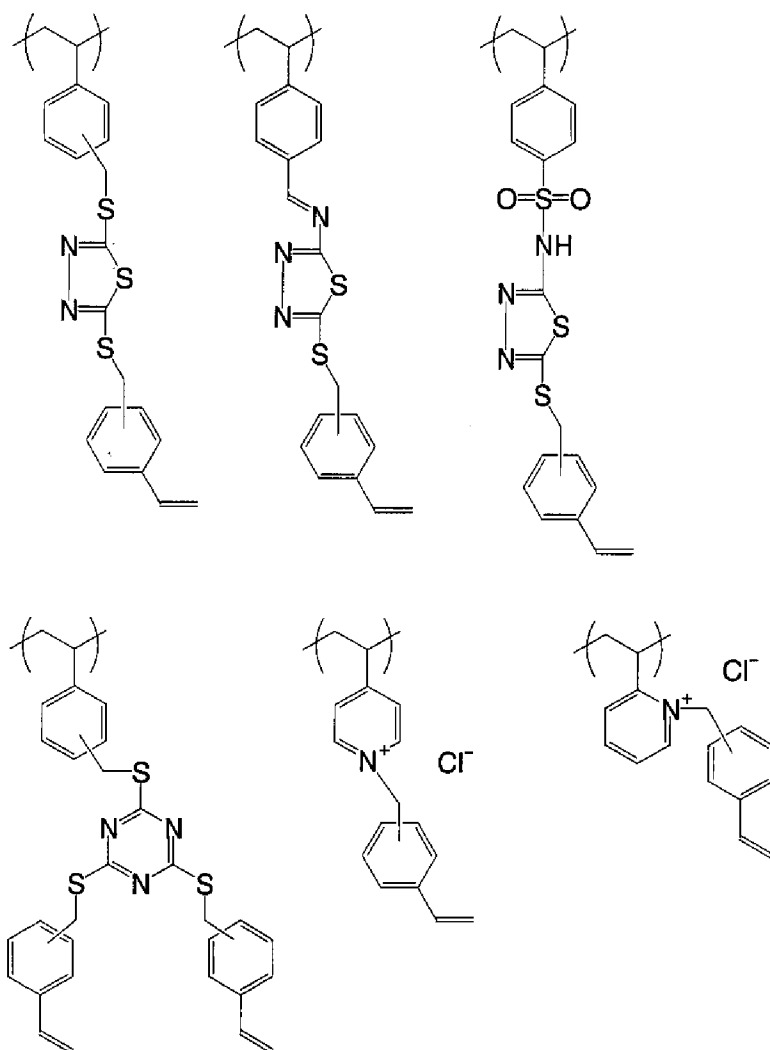
[0211]

[化55]

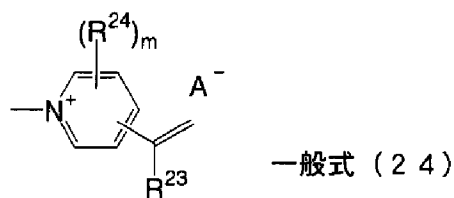


[0212]

[化56]



[0213] [化57]



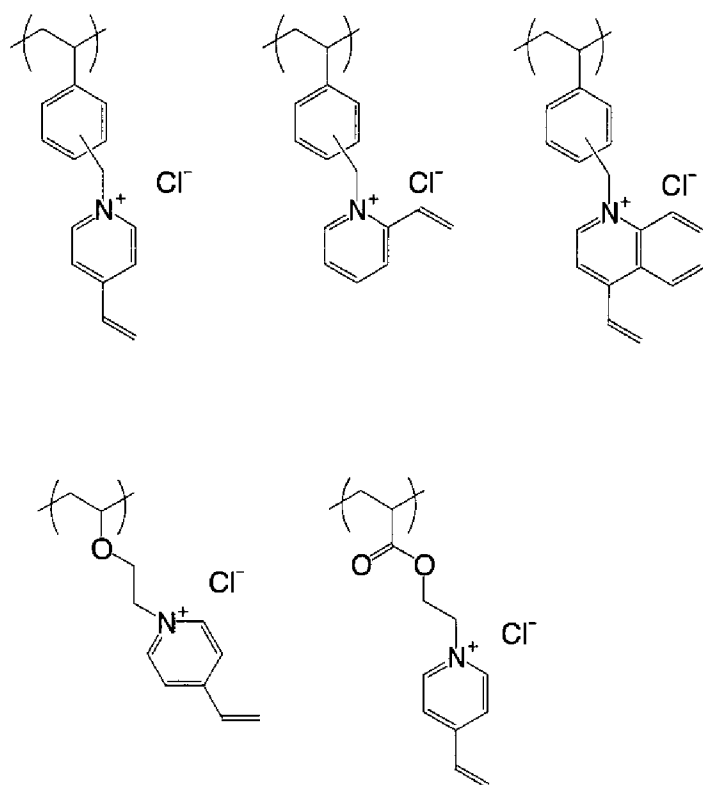
[0214] 一般式 (24) 中、 R^{23} は水素原子またはメチル基を表す。 R^{24} は置換可能な任意の原子または原子団を表す。 m は0～4の整数を表す。 A^- はアニオンを表す。また、ピリジニウム環は置換基としてベンゼン環を縮合したベンゾピリジニウムの形をとっても良く、この場合に於いてはキノリウム基および

イソキノリウム基を含む。

なお、一般式（２４）で表されるビニルピリジニウム基は、単結合、或いは、任意の原子または原子団からなる連結基を介してポリマー主鎖と連結しており、結合の仕方について特に制限はない。

以下に、一般式（２４）で表される官能基を有する高分子化合物の繰り返し単位として好ましい例を示すが、本発明はこれらの例に限定されるものではない。

[0215] [化58]



[0216] スチレン系ポリマーを合成する方法の一つとしては、上記一般式（２３）又は（２４）で表される官能基を有し、且つ、他の共重合成分と共重合可能な官能基を有するモノマー同士を公知の共重合法を用いて共重合する方法が挙げられる。ここで、スチレン系ポリマーは、一般式（２３）および（２４）で表される官能基のうち、いずれか一方のうち１種類のみを有するホモポリマーであっても良いし、いずれか一方、又は、双方の官能基のうちそれぞれ

れ2種類以上を有する共重合体であってもよい。

[0217] さらに、これらの官能基を含まない他の共重合モノマーとの共重合体であっても良い。この場合の他の共重合モノマーとしては、例えば前記ポリマーにアルカリ水溶液に対する可溶性を付与する目的等で、カルボキシ基含有モノマーを選択することが好ましく、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸2-カルボキシエチルエステル、メタクリル酸2-カルボキシエチルエステル、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、マレイン酸モノアルキルエステル、フマル酸モノアルキルエステル、4-カルボキシスチレン等のような例が挙げられる。

[0218] カルボキシ基を有するモノマー以外にも共重合体中に他のモノマー成分を導入して（多元）共重合体として合成、使用することも好ましく行うことが出来る。こうした場合に共重合体中に組み込むことが出来るモノマーとして、スチレン、4-メチルスチレン、4-ヒドロキシスチレン、4-アセトキシスチレン、4-カルボキシスチレン、4-アミノスチレン、クロロメチルスチレン、4-メトキシスチレン等のスチレン誘導体、ビニルホスホン酸、ビニルスルホン酸およびその塩、スチレンスルホン酸およびその塩、4-ビニルピリジン、2-ビニルピリジン、N-ビニルイミダゾール、N-ビニルカルバゾール、4-ビニルベンジルトリメチルアンモニウムクロライド、N-ビニルイミダゾールのメチルクロライドによる4級化物、4-ビニルベンジルピリジニウムクロライド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、フェニルマレイミド、ヒドロキシフェニルマレイミド、酢酸ビニル、クロロ酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、ステアリン酸ビニル、安息香酸ビニル等のビニルエステル類、メチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル等のビニルエーテル類、N-ビニルピロリドン、アクリロイルモルホリン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、アリルアルコール、ビニルトリメトキシシラン等各種モノマーを適宜共重合モノマーとして使用する。

[0219] スチレン系ポリマーとして上記のような共重合体を使用する場合、全共重合体組成中に占める一般式（23）及び／又は一般式（24）で表される官

能基を有する繰り返し単位の割合としては、20質量%以上であることが好ましく、40質量%以上であることがより好ましい。この範囲において、本発明の効果に優れ、高感度な架橋系を与える。

[0220] また、スチレン系ポリマーは、その繰り返し単位中に4級塩構造を含むことで、その性質が水溶性となる場合がある。このようなポリマーを含有する本発明の重合性組成物を平版印刷版原版の記録層として用いた場合には、露光後、水で現像することも可能となる。

特に、一般式(23)で表される官能基を繰り返し単位中に有し、且つ、主鎖と一般式(23)で表される官能基とを連結する連結基中に4級塩構造を有する場合(例えば、上記具体例P-6、P-23、及び、P-24等)には、このような構造を有するホモポリマーであっても良いが、こうした場合以外では、以下に挙げる他の共重合モノマーとの共重合体であることが好ましい。例えば、4-ビニルベンジルトリメチルアンモニウムクロライド、アクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド、メタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド、ジメチルアミノプロピルアクリルアミドのメチルクロライドによる4級化物、N-ビニルイミダゾールのメチルクロライドによる4級化物、4-ビニルベンジルピリジニウムクロライド等が好ましく使用される。

また、一般式(24)で表される官能基を繰り返し単位中に含む場合に於いては、ホモポリマーであっても良いし、上記他の共重合モノマーとの共重合体であっても良い。

[0221] 或いは、共重合体としてカルボキシル基を導入した場合に於いては、アルカリ水溶液で現像することも可能となる。何れの場合に於いても一般式(23)及び／又は一般式(24)で表される官能基を有する繰り返し単位の割合は20質量%以上であることが好ましく、これら以外の繰り返し単位の導入は目的に応じて自由に選択することが出来る。

[0222] スチレン系ポリマーの分子量としては、好ましくは重量平均分子量で10000~300000の範囲であり、より好ましくは、15000~200

000の範囲であり、最も好ましくは、20000～150000の範囲である。特に、本発明の重合性組成物を平版印刷版原版の記録層に用いた場合には、重量平均分子量がこの範囲内において画像部の強度に優れ、アルカリ性現像液による非画像部の現像性に優れる。

[0223] (その他の側鎖にエチレン性不飽和結合を有するポリマー)

その他の側鎖にエチレン性不飽和結合を有するポリマーとしては、側鎖にエチレン性不飽和基を有するノボラックポリマーとしては、例えば、特開平9-269596号公報に記載のポリマーに、特開2002-62648公報に記載の方法を用いて、側鎖にエチレン性不飽和結合を導入したポリマー等が挙げられる。

