(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
2015 年 1 月 8 日(08.01.2015)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2015/002185 A1

(51) 国際特許分類:
G02B 5/22 (2006.01) *H01L 27/14* (2006.01)
G03B 11/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2014/067511

(22) 国際出願日: 2014 年 7 月 1 日(01.07.2014)

(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 2013-140152 2013 年 7 月 3 日(03.07.2013) JP

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

(72) 発明者: 村山　哲(**MURAYAMA Satoru**); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻４０００番地　富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 嶋田　和人(**SHIMADA Kazuto**); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻４０００番地　富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 奈良　裕樹(**NARA Yuki**); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻４０００番地　富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP).

(74) 代理人: 渡辺　望稔，外(**WATANABE Mochitoshi** et al.); 〒1010032 東京都千代田区岩本町２丁目３番３号　友泉岩本町ビル６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, IR, 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, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

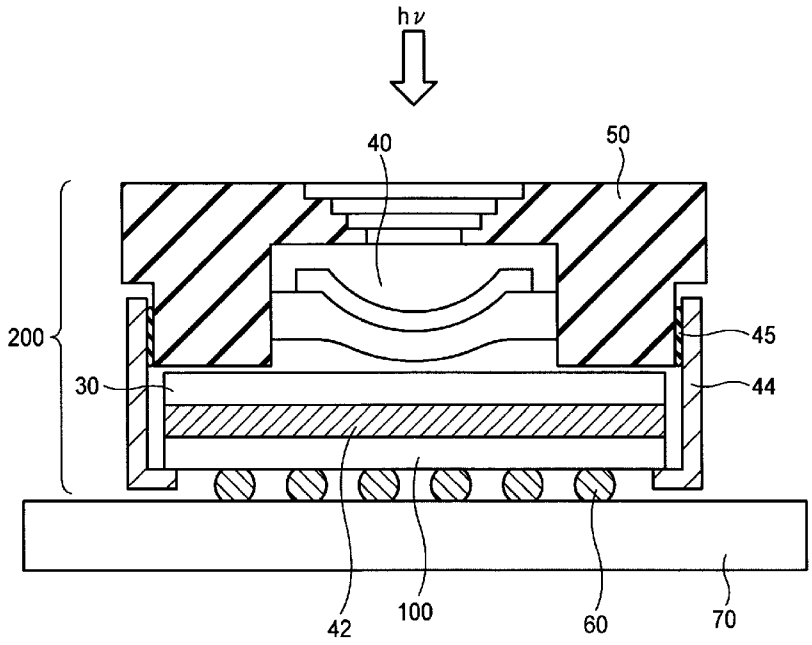
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, 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**: INFRARED-LIGHT-BLOCKING COMPOSITION, INFRARED-LIGHT-BLOCKING LAYER, INFRARED CUT-OFF FILTER, AND CAMERA MODULE

(54) 発明の名称 : 赤外線遮光組成物、赤外線遮光層、赤外線カットフィルタ、カメラモジュール



(57) **Abstract**: This invention provides the following: an infrared-light-blocking composition that can form an infrared-light-blocking layer that exhibits excellent light-transmitting performance in the visible region and excellent light-blocking performance in the infrared region; an infrared-light-blocking layer; an infrared cut-off filter; and a camera module. This infrared-light-blocking composition contains inorganic microparticles and a dispersant. An infrared-light-blocking layer formed by said infrared-light-blocking composition exhibits a transmittance of 60% or less at a wavelength of 1,000 nm, a transmittance of 50% or less at a wavelength of 1,100 nm, and a transmittance of 80% or more at a wavelength of 500 nm.

(57) 要約: 本発明は、可視領域での透過性に優れ、かつ、赤外領域での遮光性に優れる赤外線遮光層を形成できる赤外線遮光組成物、及び、赤外線遮光層、赤外線カットフィルタ、カメラモジュールを提供する。本発明の赤外線遮光組成物は、無機微粒子と分散剤とを含有する赤外線遮光組成物であって、赤外線遮光組成物より形成される赤外線遮光層の波長１０００ｎｍの透過率が６０％以下、波長１１００ｎｍの透過率が５０％以下、かつ、波長５００ｎｍの透過率が８０％以上である。

WO 2015/002185 A1

明　細　書

発明の名称 ：

赤外線遮光組成物、赤外線遮光層、赤外線カットフィルタ、カメラモジュール

技術分野

[0001] 本発明は、赤外線遮光組成物、赤外線遮光層、赤外線カットフィルタ、及び、カメラモジュールに関する。

背景技術

[0002] デジタルスチルカメラ、デジタルビデオカメラ等に使用される固体撮像素子（ＣＣＤ、ＣＭＯＳ等）の感度は、光の波長の可視領域（可視波長領域）から赤外領域（赤外波長領域）にわたっている。一方、人間の視感度は光の波長の可視領域のみである。そのため、例えば、デジタルスチルカメラにおいては、撮像レンズと固体撮像素子との間に、可視領域の光を透過し、かつ、赤外領域の光を吸収又は反射する赤外線カットフィルタを設けることで、人間の視感度に近づくように固体撮像素子の感度を補正している（特許文献１）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特許５０１３０２２号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 一方、近年、固体撮像素子を使用したカメラモジュールのより一層の性能向上が求められており、あわせて赤外線カットフィルタに使用される赤外線遮光層のより一層の性能向上が求められている。具体的には、可視領域での透過率がより高く、赤外領域での遮光性がより高い赤外線遮光層が求められている。

本発明者らが、特許文献１に記載の赤外線カットフィルタに関して検討を行ったところ、その特性は昨今要求されるレベルを満たしておらず更なる改良が必要であった。

[0005] 本発明は、上記実情に鑑みて、可視領域での透過性に優れ、かつ、赤外領域での遮光性に優れる赤外線遮光層を形成できる赤外線遮光組成物を提供することを目的とする。

また、本発明は、可視領域での透過性に優れ、かつ、赤外領域での遮光性に優れる赤外線カットフィルタを提供することも目的とする。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者らは、鋭意検討した結果、以下の構成により上記課題が解決できることを見出した。

（１） 無機微粒子と分散剤とを含有する赤外線遮光組成物であって、

赤外線遮光組成物より形成される赤外線遮光層の波長１０００ｎｍの透過率が６０％以下、波長１１００ｎｍの透過率が５０％以下、かつ波長５００ｎｍにおける透過率が８０％以上である、赤外線遮光組成物。

（２） 無機微粒子と分散剤とを含有する吸収型の赤外線遮光組成物であって、

赤外線遮光組成物より形成される赤外線遮光層の波長１０００ｎｍの光学濃度（ＯＤ）が０．２以上、波長１１００ｎｍの光学濃度（ＯＤ）が０．３以上、かつ、波長５００ｎｍの光学濃度（ＯＤ）が０．１以下である、吸収型の赤外線遮光組成物。

（３） さらに、銅化合物を含有する、（１）または（２）に記載の赤外線遮光組成物。

（４） 銅化合物が、スルホン酸銅錯体、カルボン酸銅錯体、及び、リン含有銅錯体から選択される少なくとも１種を含む、（３）に記載の赤外線遮光組成物。

（５） 赤外線遮光組成物中に分散する無機微粒子の９０％粒子径（Ｄ９０）が０．０５μｍ以上である、（１）～（４）のいずれかに記載の赤外線遮

光組成物。

（６）　赤外線遮光組成物中に分散する無機微粒子の５０％粒子径（Ｄ５０）が０．０３μｍ以上である、（１）～（５）のいずれかに記載の赤外線遮光組成物。

（７）　無機微粒子が、金属酸化物粒子及び金属粒子からなる群から選択される少なくとも１つを含む、（１）～（６）のいずれかに記載の赤外線遮光組成物。

（８）　無機微粒子の含有量が全固形分に対して４０質量％以上である、（１）～（７）のいずれかに記載の赤外線遮光組成物。

（９）　無機微粒子が、酸化インジウムスズ粒子及び酸化アンチモンスズ粒子からなる群から選択される少なくとも１つを含む、（１）～（８）のいずれかに記載の赤外線遮光組成物。

（１０）　分散剤が、重量平均分子量２０，０００以下の後述する一般式（１）で表される高分子化合物、又は、ｐＫａ１４以下の官能基を有する基Ｘを有する繰り返し単位と、側鎖に原子数４０～２０，０００のオリゴマー鎖又はポリマー鎖Ｙとを有し、かつ、塩基性窒素原子を含有する樹脂を含む、（１）～（９）のいずれかに記載の赤外線遮光組成物。

（１１）　さらに、重合開始剤、重合性モノマー、及び、バインダーポリマーからなる群から選択される少なくとも１つを含む、（１）～（１０）のいずれかに記載の赤外線遮光組成物。

（１２）　吸収型の赤外線遮光組成物である、（１）及び（３）～（１１）のいずれかに記載の赤外線遮光組成物。

（１３）　赤外線遮光組成物より形成される赤外線遮光層の波長７００～１１００ｎｍの範囲での透過率が２０％以下である、（１）及び（３）～（１２）のいずれかに記載の赤外線遮光組成物。

（１４）　赤外線遮光組成物より形成される赤外線遮光層の波長８００～９００ｎｍの範囲での透過率が１０％以下である、（１）及び（３）～（１３）のいずれかに記載の赤外線遮光組成物。

（１５）　（１）～（１４）のいずれかに記載の赤外線遮光組成物より形成される赤外線遮光層。

（１６）　膜厚が２００μｍ以下である、（１５）に記載の赤外線遮光層。

（１７）　青ガラス基板と、青ガラス基板上に配置され、無機微粒子と分散剤とを含有し、波長１０００ｎｍの透過率が６０％以下、波長１１００ｎｍの透過率が５０％以下、かつ、波長５００ｎｍの透過率が８０％以上である赤外線遮光層とを有する赤外線カットフィルタ。

（１８）　青ガラス基板と、青ガラス基板上に配置され、無機微粒子と分散剤とを含有し、波長１０００ｎｍの光学濃度（ＯＤ）が０．２以上、波長１１００ｎｍの光学濃度（ＯＤ）が０．３以上、かつ、波長５００ｎｍの光学濃度（ＯＤ）が０．１以下である赤外線遮光層とを有する赤外線カットフィルタ。

（１９）　支持体と、支持体上に配置され、無機微粒子と分散剤とを含有し、波長１０００ｎｍの光学濃度（ＯＤ）が０．２以上、波長１１００ｎｍの光学濃度（ＯＤ）が０．３以上、かつ、波長５００ｎｍの光学濃度（ＯＤ）が０．１以下である赤外線遮光層とを有する赤外線カットフィルタ。

（２０）　赤外線遮光層の膜厚が２～６μｍである、（１７）～（１９）のいずれかに記載に赤外線カットフィルタ。

（２１）　赤外線遮光層とは別に、銅化合物を含有する層をさらに有する、（１７）～（２０）のいずれかに記載の赤外線カットフィルタ。

（２２）　銅化合物が、スルホン酸銅錯体、カルボン酸銅錯体、及び、リン含有銅錯体から選択される少なくとも１種を含む、（２１）に記載の赤外線カットフィルタ。

（２３）　固体撮像素子基板と、（１７）～（２２）のいずれかに記載の赤外線カットフィルタとを有するカメラモジュール。

発明の効果

[0007]　本発明によれば、可視領域での透過性に優れ、かつ、赤外領域での遮光性に優れる赤外線遮光層を形成できる赤外線遮光組成物を提供することができ

る。

また、本発明によれば、可視領域での透過性に優れ、かつ、赤外領域での遮光性に優れる赤外線カットフィルタを提供することもできる。

図面の簡単な説明

[0008] [図1]本発明の赤外線カットフィルタ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]本発明の図１中の固体撮像素子の拡大断面図である。

[図3]本発明の実施形態に係る、赤外線カットフィルタを有するカメラモジュールの構成を示す概略断面図である

[図4]カメラモジュールにおける赤外線カットフィルタ周辺部分の一例を示す概略断面図である。

[図5]カメラモジュールにおける赤外線カットフィルタ周辺部分の一例を示す概略断面図である。

[図6]カメラモジュールにおける赤外線カットフィルタ周辺部分の一例を示す概略断面図である。

[図7]実施例６で得られた複層赤外線遮光層の透過スペクトル図である。

発明を実施するための形態

[0009] 以下、本発明の赤外線遮光組成物（赤外線遮光層形成用組成物）及び赤外線カットフィルタの好適実施態様について説明する。

本明細書における基及び原子団の表記において、置換又は無置換を明示していない場合は、置換基を有さないものと置換基を有するものの双方が含まれるものとする。例えば、置換又は無置換を明示していない「アルキル基」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）をも包含することとする。

本明細書では、「（メタ）アクリレート」とは、「アクリレート及びメタクリレートの少なくとも１種」を意味する。

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。

赤外線遮光組成物（以後、単に「組成物」とも称する）には、無機微粒子と分散剤とが少なくとも含有され、好ましくは塗布により後述する吸収型の赤外線遮光層を形成することができる。つまり、吸収型の赤外線遮光組成物であることが好ましい。

以下では、まず、組成物に含まれる各成分について詳述する。

[0010]（無機微粒子）

無機微粒子は、主に、赤外線を遮光（吸収）する役割を果たす粒子である。

無機微粒子としては、赤外線遮光性がより優れる点で、金属酸化物粒子及び金属粒子からなる群から選択される少なくとも１つであることが好ましい。

[0011] 無機微粒子としては、例えば、酸化インジウムスズ（ＩＴＯ）粒子、酸化アンチモンスズ（ＡＴＯ）粒子、アルミニウムによりドープされていてもよい酸化亜鉛（ＡＩによりドープされてもよいＺｎＯ）粒子、フッ素ドープ二酸化スズ（ＦドープＳｎO_2）粒子、又はニオブドープ二酸化チタン（ＮｂドープＴｉO_2）粒子などの金属酸化物粒子や、銀（Ａｇ）粒子、金（Ａｕ）粒子、銅（Ｃｕ）粒子、又はニッケル（Ｎｉ）粒子などの金属粒子が挙げられる。なお、赤外線遮光性とフォトリソ性とを両立するためには、露光波長（３６５－４０５ｎｍ）の透過率が高い方が望ましく、酸化インジウムスズ（ＩＴＯ）粒子又は酸化アンチモンスズ（ＡＴＯ）粒子が好ましい。

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

無機微粒子は、１種のみを用いてもよいし、２種以上を用いてもよい。

[0012] 無機微粒子の９０％粒子径（Ｄ９０）は特に制限されないが、形成される赤外線遮光層の性能がより優れる点で、０．０５μｍ以上が好ましく、０．０５～０．１μｍがより好ましく、０．０６～０．０８μｍがさらに好ましい。

また、無機微粒子の５０％粒子径（Ｄ５０）は特に制限されないが、形成

される赤外線遮光層の性能がより優れる点で、０．０３μｍ以上が好ましく、０．０３～０．０８μｍが好ましく、０．０３～０．０５μｍがより好ましく、０．０４～０．０５μｍが特に好ましい。

なお、５０％粒子径（Ｄ５０）及び９０％粒子径（Ｄ９０）は、体積累積粒度分布曲線における累積度５０％粒子径（Ｄ５０）と累積度９０％粒子径（Ｄ９０）である。より具体的には、横軸に粒子径、縦軸に小径側からの累積頻度をとったグラフ（体積基準の粒径分布）において、全粒子の累積値（１００％）に対し、小径側からの体積％の累積値が５０％に当たる粒子径がＤ５０、９０％に当たる粒子径がＤ９０に相当する。５０％粒子径（Ｄ５０）及び９０％粒子径（Ｄ９０）は、レーザー回折散乱粒度分布装置（日機装株式会社製マイクロトラックＵＰＡ－ＥＸ１５０）を使用して測定できる。

なお、通常、５０％粒子径（Ｄ５０）は、９０％粒子径（Ｄ９０）より小さい。

[0013] 上述した所定の粒子径の無機微粒子の製造方法は特に制限されず、公知の方法を採用できる。なかでも、機械的粉砕処理が施されて製造された無機微粒子が好ましい。より具体的には、無機材料粉末と後述する分散剤と後述する溶媒との混合物に対して、機械的粉砕処理を施して、上述した所定の粒子径の無機微粒子を製造することが好ましい。

なお、無機材料粉末は、上記無機微粒子の原料となる、所定の粒子径に調整されていない無機材料の粉末を意図する。

機械的粉砕処理としては、公知の方法が採用でき、例えば、ボールミル、ロッドミル、ビーズミル、ディスクミル又はミキサーなどが挙げられる。

無機微粒子を含む組成物（好ましくは、後述する分散剤と後述する溶媒とをさらに含む組成物）のより具体的な製造方法としては、例えば、各成分をボールミル、遠心ミル、遊星ボールミルなどの容器駆動媒体ミル、サンドミルなどの高速回転ミル、撹拌槽型ミルなどの媒体撹拌ミル、ディスパーなどの簡単な分散機により撹拌、混合し、分散させることにより調製することができる。各成分の添加順序については任意である。

また、上記以外にも、スリーワンモーター、マグネチックスターラー、ディスパー、ホモジナイザーなどの簡単な撹拌機にて均一に混合する方法を採用してもよい。また、ラインミキサーなどの混合機を用いて混合してもよい。さらに、無機微粒子をより微細化するために、ビーズミルや高圧噴射ミルなどの分散機を用いて混合してもよい。

特に、粒子径の調整がより容易である点から、ビーズミルが好ましい。以下、ビーズミルの条件について詳述する。

[0014] ビーズミルの使用条件としては、短時間で行うのがよく、滞留時間（分散時間）としては１～１８０分が好ましく、１～１２０分がより好ましく、４５～９０分がさらに好ましい。

ビーズミルのローラーの周速は、無機微粒子の分散性がより優れ、形成される赤外線遮光層の性能がより優れる点で、２～３０ｍ／秒が好ましく、８～１２ｍ／秒がより好ましい。

用いられるビーズ径は、無機微粒子の分散性がより優れ、形成される赤外線遮光層の性能がより優れる点で、０．０１～５ｍｍが好ましく、０．０１～０．３ｍｍがより好ましい。

ビーズ充填率は、無機微粒子の分散性がより優れ、形成される赤外線遮光層の性能がより優れる点で、３０～９０体積％が好ましく、５０～８０体積％がより好ましい。

[0015] 組成物中における無機微粒子の含有量は特に制限されないが、組成物中の全固形分（以後、組成物全固形分とも称する）に対して、３０質量％以上が好ましく、４０質量％以上がより好ましく、５０質量％以上がさらに好ましい。含有量の上限は特に制限はないが、組成物全固形分に対して、９５質量％以下が好ましく、８０質量％以下がより好ましい。

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

なお、組成物中に後述する銅化合物が含まれる場合は、組成物中における無機微粒子の含有量は、組成物全固形分に対して、２０質量％以下が好まし

く、１０質量％以下がより好ましく、５質量％以下がさらに好ましい。下限は特に制限されないが、０％超であり、０．５質量％以上が好ましい。

[0016] ＜分散剤＞

分散剤は、組成物中の無機微粒子の分散性を担保するための化合物である。

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

以下、樹脂及び高分子化合物について詳述する。

[0017] （樹脂（以後、分散樹脂とも称する））

分散樹脂は、ｐＫａ１４以下の官能基を有する基Ｘを有する繰り返し単位と、側鎖に原子数４０～２０，０００のオリゴマー鎖又はポリマー鎖Ｙとを有し、かつ塩基性窒素原子を含有する。

後に詳述するように分散樹脂中の窒素原子と基Ｘが有するｐＫａ１４以下の官能基との双方で無機微粒子と相互作用し、さらに分散樹脂が原子数４０～２０，０００のオリゴマー鎖又はポリマー鎖Ｙを有するために、オリゴマー鎖又はポリマー鎖Ｙが立体反発基として機能することにより、良好な分散性を発揮して、無機微粒子を均一に分散することができる。また、組成物が室温等で長期間保存された場合にも、オリゴマー鎖又はポリマー鎖Ｙと溶媒とが相互作用を行うことにより、無機微粒子の沈降を長期間抑制することができる。さらに、オリゴマー鎖又はポリマー鎖Ｙが立体反発基として機能することで無機微粒子の凝集が防止されるため、無機微粒子の含有量を高くしても、上記のように、分散性及び分散安定性が損なわれにくい。

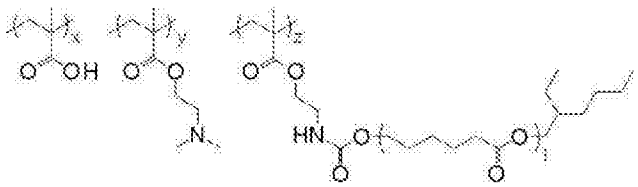
[0018] ここで、塩基性窒素原子とは、塩基性を呈する窒素原子であれば特に制限はないが、分散樹脂がｐＫｂ１４以下の窒素原子を有する構造を含有することが好ましく、ｐＫｂ１０以下の窒素原子を有する構造を含有することがよ

り好ましい。

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

分散樹脂としては、下記式で表されるｐＫａ１４以下の官能基を有する基Ｘを有する繰り返し単位、下記式で表される塩基性窒素原子を有する繰り返し単位、及び下記式で表される原子数４０～２０，０００のオリゴマー鎖又はポリマー鎖Ｙを有する繰り返し単位（下記繰り返し単位の構造の左から順に対応する。）を含有する樹脂などが挙げられる。

[0019] [化1]



[0020] 上記式中、ｘ、ｙ、及びｚはそれぞれ繰り返し単位の重合モル比を示し、ｘは５～５０、ｙは５～６０、ｚは１０～９０であることが好ましい。ｌはポリエステル鎖の連結数を示し、原子数４０～２０，０００のオリゴマー鎖又はポリマー鎖を形成し得る整数であり、７０～２０００であることが好ましい。

分散樹脂は、ｐＫａ１４以下の官能基を有する基Ｘが結合する窒素原子を含有する繰り返し単位と、側鎖に原子数４０～２０，０００のオリゴマー鎖又はポリマー鎖Ｙとを有する樹脂であることが好ましい。

分散樹脂は、（ｉ）ポリ（低級アルキレンイミン）系繰り返し単位、ポリアリルアミン系繰り返し単位、ポリジアリルアミン系繰り返し単位、メタキシレンジアミン－エピクロルヒドリン重縮合物系繰り返し単位、及び、ポリビニルアミン系繰り返し単位から選択される少なくとも１種の、窒素原子を含有する繰り返し単位であって、窒素原子に結合し、かつｐＫａ１４以下の官能基を有する基Ｘを有する繰り返し単位と、側鎖に（ｉｉ）原子数４０～

２０，０００のオリゴマー鎖又はポリマー鎖Ｙとを有する分散樹脂（以下、適宜、「分散樹脂２－１」と称する）であることが特に好ましい。

[0021] （（ｉ）ポリ（低級アルキレンイミン）系繰り返し単位、ポリアリルアミン系繰り返し単位、ポリジアリルアミン系繰り返し単位、メタキシレンジアミン－エピクロルヒドリン重縮合物系繰り返し単位、及び、ポリビニルアミン系繰り返し単位から選択される少なくとも１種の窒素原子を含有する繰り返し単位）

分散樹脂２－１は、ポリ（低級アルキレンイミン）系繰り返し単位、ポリアリルアミン系繰り返し単位、ポリジアリルアミン系繰り返し単位、メタキシレンジアミン－エピクロルヒドリン重縮合物系繰り返し単位、及び、ポリビニルアミン系繰り返し単位から選択される少なくとも１種の窒素原子を含有する繰り返し単位（ｉ）を有する。これにより、無機微粒子表面への吸着力が向上し、かつ、無機微粒子間の相互作用が低減できる。

ポリ（低級アルキレンイミン）は鎖状であっても網目状であってもよい。

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

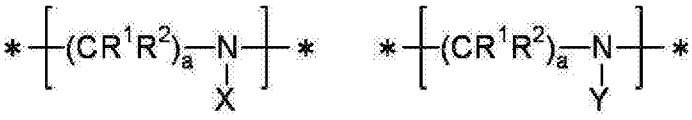
[0022] 窒素原子を含有する繰り返し単位（ｉ）としては、特にポリ（低級アルキレンイミン）系繰り返し単位、又はポリアリルアミン系繰り返し単位であることが好ましい。なお、本発明において、ポリ（低級アルキレンイミン）に

おける低級とは炭素数が１～５であることを示し、低級アルキレンイミンとは炭素数１～５のアルキレンイミンを表す。この構造を明示すれば、分散樹脂２－１は、後述する一般式（Ｉ－１）で表される繰り返し単位及び一般式（Ｉ－２）で表される繰り返し単位を有する構造を含むことが好ましい。

[0023] （一般式（Ｉ－１）で表される繰り返し単位及び一般式（Ｉ－２）で表される繰り返し単位）

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

[0024] [化2]



一般式(I-1)　　一般式(I-2)

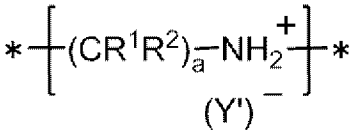
[0025] 上記一般式（Ｉ－１）及び（Ｉ－２）中、Ｒ[1]及びＲ[2]は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子又はアルキル基を表す。ａは、各々独立に、１～５の整数を表す。＊は繰り返し単位間の連結部を表す。

Ｘはｐｋａ１４以下の官能基を有する基を表す。

Ｙは原子数４０～２０，０００のオリゴマー鎖又はポリマー鎖を表す。

[0026] 分散樹脂２－１は、一般式（Ｉ－１）又は一般式（Ｉ－２）で表される繰り返し単位に加えて、さらに一般式（Ｉ－３）で表される繰り返し単位を共重合成分として有することが好ましい。このような繰り返し単位を併用することで、無機微粒子の分散性能がさらに向上する。

[0027] [化3]



一般式(I-3)

[0028] 上記一般式（Ｉ－３）中、＊、Ｒ[1]、Ｒ[2]及びａは一般式（Ｉ－１）と同義

である。

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

上記一般式（Ｉ－３）で表される繰り返し単位は、主鎖部に一級又は二級アミノ基を有する樹脂に、アミンと反応して塩を形成する基を有するオリゴマー又はポリマーを添加して反応させることで形成することが可能である。

[0029] 一般式（Ｉ－１）、一般式（Ｉ－２）及び一般式（Ｉ－３）において、R^1及びR^2は特に水素原子であることが好ましい。ａは２であることが原料入手の観点から好ましい。

なお、ｐＫａ１４以下の官能基を有する基の定義は、特開２００９－２０３４６２号公報の段落００４３～００５０（対応する米国特許出願公開第２０１１－０００３２４１号明細書の段落００６９～００７９）に記載の定義が挙げられ、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。

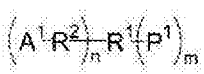
また、原子数４０～１０，０００のオリゴマー鎖又はポリマー鎖の定義は、特開２０１３－０６４９７９号公報の段落００８３～００９８に記載の定義が挙げられ、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。

また、分散樹脂の他の態様としては、特開２００９－２０３４６２号公報の段落００３４～００４２及び段落００７１～００８０（対応する米国特許出願公開第２０１１－０００３２４１号明細書の段落０１０５）に記載の一般式（ＩＩ－１）で表される繰り返し単位及び（ＩＩ－２）で表される繰り返し単位を有する構造や例示樹脂が挙げられ、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。

[0030] （高分子化合物）

分散剤としては、一般式（１）で表される高分子化合物が好ましく挙げられる。

[0031] [化4]



一般式（１）

[0032] 上記一般式（１）中、Ａ[1]は、酸基、塩基性窒素原子を有する基、ウレア基、ウレタン基、配位性酸素原子を有する基、フェノール基、アルキル基、アリール基、アルキレンオキシ鎖を有する基、イミド基、アルキルオキシカルボニル基、アルキルアミノカルボニル基、カルボン酸塩基、スルホンアミド基、アルコキシシリル基、エポキシ基、イソシアネート基、水酸基及び複素環基のような無機微粒子に対する吸着能を有する官能基を表す。

なお、以下、この金属酸化物粒子（Ａ）に対する吸着能を有する部位（上記官能基）を、適宜、「吸着部位」と総称して、説明する。

[0033] 吸着部位は、１つのＡ[1]の中に、少なくとも１個含まれていればよく、２個以上を含んでいてもよい。

１つのＡ[1]の中に、２個以上の吸着部位が含まれる態様としては、鎖状飽和炭化水素基（直鎖状でも分岐状であってもよく、炭素数１～１０であることが好ましい）、環状飽和炭化水素基（炭素数３～１０であることが好ましい）、芳香族基（炭素数５～１０であることが好ましく、例えば、フェニレン基）等を介して２個以上の吸着部位が結合し１価の置換基Ａ[1]を形成する態様等が挙げられ、鎖状飽和炭化水素基を介して２個以上の吸着部位が結合し１価の置換基Ａ[1]を形成する態様が好ましい。

なお、吸着部位自体が１価の置換基を構成する場合には、吸着部位そのものがＡ[1]で表される１価の置換基であってもよい。

まず、Ａ[1]を構成する吸着部位について以下に説明する。

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

「ウレア基」としては、例えば、－ＮＲ[15]ＣＯＮＲ[16]Ｒ[17]（ここで、Ｒ[15]、Ｒ[16]、及びＲ[17]は各々独立に、水素原子、炭素数１から２０までのアルキル基、炭素数６以上のアリール基、又は炭素数７以上のアラルキル基を表す

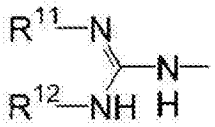
。）が好ましい例として挙げられ、－ＮＲ^{15}ＣＯＮＨＲ^{17}（ここで、Ｒ^{15}及びＲ^{17}は各々独立に、水素原子、炭素数１から１０までのアルキル基、炭素数６以上のアリール基、又は、炭素数７以上のアラルキル基を表す。）がより好ましく、－ＮＨＣＯＮＨＲ^{17}（ここで、Ｒ^{17}は水素原子、炭素数１から１０までのアルキル基、炭素数６以上のアリール基、又は炭素数７以上のアラルキル基を表す。）が特に好ましい。

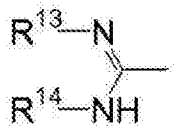
[0034] 「ウレタン基」としては、例えば、－ＮＨＣＯＯＲ^{18}、－ＮＲ^{19}ＣＯＯＲ^{20}、－ＯＣＯＮＨＲ^{21}、－ＯＣＯＮＲ^{22}Ｒ^{23}（ここで、Ｒ^{18}、Ｒ^{19}、Ｒ^{20}、Ｒ^{21}、Ｒ^{22}及びＲ^{23}は各々独立に、炭素数１から２０までのアルキル基、炭素数６以上のアリール基、又は、炭素数７以上のアラルキル基を表す。）などが好ましい例として挙げられ、－ＮＨＣＯＯＲ^{18}、－ＯＣＯＮＨＲ^{21}（ここで、Ｒ^{18}、Ｒ^{21}は各々独立に、炭素数１から２０までのアルキル基、炭素数６以上のアリール基、炭素数７以上のアラルキル基を表す。）などがより好ましく、－ＮＨＣＯＯＲ^{18}、－ＯＣＯＮＨＲ^{21}（ここで、Ｒ^{18}、Ｒ^{21}は各々独立に、炭素数１から１０までのアルキル基、炭素数６以上のアリール基、又は、炭素数７以上のアラルキル基を表す。）などが特に好ましい。

[0035] 「配位性酸素原子を有する基」としては、例えば、アセチルアセトナト基、クラウンエーテルなどが挙げられる。

「塩基性窒素原子を有する基」としては、例えば、アミノ基（－ＮＨ$_2$）、置換イミノ基（－ＮＨＲ^{8}、－ＮＲ^{9}Ｒ^{10}、ここで、Ｒ^{8}、Ｒ^{9}、及びＲ^{10}は各々独立に、炭素数１から２０までのアルキル基、炭素数６以上のアリール基、又は、炭素数７以上のアラルキル基を表す。）、下記式（ａ１）で表されるグアニジル基、下記式（ａ２）で表されるアミジニル基などが好ましい例として挙げられる。

[0036] [化5]


（ａ１）


（ａ２）

[0037] 式（ａ１）中、Ｒ^{11}及びＲ^{12}は各々独立に、炭素数１から２０までのアルキル基、炭素数６以上のアリール基、又は、炭素数７以上のアラルキル基を表す。

式（ａ２）中、Ｒ^{13}及びＲ^{14}は各々独立に、炭素数１から２０までのアルキル基、炭素数６以上のアリール基、又は、炭素数７以上のアラルキル基を表す。

[0038] これらの中でも、アミノ基（－ＮＨ$_2$）、置換イミノ基（－ＮＨＲ^{8}、－ＮＲ^{9}Ｒ^{10}、ここで、Ｒ^{8}、Ｒ^{9}、及びＲ^{10}は各々独立に、炭素数１から１０までのアルキル基、フェニル基、又は、ベンジル基を表す。）、式（ａ１）で表されるグアニジル基〔式（ａ１）中、Ｒ^{11}及びＲ^{12}は各々独立に、炭素数１から１０までのアルキル基、フェニル基、又は、ベンジル基を表す。〕、式（ａ２）で表されるアミジニル基〔式（ａ２）中、Ｒ^{13}及びＲ^{14}は各々独立に、炭素数１から１０までのアルキル基、フェニル基、又は、ベンジル基を表す。〕などがより好ましい。

特に、アミノ基（－ＮＨ$_2$）、置換イミノ基（－ＮＨＲ^{8}、－ＮＲ^{9}Ｒ^{10}、ここで、Ｒ^{8}、Ｒ^{9}、及びＲ^{10}は各々独立に、炭素数１から５までのアルキル基、フェニル基、又は、ベンジル基を表す。）、式（ａ１）で表されるグアニジル基〔式（ａ１）中、Ｒ^{11}及びＲ^{12}は各々独立に、炭素数１から５までのアルキル基、フェニル基、又は、ベンジル基を表す。〕、式（ａ２）で表されるアミジニル基〔式（ａ２）中、Ｒ^{13}及びＲ^{14}は各々独立に、炭素数１から５までのアルキル基、フェニル基、又は、ベンジル基を表す。〕などが好ましく用いられる。

[0039] 「アルキル基」としては、直鎖状であっても、分岐状であってもよく、炭素数１～４０のアルキル基であることが好ましく、炭素数４～３０のアルキル基であることがより好ましく、炭素数１０～１８のアルキル基であることが更に好ましい。

「アリール基」としては、炭素数６～１０のアリール基であることが好ましい。

「アルキレンオキシ鎖を有する基」としては、末端がアルキルオキシ基又は水酸基を形成していることが好ましく、炭素数１～２０のアルキルオキシ基を形成していることがより好ましい。また、アルキレンオキシ鎖としては、少なくとも１つのアルキレンオキシ基を有する限り特に制限はないが、炭素数１～６のアルキレンオキシ基からなるであることが好ましい。アルキレンオキシ基としては、例えば、－CH_2CH_2O－、－$CH_2CH_2CH_2O$－等が挙げられる。

「アルキルオキシカルボニル基」におけるアルキル基部分としては、炭素数１から２０までのアルキル基であることが好ましい。

「アルキルアミノカルボニル基」におけるアルキル基部分としては、炭素数１から２０までのアルキル基であることが好ましい。

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

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

[0040] 「複素環基」としては、例えば、チオフェン基、フラン基、キサンテン基、ピロール基、ピロリン基、ピロリジン基、ジオキソラン基、ピラゾール基、ピラゾリン基、ピラゾリジン基、イミダゾール基、オキサゾール基、チアゾール基、オキサジアゾール基、トリアゾール基、チアジアゾール基、ピラン基、ピリジン基、ピペリジン基、ジオキサン基、モルホリン基、ピリダジン基、ピリミジン基、ピペラジン基、トリアジン基、トリチアン基、イソインドリン基、イソインドリノン基、ベンズイミダゾロン基、ベンゾチアゾール基、コハクイミド基、フタルイミド基、ナフタルイミド基等のイミド基、ヒダントイン基、インドール基、キノリン基、カルバゾール基、アクリジン基、アクリドン基、アントラキノン基が好ましい例として挙げられる。

「イミド基」としては、コハクイミド、フタルイミド、ナフタルイミド等が挙げられる。

[0041] なお、「複素環基」及び「イミド基」は、更に置換基を有していてもよく、該置換基としては、例えば、炭素数１から２０までのアルキル基、炭素数６から１６までのアリール基、水酸基、アミノ基、カルボキシル基、スルホンアミド基、Ｎ－スルホニルアミド基、アセトキシ基等の炭素数１から６までのアシルオキシ基、メトキシ基、エトキシ基等の炭素数１から２０までのアルコキシ基、ハロゲン原子、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、シクロヘキシルオキシカルボニル基等の炭素数２から７までのアルコキシカルボニル基、シアノ基、ｔ－ブチルカーボネート等の炭酸エステル基等が挙げられる。

[0042] 「アルコキシシリル基」としては、モノアルコキシシリル基、ジアルコキシシリル基、トリアルコキシシリル基のいずれでもよいが、トリアルコキシシリル基であることが好ましく、例えば、トリメトキシシリル基、トリエトキシシリル基などが挙げられる。

「エポキシ基」としては、置換又は無置換のオキシラニル基（エチレンオキシド基）が挙げられる。

[0043] 特に、A^1は、ｐＫａ５以上の官能基を少なくとも１種有する１価の置換基であることが好ましく、ｐＫａ５～１４の官能基を少なくとも１種有する１価の置換基であることがより好ましい。

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

上記ｐＫａ５以上の官能基としては、配位性酸素原子を有する基、塩基性窒素原子を有する基、フェノール基、ウレア基、ウレタン基、アルキル基、アリール基、アルキルオキシカルボニル基、アルキルアミノカルボニル基、アルキレンオキシ鎖を有する基、イミド基、カルボン酸塩基、スルホンアミド基、水酸基、複素環基等が挙げられる。

ｐＫａ５以上の官能基として具体的には、例えば、フェノール基（ｐＫａ８～１０程度）、アルキル基（ｐＫａ　４６～５３程度）、アリール基（ｐＫａ　４０～４３程度）、ウレア基（ｐＫａ　１２～１４程度）、ウレタ

ン基（ｐＫａ　１１～１３程度）、配位性酸素原子としての－ＣＯＣＨ$_2$ＣＯ－（ｐＫａ　８～１０程度）、スルホンアミド基（ｐＫａ　９～１１程度）、水酸基（ｐＫａ　１５～１７程度）、複素環基（ｐＫａ　１２～３０程度）等が挙げられる。

上記の中では、Ａ^{1}として、酸基、フェノール基、アルキル基、アリール基、アルキレンオキシ鎖を有する基、水酸基、ウレア基、ウレタン基、スルホンアミド基、イミド基及び配位性酸素原子を有する基よりなる群から選択される基を少なくとも１種有する１価の置換基であることが好ましい。