また、側鎖にエチレン性不飽和結合を有するアセタールポリマーとしては、例えば、特開2002-162741公報に記載のポリマー等が挙げられる。

さらに、側鎖にエチレン性不飽和結合を有するポリアミド系ポリマーとしては、例えば、特願2003-321022公報に記載のポリマー、又はその中で引用されているポリアミドポリマーに、特開2002-62648公報に記載の方法で側鎖にエチレン性不飽和結合を導入したポリマー等が挙げられる。

側鎖にエチレン性不飽和結合を有するポリイミドポリマーとしては、例えば、特願2003-339785公報に記載のポリマー、又はその中で引用されているポリイミドポリマーに、特開2002-62648公報に記載の方法で側鎖にエチレン性不飽和結合を導入したポリマー等が挙げられる。

[0224] (側鎖にエポキシ基またはオキセタニル基を有するポリマー)

本発明では、側鎖にエポキシ基またはオキセタニル基を有するポリマーを含んでいることも好ましい。側鎖にエポキシ基を有するポリマー、および上述の分子内に2個以上のエポキシ基を有する重合性モノマーまたはオリゴマーの具体例としては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラ

ック型エポキシ樹脂、脂肪族エポキシ樹脂等を挙げることができる。

これらの化合物は、市販品を用いてもよいし、ポリマーの側鎖へエポキシ基を導入することによっても得られる。

[0225] 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、JER827、JER828、JER834、JER1001、JER1002、JER1003、JER1055、JER1007、JER1009、JER1010（以上、ジャパンエポキシレジン（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、ジャパンエポキシレジン（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、ジャパンエポキシレジン（株）製）、EPICLON N-740、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（ジャパンエポキシレジン(株)製）等が挙げられる。

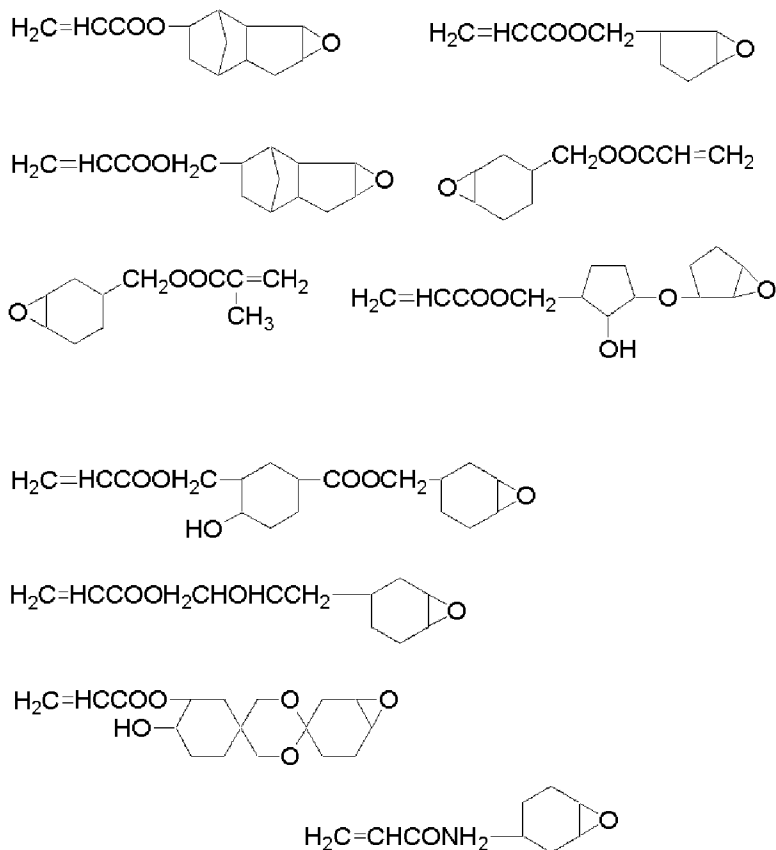
[0226] 側鎖にオキセタニル基を有するポリマー、および上述の分子内に2個以上のオキセタニル基を有する重合性モノマーまたはオリゴマーの具体例としては、アロンオキセタンOXT-121、OXT-221、OX-SQ、PNOX（以上、東亜合成(株)製）を用いることができる。

[0227] ポリマー側鎖へ導入して合成する場合、導入反応は、例えばトリエチルアミン、ベンジルメチルアミン等の3級アミン、ドデシルトリメチルアンモニウムクロライド、テトラメチルアンモニウムクロライド、テトラエチルアンモニウムクロライド、等の4級アンモニウム塩、ピリジン、トリフェニルフォスフィン等を触媒として有機溶剤中、反応温度50～150℃で数～数十時間反応させることにより行える。脂環式エポキシ不飽和化合物の導入量は得られるポリマーの酸価が5～200KOH・mg/gを満たす範囲になるように制御すると好ましい。また、分子量は重量平均で500～5000000、更には1000～500000の範囲が好ましい。

エポキシ不飽和化合物としてはグリシジル（メタ）アクリレートやアリルグリシジルエーテル等のエポキシ基としてグリシジル基を有するものも使用可能であるが、好ましいものは脂環式エポキシ基を有する不飽和化合物である。このようなものとしては例えば以下の化合物を例示することができる。

[0228]

[化59]



[0229] これらの重合性化合物について、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、近赤外線吸収性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、感度の観点では、1分子あたりの不飽和基含量が多い構造が好ましく、多くの場合は2官能以上が好ましい。また、近赤外線カットフィルタの強度を高める観点では、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、近赤外線吸収性組成物に含有される他の成分（例えば、金属酸化物、色素、重合開始剤）との相溶性、分散性に対しても、重合性化合物の選択・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種以上の併用により相溶性を向上させうることもある。また、支持体などの硬質表面との密着性を向上させる観点で特定の構造を選択することもあり得る。

[0230] 本発明の組成物へ重合性化合物の添加量は、溶剤を除いた全固形分に対して1～80重量%、より好ましくは15～70重量%、特に好ましくは20～60重量%の範囲で添加するのが好ましい。

重合性化合物は、1種類のみでも、2種類以上でもよく、2種類以上の場合は、合計量が上記範囲となる。

[0231] <バインダーポリマー>

本発明の組成物においては、皮膜特性向上などの目的で、バインダーポリマーを含むことができる。バインダーポリマーとしては、アルカリ可溶樹脂が好ましく用いられる。アルカリ可溶性樹脂を含有することにより、耐熱性などの向上や、塗布適正の微調整に効果がある。

[0232] 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、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。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、フェノール性水酸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。

上記重合後に酸基を付与しうるモノマーとしては、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モノマー、グリシジル（メタ）アクリレート等のエポキシ基を有するモノマー、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モノマー等が挙げられる。これら酸基を導入するための単量体は、1種のみであってもよい。

し、2種以上であってもよい。アルカリ可溶性バインダーに酸基を導入するには、例えば、酸基を有するモノマーおよび／または重合後に酸基を付与するモノマー（以下「酸基を導入するための単量体」と称することもある。）を、単量体成分として重合するようにすればよい。なお、重合後に酸基を付与するモノマーを単量体成分として酸基を導入する場合には、重合後に例えば後述するような酸基を付与するための処理が必要となる。

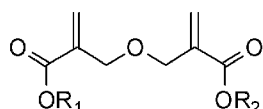
[0233] アルカリ可溶性樹脂の製造には、例えば、公知のラジカル重合法による方法を適用することができる。ラジカル重合法でアルカリ可溶性樹脂を製造する際の温度、圧力、ラジカル開始剤の種類及びその量、溶剤の種類等々の重合条件は、当業者において容易に設定可能であり、実験的に条件を定めるようにすることもできる。

[0234] アルカリ可溶性樹脂として用いられる線状有機高分子重合体としては、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単量体との共重合体が、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単量体としては、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）アクリレート及びアリール（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単量体は1種のみであってもよいし、2種以上であってもよい。

[0235] アルカリ可溶性樹脂としては、下記一般式(E D)

[化60]



一般式(E D)

(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。)で示される化合物(以下「エーテルダイマー」と称することもある。)を必須とする単量体成分を重合してなるポリマー(a)を、必須成分であるポリマー成分(A)として含むことも好ましい。これにより、本発明の組成物は、耐熱性ととも透明性にも極めて優れた硬化塗膜を形成しうる。市販品としては、例えばアクリキュアRD-F8(アクリル系樹脂)(日本触媒社製)などが挙げられる。

上記エーテルダイマーを示す上記一般式(1)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。

[0236] 上記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種のみであってもよいし、2種以上であってもよい。上記一般式 (E D) で示される化合物由来の構造体は、その他の単量体を共重合させてもよい。

[0237] 上記ノボラック樹脂としては、例えば、フェノール類とアルデヒド類とを酸触媒の存在下に縮合させて得られるものが挙げられる。上記フェノール類としては、例えば、フェノール、クレゾール、エチルフェノール、ブチルフェノール、キシレノール、フェニルフェノール、カテコール、レゾルシノール、ピロガロール、ナフトール、又はビスフェノールA等が挙げられる。

上記アルデヒド類としては、例えば、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、又はベンズアルデヒド等が挙げられる。

上記フェノール類及びアルデヒド類は、単独若しくは2種以上を組み合わせ用いることができる。

[0238] 上記ノボラック樹脂の具体例としては、例えば、メタクレゾール、パラクレゾール又はこれらの混合物とホルマリンとの縮合生成物が挙げられる。

[0239] 上記ノボラック樹脂は分別等の手段を用いて分子量分布を調節してもよい。又、ビスフェノールCやビスフェノールA等のフェノール系水酸基を有する低分子量成分を上記ノボラック樹脂に混合してもよい。

[0240] アルカリ可溶性樹脂としては、特に、ベンジル (メタ) アクリレート (B

zMA) / (メタ) アクリル酸 (MAA) 共重合体、又はこれらと他のモノマーからなる多元共重合体が好適である。この他、2-ヒドロキシエチルメタクリレートと共重合したもの、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、特開2004-300204号公報に記載の共重合体などが挙げられる。

[0241] アルカリ可溶性樹脂の酸価としては好ましくは30mg KOH / g ~ 200mg KOH / g、より好ましくは50mg KOH / g ~ 150mg KOH / gであることが好ましく、70 ~ 120mg KOH / gであることが最も好ましい。

また、アルカリ可溶性樹脂の重量平均分子量 (Mw) としては、2,000 ~ 50,000が好ましく、5,000 ~ 30,000がさらに好ましく、7,000 ~ 20,000が最も好ましい。

[0242] 本発明の組成物におけるバインダーポリマーの含有量は、ポリマーバインダーを含む場合、組成物の全固形分中に対して、1質量% ~ 80質量%であることが好ましく、10質量% ~ 70質量%であることがより好ましく、20 ~ 60質量%であることがさらに好ましい。

[0243] <重合開始剤>

本発明の組成物は、重合開始剤を含んでいてもよい。重合開始剤は1種類のみでも、2種類以上でもよく、2種類以上の場合、合計量が上記範囲となる。0.01質量% ~ 30質量%が好ましく、0.1質量% ~ 20質量%がより好ましく、0.1質量% ~ 15質量%が特に好ましい。