[0044] 一般式（１）中、Ｒ^{2}は単結合又は２価の連結基を表す。ｎ個のＲ^{2}は、同一であっても、異なっていてもよい。

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

[0045] Ｒ^{2}としては、単結合、又は、１から１０個までの炭素原子、０個から５個までの窒素原子、０個から１０個までの酸素原子、１個から３０個までの水素原子、及び０個から５個までの硫黄原子から成り立つ２価の連結基が好ましい。

Ｒ^{2}としては、鎖状飽和炭化水素基（直鎖状でも分岐状であってもよく、炭素数１～２０であることが好ましい）、環状飽和炭化水素基（炭素数３～２０であることが好ましい）、芳香族基（炭素数５～２０であることが好ましく、例えば、フェニレン基）、チオエーテル結合、エステル結合、アミド結合、エーテル結合、窒素原子、及びカルボニル基よりなる群から選択される基、或いはこれらの２つ以上を組み合わせた基がより好ましく、鎖状飽和炭化水素基、環状飽和炭化水素基、芳香族基、チオエーテル結合、エステル結合、エーテル結合、及びアミド結合よりなる群から選択される基、或いはこれらの２つ以上を組み合わせた基が更に好ましく、鎖状飽和炭化水素基、チオエーテル結合、エステル結合、エーテル結合、及びアミド結合よりなる群

から選択される基、或いはこれらの２つ以上を組み合わせた基が特に好ましい。

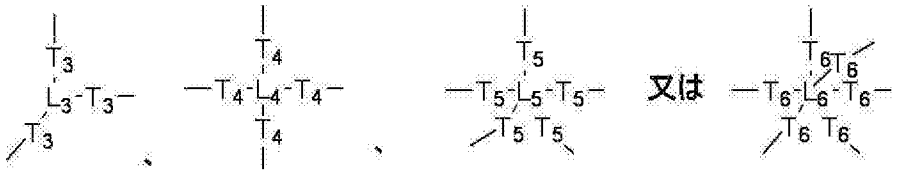
[0046] 上記のうち、R^2で表される２価の連結基が置換基を有する場合、置換基としては、例えば、炭素数１から２０までのアルキル基、炭素数６から１６までのアリール基、水酸基、アミノ基、カルボキシル基、スルホンアミド基、Ｎ－スルホニルアミド基、アセトキシ基等の炭素数１から６までのアシルオキシ基、メトキシ基、エトキシ基等の炭素数１から６までのアルコキシ基、塩素、臭素等のハロゲン原子、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、シクロヘキシルオキシカルボニル基等の炭素数２から７までのアルコキシカルボニル基、シアノ基、ｔ－ブチルカーボネート等の炭酸エステル基等が挙げられる。

[0047] 一般式（１）中、R^1は、（ｍ＋ｎ）価の連結基を表す。ｍ＋ｎは３～１０を満たす。

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

[0048] R^1で表される（ｍ＋ｎ）価の連結基は下記一般式のいずれかで表される基であることが好ましい。

[0049] [化6]



[0050] 上記一般式中、

L_3は３価の基を表す。T_3は単結合又は２価の連結基を表し、３個存在するT_3は互いに同一であっても異なっていてもよい。

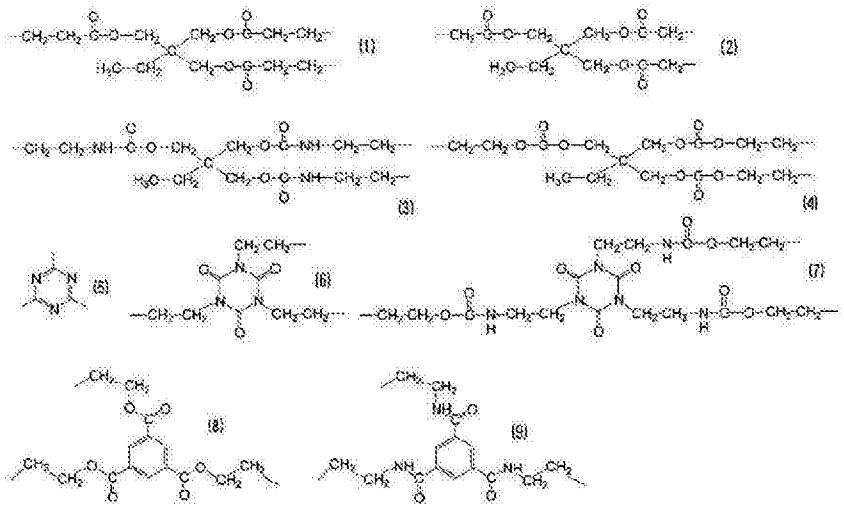
L_4は４価の基を表す。T_4は単結合又は２価の連結基を表し、４個存在するT_4は互いに同一であっても異なっていてもよい。

L_5は５価の基を表す。T_5は単結合又は２価の連結基を表し、５個存在するT_5は互いに同一であっても異なっていてもよい。

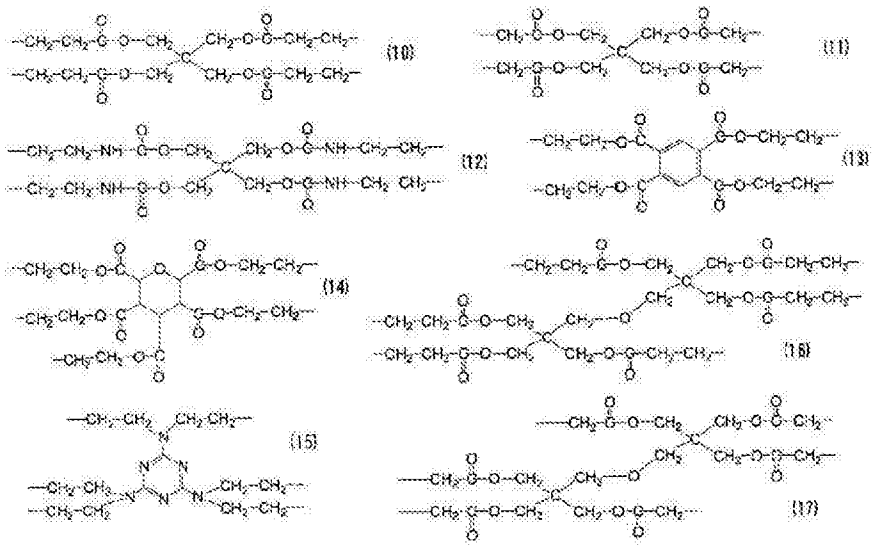
L_6は６価の基を表す。T_6は単結合又は２価の連結基を表し、６個存在するT_6は互いに同一であっても異なっていてもよい。

R^1で表される（ｍ＋ｎ）価の連結基の具体的な例〔具体例（１）～（１７）〕を以下に示す。但し、本発明においては、これらに制限されるものではない。

[0051] [化7]



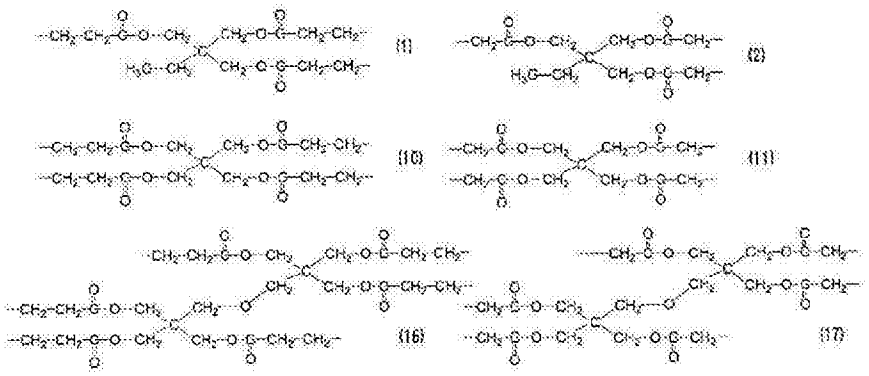
[0052] [化8]



[0053] 上記の具体例の中でも、原料の入手性、合成の容易さ、各種溶媒への溶解

性の観点から、最も好ましい（ｍ＋ｎ）価の連結基は下記（１）、（２）、（１０）、（１１）、（１６）、（１７）の基である。

[0054] [化9]



[0055] 一般式（１）中、ｍは８以下の正の数を表す。ｍとしては、０．５～５が好ましく、１～４がより好ましく、１～３が特に好ましい。

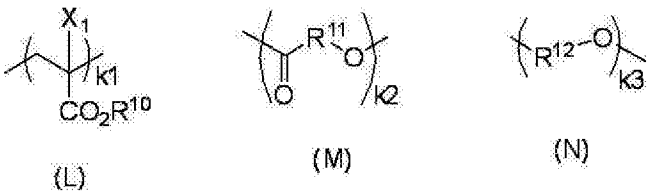
また、一般式（１）中、ｎは１～９を表す。ｎとしては、２～８が好ましく、２～７がより好ましく、３～６が特に好ましい。

[0056] 一般式（１）中、Ｐ[1]はポリマー鎖を表し、公知のポリマーなどから目的等に応じて選択することができる。ｍ個のＰ[1]は、同一であっても、異なっていてもよい。

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

ポリマー鎖Ｐ[1]が有し得るビニルモノマーの重合体又は共重合体、エステル系ポリマー、エーテル系ポリマーとしては、それぞれ、下記一般式（Ｌ）、（Ｍ）、（Ｎ）で表される構造を有することが好ましい。

[0057] [化10]



(L) (M) (N)

[0058] 上記一般式中、

Ｘ[1]は、水素原子又は１価の有機基を表す。合成上の制約の観点から、好ましくは水素原子、又は、炭素数１～１２のアルキル基であり、水素原子又はメチル基であることがより好ましく、メチル基が特に好ましい。

Ｒ[10]は、水素原子又は１価の有機基を表し、特に構造上限定はされないが、好ましくは、水素原子、アルキル基、アリール基、又は、ヘテロアリール基であり、更に好ましくは、水素原子、又は、アルキル基である。該Ｒ[10]がアルキル基である場合、該アルキル基としては、炭素数１～２０の直鎖状アルキル基、炭素数３～２０の分岐状アルキル基、又は炭素数５～２０の環状アルキル基が好ましく、炭素数１～２０の直鎖状アルキル基がより好ましく、炭素数１～６の直鎖状アルキル基が特に好ましい。一般式（Ｌ）中に構造の異なるＲ[10]を２種以上有していてもよい。

Ｒ[11]及びＲ[12]は、分岐若しくは直鎖のアルキレン基（炭素数は１～１０が好ましく、２～８であることがより好ましく、３～６であることが更に好ましい。）を表す。各一般式中に構造の異なるＲ[11]又はＲ[12]を２種以上有していてもよい。

ｋ１、ｋ２、ｋ３は、それぞれ独立に、５～１４０の数を表す。

[0059] ポリマー鎖Ｐ[1]が少なくとも１種の繰り返し単位を含有することが好ましい。

ポリマー鎖Ｐ[1]における、少なくとも１種の繰り返し単位の繰り返し数ｋが、立体反発力を発揮し分散安定性を向上する観点から、５以上であることが

好ましく、７以上であることがより好ましい。

また、高分子化合物の嵩張りを抑え、硬化膜（赤外線遮光層）中に無機微粒子を密に存在させることを達成する観点から、少なくとも１種の繰り返し単位の繰り返し単位数ｋは、１４０以下であることが好ましく、１３０以下であることがより好ましく、６０以下であることが更に好ましい。

[0060] なお、ポリマーは有機溶媒に可溶であることが好ましい。有機溶媒との親和性が低いと、分散媒との親和性が弱まり、分散安定化に十分な吸着層を確保できなくなることがある。

ビニルモノマーとしては、特に制限されないが、例えば、（メタ）アクリル酸エステル類、クロトン酸エステル類、ビニルエステル類、酸基を有するビニルモノマー、マレイン酸ジエステル類、フマル酸ジエステル類、イタコン酸ジエステル類、（メタ）アクリルアミド類、スチレン類、ビニルエーテル類、ビニルケトン類、オレフィン類、マレイミド類、（メタ）アクリロニトリルなどが好ましく、（メタ）アクリル酸エステル類、クロトン酸エステル類、ビニルエステル類、酸基を有するビニルモノマーであることがより好ましく、（メタ）アクリル酸エステル類、クロトン酸エステル類であることが更に好ましい。

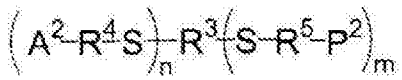
これらのビニルモノマーの好ましい例としては、特開２００７－２７７５１４号公報段落００８９～００９４、００９６及び００９７（対応する米国特許出願公開第２０１０／２３３５９５号明細書においては段落０１０５～０１１７、及び０１１９～０１２０）に記載のビニルモノマーが挙げられ、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。

[0061] 上記の化合物以外にも、例えば、ウレタン基、ウレア基、スルホンアミド基、フェノール基、イミド基などの官能基を有するビニルモノマーも用いることができる。このようなウレタン基、又はウレア基を有する単量体としては、例えば、イソシアナート基と水酸基、又はアミノ基の付加反応を利用して、適宜合成することが可能である。具体的には、イソシアナート基含有モノマーと水酸基を１個含有する化合物又は１級あるいは２級アミノ基を１個

含有する化合物との付加反応、又は水酸基含有モノマー又は１級あるいは２級アミノ基含有モノマーとモノイソシアネートとの付加反応等により適宜合成することができる。

[0062] 一般式（１）で表される高分子化合物の中でも、下記一般式（２）で表される高分子化合物が好ましい。

[0063] [化11]



一般式（２）

[0064] 一般式（２）において、A^2は、一般式（１）におけるA^1と同義であり、好ましい態様も同様である。

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

R^4、R^5で表される２価の連結基としては、一般式（１）のR^2で表される２価の連結基として挙げられたものと同様のものが用いられ、好ましい態様も同様である。

なかでも、R^4、R^5で表される２価の連結基としては、鎖状飽和炭化水素基（直鎖状でも分岐状であってもよく、炭素数１～２０であることが好ましい）、環状飽和炭化水素基（炭素数３～２０であることが好ましい）、芳香族基（炭素数５～２０であることが好ましく、例えば、フェニレン基）、エステル結合、アミド結合、エーテル結合、窒素原子、及びカルボニル基よりなる群から選択される基、或いはこれらの２つ以上を組み合わせた基が好ましく、鎖状飽和炭化水素基、環状飽和炭化水素基、芳香族基、エステル結合、エーテル結合、及びアミド結合よりなる群から選択される基、或いはこれらの２つ以上を組み合わせた基がより好ましく、鎖状飽和炭化水素基、エステル結合、エーテル結合、及びアミド結合よりなる群から選択される基、或いはこれらの２つ以上を組み合わせた基が更に好ましい。

[0065] 一般式（２）において、R^3は、（ｍ＋ｎ）価の連結基を表す。ｍ＋ｎは３

～１０を満たす。

R^3で表される（ｍ＋ｎ）価の連結基としては、無置換でも置換基を更に有していてもよく、一般式（１）のR^1で表される（ｍ＋ｎ）価の連結基として挙げられたものと同様のものが用いられ、好ましい態様も同様である。

一般式（２）中、ｍ、ｎは、それぞれ、一般式（１）におけるｍ、ｎと同義であり、好ましい態様も同様である。

また、一般式（２）中のP^2は、一般式（１）におけるP^1と同義であり、好ましい態様も同様である。ｍ個のP^2は、同一であっても、異なっていてもよい。

[0066] 一般式（２）で表される高分子化合物のうち、以下に示すR^3、R^4、R^5、P^2、ｍ、及びｎを全て満たすものが最も好ましい。

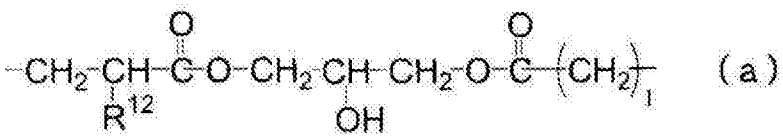
R^3：上記具体例（１）、（２）、（１０）、（１１）、（１６）、又は（１７）

R^4：単結合、又は、鎖状飽和炭化水素基、環状飽和炭化水素基、芳香族基、エステル結合、アミド結合、エーテル結合、窒素原子、及びカルボニル基よりなる群から選択される基、或いはこれらの２つ以上を組み合わせた基

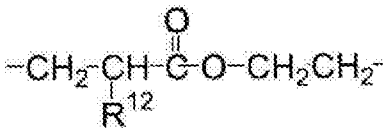
R^5：単結合、エチレン基、プロピレン基、下記基（ａ）、又は下記基（ｂ）

なお、下記基中、R^{12}は水素原子又はメチル基を表し、ｌは１又は２を表す。

[0067] [化12]



（ａ）



（ｂ）

[0068] P^2：ビニルモノマーの重合体もしくは共重合体、エステル系ポリマー、エ

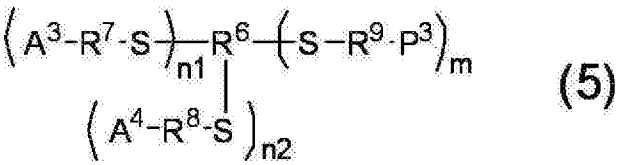
ーテル系ポリマー、ウレタン系ポリマー及びこれらの変性物

ｍ：１～３

ｎ：３～６

[0069] 一般式（１）又は（２）で表される高分子化合物の中でも、分散安定性、塗布面状等の観点から下記一般式（５）で表される高分子化合物がより好ましい。

[0070] [化13]



(5)

[0071] 上記一般式（５）中、

R^6は、（ｍ＋ｎ１＋ｎ２）価の連結基を表し、R^7～R^9は各々独立に単結合又は２価の連結基を表す。

A^3は酸基を少なくとも１種有する１価の置換基を表す。A^4は、A^3とは異なる１価の置換基を表す。ｎ１個のA^3及びR^7は、それぞれ、同一であっても、異なっていてもよい。ｎ２個のA^4及びR^8は、それぞれ、同一であっても、異なっていてもよい。

ｍは一般式（１）におけるｍと同義であり、好ましい態様も同様である。

ｎ１は１～８を表し、ｎ２は１～８を表し、ｍ＋ｎ１＋ｎ２は３～１０を満たす。

P^3は一般式（２）におけるP^2と同義であり、好ましい態様も同様である。ｍ個のP^3及びR^9は、それぞれ、同一であっても、異なっていてもよい。

R^6についての（ｍ＋ｎ１＋ｎ２）価の連結基としては、一般式（１）のR^1又は一般式（２）のR^3で表される（ｍ＋ｎ）価の連結基として挙げられたものと同様のものが用いられ、好ましい態様も同様である。

R^7～R^9についての２価の連結基としては、一般式（２）のR^4、R^5で表される２価の連結基として挙げられたものと同様のものが用いられ、好ましい態様も同様である。

上記置換基A^3が有し得る酸基の具体例、好ましい例としては、一般式（１）における酸基について前述した具体例、好ましい例と同様のものが挙げられる。

上記置換基A^3がｐＫａが５より小さい酸基を少なくとも１種有する１価の置換基であることが更に好ましく、スルホン酸基、カルボン酸基、リン酸基、ホスホン酸基及びホスフィン酸基よりなる群から選択される基を少なくとも１種有する１価の置換基であることが特に好ましく、カルボン酸基が最も好ましい。