重合開始剤としては、光、熱のいずれか或いはその双方により重合性化合

物の重合を開始する能力を有する限り、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、光重合性化合物であることが好ましい。光で重合を開始させる場合、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、熱で重合を開始させる場合には、150℃～250℃で分解する重合開始剤が好ましい。

[0244] 本発明に用いる重合開始剤としては、少なくとも芳香族基を有する化合物であることが好ましく、例えば、アシルホスフィン化合物、アセトフェノン系化合物、 α -アミノケトン化合物、ベンゾフェノン系化合物、ベンゾインエーテル系化合物、ケタール誘導体化合物、チオキサントン化合物、オキシム化合物、ヘキサアリールビイミダゾール化合物、トリハロメチル化合物、アゾ化合物、有機過酸化物、ジアゾニウム化合物、ヨードニウム化合物、スルホニウム化合物、アジニウム化合物、ベンゾインエーテル系化合物、ケタール誘導体化合物、メタロセン化合物等のオニウム塩化合物、有機硼素塩化合物、ジスルホン化合物などが挙げられる。

感度の観点から、オキシム化合物、アセトフェノン系化合物、 α -アミノケトン化合物、トリハロメチル化合物、ヘキサアリールビイミダゾール化合物、及び、チオール化合物が好ましい。

以下、本発明に好適な重合開始剤の例を挙げるが、本発明はこれらに制限されるものではない。

[0245] アセトフェノン系化合物としては、具体的には、例えば、2,2-ジエトキシアセトフェノン、p-ジメチルアミノアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、p-ジメチルアミノアセトフェノン、4'-イソプロピル-2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)ブタノン-1、2-トリル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)ブタノン-1、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-

2-モルフォリノプロパノン-1、2-メチル-1-(4-メチルチオフェニル)-2-モルフォリノプロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタノン-1、2-(ジメチルアミノ)-2-[(4-メチルフェニル)メチル]-1-[4-(4-モルホリニル)フェニル]-1-ブタノン、及び、2-メチル-1-(4-メチルチオフェニル)-2-モルフォリノプロパン-1-オンなどが挙げられる。

[0246] トリハロメチル化合物として、より好適には、すくなくとも一つのモノ、ジ、又はトリハロゲン置換メチル基がs-トリアジン環に結合したs-トリアジン誘導体、具体的には、例えば、2,4,6-トリス(モノクロロメチル)-s-トリアジン、2,4,6-トリス(ジクロロメチル)-s-トリアジン、2,4,6-トリス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-メチル-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-n-プロピル-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(α , α , β -トリクロロエチル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-フェニル-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(p-メトキシフェニル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(3,4-エポキシフェニル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(p-クロロフェニル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-[1-(p-メトキシフェニル)-2,4-ブタジエニル]-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-スチリル-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(p-メトキシスチリル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(p-i-プロピルオキシスチリル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(p-トリル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4-ナトキシナフチル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-フェニルチオ-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-ベ

ンジルチオー-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2, 4, 6-トリス(ジブロモメチル)-s-トリアジン、2, 4, 6-トリス(トリブロモメチル)-s-トリアジン、2-メチル-4, 6-ビス(トリブロモメチル)-s-トリアジン、2-メトキシ-4, 6-ビス(トリブロモメチル)-s-トリアジン等が挙げられる。

[0247] ヘキサアリアルバイミダゾール化合物としては、例えば、特公平6-29285号公報、米国特許第3, 479, 185号、同第4, 311, 783号、同第4, 622, 286号等の各明細書に記載の種々の化合物、具体的には、2, 2'-ビス(オ-クロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルバイミダゾール、2, 2'-ビス(オ-ブロモフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルバイミダゾール、2, 2'-ビス(オ, p-ジクロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルバイミダゾール、2, 2'-ビス(オ-クロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラ(m-メトキシフェニル)バイミダゾール、2, 2'-ビス(オ, o'-ジクロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルバイミダゾール、2, 2'-ビス(オ-ニトロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルバイミダゾール、2, 2'-ビス(オ-メチルフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルバイミダゾール、2, 2'-ビス(オ-トリフルオロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルバイミダゾール等が挙げられる。

[0248] オキシム化合物としては、J. C. S. Perkin II (1979) 1653-1660、J. C. S. Perkin II (1979) 156-162、Journal of Photopolymer Science and Technology (1995) 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号公報記載の化合物、BASFジャパン社製 IRGACURE OX

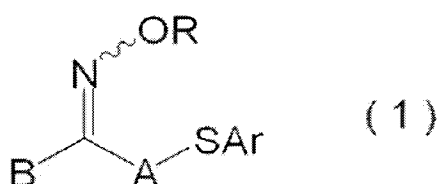
E O 1 (1, 2-オクタジオン, 1-[4-(フェニルチオ)-, 2-(O-ベンゾイルオキシム)]), IRGACURE OXE O 2 (エタノン, 1-[9-エチル-6-(2-メチルベンゾイル)-9H-カルバゾール-3-イル]-, 1-(O-アセチルオキシム)), 2-(アセチルオキシイミノメチル)チオキサンテン-9-オン等が挙げられる。

好ましくは更に、特開2007-231000公報、及び、特開2007-322744公報に記載される環状オキシム化合物に対しても好適に用いることができる。

他にも、特開2007-269779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2009-191061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。

具体的には、オキシム化合物としては、下記式(1)で表される化合物も好ましい。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。

[0249] [化61]



[0250] (式(1)中、R及び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。)

上記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。上記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、更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又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。

[0251] 置換基を有していてもよいアルキル基としては、炭素数1～30のアルキル基が好ましく、具体的には、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、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、トリフルオロメチル基、2-エチルヘキシル基、フェナシル基、1-ナフトイルメチル基、2-ナフトイルメチル基、4-メチルスルファニルフェナシル基、4-フェニルスルファニルフェナシル基、4-ジメチルアミノフェナシル基、4-シアノフェナシル基、4-メチルフェナシル基、2-メチルフェナシル基、3-フルオロフェナシル基、3-トリフルオロメチルフェナシル基、及び、3-ニトロフェナシル基が例示できる。

[0252] 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-、m-及びp-トリル基、キシリル基、o-、m-及びp-クメニル基、メシチル基、ペントレニル基、ビナフタレニル基、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、ルビ

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。

[0253] 置換基を有していてもよいアシル基としては、炭素数2～20のアシル基が好ましく、具体的には、アセチル基、プロパノイル基、ブタノイル基、トリフルオロアセチル基、ペンタノイル基、ベンゾイル基、1-ナフトイル基、2-ナフトイル基、4-メチルスルファニルベンゾイル基、4-フェニルスルファニルベンゾイル基、4-ジメチルアミノベンゾイル基、4-ジエチルアミノベンゾイル基、2-クロロベンゾイル基、2-メチルベンゾイル基、2-メトキシベンゾイル基、2-ブトキシベンゾイル基、3-クロロベンゾイル基、3-トリフルオロメチルベンゾイル基、3-シアノベンゾイル基、3-ニトロベンゾイル基、4-フルオロベンゾイル基、4-シアノベンゾイル基、及び、4-メトキシベンゾイル基が例示できる。

[0254] 置換基を有していてもよいアルコキシカルボニル基としては、炭素数2～20のアルコキシカルボニル基が好ましく、具体的には、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基、ヘキシルオキシカルボニル基、オクチルオキシカルボニル基、デシルオキシカルボニル基、オクタデシルオキシカルボニル基、及び、トリフルオロメチルオキシカルボニル基が例示できる。

[0255] 置換基を有していてもよいアリールオキシカルボニル基として具体的には、フェノキシカルボニル基、1-ナフチルオキシカルボニル基、2-ナフチルオキシカルボニル基、4-メチルスルファニルフェニルオキシカルボニル基、4-フェニルスルファニルフェニルオキシカルボニル基、4-ジメチルアミノフェニルオキシカルボニル基、4-ジエチルアミノフェニルオキシカルボニル基、2-クロロフェニルオキシカルボニル基、2-メチルフェニルオキシカルボニル基、2-メトキシフェニルオキシカルボニル基、2-ブトキシフェニルオキシカルボニル基、3-クロロフェニルオキシカルボニル基、3-トリフルオロメチルフェニルオキシカルボニル基、3-シアノフェニルオキシカルボニル基、3-ニトロフェニルオキシカルボニル基、4-フル

オロフェニルオキシカルボニル基、4-シアノフェニルオキシカルボニル基、及び、4-メトキシフェニルオキシカルボニル基が例示できる。

[0256] 置換基を有していてもよい複素環基としては、窒素原子、酸素原子、硫黄原子若しくはリン原子を含む、芳香族又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、イソベンゾフランニル基、クロメニル基、キサントニル基、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、及び、チオキサントリル基が例示できる。

[0257] 置換基を有していてもよいアルキルチオカルボニル基として具体的には、メチルチオカルボニル基、プロピルチオカルボニル基、ブチルチオカルボニル基、ヘキシルチオカルボニル基、オクチルチオカルボニル基、デシルチオカルボニル基、オクタデシルチオカルボニル基、及び、トリフルオロメチルチオカルボニル基が例示できる。

[0258] 置換基を有していてもよいアリールチオカルボニル基として具体的には、1-ナフチルチオカルボニル基、2-ナフチルチオカルボニル基、4-メチ

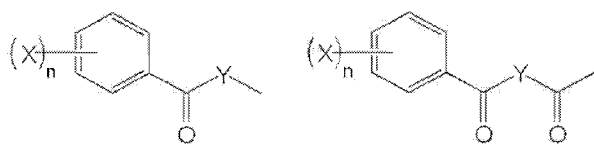
ルスルファニルフェニルチオカルボニル基、4-フェニルスルファニルフェニルチオカルボニル基、4-ジメチルアミノフェニルチオカルボニル基、4-ジエチルアミノフェニルチオカルボニル基、2-クロロフェニルチオカルボニル基、2-メチルフェニルチオカルボニル基、2-メトキシフェニルチオカルボニル基、2-ブトキシフェニルチオカルボニル基、3-クロロフェニルチオカルボニル基、3-トリフルオロメチルフェニルチオカルボニル基、3-シアノフェニルチオカルボニル基、3-ニトロフェニルチオカルボニル基、4-フルオロフェニルチオカルボニル基、4-シアノフェニルチオカルボニル基、及び、4-メトキシフェニルチオカルボニル基が挙げられる。

[0259] 上記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を表す。また、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。また、前述した置換基は、更に他の置換基で置換されていてもよい。

[0260] 中でも、特に好ましくは以下に示す構造である。

下記の構造中、Y、X、及び、nは、それぞれ、後述する式(2)におけるY、X、及び、nと同義であり、好ましい例も同様である。

[0261] [化62]



[0262] 上記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、シクロヘキシレン基、アルキニレン基が挙げられる。また、これらの基は1以上の置換基を有していてもよい。置換基としては、前述した置換基が例示できる。また、前述した置換基は、更に他の置換基で置換されていてもよい。

中でも、Aとしては、感度を高め、加熱経時による着色を抑制する点から、無置換のアルキレン基、アルキル基（例えば、メチル基、エチル基、t e

r t ーブチル基、ドデシル基)で置換されたアルキレン基、アルケニル基(例えば、ビニル基、アリル基)で置換されたアルキレン基、アリール基(例えば、フェニル基、p ートリル基、キシリル基、クメニル基、ナフチル基、アンスリル基、フェナントリル基、スチリル基)で置換されたアルキレン基が好ましい。

[0263] 上記A rで表される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、また、置換基を有していてもよい。置換基としては、先に置換基を有していてもよいアリール基の具体例として挙げた置換アリール基に導入された置換基と同様のものが例示できる。

中でも、感度を高め、加熱経時による着色を抑制する点から、置換又は無置換のフェニル基が好ましい。

[0264] 式(1)においては、上記A rと隣接するSとで形成される「S A r」の構造が、以下に示す構造であることが感度の点で好ましい。なお、Meはメチル基を表し、Etはエチル基を表す。

[0265]

びA rと同義であり、好ましい例も同様である。

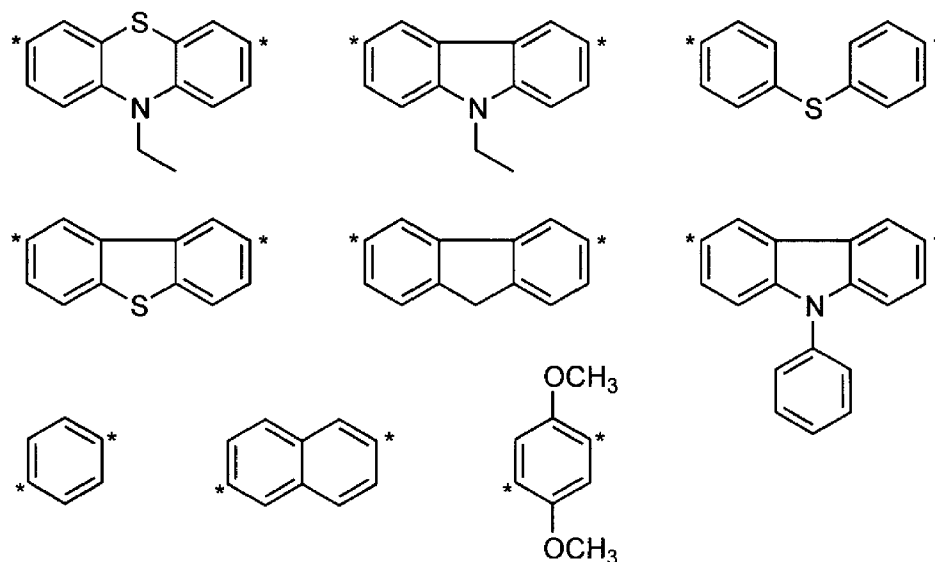
[0269] 上記Xで表される一価の置換基としては、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アミノ基、複素環基、ハロゲン原子が挙げられる。また、これらの基は1以上の置換基を有していてもよい。置換基としては、前述した置換基が例示できる。また、前述した置換基は、更に他の置換基で置換されていてもよい。

[0270] これらの中でも、Xとしては、溶剤溶解性と長波長領域の吸収効率向上の点から、アルキル基が好ましい。

また、式(2)におけるnは、0～5の整数を表し、0～2の整数が好ましい。

[0271] 上記Yで表される二価の有機基としては、以下に示す構造が挙げられる。なお、以下に示される基において、*は、上記式(2)において、Yと隣接する炭素原子との結合位置を示す。

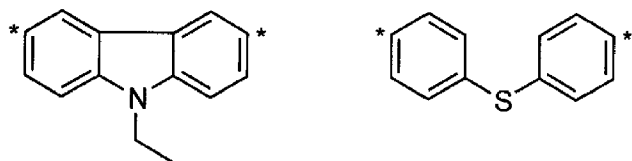
[0272] [化65]



[0273] 中でも、高感度化の観点から、下記に示す構造が好ましい。

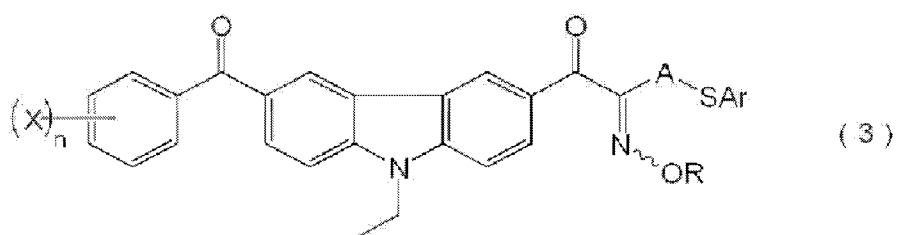
[0274]

[化66]



[0275] 更にオキシム化合物は、下記式（３）で表される化合物であることも好ましい。

[0276] [化67]

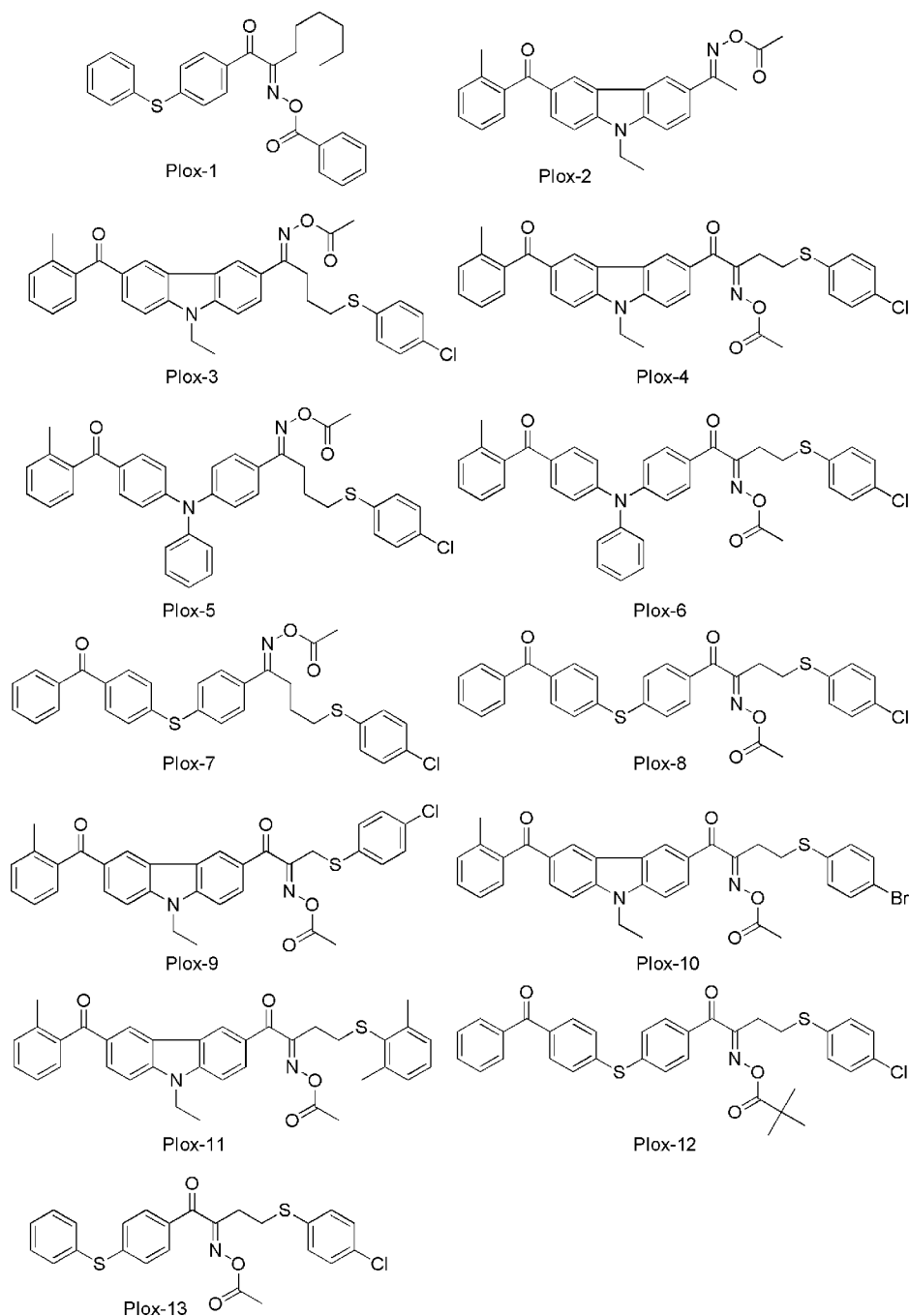


[0277] 式（３）におけるR、X、A、Ar、及び、nは、上記式（２）におけるR、X、A、Ar、及び、nとそれぞれ同義であり、好ましい例も同様である。

[0278] 以下、好適に用いられるオキシム化合物の具体例（P l o x - 1）～（P l 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。

[0279]

[化68]



[0280] 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であることが好ましく、360 nm～480 nmの波長領域に吸収波長を有するものであることがより好ましく、365 nm及び455 nmの吸光度が高いものが特に好ましい。

[0281] オキシム化合物は、365 nm又は405 nmにおけるモル吸光係数が、

感度の観点から、3,000～300,000であることが好ましく、5,000～300,000であることがより好ましく、10,000～200,000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（V a r i a n社製C a r r y - 5 s p c t r o p h o t o m e t e r）にて、酢酸エチル溶剤を用い、0.01g/Lの濃度で測定することが好ましい。

[0282] 光重合開始剤としては、オキシム化合物、アセトフェノン系化合物、及び、アシルホスフィン化合物からなる群より選択される化合物が更に好ましい。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オキシド系開始剤、及び、既述のオキシム系開始剤、更にオキシム系開始剤として、特開2001-233842号記載の化合物も用いることができる。

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-379（商品名：いずれもBASFジャパン社製）を用いることができる。また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ジャパン社製）を用いることができる。

[0283] <界面活性剤>

本発明の組成物は、界面活性剤を含んでいてもよい。界面活性剤は、1種のみを用いてもよいし、2種類以上を組み合わせてもよい。界面活性剤の添加量は、本発明の組成物の全質量に対して、0.001質量%～2.0質量%が好ましく、より好ましくは0.005質量%～1.0質量%であり、さらに好ましくは、0.01～0.1質量%以下である。

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。

[0284] 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。

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。

[0285] 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、近赤外線吸収性組成物中における溶解性も良好である。

[0286] 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。

[0287] 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。

[0288] 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）重合体ポリフロノ. 75、No. 90、No. 95（共栄社化学（株）製）、W001（裕商（株）製）等が挙げられる。