A^3とは異なる１価の置換基A^4の具体例、好ましい例としては、一般式（１）におけるA^1について前述した具体例、好ましい例のうちの酸基以外の基と同様のものが挙げられる。なかでも、上記置換基A^4はｐＫａ５以上の官能基を少なくとも１種有する１価の置換基であることがより好ましく、配位性酸素原子を有する基、塩基性窒素原子を有する基、フェノール基、ウレア基、ウレタン基、アルキル基、アリール基、アルキルオキシカルボニル基、アルキルアミノカルボニル基、アルキレンオキシ鎖を有する基、イミド基、カルボン酸塩基、スルホンアミド基、水酸基及び複素環基よりなる群から選択される基を少なくとも１種有する１価の置換基であることが更に好ましく、アルキル基、アリール基、配位性酸素原子を有する基、塩基性窒素原子を有する基、ウレア基又はウレタン基であることが特に好ましい。

[0072] 置換基A^3と置換基A^4との組合せとしては、置換基A^3がｐＫａが５より小さい官能基を少なくとも１種有する１価の置換基であり、かつ置換基A^4がｐＫａ５以上の官能基を少なくとも１種有する１価の置換基であることが好ましい。

置換基A^3が、カルボン酸基、スルホン酸基、リン酸基、ホスホン酸基及びホスフィン酸基よりなる群から選択される基を少なくとも１種有する１価の置換基であり、かつ置換基A^4が配位性酸素原子を有する基、塩基性窒素原子を有する基、フェノール基、ウレア基、ウレタン基、アルキル基、アリール基、アルキルオキシカルボニル基、アルキルアミノカルボニル基、アルキレ

ンオキシ鎖を有する基、イミド基、カルボン酸塩基、スルホンアミド基、水酸基及び複素環基よりなる群から選択される基を少なくとも１種有する１価の置換基であることがより好ましい。

置換基Ａ^{3}が、カルボン酸基を有する１価の置換基であり、かつ置換基Ａ^{4}が、アルキル基、アリール基、配位性酸素原子を有する基、塩基性窒素原子を有する基、ウレア基又はウレタン基であることが更に好ましい。

無機微粒子と、置換基Ａ^{3}のアルキル基との吸着が良好である観点から、置換基Ａ^{3}がカルボン酸基であり、かつ置換基Ａ^{4}がアルキル基であることが特に好ましい。

高分子化合物の分子量としては、重量平均分子量で、２００００以下が好ましく、１０００～１５０００が好ましく、３０００～１２０００がより好ましい。重量平均分子量が範囲内であると、ポリマーの末端に導入された複数の吸着部位の効果が十分に発揮され、無機微粒子表面への吸着性に優れた性能を発揮し得る。

重量平均分子量の測定方法としては、ＨＬＣ－８１２９（東ソー（株）製を用いて、カラムとしてＴＳＫｇｅｌＭｕｌｔｉｐｏｒｅＨＸＬ－Ｍ（東ソー（株）製を、溶離液としてＴＨＦ（テトラヒドロフロン)を用いることにより、求めることができる。

[0073]（高分子化合物の合成方法）

一般式（１）又は（２）で表される高分子化合物は、特に制限されないが、特開２００７－２７７５１４号公報の段落０１１４～０１４０及び０２６６～０３４８に記載の合成方法に準じて合成することができる。

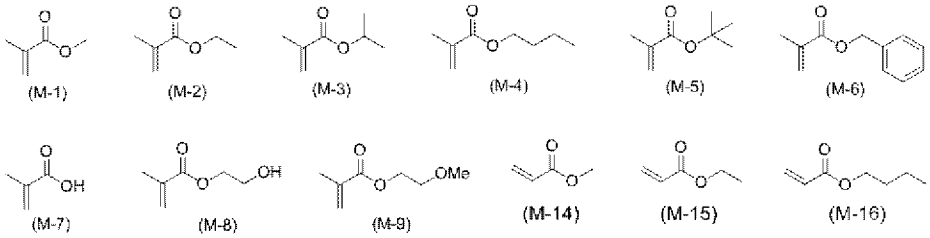
特に、複数の吸着部位を有するメルカプタン化合物存在下で、ビニルモノマーをラジカル重合する方法により一般式（１）又は（２）で表される高分子化合物（Ｂ）を合成することが好ましい。

上記のビニルモノマーは１種のみで重合させてもよいし、２種以上を併用して共重合させてもよい。

ここで、ビニルモノマーの具体例（Ｍ－１）～（Ｍ－９）、（Ｍ－１４）

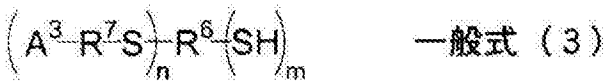
～（Ｍ－１６）を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0074] [化14]



[0075] 一般式（１）又は（２）で表される高分子化合物（Ｂ）の合成方法として、より具体的には、下記一般式（３）で表される化合物存在下で、ビニルモノマーをラジカル重合させる方法が好ましい。

[0076] [化15]

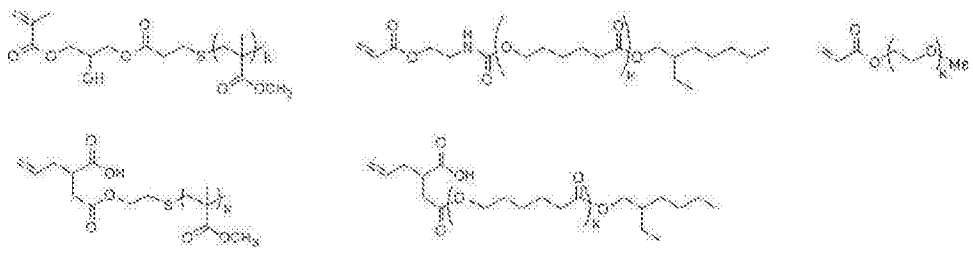


[0077] 一般式（３）において、R^6、R^7、A^3、ｍ、及びｎは、それぞれ一般式（２）におけるR^3、R^4、A^2、ｍ、及びｎと同義であり、その好ましい態様も同様である。

[0078] また、一般式（１）又は（２）で表される高分子化合物の合成方法として、一般式（３）で表される化合物と、炭素－炭素二重結合を有するマクロモノマーを付加させる方法（チオール－エン反応法）も好ましい。反応の触媒とし、ラジカル発生剤又は塩基を用いることが好ましい。

炭素－炭素二重結合を有するマクロモノマーの具体例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。下記具体例中、繰り返し単位数ｋは３～５０の整数である。

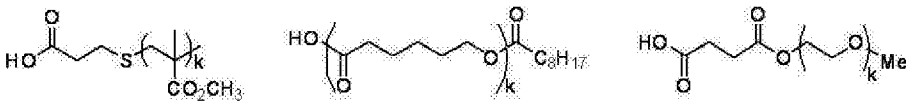
[0079] [化16]



[0080] また、一般式（１）又は（２）で表される高分子化合物の合成方法として、一般式（３）で表される化合物と、カルボン酸基を有する高分子化合物との脱水縮合反応によってチオエステル基を形成する方法も好ましい。

カルボン酸基を有する高分子化合物の具体例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。下記具体例中、繰り返し単位数ｋは３～５０の整数である。

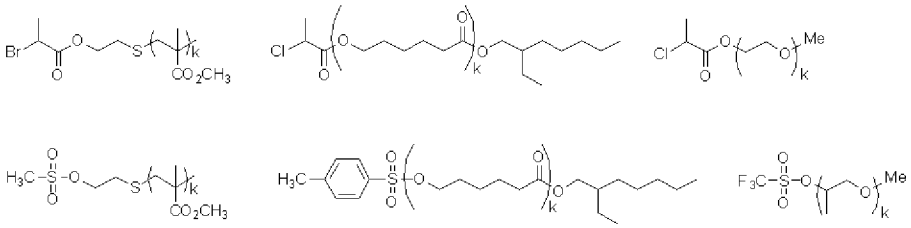
[0081] [化17]



[0082] また、一般式（１）又は（２）で表される高分子化合物の合成方法として、一般式（３）で表される化合物と、脱離基を有する高分子化合物との求核置換反応によってチオエーテル基を形成する方法も好ましい。脱離基としてはヨウ素、臭素、塩素などのハロゲン、トシラート、メシラート、トリフルオロメタンスルホナートなどのスルホン酸エステルが好ましい。

脱離基を有する高分子化合物の具体例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。下記具体例中、繰り返し単位数ｋは３～５０の整数である。

[0083] [化18]



[0084] 一般式（３）で表される化合物は下記の方法で合成することが好ましい。

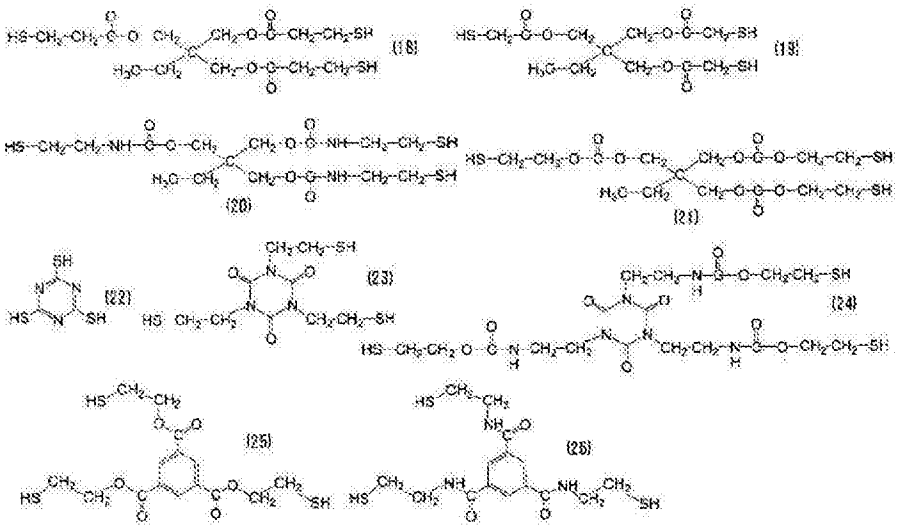
一分子中に３～１０個のメルカプト基を有する化合物と、吸着部位を有し、かつメルカプト基と反応可能な炭素－炭素二重結合を有する化合物とを付加反応させる方法

[0085] 付加反応がラジカル付加反応であることが特に好ましい。なお、炭素－炭素二重結合としては、メルカプト基との反応性の点で、１置換もしくは２置

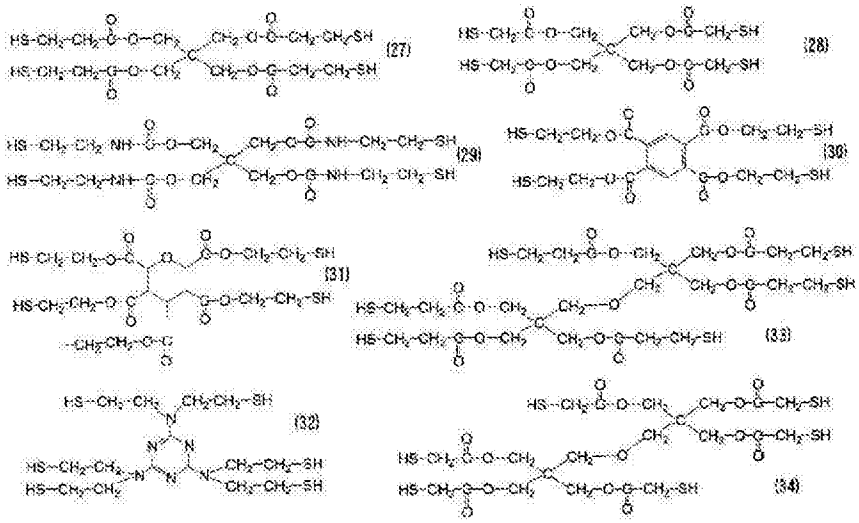
換のビニル基がより好ましい。

一分子中に３～１０個のメルカプト基を有する化合物の具体的な例〔具体例（１８）～（３４）〕としては、以下の化合物が挙げられる。

[0086] [化19]



[0087] [化20]



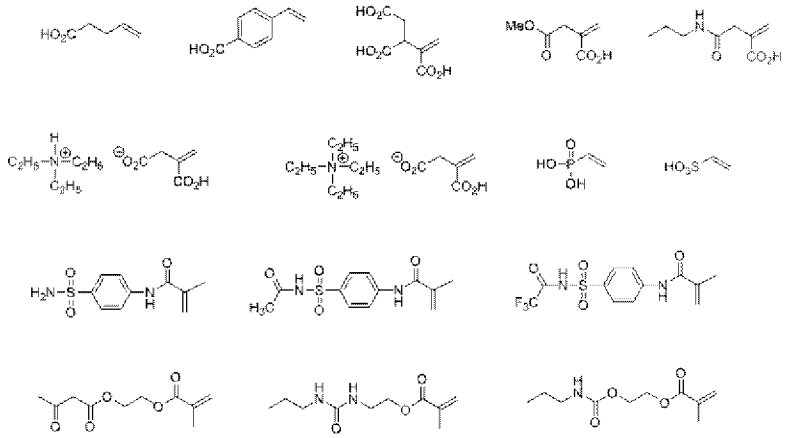
[0088] 上記の中でも、原料の入手性、合成の容易さ、各種溶媒への溶解性の観点から、特に好ましい化合物は、上記具体例（１８）、（１９）、（２７）、（２８）、（３３）、（３４）である。

上記は、市販品として、（例えば（３３）はジペンタエリスリトールヘキサキス（３－メルカプトプロピオネート）：堺化学工業（株）製）などが入

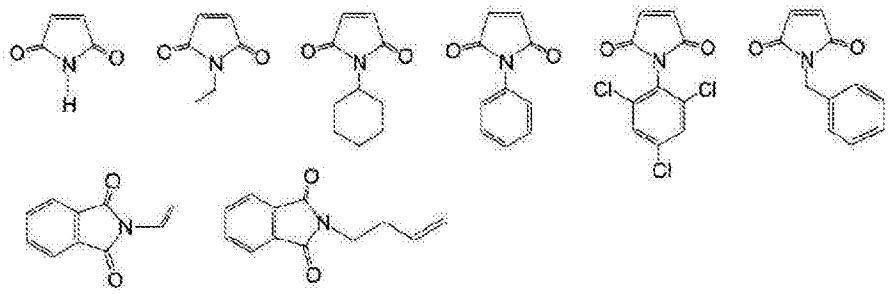
手可能である。

吸着部位を有し、かつ、炭素－炭素二重結合を有する化合物（具体的には、酸基、ウレア基、ウレタン基、配位性酸素原子を有する基、塩基性窒素原子を有する基、フェノール基、アルキル基、アリール基、アルキレンオキシ鎖を有する基、イミド基、アルキルオキシカルボニル基、アルキルアミノカルボニル基、カルボン酸塩基、スルホンアミド基、複素環基、アルコキシシリル基、エポキシ基、イソシアネート基及び水酸基よりなる群から選択される基を少なくとも１種有し、かつ、炭素－炭素二重結合を有する化合物）としては、特に制限されないが、以下のようなものが挙げられる。

[0089] [化21]

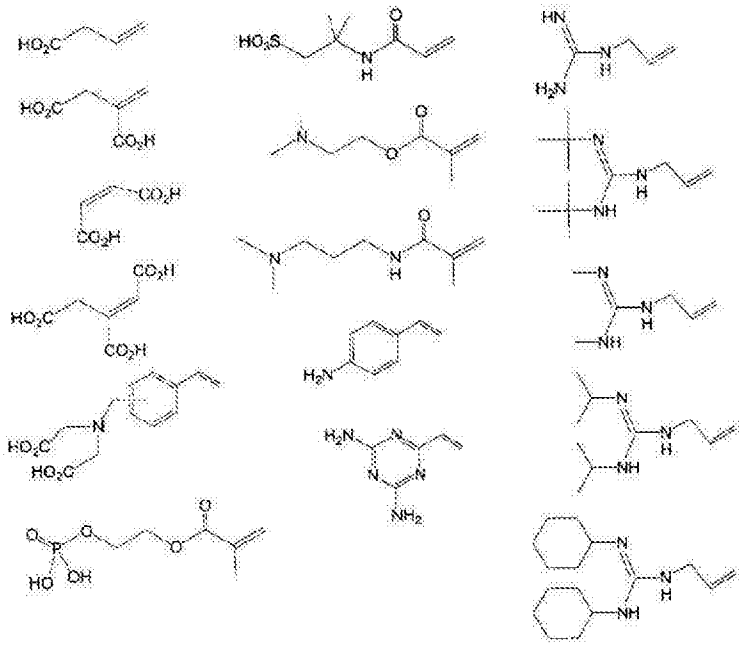


[0090] [化22]

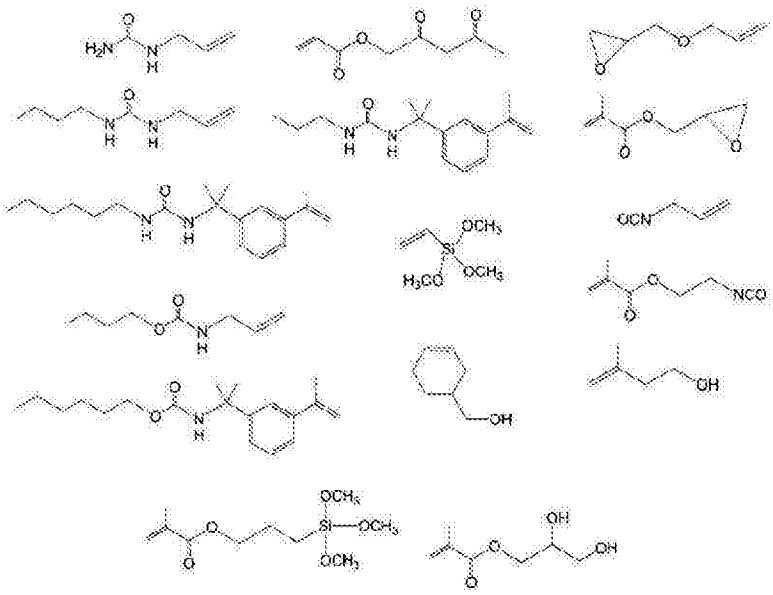


[0091]

[化23]

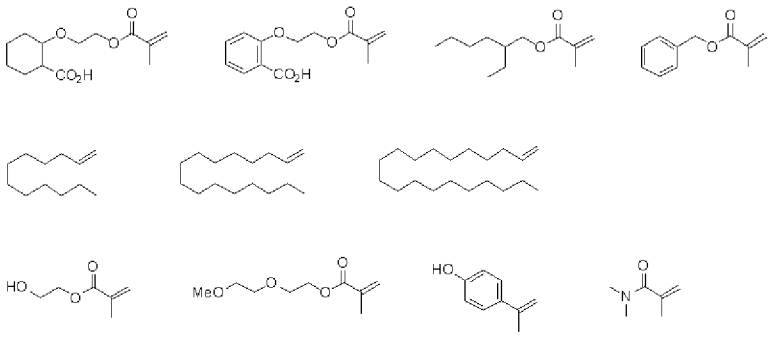


[0092] [化24]



[0093]

[化25]



[0094] 「一分子中に３～１０個のメルカプト基を有する化合物」と、「吸着部位を有し、かつ、炭素－炭素二重結合を有する化合物」とのラジカル付加反応生成物は、例えば、上記の「一分子中に３～１０個のメルカプト基を有する化合物」及び「吸着部位を有し、かつ、炭素－炭素二重結合を有する化合物」を適当な溶媒中に溶解し、ここにラジカル発生剤を添加して、約５０℃～１００℃で、付加させる方法（チオール－エン反応法）を利用して得られる。