[0289] 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。

[0290] 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」、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」、信越シリコン株式会社製「KP341」、「KF6001」、「KF6002」、ビックケミー社製「BYK307」、「BYK323」、「BYK330」等が挙げられる。

[0291] <その他の成分>

本発明の近赤外線吸収性組成物には、上記必須成分や上記好ましい添加剤に加え、本発明の効果を損なわない限りにおいて、目的に応じてその他の成分を適宜選択して用いてもよい。

併用可能なその他の成分としては、例えば、バインダーポリマー、分散剤、増感剤、架橋剤、硬化促進剤、フィラー、熱硬化促進剤、熱重合禁止剤、可塑剤などが挙げられ、更に基材表面への密着促進剤及びその他の助剤類（例えば、導電性粒子、充填剤、消泡剤、難燃剤、レベリング剤、剥離促進剤、酸化防止剤、香料、表面張力調整剤、連鎖移動剤など）を併用してもよい。

これらの成分を適宜含有させることにより、目的とする近赤外線吸収フィルタの安定性、膜物性などの性質を調整することができる。

これらの成分は、例えば、特開2012-003225号公報の段落番号0183～、特開2008-250074号公報の段落番号0101～0102、特開2008-250074号公報の段落番号0103～0104、特開2008-250074号公報の段落番号0107～0109等の記載を参酌でき、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。

[0292] 本発明の組成物は、組成物の固形分の割合が10～90質量%であり、10～50質量%がより好ましく、10～30質量%がさらに好ましい。このような数値範囲とすることで塗布工程が実施し易くなり、均一な膜面とすることが可能となる。

[0293] 本発明の近赤外線吸収性組成物は、液状とすることができるため、例えば、スピン塗布することにより膜を形成するという簡単な工程によって、近赤外線カットフィルタを容易に製造でき、上記した従来の近赤外線カットフィルタにおける不十分な製造適性を改善することができる。

[0294] 本発明の近赤外線吸収性組成物の用途は、特に限定されないが、固体撮像素子基板の受光側における近赤外線カットフィルタ用（例えば、ウエハーレベルレンズに対する近赤外線カットフィルタ用など）、固体撮像素子基板の裏面側（受光側とは反対側）における近赤外線カットフィルタ用などを挙げることができ、固体撮像素子基板の受光側における遮光膜用であることが好ましい。特に、本発明では、固体撮像素子用イメージセンサ上に有し、塗膜形成して好ましく用いられる。具体的には、固体撮像素子用イメージセンサ

上に直接塗膜形成して用いられる態様、固体撮像素子用イメージセンサ上にガラス基板などを介して塗膜形成して用いられる態様が挙げられる。

また、本発明の近赤外線吸収性組成物の粘度は、 $1\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以上 $3000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下の範囲にあることが好ましく、より好ましくは、 $10\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以上 $2000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下の範囲であり、さらに好ましくは、 $100\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以上 $1500\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下の範囲である。

本発明の近赤外線吸収性組成物が、固体撮像素子基板の受光側における近赤外線カットフィルタ用である場合、厚膜形成性と均一塗布性の観点から、 $10\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以上 $3000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下の範囲にあることが好ましく、より好ましくは、 $500\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以上 $1500\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下の範囲であり、最も好ましくは、 $700\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以上 $1400\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下の範囲である。

[0295] 本発明は、上記した本発明の近赤外線吸収性組成物を用いて得られる近赤外線カットフィルタにも関する。このような近赤外線カットフィルタは、本発明の近赤外線吸収性組成物より形成されているので、近赤外領域における遮光性（近赤外線遮蔽性）が高く、可視光領域における透光性（可視光線透過性）が高く、かつ、耐光性及び耐湿性等の耐候性に優れる近赤外線カットフィルタである。特に、本発明では、 $700\sim2500\text{ nm}$ の波長領域の近赤外線カットフィルタとして有益である。

更に、本発明は、固体撮像素子基板の受光側において、本発明の近赤外線吸収性組成物を適用（好ましくは塗布、さらに好ましくはスピン塗布）することにより膜を形成する工程を有する、近赤外線カットフィルタの製造方法にも関する。

[0296] 近赤外線カットフィルタを形成するには、まず、上記本発明の近赤外線吸収性組成物により膜を形成する。膜は、上記近赤外線吸収性組成物を含んで形成される膜であれば、特に制限はなく、膜厚、積層構造などについては、目的に応じて適宜選択することができる。

[0297] 上記膜の形成方法としては、支持体上に、本発明の近赤外線吸収性組成物

（組成物における固形分が上記溶剤に溶解、乳化又は分散させてなる塗布液）を直接適用（好ましくは塗布）し、乾燥させることにより形成する方法が挙げられる。

[0298] 支持体は、固体撮像素子基板であっても、固体撮像素子基板の受光側に設けられた別の基板（例えば後述のガラス基板 30）であっても、固体撮像素子基板の受光側に設けられた平坦化層等の層であっても良い。

近赤外線吸収性組成物（塗布液）を支持体上に適用する方法は、例えば、スピンコーター、スリットスピンコーター等を用いることにより実施できる。

また、塗膜の乾燥条件としては、各成分、溶剤の種類、使用割合等によっても異なるが、通常 60℃～150℃の温度で 30 秒間～15 分間程度である。

[0299] 本発明の近赤外線吸収性組成物を用いて近赤外線カットフィルタを形成する方法は、その他の工程を含んでも良い。

[0300] 上記その他の工程としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、基材の表面処理工程、前加熱工程（プリベーク工程）、硬化処理工程、後加熱工程（ポストベーク工程）などが挙げられる。

[0301] <前加熱工程・後加熱工程>

前加熱工程及び後加熱工程における加熱温度は、通常、80℃～200℃であり、90℃～150℃であることが好ましい。

前加熱工程及び後加熱工程における加熱時間は、通常、30 秒～240 秒であり、60 秒～180 秒であることが好ましい。

[0302] <硬化処理工程>

硬化処理工程は、必要に応じ、形成された上記膜に対して硬化処理を行う工程であり、この処理を行うことにより、近赤外線カットフィルタの機械的強度が向上する。

上記硬化処理工程としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、全面露光処理、全面加熱処理などが好適に挙げら

れる。ここで、本発明において「露光」とは、各種波長の光のみならず、電子線、X線などの放射線照射をも包含する意味で用いられる。

露光は放射線の照射により行うことが好ましく、露光に際して用いることができる放射線としては、特に、電子線、KrF、ArF、g線、h線、i線等の紫外線や可視光が好ましく用いられる。好ましくは、KrF、g線、h線、i線が好ましい。

露光方式としては、ステッパ露光や、高圧水銀灯による露光などが挙げられる。

露光量は $5\text{ mJ} / \text{cm}^2 \sim 3000\text{ mJ} / \text{cm}^2$ が好ましく $10\text{ mJ} / \text{cm}^2 \sim 2000\text{ mJ} / \text{cm}^2$ がより好ましく、 $50\text{ mJ} / \text{cm}^2 \sim 1000\text{ mJ} / \text{cm}^2$ が最も好ましい。

[0303] 全面露光処理の方法としては、例えば、形成された上記膜の全面を露光する方法が挙げられる。近赤外線吸収性組成物が重合性化合物を含有する場合、全面露光により、上記組成物より形成される膜中の重合成分の硬化が促進され、上記膜の硬化が更に進行し、機械的強度、耐久性が改良される。

上記全面露光を行う装置としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、超高圧水銀灯などのUV露光機が好適に挙げられる。

[0304] また、全面加熱処理の方法としては、形成された上記膜の全面を加熱する方法が挙げられる。全面加熱により、パターンの膜強度が高められる。

全面加熱における加熱温度は、 $120^\circ\text{C} \sim 250^\circ\text{C}$ が好ましく、 $120^\circ\text{C} \sim 250^\circ\text{C}$ がより好ましい。前記加熱温度が 120°C 以上であれば、加熱処理によって膜強度が向上し、 250°C 以下であれば、上記膜中の成分の分解が生じ、膜質が弱く脆くなることを防止できる。

全面加熱における加熱時間は、3分～180分が好ましく、5分～120分がより好ましい。

全面加熱を行う装置としては、特に制限はなく、公知の装置の中から、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ドライオーブン、ホットプレ

ート、ＩＲヒーターなどが挙げられる。

[0305] また、本発明は、固体撮像素子基板と、上記固体撮像素子基板の受光側に配置された近赤外線カットフィルタとを有するカメラモジュールであって、上記近赤外線カットフィルタが本発明の近赤外線カットフィルタである、カメラモジュールにも関する。

[0306] 以下、本発明の実施形態に係るカメラモジュールを、図１及び図２を参照しながら説明するが、本発明は以下の具体例によって限定されることはない。

なお、図１及び図２にわたり、共通する部分には共通する符号を付す。

また、説明に際し、「上」、「上方」及び「上側」は、シリコン基板１０から見て遠い側を指し、「下」、「下方」及び「下側」は、はシリコン基板１０に近い側を指す。

[0307] 図１は、固体撮像素子を備えたカメラモジュールの構成を示す概略断面図である。

図１に示すカメラモジュール２００は、実装基板である回路基板７０に接続部材であるハンダボール６０を介して接続されている。

詳細には、カメラモジュール２００は、シリコン基板の第１の主面に撮像素子部を備えた固体撮像素子基板１００と、固体撮像素子基板１００の第１の主面側（受光側）に設けられた平坦化層４６と、平坦化層４６の上に設けられた近赤外線カットフィルタ４２と、近赤外線カットフィルタ４２の上方に配置されるガラス基板３０（光透過性基板）と、ガラス基板３０の上方に配置され内部空間に撮像レンズ４０を有するレンズホルダー５０と、固体撮像素子基板１００及びガラス基板３０の周囲を囲うように配置された遮光兼電磁シールド４４と、を備えて構成されている。各部材は、接着剤２０、４５により接着されている。

本発明は、固体撮像素子基板と、上記固体撮像素子基板の受光側に配置された赤外線カットフィルタとを有するカメラモジュールの製造方法であって、固体撮像素子基板の受光側において、上記本発明の赤外線吸収性液状組成

物をスピン塗布することにより膜を形成する工程にも関する。

よって、本実施形態に係るカメラモジュールにおいては、例えば、平坦化層 46 の上に、本発明の赤外線吸収性液状組成物をスピン塗布することにより膜を形成して、赤外線カットフィルタ 42 を形成する。スピン塗布することにより膜を形成し、赤外線カットフィルタを製造する方法は上記した通りである。

カメラモジュール 200 では、外部からの入射光 11 が、撮像レンズ 40、ガラス基板 30、赤外線カットフィルタ 42、平坦化層 46 を順次透過した後、固体撮像素子基板 100 の撮像素子部に到達するようになっている。