[0095] チオール－エン反応法で用いられる適当な溶媒の例としては、用いる「一分子中に３～１０個のメルカプト基を有する化合物」、「吸着部位を有し、かつ、炭素－炭素二重結合を有する化合物」、及び「生成するラジカル付加反応生成物」の溶解性に応じて任意に選択できる。

例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、１－メトキシ－２－プロパノール、２－エチルヘキサノール、１－メトキシ－２－プロピルアセテート、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メトキシプロピルアセテート、乳酸エチル、酢酸エチル、アセトニトリル、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、クロロホルム、トルエンが挙げられる。これらの溶媒は、２種以上を混合して使用してもよい。

[0096] また、ラジカル発生剤としては、２，２’－アゾビス（イソブチロニトリル）（ＡＩＢＮ）、２，２’－アゾビス－（２，４’－ジメチルバレロニトリル）、２，２’－アゾビスイソ酪酸ジメチル〔Ｖ－６０１、和光純薬工業（株）製〕のようなアゾ化合物、ベンゾイルパーオキシドのような過酸化物

、及び過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムのような過硫酸塩などが利用できる。

[0097] 高分子化合物としては、これらのビニルモノマーと一般式（３）で表される化合物とを用いて、公知の方法で常法に従って重合させることで得られるものが好ましい。なお、本発明における一般式（３）で表される化合物は、連鎖移動剤として機能するものであり、以下、単に「連鎖移動剤」と称することがある。

例えば、これらのビニルモノマー、及び連鎖移動剤を適当な溶媒中に溶解し、ここにラジカル重合開始剤を添加して、約５０℃～２２０℃で、溶液中で重合させる方法（溶液重合法）を利用して得られる。

溶液重合法で用いられる適当な溶媒の例としては、用いる単量体、及び生成する共重合体の溶解性に応じて任意に選択できる。例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、１－メトキシ－２－プロパノール、２－エチルヘキサノール、１－メトキシ－２－プロピルアセテート、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メトキシプロピルアセテート、乳酸エチル、酢酸エチル、アセトニトリル、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、クロロホルム、トルエンが挙げられる。これらの溶媒は、２種以上を混合して使用してもよい。

また、ラジカル重合開始剤としては、２，２’－アゾビス（イソブチロニトリル）（ＡＩＢＮ）、２，２’－アゾビス－（２，４’－ジメチルバレロニトリル）、２，２’－アゾビスイソ酪酸ジメチル〔Ｖ－６０１、和光純薬工業（株）製〕のようなアゾ化合物、ベンゾイルパーオキシドのような過酸化物、及び過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムのような過硫酸塩などが利用できる。

[0098] 本発明の組成物の全固形分に対する分散剤の含有量は、無機微粒子の分散安定性の観点から、１～７０質量％の範囲が好ましく、３～５０質量％の範囲がより好ましく、４～４０質量％の範囲が更に好ましい。

無機微粒子に対する分散剤の含有量は特に制限されないが、無機微粒子１

００質量部に対して、５～５０質量部が好ましく、１０～４０質量部がより好ましい。

分散剤は、１種単独で、あるいは２種以上を組み合わせて用いることができる。

[0099] （銅化合物）

本発明の組成物には、さらに、赤外線遮蔽剤として銅化合物が含まれていてもよい。銅化合物が含まれることにより、赤外線遮光性（特に、近赤外線遮光性）がより優れる。

銅化合物は、赤外線吸収性を有する物質である。具体的には、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が好ましい。

銅化合物における銅は、１価または２価の銅が好ましく、２価の銅がより好ましい。銅化合物中の銅含有量は、好ましくは２～４０質量％であり、より好ましくは５～４０質量％である。

本発明の組成物中における銅化合物の含有量は特に制限されないが、無機微粒子の分散安定性の観点および赤外線遮光性の観点から、無機微粒子の質量と銅化合物の質量との質量比（無機微粒子の質量／銅化合物の質量）が、０．００００１～１．０が好ましく、０．０００１～０．５がより好ましい。

[0100] 銅化合物は、銅錯体であることが好ましい。銅化合物としては、銅または銅を含む化合物を用いることができる。銅を含む化合物としては、例えば、酸化銅や銅塩を用いることができる。銅塩としては、酢酸銅、塩化銅、ギ酸銅、水酸化銅、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、過塩素酸銅がより好ましく、酢酸銅、塩化銅、硫酸銅、水酸化銅、安息香酸銅、（メタ）アクリル酸銅がさらに好ましい。銅塩は、１価または２価の銅塩が好ましく、２価の銅塩がより好ましい。

本発明では特に、酸基を有する化合物と銅成分とを反応させてなる銅化合

物が好ましく、スルホン酸基、カルボン酸基、カルボン酸エステル基、ホスフィン酸及びリン酸基の少なくとも１種を含む化合物と銅成分とを反応させてなる銅化合物がより好ましく（以下、これらの化合物をそれぞれ、スルホン酸銅化合物、カルボン酸銅化合物、ホスフィン酸銅化合物、リン酸銅化合物ということがある）、スルホン酸銅化合物（好ましくは、スルホン酸銅錯体）、カルボン酸銅化合物（好ましくは、カルボン酸銅錯体）及びリン酸銅化合物（好ましくは、リン含有銅錯体）がさらに好ましく、スルホン酸銅化合物及びカルボン酸銅化合物がさらに好ましい。

また、銅化合物は低分子であってもよいし、高分子であってもよい。以下、具体的に説明する。

[0101] （低分子タイプ）

本発明で用いる銅化合物は、下記式（ｉＡ）で表されるものが好ましい。

$Cu(L)_{n1}\cdot(X)_{n2}$　　式（ｉＡ）

上記式（ｉＡ）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）又はアルコールを表す。ｎ１、ｎ２は、各々独立に１～４の整数を表す。

配位子Ｌ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ことが好ましく、より好ましくはＮやＯ、Ｓなどの孤立電子対を持つ基を有するものである。配位可能な基は分子内に１種類に限定されず、２種以上を含んでもよく、解離しても非解離でもよい。非解離の場合、Ｘは存在しない。

[0102] 銅化合物が銅錯体である場合、中心金属の銅に配位子が配位した形態となっている。本発明に用いられる銅錯体における銅は２価の銅であることが好ましく、例えば、銅成分に対して、配位子となる化合物またはその塩を混合・反応等させて得ることができる。よって、「銅と配位子とを含有する組成物」であれば、組成物中で銅錯体を形成していることが予見される。

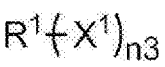
[0103] 上記配位子となる化合物またはその塩としては、特に限定されないが、例

えば、有機酸化合物（例えば、スルホン酸化合物、カルボン酸化合物、リン酸化合物）またはその塩などが好適に挙げられる。

[0104] 上記配位子となる化合物またはその塩は、酸基またはその塩を含有する化合物が好ましく、下記一般式（ii）で表される化合物が好ましい。

[0105] 一般式（ii）

[化26]



[0106] 一般式（ii）中、R^1はｎ価（n_3の価数に該当）の有機基を表し、X^1は酸基を表し、n_3は１～６の整数を表す。

ｎ価の有機基は、炭化水素基またはオキシアルキレン基が好ましく、脂肪族炭化水素基または芳香族炭化水素基がより好ましい。炭化水素基は、置換基を有していてもよく、置換基としては、アルキル基、ハロゲン原子（好ましくはフッ素原子）、重合性基（例えば、ビニル基、（メタ）アクリロイル基、エポキシ基、オキセタン基など）、スルホン酸基、カルボン酸基、リン原子を含有する酸基、カルボン酸エステル基（例えば$-CO_2CH_3$）、水酸基、アルコキシ基（例えばメトキシ基）、アミノ基、カルバモイル基、カルバモイルオキシ基、ハロゲン化アルキル基（例えばフルオロアルキル基、クロロアルキル基）等が挙げられる。炭化水素基が置換基を有する場合、さらに置換基を有していてもよく、置換基としてはアルキル基、上記重合性基、ハロゲン原子等が挙げられる。

上記炭化水素基が１価の場合、アルキル基、アルケニル基またはアリール基が好ましく、アリール基がより好ましい。炭化水素基が２価の場合、アルキレン基、アリーレン基、オキシアルキレン基が好ましく、アリーレン基がより好ましい。炭化水素基が３価以上の場合には、上記１価の炭化水素基または２価の炭化水素基に対応するものが好ましい。

アルキル基及びアルキレン基は、直鎖状、分岐状または環状のいずれであってもよい。直鎖状のアルキル基及びアルキレン基の炭素数は、１～２０が好ましく、１～１２がより好ましく、１～８がさらに好ましい。分岐状のア

ルキル基及びアルキレン基の炭素数は、３～２０が好ましく、３～１２がより好ましく、３～８がさらに好ましい。環状のアルキル基及びアルキレン基は、単環、多環のいずれであってもよい。環状のアルキル基及びアルキレン基の炭素数は、３～２０が好ましく、４～１０がより好ましく、６～１０がさらに好ましい。

アルケニル基及びアルケニレン基の炭素数は、２～１０が好ましく、２～８がより好ましく、２～４がさらに好ましい。

アリール基及びアリーレン基の炭素数は、６～１８が好ましく、６～１４がより好ましく、６～１０がさらに好ましい。

一般式（ii）中、X_1は、スルホン酸基、カルボン酸基及びリン原子を含有する酸基から選択される少なくとも１種であることが好ましい。X_1は、１種単独でも２種以上であってもよいが、２種以上であることが好ましく、スルホン酸基及びカルボン酸基を有するものが好ましい。

一般式（ii）中、ｎ３は、１～３が好ましく、２または３がより好ましく、３がさらに好ましい。

上記配位子となる化合物またはその塩（酸基またはその塩を含有する化合物）の分子量は、１０００以下が好ましく、８０～７５０が好ましく、８０～６００がより好ましい。

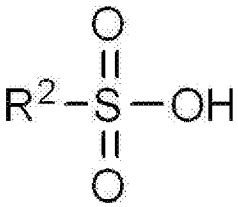
[0107] （スルホン酸銅錯体）

本発明で用いられるスルホン酸銅錯体は、銅を中心金属としスルホン酸化合物を配位子とするものである。

上記スルホン酸化合物としては、下記一般式（iii）で表される化合物がより好ましい。

[0108] 一般式（iii）

[化27]



[0109] 一般式（iii）中、R^2は１価の有機基を表す。

一般式（iii）で表されるスルホン酸及びその塩は、銅に配位する配位子として作用する。

R^2の具体的な１価の有機基としては、炭化水素基を挙げることができ、具体的には直鎖状、分岐状または環状のアルキル基、アルケニル基、アリール基等を挙げることができる。これらの基は、２価の連結基（例えば、直鎖状または分岐状のアルキレン基、環状のアルキレン基、アリーレン基、－Ｏ－、－Ｓ－、－ＣＯ－、－ＣＯＯ－、－ＯＣＯ－、－SO_2－、－ＮＲ－（Ｒは水素原子あるいはアルキル基）など）を介した基であってもよい。

直鎖状のアルキル基、分岐状のアルキル基、環状のアルキル基、アルケニル基及びアリール基の炭素数は、上述した一般式（ii）中のR^1における説明と同義であり、好ましい範囲も同様である。

１価の有機基は置換基を有していてもよく、置換基としては上述した一般式（ii）中のR^1が有していてもよい置換基が挙げられる。直鎖状のアルキル基及び分岐状のアルキル基が有していてもよい置換基としては、ハロゲン原子、重合性基及びカルボン酸基の少なくとも１種が挙げられる。アリール基が有していてもよい置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン原子、重合性基、スルホン酸基、カルボン酸基及びカルボン酸メチル基の少なくとも１種が挙げられ、スルホン酸基及びカルボン酸基の少なくとも１種が好ましい。

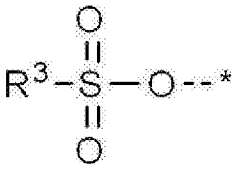
[0110] ２価の連結基である直鎖状または分岐状のアルキレン基、環状のアルキレン基、アリーレン基としては、前述の直鎖状、分岐状または環状のアルキル基、アリール基から水素原子を１個除いて誘導される２価の連結基が挙げられる。

一般式（iii）で表される化合物の分子量は、８０～７５０が好ましく、８０～６００がより好ましく、８０～４５０がさらに好ましい。

[0111] また、本発明のスルホン酸銅錯体は、下記一般式（ｉｖ）で表される構造を含有する。

[0112] 一般式（ｉｖ）

[化28]



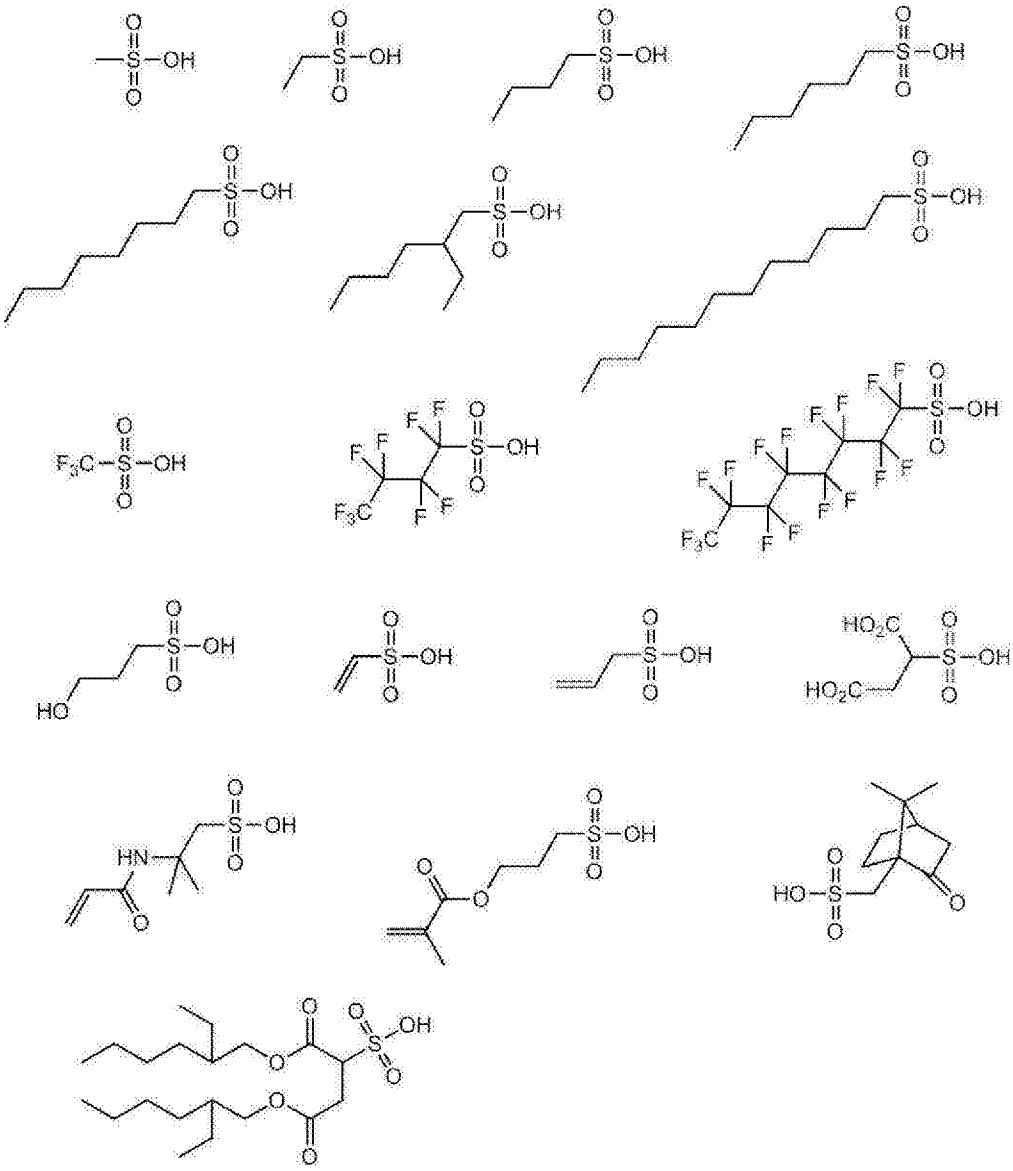
[0113] 一般式（ｉｖ）中、Ｒ３は、１価の有機基を示す。「＊」は、銅と配位結合する部位を示す。

一般式（ｉｖ）中、Ｒ３は、一般式（ｉｉｉ）中におけるＲ２と同義であり、好ましい範囲も同様である。

[0114] 一般式（ｉｉｉ）で表されるスルホン酸化合物の具体例を以下に示すが、これらに限定されるものではない。

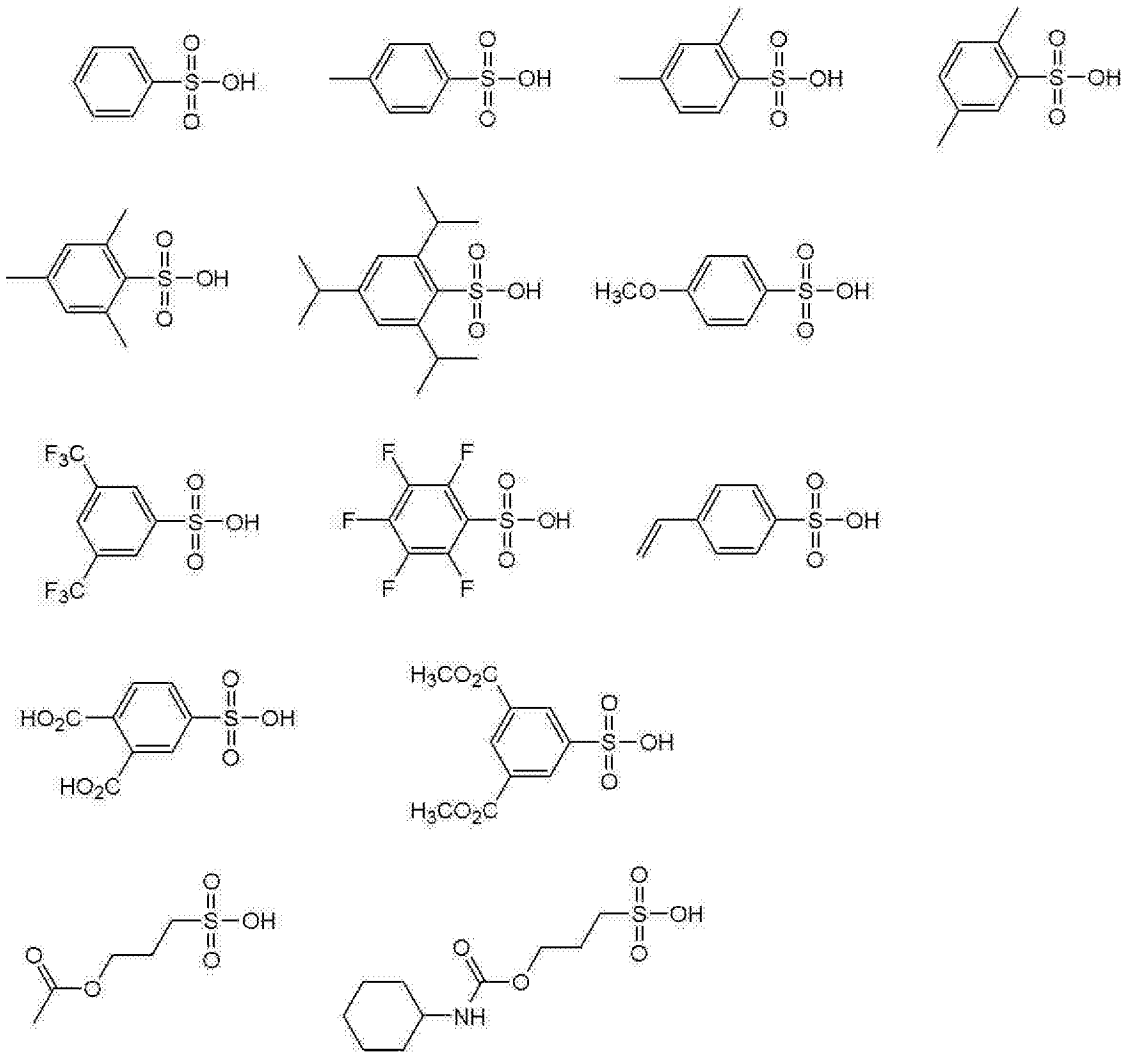
[0115]