また、カメラモジュール 200 は、固体撮像素子基板 100 の第 2 の主面側で、ハンダボール 60（接続材料）を介して回路基板 70 に接続されている。

[0308] 図 2 は、図 1 中の固体撮像素子基板 100 を拡大した断面図である。

固体撮像素子基板 100 は、基体であるシリコン基板 10、撮像素子 12、層間絶縁膜 13、ベース層 14、赤色のカラーフィルタ 15 R、緑色のカラーフィルタ 15 G、青色のカラーフィルタ 15 B、オーバーコート 16、マイクロレンズ 17、遮光膜 18、絶縁膜 22、金属電極 23、ソルダレジスト層 24、内部電極 26、及び素子面電極 27 を備えて構成されている。

但し、ソルダレジスト層 24 は省略されていてもよい。

[0309] まず、固体撮像素子基板 100 の第 1 の主面側の構成を中心に説明する。

図 2 に示すように、固体撮像素子基板 100 の基体であるシリコン基板 10 の第 1 の主面側に、CCD や CMOS 等の撮像素子 12 が 2 次元に複数配列された撮像素子部が設けられている。

撮像素子部における撮像素子 12 上には層間絶縁膜 13 が形成されており、層間絶縁膜 13 上にはベース層 14 が形成されている。更にベース層 14 上には、撮像素子 12 に対応するように、赤色のカラーフィルタ 15 R、緑色のカラーフィルタ 15 G、青色のカラーフィルタ 15 B（以下、これらをまとめて「カラーフィルタ 15」ということがある）がそれぞれ配置されて

いる。

赤色のカラーフィルタ 15 R、緑色のカラーフィルタ 15 G、青色のカラーフィルタ 15 B の境界部、及び撮像素子部の周辺には、図示しない遮光膜が設けられていてもよい。この遮光膜は、例えば、公知のブラックのカラーレジストを用いて作製できる。

カラーフィルタ 15 上にはオーバーコート 16 が形成され、オーバーコート 16 上には撮像素子 12（カラーフィルタ 15）に対応するようにマイクロレンズ 17 が形成されている。

そして、マイクロレンズ 17 の上には、上記平坦化層 46 が設けられている。

[0310] また、第 1 の主面側の撮像素子部の周辺は、周辺回路（不図示）及び内部電極 26 が設けられており、内部電極 26 は、周辺回路を介して撮像素子 12 と電氣的に接続されている。

更に、内部電極 26 上には、層間絶縁膜 13 を介して素子面電極 27 が形成されている。内部電極 26 と素子面電極 27 間の層間絶縁膜 13 内には、これら電極間を電氣的に接続するコンタクトプラグ（不図示）が形成されている。素子面電極 27 は、コンタクトプラグ、内部電極 26 を介して電圧の印加及び信号の読み出しなどに使用される。

素子面電極 27 上には、ベース層 14 が形成されている。ベース層 14 上にはオーバーコート 16 が形成されている。素子面電極 27 上に形成されたベース層 14 及びオーバーコート 16 が開口されて、パッド開口部が形成され、素子面電極 27 の一部が露出している。

[0311] 以上が固体撮像素子基板 100 の第 1 の主面側の構成であるが、平坦化層 46 の上に近赤外線カットフィルタ 42 が設けられる代わりに、ベース層 14 とカラーフィルタ 15 との間、あるいは、カラーフィルタ 15 とオーバーコート 16 との間に、近赤外線カットフィルタが設けられる形態であってもよい。

固体撮像素子基板 100 の第 1 の主面側において、撮像素子部の周辺には

接着剤 20 が設けられ、この接着剤 20 を介し、固体撮像素子基板 100 とガラス基板 30 とが接着される。

[0312] また、シリコン基板 10 は、前記シリコン基板 10 を貫通する貫通孔を有しており、貫通孔内には、金属電極 23 の一部である貫通電極が備えられている。この貫通電極により、撮像素子部と回路基板 70 とが電氣的に接続されている。

[0313] 次に、固体撮像素子基板 100 の第 2 の主面側の構成を中心に説明する。

前記第 2 の主面側には、第 2 の主面上から貫通孔の内壁にわたり絶縁膜 22 が形成されている。

絶縁膜 22 上には、シリコン基板 10 の第 2 の主面上の領域から貫通孔の内部に至るようにパターニングされた金属電極 23 が設けられている。金属電極 23 は、固体撮像素子基板 100 中の撮像素子部と回路基板 70 との接続用の電極である。

上記貫通電極は、この金属電極 23 のうち、貫通孔の内部に形成された部分である。貫通電極は、シリコン基板 10 及び層間絶縁膜の一部を貫通して内部電極 26 の下側に至り、前記内部電極 26 に電氣的に接続されている。

[0314] 更に、第 2 の主面側には、金属電極 23 が形成された第 2 の主面上を覆い、かつ、前記金属電極 23 上の 1 部を露出する開口部を有するソルダレジスト層 24（保護絶縁膜）が設けられている。

更に、第 2 の主面側には、ソルダレジスト層 24 が形成された第 2 の主面上を覆い、かつ、前記金属電極 23 上の 1 部が露出する開口部を有する遮光膜 18 が設けられている。

なお、図 2 では、遮光膜 18 は、金属電極 23 の 1 部を覆い、残りの部分を露出させるようにパターニングされているが、金属電極 23 の全部を露出させるようにパターニングされていてもよい（ソルダレジスト層 24 のパターニングについても同様である）。

また、ソルダレジスト層 24 は省略されていてもよく、金属電極 23 が形成された第 2 の主面上に、遮光膜 18 が直接形成されていてもよい。

[0315] 露出された金属電極 23 上には、接続部材としてのハンダボール 60 が設けられ、このハンダボール 60 を介し、固体撮像素子基板 100 の金属電極 23 と、回路基板 70 の不図示の接続用電極と、が電氣的に接続される。

[0316] 以上、固体撮像素子基板 100 の構成について説明したが、特開 2009-158863 号公報中段落 0033~0068 に記載の方法や、特開 2009-99591 号公報中段落 0036~0065 に記載の方法など、公知の方法により形成できる。

層間絶縁膜 13 は、例えば、スパッタや CVD (Chemical vapor deposition) 等により SiO₂ 膜又は SiN 膜として形成する。

カラーフィルタ 15 は、例えば、公知のカラーレジストを用い、フォトリソグラフィーにより形成する。

オーバーコート 16 及びベース層 14 は、例えば、公知の有機層間膜形成用レジストを用い、フォトリソグラフィーにより形成する。

マイクロレンズ 17 は、例えば、スチレン系ポリマー等を用い、フォトリソグラフィー等により形成する。

ソルダレジスト層 24 は、例えばフェノール系ポリマー、あるいはポリイミド系ポリマー、アミン系ポリマーを含む公知のソルダレジストを用い、フォトリソグラフィーにより形成されることが好ましい。

ハンダボール 60 は、例えば、Sn-Pb (共晶)、95Pb-Sn (高鉛高融点半田)、Pbフリー半田として、Sn-Ag、Sn-Cu、Sn-Ag-Cu などを用いて形成する。ハンダボール 60 は、例えば、直径 100 μm~1000 μm (好ましくは直径 150 μm~700 μm) の球状に形成する。

内部電極 26 及び素子面電極 27 は、例えば、CMP (Chemical Mechanical Polishing)、又はフォトリソグラフィー及びエッチングにより、Cu 等の金属電極として形成する。

金属電極 23 は、例えば、スパッタ、フォトリソグラフィー、エッチング

、及び電解めっきにより、Cu、Au、Al、Ni、W、Pt、Mo、Cu化合物、W化合物、Mo化合物等の金属電極として形成する。金属電極23は、単層構成でも2層以上からなる積層構成であってもよい。金属電極23の膜厚は、例えば、 $0.1\mu\text{m}\sim 20\mu\text{m}$ （好ましくは $0.1\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ ）とする。シリコン基板10としては特に限定されないが、基板裏面を削ることによって薄くしたシリコン基板を用いることができる。基板の厚さは限定されないが、例えば、厚み $20\mu\text{m}\sim 200\mu\text{m}$ （好ましくは $30\sim 150\mu\text{m}$ ）のシリコンウエハーを用いる。

シリコン基板10の貫通孔は、例えば、フォトリソグラフィー及びRIE（Reactive Ion Etching）により形成する。

[0317] 以上、カメラモジュールの一実施形態について図1及び図2を参照して説明したが、上記一実施形態は図1及び図2の形態に限られるものではない。

実施例

[0318] 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。

[0319] （銅錯体Aとその調整方法）

無水安息香酸銅5g、およびメタクリロイルオキシエチルホスフェート（城北化学工業（株）社製）7gをアセトン25ml中に溶解し、室温で4時間攪拌しながら反応を進行させた。得られた反応生成物を、ヘキサン溶剤中に滴下し、沈殿物を濾過により抽出、乾燥することで銅錯体Aを得た。

[0320] （銅錯体Bとその調整方法）

銅錯体Aの調整方法において、メタクリロイルオキシエチルホスフェートの代わりに、ビス（2-メタクリロイルオキシエチル）ホスフェート（城北化学工業（株）製）を用い、目的物を得た。

[0321] （銅錯体Cとその調整方法）

銅錯体 A の調整方法において、メタクリロイルオキシエチルホスフェートの代わりに、ホスマー P P（ユニケミカル（株）製）を用い、目的物を得た。

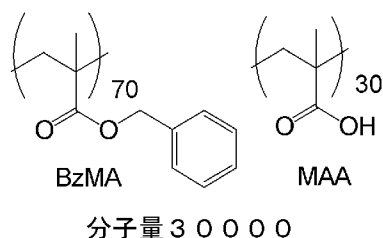
[0322]（実施例 1）

下記の化合物を混合して、実施例 1 の近赤外線吸収性組成物を調製した。

・銅錯体 B	30 質量部
・下記構造のバインダー（バインダーポリマー）	69.8 質量部
・F-781（DIC 株式会社製；界面活性剤）	0.2 質量部
・プロピレングリコールモノメチルエーテル（PGME）（溶剤）	100 質量部

[化69]

バインダー：



[0323]（実施例 2）

下記の化合物を混合して、実施例 2 の近赤外線吸収性組成物を調製した。

・銅錯体 B	30 質量部
・A-TMMT（新中村化学製、ペンタエリスリトールテトラアクリレート）（重合性化合物）	34.9 質量部
・JER157S65（エポキシ樹脂、ジャパンエポキシレジン（株）製）（重合性化合物）	34.9 質量部
・F-781（DIC 株式会社製；界面活性剤）	0.2 質量部
・プロピレングリコールモノメチルエーテル（PGME）（溶剤）	100 質量部

[0324]（実施例 3～13、16～19、比較例 1～3）

銅錯体、および溶剤の種類を下記表のようにした以外は、実施例 2 と同様

の組成とすることで、各実施例、各比較例の近赤外線吸収性組成物を調製した。固形分は添加する溶剤の量を調製して、変更し、A-TMMTとJER 157S65と（この2つの質量比率は常に1：1）を調整した。なお、実施例19は、全体固形分量が70%になるように調製し、実施例20は、全体固形分量が35%になるように調製した。