[化29]



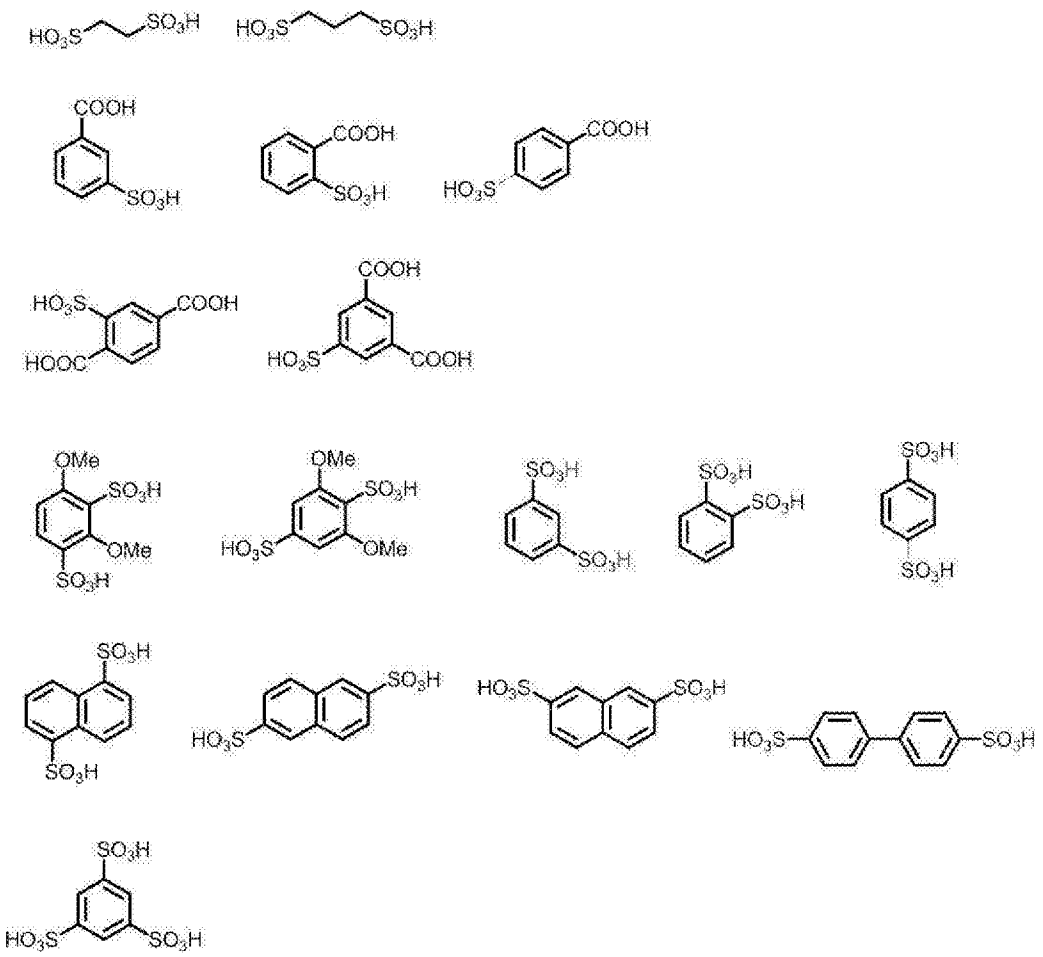
[0116]

[化30]



[0117]

[化31]



[0118] 本発明に用いられるスルホン酸銅錯体は、銅成分に対して、配位子となるスルホン酸化合物あるいはその塩とを反応させることにより得ることができる。

銅成分としては、銅または銅を含む化合物を用いることができる。銅を含む化合物としては、例えば、酸化銅や銅塩を用いることができる。銅塩は、１価または２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、過塩素酸銅がより好ましく、酢酸銅、塩化銅、硫酸銅、安息香酸銅、（メタ）アクリル酸銅がさらに好ましい。

本発明に用いられるスルホン酸化合物は、市販のスルホン酸を用いることもできるし、公知の方法を参照して、合成することもできる。スルホン酸化

合物の塩としては、例えば金属塩が好ましく、具体的には、ナトリウム塩、カリウム塩等が挙げられる。

銅成分と、上述したスルホン酸化合物またはその塩とを反応させる際の反応比率としては、モル比率で１：１．５～１：４とすることが好ましい。この際、スルホン酸化合物またはその塩は、１種類でも良いし、２種類以上を用いてもよい。

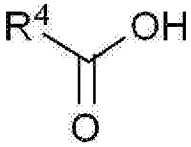
また、銅成分と、上述したスルホン酸化合物またはその塩とを反応させる際の反応条件は、例えば、２０～５０℃で、０．５時間以上とすることが好ましい。

[0119] （カルボン酸銅錯体またはカルボン酸エステル）

本発明で用いられる銅化合物としては、上述したもの以外に、カルボン酸またはカルボン酸エステルを配位子とする銅化合物（カルボン酸銅錯体）を用いてもよい。なお、本明細書では、カルボン酸エステルを配位子とする銅化合物も、カルボン酸銅錯体に含める。カルボン酸を配位子とする銅化合物に用いられるカルボン酸としては、例えば、下記一般式（ｖ）で表される化合物が好ましい。

[0120] 一般式（ｖ）

[化32]



[0121] 一般式（ｖ）中、R^4は１価の有機基を表す。

一般式（ｖ）中、R^4は１価の有機基を表す。１価の有機基は、特に限定されないが、上述した一般式（ｉｉｉ）中の１価の有機基R^2と同義であり、その好ましい範囲も同様である。

[0122] （リン含有銅錯体）

本発明で用いられる銅化合物としては、リン酸エステルを配位子とする銅化合物（リン酸エステル銅化合物）を用いることもできる。リン酸エステル

銅化合物に用いられるリン酸エステル化合物としては、特開２０１３－２５３２２４号公報の段落００１５～００２７を参酌することができ、この内容は本明細書に組み込まれる。

[0123] （高分子タイプ）

本発明で用いられる銅化合物としては、ポリマー銅錯体を用いてもよい。銅化合物がポリマー銅錯体を含有することにより、耐熱性を向上させることができる。

ポリマー銅錯体は、酸基イオン部位を含む重合体（酸基またはその塩を含む重合体）及び銅イオンを含むポリマータイプの銅化合物であり、好ましい態様は、重合体中の酸基イオン部位を配位子とするポリマータイプの銅化合物である。このポリマータイプの銅化合物は、通常、重合体の側鎖に酸基イオン部位を有し、酸基イオン部位が銅に結合（例えば、配位結合）し、銅を起点として、側鎖間に架橋構造を形成している。ポリマータイプの銅錯体としては、主鎖に炭素－炭素結合を有する重合体の銅錯体、主鎖に炭素－炭素結合を有する重合体の銅錯体であってフッ素原子を含む銅錯体、主鎖に芳香族炭化水素基及び／又は芳香族ヘテロ環基を有する重合体（以下、芳香族基含有重合体という。）の銅錯体等が挙げられる。

銅成分としては、２価の銅を含む化合物が好ましい。銅成分中の銅含有量は、好ましくは２～４０質量％であり、より好ましくは５～４０質量％である。銅成分は、１種のみを用いてもよいし、２種以上を用いてもよい。銅を含む化合物としては、例えば、酸化銅や銅塩を用いることができる。銅塩は、２価の銅がより好ましい。銅塩としては、水酸化銅、酢酸銅及び硫酸銅が特に好ましい。

酸基またはその塩を含む重合体が有する酸基としては、上述した銅成分と反応可能なものであれば特に限定されないが、銅成分と配位結合するものが好ましい。具体的には、酸解離定数（ｐＫａ）が１２以下の酸基が挙げられ、スルホン酸基、カルボン酸基、リン酸基、ホスホン酸基、ホスフィン酸基、イミド酸基等が好ましい。酸基は、１種のみでもよいし、２種以上でもよ

い。

本発明で用いられる酸基の塩を構成する原子または原子団としては、ナトリウム等の金属原子（特にアルカリ金属原子）、テトラブチルアンモニウム等のような原子団が挙げられる。尚、酸基またはその塩を含む重合体において、酸基またはその塩は、その主鎖及び側鎖の少なくとも一方に含まれていればよく、少なくとも側鎖に含まれていることが好ましい。

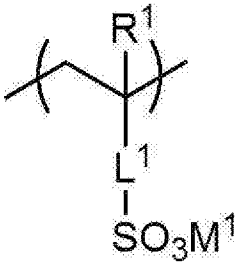
酸基またはその塩を含む重合体は、カルボン酸基またはその塩、及び／または、スルホン酸基またはその塩を含む重合体が好ましく、スルホン酸基またはその塩を含む重合体がより好ましい。

[0124] ＜＜＜第１の酸基またはその塩を含む重合体＞＞＞

酸基またはその塩を含む重合体の好ましい一例は、主鎖が炭素－炭素結合を有する構造であり、下記式（Ａ１－１）で表される構成単位（繰り返し単位）を含むことが好ましい。

式（Ａ１－１）

[化33]



式（Ａ１－１）中、Ｒ^{1}は水素原子またはメチル基を表し、Ｌ^{1}は単結合または２価の連結基を表し、Ｍ^{1}は水素原子、または、スルホン酸基と塩を構成する原子もしくは原子団を表す。

上記式（Ａ１－１）中、Ｒ^{1}は水素原子であることが好ましい。

上記式（Ａ１－１）中、Ｌ^{1}が２価の連結基を表す場合、２価の連結基としては、特に限定されないが、例えば、２価の炭化水素基、ヘテロアリーレン基、－Ｏ－、－Ｓ－、－ＣＯ－、－ＣＯＯ－、－ＯＣＯ－、－ＳＯ$_{2}$－、－ＮＸ－（Ｘは水素原子あるいはアルキル基を表し、水素原子が好ましい）、または、これらの組み合わせからなる基が挙げられる。

２価の炭化水素基としては、直鎖状、分岐状または環状のアルキレン基や、アリーレン基が挙げられる。炭化水素基は、置換基を有していてもよいが、無置換であることが好ましい。

直鎖状のアルキレン基の炭素数としては、１～３０が好ましく、１～１５がより好ましく、１～６がさらに好ましい。また、分岐状のアルキレン基の炭素数としては、３～３０が好ましく、３～１５がより好ましく、３～６がさらに好ましい。

環状のアルキレン基は、単環、多環のいずれであってもよい。環状のアルキレン基の炭素数としては、３～２０が好ましく、４～１０がより好ましく、６～１０がさらに好ましい。

アリーレン基の炭素数としては、６～１８が好ましく、６～１４がより好ましく、６～１０がさらに好ましく、フェニレン基が特に好ましい。

ヘテロアリーレン基としては、特に限定されないが、５員環または６員環が好ましい。また、ヘテロアリーレン基は、単環でも縮合環であってもよく、単環または縮合数が２～８の縮合環が好ましく、単環または縮合数が２～４の縮合環がより好ましい。

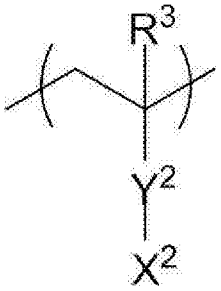
上記式（Ａ１－１）中、M^1で表されるスルホン酸基と塩を構成する原子または原子団は、上述した酸基の塩を構成する原子または原子団と同義であり、水素原子またはアルカリ金属原子であることが好ましい。

[0125] 式（Ａ１－１）で表される構成単位以外の他の構成単位としては、特開２０１０－１０６２６８号公報の段落番号００６８～００７５（対応する米国特許出願公開第２０１１／０１２４８２４号明細書の［０１１２］～［０１１８］）に開示の共重合成分の記載を参酌でき、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。

好ましい他の構成単位としては、下記式（Ａ１－２）で表される構成単位が挙げられる。

式（Ａ１－２）

[化34]



式（Ａ１－２）中、Ｒ３は水素原子またはメチル基を表し、水素原子であることが好ましい。

Ｙ２は単結合または２価の連結基を表し、２価の連結基としては、上述した上記式（Ａ１－１）の２価の連結基と同義である。特に、Ｙ２としては、－ＣＯＯ－、－ＣＯ－、－ＮＨ－、直鎖状または分岐状のアルキレン基、またはこれらの組み合わせからなる基か、単結合であることが好ましい。

式（Ａ１－２）中、Ｘ２は、－ＰＯ３Ｈ、－ＰＯ３Ｈ２、－ＯＨまたはＣＯＯＨを表し、－ＣＯＯＨであることが好ましい。

上記重合体（Ａ１－１）が、他の構成単位（好ましくは上記式（Ａ１－２）で表される構成単位）を含む場合、上記式（Ａ１－１）で表される構成単位と上記式（Ａ１－２）で表される構成単位のモル比は、９５：５～２０：８０であることが好ましく、９０：１０～４０：６０であることがより好ましい。

[0126] ＜＜＜第２の酸基またはその塩を含む重合体＞＞＞

本発明で用いることができる銅化合物としては、酸基またはその塩を有し、かつ、主鎖に芳香族炭化水素基及び／または芳香族ヘテロ環基を有する重合体（以下、芳香族基含有重合体という。）と、銅成分との反応で得られるポリマータイプの銅化合物を用いてもよい。芳香族基含有重合体は、主鎖に、芳香族炭化水素基及び芳香族ヘテロ環基のうち少なくとも１種を有していればよく、２種以上有していてもよい。酸基またはその塩及び銅成分については、上述した酸基またはその塩を含む重合体と銅成分との反応で得られる銅化合物と同義であり、好ましい範囲も同様である。

芳香族炭化水素基としては、例えば、アリール基が好ましい。アリール基の炭素数は、６～２０が好ましく、６～１５がより好ましく、６～１２がさらに好ましい。特に、フェニル基、ナフチル基またはビフェニル基が好ましい。芳香族炭化水素基は単環または多環であってもよいが、単環が好ましい。

芳香族ヘテロ環基としては、例えば、炭素数２～３０の芳香族ヘテロ環基を用いることができる。芳香族ヘテロ環基は、５員環または６員環が好ましい。また、芳香族ヘテロ環基は、単環または縮合環であり、単環または縮合数が２～８の縮合環が例示される。ヘテロ環に含まれるヘテロ原子としては、窒素、酸素、硫黄原子が例示され、窒素または酸素が好ましい。

芳香族炭化水素基及び／または芳香族ヘテロ環基が置換基Ｔを有している場合、置換基Ｔとしては、例えば、アルキル基、重合性基（好ましくは、炭素－炭素二重結合を含む重合性基）、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）、カルボン酸エステル基、ハロゲン化アルキル基、アルコキシ基、メタクリロイルオキシ基、アクリロイルオキシ基、エーテル基、スルホニル基、スルフィド基、アミド基、アシル基、ヒドロキシ基、カルボキシル基、アラルキル基などが例示され、アルキル基（特に炭素数１～３のアルキル基）が好ましい。

特に、芳香族基含有重合体は、ポリエーテルスルホン系重合体、ポリスルホン系重合体、ポリエーテルケトン系重合体、ポリフェニレンエーテル系重合体、ポリイミド系重合体、ポリベンズイミダゾール系重合体、ポリフェニレン系重合体、フェノール樹脂系重合体、ポリカーボネート系重合体、ポリアミド系重合体及びポリエステル系重合体から選択される少なくとも１種の重合体であることが好ましい。以下に各重合体の例を示す。

ポリエーテルスルホン系重合体：（－Ｏ－Ｐｈ－SO_2－Ｐｈ－）で表される主鎖構造（Ｐｈはフェニレン基を示す、以下同じ）を有する重合体

ポリスルホン系重合体：（－Ｏ－Ｐｈ－Ｐｈ－Ｏ－Ｐｈ－SO_2－Ｐｈ－）で表される主鎖構造を有する重合体

ポリエーテルケトン系重合体：（－Ｏ－Ｐｈ－Ｏ－Ｐｈ－Ｃ（＝Ｏ）－Ｐｈ－）で表される主鎖構造を有する重合体

ポリフェニレンエーテル系重合体：（－Ｐｈ－Ｏ－、－Ｐｈ－Ｓ－）で表される主鎖構造を有する重合体

ポリフェニレン系重合体：（－Ｐｈ－）で表される主鎖構造を有する重合体

フェノール樹脂系重合体：（－Ｐｈ（ＯＨ）－CH_2－）で表される主鎖構造を有する重合体

ポリカーボネート系重合体：（－Ｐｈ－Ｏ－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－）で表される主鎖構造を有する重合体

ポリアミド系重合体としては、例えば、（－Ｐｈ－Ｃ（＝Ｏ）－ＮＨ－）で表される主鎖構造を有する重合体

ポリエステル系重合体としては、例えば、（－Ｐｈ－Ｃ（＝Ｏ）Ｏ－）で表される主鎖構造を有する重合体

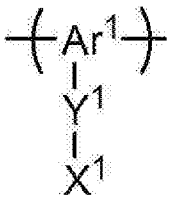
ポリエーテルスルホン系重合体、ポリスルホン系重合体及びポリエーテルケトン系重合体としては、例えば、特開２００６－３１００６８号公報の段落００２２及び特開２００８－２７８９０号公報の段落００２８に記載の主鎖構造を参酌でき、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。

ポリイミド系重合体としては、特開２００２－３６７６２７号公報の段落００４７～００５８の記載及び特開２００４－３５８９１号公報の００１８～００１９に記載の主鎖構造を参酌でき、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。

[0127] 芳香族基含有重合体の好ましい一例は、下記式（Ａ１－３）で表される構成単位を含むことが好ましい。

式（Ａ１－３）

[化35]



式（Ａ１－３）中、Ａｒ[1]は芳香族炭化水素基及び／または芳香族ヘテロ環基を表し、Ｙ１は単結合または２価の連結基を表し、Ｘ[1]は酸基またはその塩を表す。

式（Ａ１－３）中、Ａｒ[1]が芳香族炭化水素基を表す場合、上述した芳香族炭化水素基と同義であり、好ましい範囲も同様である。Ａｒ[1]が芳香族ヘテロ環基を表す場合、上述した芳香族ヘテロ環基と同義であり、好ましい範囲も同様である。

Ａｒ[1]は、上記式（Ａ１－３）中の－Ｙ[1]－Ｘ[1]の他に置換基を有していてもよい。Ａｒ[1]が置換基を有する場合、置換基としては上述した置換基Ｔと同義であり、好ましい範囲も同様である。