[0325]（実施例14）

実施例7において、銅錯体Bを銅錯体Aにした以外は、実施例7と同様にして、実施例14の近赤外線吸収性組成物を調製した。

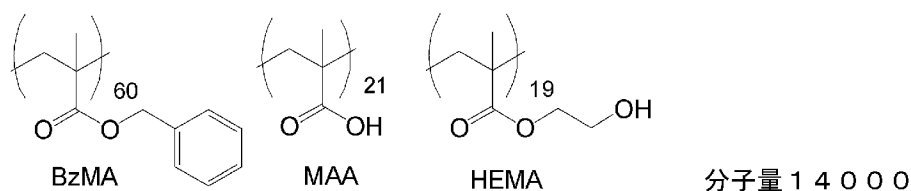
[0326]（実施例15）

実施例7において、銅錯体Bを銅錯体Cにした以外は、実施例7と同様にして、実施例15の近赤外線吸収性組成物を調製した。

[0327]（実施例21）

実施例1において、バインダーを、下記の構造のバインダーに変更する以外は実施例1と同様にして、実施例19の近赤外線吸収性組成物を調製した。

[化70]



[0328]（実施例22、23、比較例4）

実施例2の溶媒（PGME）を表にあるような混合溶媒とし、表にあるような重量比率とした以外は、実施例2と同様にして近赤外線吸収性組成物を調製した。

（実施例101～120）

実施例2において溶媒を下記表のように変更し、実施例101～120を調整した。2種類の溶媒名称の後のカッコ内は重量での混合比率を表す。

（実施例121～130）

実施例 1 3 において溶媒を下記表のように変更し、実施例 1 2 1 ~ 1 3 0 を調整した。2 種類の溶媒名称の後のカッコ内は重量での混合比率を表す。

[0329] <近赤外線吸収性組成物の評価>

(近赤外線カットフィルタの作製)

実施例および比較例の近赤外線吸収性組成物の各々を、スピン塗布法 (MIKASA Co., LTD 製の MIKASA SPINCOATER 1 H-D 7 を使用; 300 rpm) を用いて、10 cm × 10 cm のガラス基板上にスピン塗布し、100℃、120 秒間の前加熱 (プリベーク) を行った。その後、全てのサンプルについて、200℃、180 秒間、ホットプレートで加熱を実施し、最終的な膜厚は 5 μm になるように近赤外線カットフィルタを作製した。

[0330] (近赤外線カット性能の評価)

上記のようにして得たカラーフィルタにおける波長 900 nm の透過率を分光光度計 U-4100 (日立ハイテクノロジーズ社製) を用いて測定した。実用上は 200 μm の膜厚で使用される場合が多いため、上記 5 μm の膜を 200 μm とした場合の透過率に計算し直して、以下の基準で赤外線カット性能を評価した。

1 : 近赤外透過率が 25 % 以上。赤外透過率がかなり高く、実用上問題がある。

2 : 近赤外透過率が 20 % 以上 25 % 未満。依然として透過率が高く実用上問題がある。

3 : 近赤外透過率が 12 % 以上 20 % 未満。実用上許容されるレベル。

4 : 近赤外透過率が 5 % 以上 12 % 未満。実用上大部分の場合問題ないレベル。

5 : 近赤外透過率が 3 % 以上 5 % 未満。実用上ほとんど問題ないレベル。

6 : 近赤外透過率が 3 % 未満。全く問題ないレベル。

[0331] (塗布面状の評価)

上記のように作製した 5 μm の膜を光学顕微鏡にて全面観察を行い、10

10 cm × 10 cmの表面上に確認できるムラ（面状が均一でない状態）数を数えて、以下のように評価を行った。

- 1：全面にムラがあり、数も100以上でカウント不能。実用上問題がある。
- 2：全面に80～100個のムラあり実用上問題がある。
- 3：周辺にムラがあり、個数は30～50個。実用上許容内。
- 4：周辺にムラがあり、個数は15～29個。許容内。
- 5：周辺にムラがあり、個数は5～14個。許容内。
- 6：周辺に少しムラがあり、個数は1～4個。許容内。
- 7：ほとんどムラなし。許容内。

[0332]（近赤外線吸収性能の塗布繰り返しによるバラツキ評価）

上記のような作製方法で5 μmの膜を実施例、比較例ともに各N = 10で塗布を行い、上記近赤外透過率の評価で行ったように200 μm相当に換算した時の透過率のバラツキに換算して評価を行った。

- 1：近赤外透過率のバラツキが±4%以上で、実用上問題がある。
- 2：近赤外透過率のバラツキが±2～4%で、実用上問題がある。
- 3：近赤外透過率のバラツキが±1～2%で許容内。
- 4：近赤外透過率のバラツキが±0.5～1%で許容内。
- 5：近赤外透過率のバラツキが±0.3～0.5%で許容内。
- 6：近赤外透過率のバラツキが±0.1～0.3%で許容内。
- 7：近赤外透過率のバラツキが±0.1%未満で許容内。

[0333]（長期液経時後の塗布面状の評価）

実施例13、127、128のサンプルについて、以下の長期経時後の塗布面状評価をさらに行なった。

作成したサンプルをガラス密閉容器に入れ、25℃ 90日経時をさせた。経時させたサンプルを上述した塗布面状の評価の場合と同様に5 μmの膜を作製し、光学顕微鏡にて全面観察を行い、10 cm × 10 cmの表面上に確認できるムラ（面状が均一でない状態）数を数えて、以下のように評価を

行った。

- 1 : 全面にムラがあり、数も100以上でカウント不能。実用上問題がある。
- 2 : 全面に80～100個のムラあり実用上問題がある。
- 3 : 周辺にムラがあり、個数は30～50個。実用上許容内。
- 4 : 周辺にムラがあり、個数は15～29個。許容内。
- 5 : 周辺にムラがあり、個数は5～14個。許容内。
- 6 : 周辺に少しムラがあり、個数は1～4個。許容内。
- 7 : ほとんどムラなし。許容内。

[0334] [表33]

	固形分 (質量%)	銅錯体固 形分割合 (質量%)	溶媒	溶媒の沸点 (°C)	溶媒の 密度 (g/cm ³)	赤外線 カット性 能	塗布面 状	IR吸収 性能の 繰り返し バラツキ
実施例1	50	30	PGME	120	0.92	3	3	3
実施例2	50	30	PGME	120	0.92	3	4	4
実施例3	50	40	PGME	120	0.92	4	4	5
実施例4	50	50	PGME	120	0.92	5	5	5
実施例5	50	60	PGME	120	0.92	6	6	5
実施例6	50	30	酢酸ブチル	126	0.88	3	3	4
実施例7	50	30	PGMEA	146	0.97	3	5	5
実施例8	50	30	シクロヘキサノ	157	0.95	3	5	4
実施例9	50	30	EEP	170	0.95	3	4	4
実施例10	50	40	PGMEA	146	0.97	4	5	6
実施例11	50	50	PGMEA	146	0.97	5	6	6
実施例12	50	60	PGMEA	146	0.97	6	6	7
実施例13	50	75	PGMEA	146	0.97	6	7	7
実施例14	50	30	PGMEA	146	0.97	4	5	6
実施例15	50	30	PGMEA	146	0.97	4	5	6
実施例16	50	30	ジエチルケトン	101	0.82	3	3	3
実施例17	50	30	ジエチレングリコールジエチルエーテル	188	0.91	3	3	3
実施例18	50	75	PGME	120	0.92	5	5	5
実施例19	70	75	PGMEA	146	0.97	6	6	7
実施例20	35	75	PGMEA	146	0.97	5	6	6
実施例21	50	30	PGME	120	0.92	3	3	3
実施例22	50	30	PGME/PGMEA=50/50	136	0.83	3	4	4
実施例23	50	30	PGME/メチルエチルケトン=40/60	95.7	0.85	3	3	3
比較例1	30	30	PGME	120	0.92	1	3	3
比較例2	50	30	メチルエチルケトン	79.5	0.81	2	1	1
比較例3	50	30	N-メチルピロリドン	202	1.03	2	1	1
比較例4	50	30	PGME/メチルエチルケトン=20/80	87.6	0.89	3	2	2

[0335]

[表34]

実施例	固形分 (質量%)	銅錯体固形 分割合 (質量%)	溶媒	溶媒の沸点 (°C)	溶媒の密度 (g/cm ³)	IRカット性 能	塗布面状	IR吸収性 能の繰り 返しパラ ツキ
101	50	30	プロピレングリコール	158.8	0.977	3	3	3
102	50	30	PGMEA/ブトキシプロパノール(90/10)	157	0.961	3	4	4
103	50	30	PGMEA/エトキシプロパノール(90/10)	153.2	0.963	3	3	4
104	50	30	PGMEA/乳酸エチル(90/10)	155.5	0.976	3	5	4
105	50	30	PGMEA/ジプロピレングリ コールモノメチルエーテル (90/10)	159	0.968	3	3	3
106	50	30	PGMEA/ブトキシエタノール (90/10)	157.1	0.963	3	4	4
107	50	30	PGMEA/ジメチルホルムアミ ド(DMF)(90/10)	155.3	0.967	3	5	4
108	50	30	PGMEA/ジメチルスルホキシ ド(DMSO)(90/10)	158.9	0.983	3	3	3
109	50	30	PGMEA/ジメチルアセトアミド (90/10)	156.5	0.967	3	5	4
110	50	30	PGMEA/メチルジグリム (90/10)	156.2	0.968	3	5	4
121	50	75	プロピレングリコール	158.8	0.977	6	6	6
122	50	75	PGMEA/ブトキシプロパノール(90/10)	157	0.961	6	6	6
123	50	75	PGMEA/エトキシプロパノール(90/10)	153.2	0.963	6	6	6
124	50	75	PGMEA/乳酸エチル(90/10)	155.5	0.976	6	6	6
125	50	75	PGMEA/ジプロピレングリ コールモノメチルエーテル (90/10)	159	0.968	6	6	6
126	50	75	PGMEA/ブトキシエタノール (90/10)	157.1	0.963	6	6	6
127	50	75	PGMEA/ジメチルホルムアミ ド(DMF)(90/10)	155.3	0.967	6	7	7
128	50	75	PGMEA/ジメチルスルホキシ ド(DMSO)(90/10)	158.9	0.983	6	7	7
129	50	75	PGMEA/ジメチルアセトアミド (90/10)	156.5	0.967	6	6	6
130	50	75	PGMEA/メチルジグリム (90/10)	156.2	0.968	6	6	6

[0336] [表35]

実施例	固形分 (質量%)	銅錯体固形 分割合 (質量%)	溶媒	溶媒の沸点 (°C)	溶媒の密度 (g/cm ³)	IRカット性 能	塗布面状	IR吸収性 能の繰り 返しパラ ツキ	長期間経過後の 塗布面状評価
13	50	75	PGMEA	146	0.97	6	7	7	6
127	50	75	PGMEA/ジメチルホルムアミ ド(DMF)(90/10)	155.3	0.967	6	7	7	7
128	50	75	PGMEA/ジメチルスルホキシ ド(DMSO)(90/10)	158.9	0.983	6	7	7	7