[0128] 式（Ａ１－３）中、Ｙ[1]は、単結合であることが好ましい。Ｙ[1]が２価の連結基を表す場合、２価の連結基としては、例えば、炭化水素基、芳香族ヘテロ環基、－Ｏ－、－Ｓ－、－SO_2－、－ＣＯ－、－Ｃ（＝Ｏ）Ｏ－、－Ｏ－Ｃ（＝Ｏ）－、－SO_2－、－ＮＸ－（Ｘは水素原子またはアルキル基を表し、水素原子が好ましい）、－Ｃ（ＲＹ[1]）（ＲＹ[2]）－、または、これらの組み合わせからなる基が挙げられる。ここで、ＲＹ[1]及びＲＹ[2]は、それぞれ独立して水素原子、フッ素原子またはアルキル基を表す。

炭化水素基としては、例えば、直鎖状、分岐状または環状のアルキレン基や、アリーレン基が挙げられる。直鎖状のアルキレン基の炭素数としては、１～２０が好ましく、１～１０がより好ましく、１～６がさらに好ましい。分岐状のアルキレン基の炭素数としては、３～２０が好ましく、３～１０がより好ましく、３～６がさらに好ましい。環状のアルキレン基は、単環、多環のいずれであってもよい。環状のアルキレン基の炭素数としては、３～２０が好ましく、４～１０がより好ましく、６～１０がさらに好ましい。これ

ら直鎖状、分岐状または環状のアルキレン基は、アルキレン基中の水素原子がフッ素原子で置換されていてもよい。

アリーレン基は、上述した式（Ａ１－１）の２価の連結基がアリーレン基である場合と同義である。

芳香族ヘテロ環基としては、特に限定されないが、５員環または６員環が好ましい。また、芳香族ヘテロ環基は、単環でも縮合環であってもよく、単環または縮合数が２～８の縮合環が好ましく、単環または縮合数が２～４の縮合環がより好ましい。

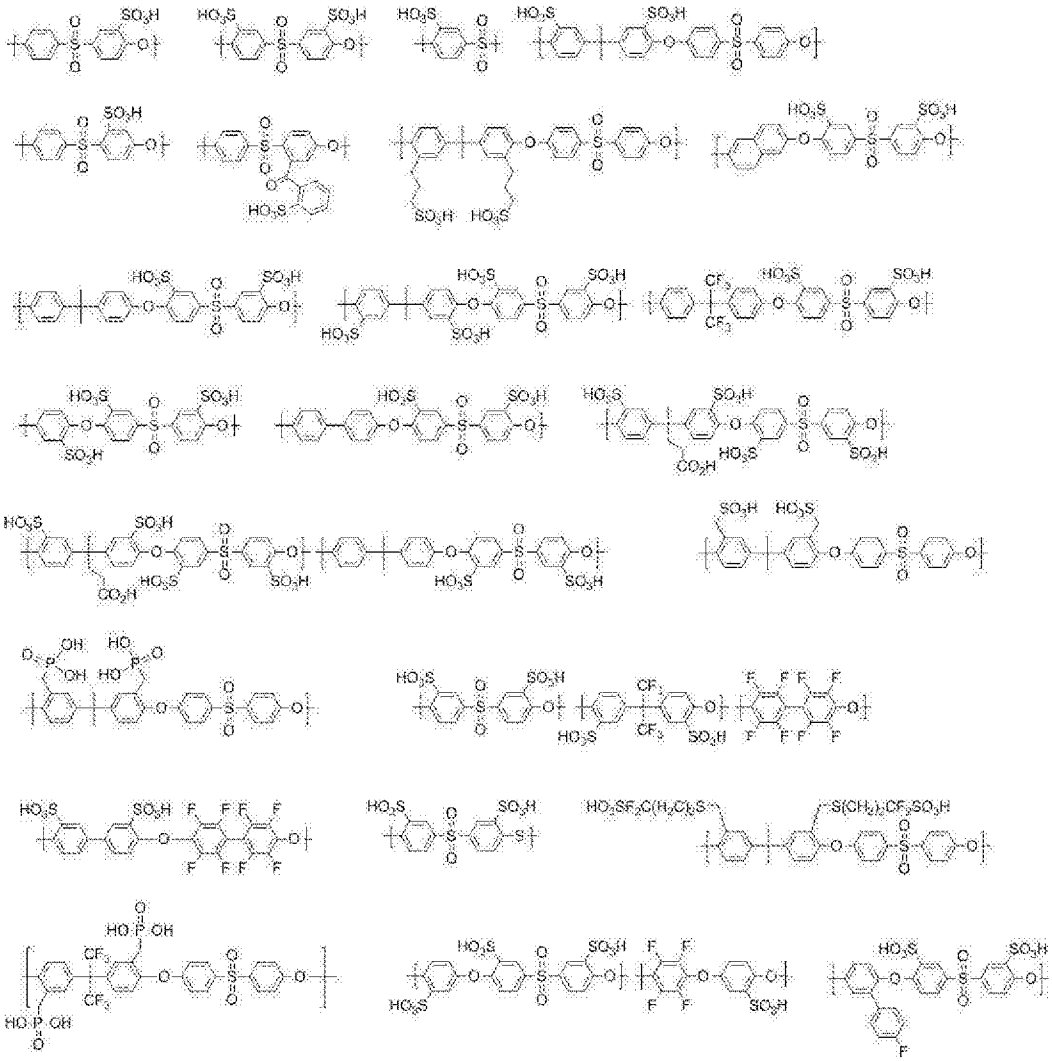
式（Ａ１－３）中、Ｘ１で表される酸基またはその塩としては、上述した酸基またはその塩と同義であり、好ましい範囲も同様である。

[0129] 式（Ａ１－１）、式（Ａ１－２）または式（Ａ１－３）で表わされる構成単位を含む重合体の重量平均分子量は、１０００以上が好ましく、１０００～１０００万がより好ましく、３０００～１００万がさらに好ましく、４０００～４００，０００が特に好ましい。

[0130] 式（Ａ１－１）、式（Ａ１－２）または式（Ａ１－３）で表わされる構成単位を含む重合体の具体例としては、下記に記載の化合物及び下記化合物の塩が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0131]

[化36]



[0132] なお、上記では銅化合物が本発明の組成物に含まれる態様について詳述したが、後述するように本発明の組成物より形成される赤外線遮光層と、上記銅化合物を含有する層とを組み合わせて使用してもよい。より具体的には、本発明の組成物より形成される赤外線遮光層と、銅化合物を含有する層とを含む複層赤外線遮光層を形成してもよい。

[0133] ＜その他の成分＞

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

以下に、それらの成分について詳述する。

[0134] （バインダーポリマー）

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

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

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

[0135] 本発明において、バインダーポリマーとして、共重合体を用いる場合、共重合させる化合物として、先にあげたモノマー以外の他のモノマーを用いる

こともできる。他のモノマーの例としては、下記（１）～（１２）の化合物が挙げられる。

[0136] （１）２－ヒドロキシエチルアクリレート、２－ヒドロキシプロピルアクリレート、３－ヒドロキシプロピルアクリレート、４－ヒドロキシブチルアクリレート、２－ヒドロキシエチルメタクリレート、２－ヒドロキシプロピルメタクリレート、３－ヒドロキシプロピルメタクリレート、４－ヒドロキシブチルメタクリレート等の脂肪族水酸基を有するアクリル酸エステル類、及びメタクリル酸エステル類。

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

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

（４）アクリルアミド、メタクリルアミド、Ｎ－メチロールアクリルアミド、Ｎ－エチルアクリルアミド、Ｎ－ヘキシルメタクリルアミド、Ｎ－シクロヘキシルアクリルアミド、Ｎ－ヒドロキシエチルアクリルアミド、Ｎ－フ

ェニルアクリルアミド、Ｎ－ニトロフェニルアクリルアミド、Ｎ－エチル－Ｎ－フェニルアクリルアミド、ビニルアクリルアミド、ビニルメタクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジアリルアクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジアリルメタクリルアミド、アリルアクリルアミド、アリルメタクリルアミド等のアクリルアミド若しくはメタクリルアミド。

[0137] （５）エチルビニルエーテル、２－クロロエチルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、フェニルビニルエーテル等のビニルエーテル類。

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

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

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

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

（１０）Ｎ－ビニルピロリドン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等。

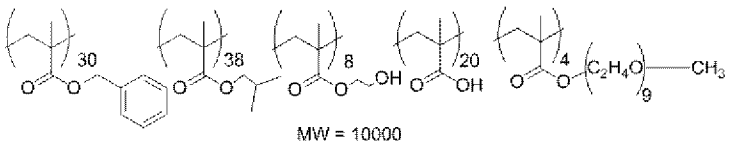
（１１）マレイミド、Ｎ－アクリロイルアクリルアミド、Ｎ－アセチルメタクリルアミド、Ｎ－プロピオニルメタクリルアミド、Ｎ－（ｐ－クロロベンゾイル）メタクリルアミド等の不飽和イミド。

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

[0138] 本発明において、これらのモノマーは本発明の範囲内において特に制限なく組み合わせることによって、共重合体の合成に適用できる。例えば、下記にこれらのモノマーを含む単量体成分を重合してなる共重合体の一例を示す

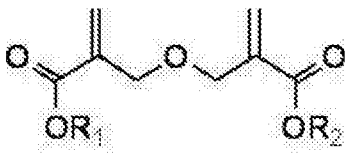
が、本発明はこれに限定されるものではない。下記に示す例示化合物の組成比はモル％である。

[0139] [化37]



[0140] バインダーポリマーには、下記一般式（ＥＤ）で表される化合物（以下「エーテルダイマー」と称することもある。）の単量体成分を重合してなる繰り返し単位を含むことが好ましい。

[0141] [化38]



一般式（ＥＤ）

[0142] 式（ＥＤ）中、R_1及びR_2は、それぞれ独立して、水素原子又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。

[0143] エーテルダイマーを示す一般式（ＥＤ）中、R_1及び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、直鎖状又は分岐状のアルキル基；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級又は２級炭素の置換基が耐熱性の点で好ましい。

[0144] エーテルダイマーの具体例としては、特開２０１２－２０８４９４号公報の段落０５６５（対応する米国特許出願公開第２０１２／２３５０９９号明細書の［０６９４］）のエーテルダイマーの説明を参酌でき、これらの内容

は本願明細書に組み込まれる。これらの中でも特に、ジメチル－２，２’－［オキシビス（メチレン）］ビス－２－プロペノエート、ジエチル－２，２’－［オキシビス（メチレン）］ビス－２－プロペノエート、ジシクロヘキシル－２，２’－［オキシビス（メチレン）］ビス－２－プロペノエート、ジベンジル－２，２’－［オキシビス（メチレン）］ビス－２－プロペノエートが好ましい。これらエーテルダイマーは、１種のみ使用してもよいし、２種以上使用してもよい。また、一般式（ＥＤ）で示される化合物由来の構造体は、その他のモノマーを共重合させてもよい。

[0145] エーテルダイマーと共に共重合しうるその他の単量体としては、例えば、酸基を導入するための単量体、ラジカル重合性二重結合を導入するための単量体、エポキシ基を導入するための単量体、及び、これら以外の他の共重合可能な単量体が挙げられる。このような単量体は、１種のみを用いてもよいし、２種以上を用いてもよい。

[0146] 酸基を導入するための単量体としては、例えば、（メタ）アクリル酸やイタコン酸等のカルボキシル基を有するモノマー、Ｎ－ヒドロキシフェニルマレイミド等のフェノール性水酸基を有するモノマー、無水マレイン酸、無水イタコン酸等のカルボン酸無水物基を有するモノマー等が挙げられる。これらの中でも特に、（メタ）アクリル酸が好ましい。

また、酸基を導入するための単量体は、重合後に酸基を付与しうる単量体であってもよく、例えば、２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート等の水酸基を有する単量体、グリシジル（メタ）アクリレート等のエポキシ基を有する単量体、２－イソシアナートエチル（メタ）アクリレート等のイソシアネート基を有する単量体等が挙げられる。重合後に酸基を付与しうる単量体を用いる場合、重合後に酸基を付与する処理を行うことが要求され得る。重合後に酸基を付与する処理は、単量体の種類によって異なり、例えば、次の処理が挙げられる。水酸基を有する単量体を用いる場合であれば、例えば、コハク酸無水物、テトラヒドロフタル酸無水物、マレイン酸無水物等の酸無水物を付加させる処理が挙げられる。エポキシ基を有する単量体を用いる

場合であれば、例えば、Ｎ－メチルアミノ安息香酸、Ｎ－メチルアミノフェノール等のアミノ基と酸基を有する化合物を付加させせか、又は、例えば（メタ）アクリル酸のような酸を付加させた後に生じた水酸基に、例えば、コハク酸無水物、テトラヒドロフタル酸無水物、マレイン酸無水物等の酸無水物を付加させる処理が挙げられる。イソシアネート基を有する単量体を用いる場合であれば、例えば、２－ヒドロキシ酪酸等の水酸基と酸基を有する化合物を付加させる処理が挙げられる。

[0147] 一般式（ＥＤ）で表される化合物を含む単量体成分を重合してなる重合体が、酸基を導入するための単量体を含む場合、その含有割合は、特に制限されないが、全単量体成分中、５～７０質量％が好ましく、より好ましくは１０～６０質量％である。

[0148] ラジカル重合性二重結合を導入するための単量体としては、例えば、（メタ）アクリル酸、イタコン酸等のカルボキシル基を有するモノマー；無水マレイン酸、無水イタコン酸等のカルボン酸無水物基を有するモノマー；グリシジル（メタ）アクリレート、３，４－エポキシシクロヘキシルメチル（メタ）アクリレート、ｏ－（又はｍ－、又はｐ－）ビニルベンジルグリシジルエーテル等のエポキシ基を有するモノマー；等が挙げられる。ラジカル重合性二重結合を導入するための単量体を用いる場合、重合後にラジカル重合性二重結合を付与するための処理を行う必要がある。重合後にラジカル重合性二重結合を付与するための処理は、用いるラジカル重合性二重結合を付与しうるモノマーの種類によって異なり、例えば、次の処理が挙げられる。（メタ）アクリル酸やイタコン酸等のカルボキシル基を有するモノマーを用いる場合であれば、グリシジル（メタ）アクリレート、３，４－エポキシシクロヘキシルメチル（メタ）アクリレート、ｏ－（又はｍ－、又はｐ－）ビニルベンジルグリシジルエーテル等のエポキシ基とラジカル重合性二重結合とを有する化合物を付加させる処理が挙げられる。無水マレイン酸や無水イタコン酸等のカルボン酸無水物基を有するモノマーを用いる場合であれば、２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート等の水酸基とラジカル重合性二重結

合とを有する化合物を付加させる処理が挙げられる。グリシジル（メタ）アクリレート、３，４－エポキシシクロヘキシルメチル（メタ）アクリレート、ｏ－（又はｍ－、又はｐ－）ビニルベンジルグリシジルエーテル等のエポキシ基を有するモノマーを用いる場合であれば、（メタ）アクリル酸等の酸基とラジカル重合性二重結合とを有する化合物を付加させる処理が挙げられる。

[0149] 一般式（ＥＤ）で表される化合物を含む単量体成分を重合してなる重合体が、ラジカル重合性二重結合を導入するための単量体を含む場合、その含有割合は、特に制限されないが、全単量体成分中、５～７０質量％が好ましく、より好ましくは１０～６０質量％である。

[0150] エポキシ基を導入するための単量体としては、例えば、グリシジル（メタ）アクリレート、３，４－エポキシシクロヘキシルメチル（メタ）アクリレート、ｏ－（又はｍ－、又はｐ－）ビニルベンジルグリシジルエーテル等が挙げられる。

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

[0151] 他の共重合可能な単量体としては、例えば、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸ｎ－プロピル、（メタ）アクリル酸イソプロピル、（メタ）アクリル酸ｎ－ブチル、（メタ）アクリル酸イソブチル、（メタ）アクリル酸ｔ－ブチル、（メタ）アクリル酸メチル２－エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸シクロヘキシル、（メタ）アクリル酸ベンジル、（メタ）アクリル酸２－ヒドロキシエチル等の（メタ）アクリル酸エステル類；スチレン、ビニルトルエン、α－メチルスチレン等の芳香族ビニル化合物；Ｎ－フェニルマレイミド、Ｎ－シクロヘキシルマレイミド等のＮ－置換マレイミド類；ブタジエン、イソプレン等のブタジエン又は置換ブタジエン化合物；エチレン、プロピレン、塩化ビニル、アクリロニト

リル等のエチレン又は置換エチレン化合物；酢酸ビニル等のビニルエステル類；等が挙げられる。これらの中でも、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸シクロヘキシル、（メタ）アクリル酸ベンジル、スチレンが、透明性が良好で、耐熱性を損ないにくい点で好ましい。

[0152] 一般式（ＥＤ）で表される化合物を含む単量体成分を重合してなる重合体が、他の共重合可能な単量体を含む場合、その含有割合は特に制限されないが、９５質量％以下が好ましく、８５質量％以下がより好ましい。

[0153] 一般式（ＥＤ）で表される化合物を含む単量体成分を重合してなる重合体の重量平均分子量は特に制限されないが、赤外線遮光組成物の粘度、及び該組成物により形成される塗膜の耐熱性の観点から、好ましくは２０００～２００００、より好ましくは５０００～１００００であり、更に好ましくは５０００～２００００である。

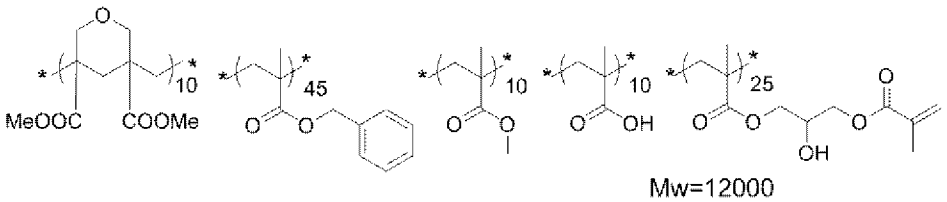
また、一般式（ＥＤ）で表される化合物を含む単量体成分を重合してなる重合体が酸基を有する場合には、酸価が、好ましくは２０～５００ｍｇＫＯＨ／ｇ、より好ましくは５０～４００ｍｇＫＯＨ／ｇであるのがよい。

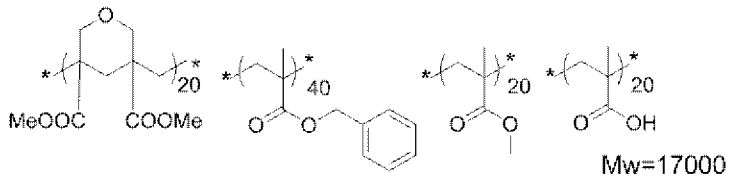
[0154] 一般式（ＥＤ）で表される化合物を含む単量体成分を重合してなる重合体は、少なくとも、エーテルダイマーを含む上記の単量体を重合することにより、容易に得ることができる。このとき、重合と同時にエーテルダイマーの環化反応が進行してテトラヒドロピラン環構造が形成される。

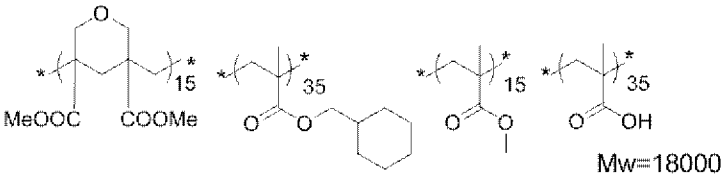
一般式（ＥＤ）で表される化合物を含む単量体成分を重合してなる重合体の合成に適用される重合方法としては、特に制限はなく、従来公知の各種重合方法を採用することができるが、特に、溶液重合法によることが好ましい。詳細には、例えば、特開２００４－３００２０４号公報に記載されるポリマー（ａ）の合成方法に準じて、一般式（ＥＤ）で表される化合物を含む単量体成分を重合してなる重合体を合成することができる。