* 表中、E E Pはエチルー 3-エトキシプロピオネートを表し、P G M E Aはプロピレングリ
コールモノメチルエーテルアセテートを表す。

[0337] 上記表から明らかなとおり、本発明の組成物を用いた場合、近赤外線カット性能に優れ、かつ、塗布面状にムラおよび膜の近赤外線吸収性能のバラツキを抑制可能な近赤外線吸収性組成物が得られた。

産業上の利用可能性

[0338] 本発明では、組成物の固形分割を増やしても、塗布面状にムラおよび膜の赤外の吸収性能のバラツキが抑制されることから、近赤外線カットフィルタの膜厚を薄くすることが可能となる。

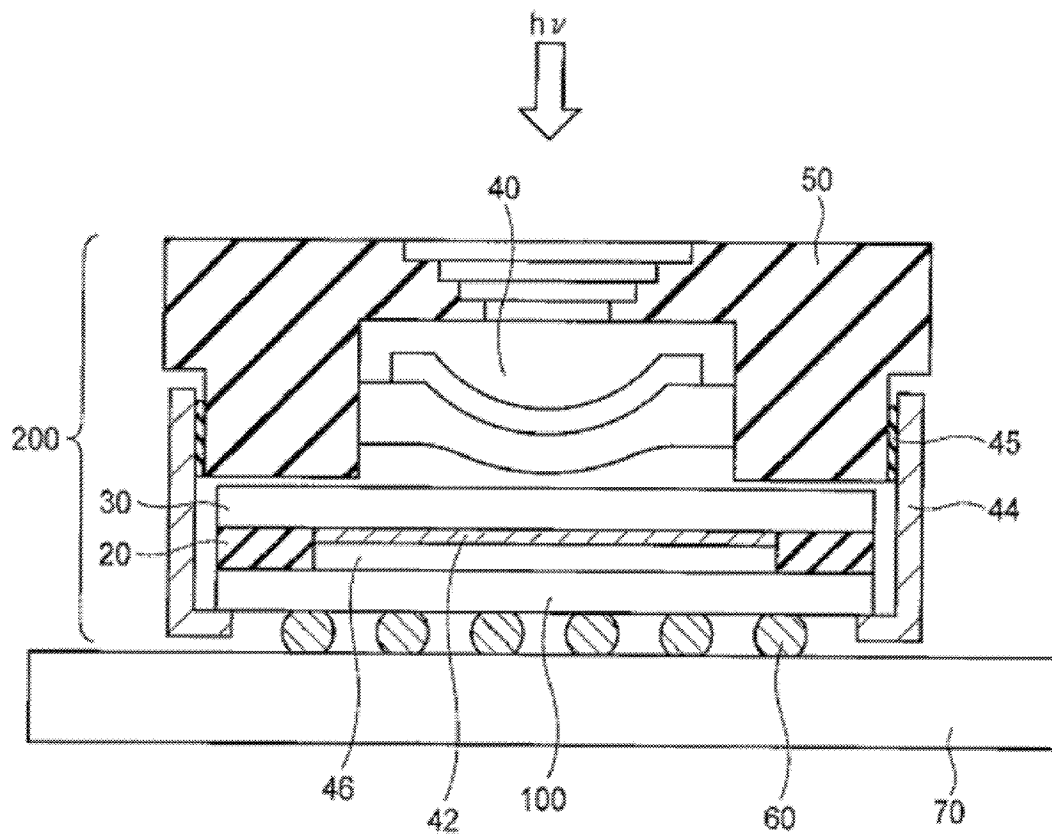
請求の範囲

- [請求項1] 銅錯体と溶剤とを含有する近赤外線吸収性組成物であって、前記近赤外線吸収性組成物の固形分の割合が10～90質量%であり、溶剤の1気圧における沸点が90～200℃である、近赤外線吸収性組成物。
- [請求項2] 溶剤の密度が0.90 g / cm³以上である、請求項1に記載の近赤外線吸収性組成物。
- [請求項3] 溶剤の沸点が110～180℃である、請求項1または2に記載の近赤外線吸収性組成物。
- [請求項4] 前記近赤外線吸収性組成物の固形分に対し、銅錯体の割合が30～90質量%である、請求項1～3のいずれか1項に記載の近赤外線吸収性組成物。
- [請求項5] 溶剤が、アルコール類、ケトン類、エステル類、エーテル類、芳香族炭化水素類およびハロゲン化炭化水素類から選択される少なくとも一種である、請求項1～4のいずれか1項に記載の近赤外線吸収性組成物。
- [請求項6] 溶剤が、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メチルエーテル、シクロヘキサノン、および、エチル-3-エトキシプロピオネートの少なくとも一種である、請求項1～5のいずれか1項に記載の近赤外線吸収性組成物。
- [請求項7] 溶剤が、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ブトキシプロパノール、エトキシプロパノール、乳酸エチル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ブトキシエタノール、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ジメチルアセトアミドおよびメチルジグリムから選択される少なくとも一種である、請求項1～5のいずれか1項に記載の近赤外線吸収性組成物。
- [請求項8] さらに重合性化合物を含有する、請求項1～7のいずれか1項に記載

の近赤外線吸収性組成物。

- [請求項9] 前記近赤外線吸収性組成物中、溶剤の配合量が30～65質量%である、請求項1～8のいずれか1項に記載の近赤外線吸収性組成物。
- [請求項10] 前記銅錯体が、リン酸エステル銅化合物である、請求項1～9のいずれか1項に記載の近赤外線吸収性組成物。
- [請求項11] 固体撮像素子用イメージセンサ上に有し、塗膜形成して用いられる、請求項1～10のいずれか1項に記載の近赤外線吸収性組成物。
- [請求項12] 請求項1～11のいずれか1項に記載の近赤外線吸収性組成物を用いて作製された近赤外線カットフィルタ。
- [請求項13] 固体撮像素子基板と、前記固体撮像素子基板の受光側に配置された請求項12に記載の近赤外線カットフィルタとを有するカメラモジュール。
- [請求項14] 固体撮像素子基板と、前記固体撮像素子基板の受光側に配置された近赤外線カットフィルタとを有するカメラモジュールの製造方法であって、固体撮像素子基板の受光側において、請求項1～11のいずれか1項に記載の近赤外線吸収性組成物を塗布することにより膜を形成する工程を有する、カメラモジュールの製造方法。
- [請求項15] 前記近赤外線吸収性組成物を塗布することにより形成された膜に照射して硬化させることを含む、請求項14に記載のカメラモジュールの製造方法。
- [請求項16] 銅化合物と溶剤とを含有する近赤外線吸収性組成物であって、前記近赤外線吸収性組成物の固形分の割合が10～90質量%であり、溶剤の1気圧における沸点が90～200℃である、近赤外線吸収性組成物。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/070145

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G02B5/22(2006.01)i, C09K3/00(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)

G02B5/22, C09K3/00, 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	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2005-97495 A (JSR Corp.), 14 April 2005 (14.04.2005), claims 1 to 6; paragraphs [0006], [0062] to [0072], [0078] (Family: none)	1-3, 5-7, 9-10, 12, 16 4, 8, 11, 13-15
Y A	WO 2006/080347 A1 (Kureha Corp.), 03 August 2006 (03.08.2006), paragraphs [0044] to [0049] (Family: none)	4 1-3, 5-16
Y A	JP 2008-303308 A (Konica Minolta Medical & Graphic, Inc.), 18 December 2008 (18.12.2008), paragraphs [0051], [0054], [0056] to [0062] (Family: none)	4, 8 1-3, 5-7, 9-16

☒ 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

"I" 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
04 October, 2013 (04.10.13)

Date of mailing of the international search report
15 October, 2013 (15.10.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/070145

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2011-203467 A (Kureha Corp.), 13 October 2011 (13.10.2011), claim 2; paragraphs [0046] to [0060] (Family: none)	8 1-7, 9-16
Y A	JP 2000-190430 A (Tomoegawa Paper Co., Ltd.), 11 July 2000 (11.07.2000), paragraphs [0011] to [0024], [0031], [0060] (Family: none)	8 1-7, 9-16
Y A	JP 2008-91535 A (Fujifilm Corp.), 17 April 2008 (17.04.2008), paragraphs [0033] to [0034], [0173] to [0177]; fig. 1 (Family: none)	11, 13-15 1-10, 12, 16
Y A	WO 2004/006336 A1 (Toppan Printing Co., Ltd.), 15 January 2004 (15.01.2004), claim 27; page 23, line 15 to page 25, line 2; fig. 7 & JP 4622516 B & US 2004/0185588 A1 & EP 1667231 A1 & CA 2462945 A & AU 2003248253 A & CN 1579022 A & TW 278991 B	11, 13-15 1-10, 12, 16

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. G02B5/22(2006.01)i, C09K3/00(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（I P C））

Int.Cl. G02B5/22, C09K3/00, 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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 2005-97495 A（J S R株式会社）2005.04.14, 【請求項1】-【請求項6】，段落【0006】，【0062】-【0072】，【0078】 (ファミリーなし)	1-3, 5-7, 9-10, 12, 16 4, 8, 11, 13-15
Y A	WO 2006/080347 A1（株式会社クレハ）2006.08.03, 段落 [0044] - [0049] (ファミリーなし)	4 1-3, 5-16

☒ 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

0 4 . 1 0 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

1 5 . 1 0 . 2 0 1 3

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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）

素川 慎司

2 0

4 8 4 4

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 7 1

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y A	JP 2008-303308 A (コニカミノルタエムジー株式会社) 2008. 12. 18, 段落【0051】 , 【0054】 , 【0056】 - 【0062】 (ファミリーなし)	4, 8 1-3, 5-7, 9-16
Y A	JP 2011-203467 A (株式会社クレハ) 2011. 10. 13, 【請求項 2】 , 段落【0046】 - 【0060】 (ファミリーなし)	8 1-7, 9-16
Y A	JP 2000-190430 A (株式会社巴川製紙所) 2000. 07. 11, 段落【0011】 - 【0024】 , 【0031】 , 【0060】 (ファミリーなし)	8 1-7, 9-16
Y A	JP 2008-91535 A (富士フイルム株式会社) 2008. 04. 17, 段落【0033】 - 【0034】 , 【0173】 - 【0177】 , 【図 1】 (ファミリーなし)	11, 13-15 1-10, 12, 16
Y A	WO 2004/006336 A1 (凸版印刷株式会社) 2004. 01. 15, 請求項 27, 第 23 頁第 15 行目-第 25 頁第 2 行目, 第 7 図 & JP 4622516 B & US 2004/0185588 A1 & EP 1667231 A1 & CA 2462945 A & AU 2003248253 A & CN 1579022 A & TW 278991 B	11, 13-15 1-10, 12, 16