[0155] 以下、一般式（ＥＤ）で表される化合物を含む単量体成分を重合してなる重合体の例示化合物を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。下記に示す例示化合物の組成比はモル％である。

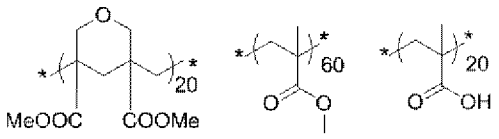
[0156] [化39]

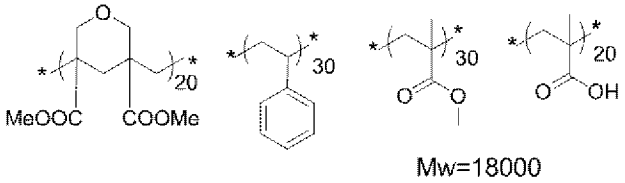


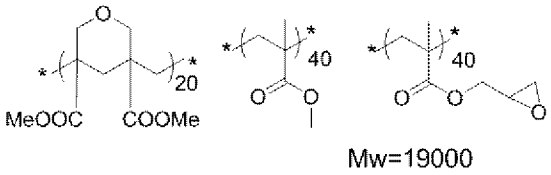




[0157] [化40]







[0158] 本発明では特に、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（以下「ＤＭ」と称する）、ベンジルメタクリレート（以下「ＢｚＭＡ」と称する）、メタクリル酸メチル（以下「ＭＭＡ」と称する）、メタクリル酸（以下「ＭＡＡ」と称する）、２－ヒドロキシプロピレングリコールジメタクリレート（以下「Ｘ」と称する）を共重合させた重

合体が好ましい。特に、ＤＭ：ＢｚＭＡ：ＭＭＡ：ＭＡＡ：Ｘのモル比が５～１５：４０～５０：５～１５：５～１５：２０～３０であることが好ましい。本発明で用いる共重合体を構成する成分の９５質量％以上がこれらの成分であることが好ましい。また、かかる重合体の重量平均分子量は９０００～２００００であることが好ましい。

[0159] これらの中で、側鎖にアリル基やビニルエステル基とカルボキシル基を有する（メタ）アクリル樹脂及び特開２０００－１８７３２２号公報、特開２００２－６２６９８号公報に記載されている側鎖に二重結合を有するアルカリ可溶性樹脂や、特開２００１－２４２６１２号公報に記載されている側鎖にアミド基を有するアルカリ可溶性樹脂が膜強度、感度、現像性のバランスに優れており、好適である。上述のポリマーの例としては、ダイヤナールＮＲシリーズ（三菱レイヨン株式会社製）、Ｐｈｏｔｏｍｅｒ６１７３（ＣＯＯＨ含有　ｐｏｌｙｕｒｅｔｈａｎｅ　ａｃｒｙｌｉｃ　ｏｌｉｇｏｍｅｒ．　Ｄｉａｍｏｎｄ　Ｓｈａｍｒｏｃｋ　Ｃｏ．Ｌｔｄ．，製）、ビスコートＲ－２６４、ＫＳレジスト１０６（いずれも大阪有機化学工業株式会社製）、サイクロマーＰ　ＡＣＡ２３０ＡＡ等のサイクロマーＰシリーズ、プラクセル　ＣＦ２００シリーズ（いずれもダイセル化学工業株式会社製）、Ｅｂｅｃｒｙｌ３８００（ダイセルユーシービー株式会社製）などが挙げられる。

[0160] 本発明の組成物で使用しうるバインダーポリマーの重量平均分子量（ＧＰＣ法で測定されたポリスチレン換算値）としては、好ましくは３，０００以上であり、より好ましくは３０００以上３０万以下の範囲であり、更に好ましくは３，０００以上１５万以下の範囲である。分散度（重量平均分子量／数平均分子量）は１以上が好ましく、更に好ましくは１．１以上１０以下の範囲である。

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

[0161] 本発明で用いうるバインダーポリマーは、従来公知の方法により合成でき

る。合成する際に用いられる溶媒としては、例えば、テトラヒドロフラン、エチレンジクロリド、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、アセトン、メタノール、エタノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、２－メトキシエチルアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、１－メトキシ－２－プロパノール、１－メトキシ－２－プロピルアセテート、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、トルエン、酢酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、ジメチルスルホキシド、水等が挙げられる。これらの溶媒は単独で又は２種以上混合して用いられる。

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

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

[0162] 組成物中にバインダーポリマーが含まれる場合、バインダーポリマーの含有量は、組成物全固形分に対して、１～６０質量％であることが好ましく、３～５０質量％であることがより好ましく、５～５質量％であることが更に好ましく、１０～２５質量％であることが特に好ましい。上記範囲内であれば、形成される赤外線遮光層の機械的強度と赤外線遮光性とのバランスに優れる。

バインダーポリマーは、１種のみを用いてもよいし、２種以上を用いてもよい。

また、バインダーポリマーの質量と無機微粒子の質量との質量比（バインダーポリマーの質量／無機微粒子の質量）は特に制限されないが、形成される赤外線遮光層の機械的強度と赤外線遮光性とのバランスに優れる点で、０．０１～１．０が好ましく、０．１～０．８が好ましく、０．２～０．５がさらに好ましい。

[0163] （重合性モノマー（重合性化合物））

組成物中には、重合性モノマーが含まれていてもよい。重合性モノマーが

含まれることにより、形成される赤外線遮光層の機械的強度が向上すると共に、パターン形成が可能となる。

重合性モノマーとして、重合性基が含まれていればよく、重合性基としてはラジカル重合性基（例えば、ビニル基、（メタ）アクリロイル基）や、カチオン重合性基（例えば、エポキシ基）が挙げられる。重合性モノマーとしては、少なくとも１個のエチレン性不飽和二重結合を有する付加重合性化合物を使用することが好ましく、末端エチレン性不飽和結合を少なくとも１個、好ましくは２個以上有する化合物を使用することがより好ましい。このような化合物は当該技術分野において広く知られるものであり、本発明においてはこれらを特に限定無く用いることができる。

[0164] また、重合性モノマーとしては、少なくとも１個の付加重合可能なエチレン基を有する、常圧下で１００℃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）イソシアヌレート及びこれらの混合物を挙げることができ、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレートであることが好ましい。

[0165] なかでも、重合性モノマー等としては、ペンタエリスリトールテトラアクリレート（市販品としては、Ａ－ＴＭＭＴ；新中村化学工業株式会社製）、ジペンタエリスリトールトリアクリレート（市販品としては　ＫＡＹＡＲＡＤ　Ｄ－３３０；日本化薬株式会社製）、ジペンタエリスリトールテトラア

クリレート（市販品としては　ＫＡＹＡＲＡＤ　Ｄ－３２０；日本化薬株式会社製）、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート（市販品としては　ＫＡＹＡＲＡＤ　Ｄ－３１０；日本化薬株式会社製）、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート（市販品としては　ＫＡＹＡＲＡＤ　ＤＰＨＡ；日本化薬株式会社製）が好ましく、ペンタエリスリトールテトラアクリレートがより好ましい。

上記以外にも重合性モノマーとしては、デナコール　ＥＸ－２１１Ｌ、ＥＸ－２１２Ｌ、ＥＸ－２１４Ｌ、ＥＸ－２１６Ｌ、ＥＸ－３２１Ｌ、ＥＸ－８５０Ｌ（以上、ナガセケムテックス（株）製）、ＪＥＲ－１５２、ＪＥＲ－１５４、ＪＥＲ－１５７Ｓ７０、ＪＥＲ－１５７Ｓ６５（以上、三菱化学（株）製）、ＳＲ－４９４（サートマー社製）、Ａ－ＴＭＭＴ（新中村化学製）、ＤＰＣＡ－２０、ＤＰＣＡ－３０、ＤＰＣＡ－６０、ＤＰＣＡ－１２０（以上、日本化薬株式会社製）などが挙げられる。

[0166] 重合性モノマーとしては、多官能モノマーであって、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基等の酸基を有していてもよい。従って、エチレン性化合物が、上記のように混合物である場合のように未反応のカルボキシル基を有するものであれば、これをそのまま利用することができるが、必要において、上述のエチレン性化合物のヒドロキシル基に非芳香族カルボン酸無水物を反応させて酸基を導入してもよい。この場合、使用される非芳香族カルボン酸無水物の具体例としては、無水テトラヒドロフタル酸、アルキル化無水テトラヒドロフタル酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、アルキル化無水ヘキサヒドロフタル酸、無水コハク酸、無水マレイン酸が挙げられる。

[0167] 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、東亞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。異なる酸基の多官能モノマーを２種以上併用する場合、或いは酸基を有しない多官能モノマーを併用する場合、全体の多官能モノマーとしての酸価が上記範囲に入るように調製することが必須である。

[0168] これらの重合性モノマーについて、その構造、単独使用か併用か、添加量等の使用方法の詳細は、組成物の最終的な性能設計にあわせて任意に設定できる。例えば、次のような観点から選択される。

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

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

[0169] 組成物中に重合性モノマーが含有される場合、重合性モノマーの含有量は、組成物全固形分に対して、１～４０質量％の範囲であることが好ましく、３～３５質量％の範囲であることがより好ましく、５～３０質量％の範囲であることが更に好ましく、１０～２５質量％の範囲であることが特に好ましい。この範囲内であると、硬化性が良好で好ましい。

重合性モノマーは、１種のみを用いてもよいし、２種以上を用いてもよい。

また、重合性モノマーの質量と無機微粒子の質量との質量比（重合性モノマーの質量／無機微粒子の質量）は特に制限されないが、形成される赤外線遮光層の機械的強度と赤外線遮光性とのバランスに優れる点で、０．０１～１．０が好ましく、０．１～０．８が好ましく、０．２～０．５がさらに好ましい。

[0170]（重合開始剤）

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

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

また、後述する組成物の硬化処理における硬化を良好にする観点などから、例えば、紫外線領域から可視の光線に対して感放射線性を有するもの（光重合開始剤）が好ましい。また、光励起された増感剤と何らかの作用を生じ、活性ラジカルを生成する活性剤であってもよく、モノマーの種類に応じてカチオン重合を開始させるような開始剤であってもよい。

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

本発明に用いう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。

[0171] オキシム系開始剤の具体例としては、特開２００１－２３３８４２号公報記載の化合物、特開２０００－８００６８号公報記載の化合物、特開２００６－３４２１６６号公報記載の化合物を用いることができる。

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

オキシムエステル化合物としては、Ｊ．Ｃ．Ｓ．Ｐｅｒｋｉｎ ＩＩ（１９７９年）ｐｐ．１６５３－１６６０、Ｊ．Ｃ．Ｓ．Ｐｅｒｋｉｎ ＩＩ（１９７９年）ｐｐ．１５６－１６２、Ｊｏｕｒｎａｌ ｏｆ Ｐｈｏｔｏｐｏｌｙｍｅｒ Ｓｃｉｅｎｃｅ ａｎｄ Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｙ（１９９５年）ｐｐ．２０２－２３２、Ｊｏｕｒｎａｌ ｏｆ Ａｐｐｌｉｅｄ Ｐｏｌｙｍｅｒ Ｓｃｉｅｎｃｅ（２０１２年）ｐｐ．７２５－７３１、特開２０００－６６３８５号公報記載の化合物、特開２０００－８００６８号公報、特表２００４－５３４７９７号公報、特開２００６－３４２１６６号公報の各公報に記載の化合物などが挙げられる。

[0172] また上記記載以外のオキシムエステル化合物として、カルバゾールＮ位にオキシムが連結した特表２００９－５１９９０４号公報に記載の化合物、ベンゾフェノン部位にヘテロ置換基が導入された米国特許７６２６９５７号公報に記載の化合物、色素部位にニトロ基が導入された特開２０１０－１５０２５号公報及び米国特許公開２００９－２９２０３９号記載の化合物、国際公開特許２００９－１３１１８９号公報に記載のケトオキシム系化合物、ト

リアジン骨格とオキシム骨格を同一分子内に含有する米国特許７５５６９１０号公報に記載の化合物、４０５ｎｍに吸収極大を有しｇ線光源に対して良好な感度を有する特開２００９－２２１１１４号公報記載の化合物などを用いてもよい。

さらに、特開２００７－２３１０００号公報、及び、特開２００７－３２２７４４号公報に記載される環状オキシム化合物も好適に用いることができる。環状オキシム化合物の中でも、特に特開２０１０－３２９８５号公報、特開２０１０－１８５０７２号公報に記載されるカルバゾール色素に縮環した環状オキシム化合物は、高い光吸収性を有し高感度化し得る。

また、オキシム化合物の特定部位に不飽和結合を有する特開２００９－２４２４６９号公報に記載の化合物も、重合不活性ラジカルから活性ラジカルを再生することで高感度化を達成できる。

他にも、特開２００７－２６９７７９号公報に示される特定置換基を有するオキシム化合物や、特開２００９－１９１０６１号公報に示されるチオアリール基を有するオキシム化合物が挙げられる。

オキシム開始剤としては、特開２０１２－２０８４９４号公報段落０５１３（対応する米国特許出願公開第２０１２／２３５０９９号明細書の［０６３２］）以降の式（ＯＸ－１）、（ＯＸ－２）又は（ＯＸ－３）で表される化合物の説明を参酌でき、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。

[0173] 市販品ではＩＲＧＡＣＵＲＥ－ＯＸＥ０１、ＩＲＧＡＣＵＲＥ－ＯＸＥ０２が好適に用いられ、ＩＲＧＡＣＵＲＥ－ＯＸＥ０１であることが特に好ましい。

また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。

[0174] 組成物中に重合開始剤が含有される場合、重合開始剤の含有量は、組成物全固形分に対して、０．１～４０質量％の範囲であることが好ましく、０．５～２０質量％の範囲であることがより好ましく、１～１５質量％の範囲であることが更に好ましく、２～１０質量％の範囲であることが特に好ましい。この範囲内であると、硬化性が良好で好ましい。この範囲で、良好な硬化性と、良好な感度とパターン形成性とが得られる。

重合開始剤は、１種のみを用いてもよいし、２種以上を用いてもよい。

[0175] （界面活性剤）

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

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

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。

[0176] フッ素系界面活性剤中のフッ素含有率は、３質量％～４０質量％が好適であり、より好ましくは５質量％～３０質量％であり、特に好ましくは７質量％～２５質量％である。フッ素含有率がこの範囲内であるフッ素系界面活性剤は、塗布膜の厚さの均一性や省液性の点で効果的であり、組成物中における溶解性も良好である。

[0177] 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。

[0178] ノニオン系界面活性剤として具体的には、特開２０１２－２０８４９４号公報の段落［０５５３］（対応する米国特許出願公開第２０１２／０２３５０９９号明細書の段落［０６７９］等）に記載のノニオン系界面活性剤が挙げられ、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。

カチオン系界面活性剤として具体的には、特開２０１２－２０８４９４号公報の段落［０５５４］（対応する米国特許出願公開第２０１２／０２３５０９９号明細書の段落［０６８０］等）に記載のカチオン系界面活性剤が挙げられ、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。

[0179] アニオン系界面活性剤として具体的には、Ｗ００４、Ｗ００５、Ｗ０１７（裕商（株）社製）等が挙げられる。

シリコー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「トーレシリコーンＤＣ３ＰＡ」、「トーレシリコーンＳＨ７ＰＡ」、「トーレシリコーンＳＦ８４１０」、「トーレシリコーンＤＣ１１ＰＡ」，「トーレシリコーンＳＨ２１ＰＡ」，「トーレシリコーンＳＨ２８ＰＡ」、「トーレシリコーンＳＨ２９ＰＡ」、「トーレシリコーンＳＨ３０ＰＡ」、「トーレシリコーンＳＨ８４００」、モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ社製「ＴＳＦ－４４４０」、「ＴＳＦ－４３００」、「ＴＳＦ－４４４５」、「ＴＳＦ－４４６０」、「ＴＳＦ－４４５２」、信越シリコーン株式会社製「ＫＰ３４１」、「ＫＦ６００１」、「ＫＦ６００２」、ビックケミー社製「ＢＹＫ３０７」、「ＢＹＫ３２３」、「ＢＹＫ３３０」等が挙げられる。

界面活性剤は、１種のみを用いてもよいし、２種類以上を組み合わせてもよい。

上記以外にも、サーフィノール６１（日信化学（株）製）なども使用可能である。

組成物に界面活性剤が含まれる場合、界面活性剤の含有量は、組成物全質量に対して、０．００１質量％～２．０質量％が好ましく、０．００５質量％～１．０質量％がより好ましい。

界面活性剤は、１種のみを用いてもよいし、２種以上を用いてもよい。

[0180]（密着促進剤）

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

密着促進剤としては、例えば、３－グリシジロキシプロピルトリメトキシシラン、１－メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、３－アミノグリシジロキシプロピルトリエトキシシラン、３－グリシジロキシプロピルメチルジメトキシシラン、３－アミノプロピルトリメトキシシラン、Ｎ－β－アミノエチル－γ－アミノプロピル－メチルジメトキシシラン（信越化学工業社製商品名 KBM-602）、Ｎ－β－アミノエチル－γ－アミノプロピル－トリメトキシシラン（信越化学工業社製商品名 KBM-603、信越化学工業社製）、Ｎ－β－アミノエチル－γ－アミノプロピル－トリエトキシシラン（信越化学工業社製商品名 KBE-602）、γ－アミノプロピル－トリメトキシシラン（信越化学工業社製商品名KBM-903）、γ－アミノプロピル－トリエトキシシラン（信越化学工業社製商品名 KBE-903）等が挙げられる。

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

組成物に密着促進剤が含有される場合、密着促進剤の含有量は、組成物全固形分に対して、１０質量％以下が好ましく、０．００５～５質量％がより好ましい。

密着促進剤は、１種のみを用いてもよいし、２種以上を用いてもよい。

[0181]（紫外線吸収剤）

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

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

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

組成物に紫外線吸収剤が含まれる場合、紫外線吸収剤の含有量は、組成物全固形分に対して、０．００１～５質量％が好ましく、０．０１～３質量％がより好ましい。

紫外線吸収剤は、１種のみを用いてもよいし、２種以上を用いてもよい。

[0182]（溶媒）

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

有機溶媒としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサン、シクロペンタノン、酢酸エチル、エチレンジクロライド、テトラヒドロフラン、トルエン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、アセチルアセトン、シクロヘキサノン、ジアセトンアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、３－メトキシプロパノール、メトキシメトキシエタノール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコ

ールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、３－メトキシプロピルアセテート、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、γ－ブチロラクトン、乳酸メチル、乳酸エチルなどがある。

これらの有機溶剤は、単独あるいは混合して使用することができる。

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

溶媒は、１種のみを用いてもよいし、２種以上を用いてもよい。

[0183] 本発明の組成物（赤外線遮光組成物）は、赤外線カメラの遮光材としても使用できる。例えば、マイクロボロメータを検出素子として有する赤外線カメラでは、波長５．５～７．５μｍの赤外線が大気の状況により画像検出のノイズとなることがある。そのようなノイズを抑制するために、マイクロボロメータの検出側に配置して、ノイズの抑制を図ることできる。なお、マイクロボロメータはボロメータの一種である。これは大きな温度係数を有する微小な酸化バナジウムまたはアモルファスシリコンの抵抗値を利用する。表面積の大きなシリコンでは、熱容量が低く、熱の分離がよくなる。特定の波長帯域から放射された赤外線が酸化バナジウムに照射され、その電気抵抗が変化する。視界内の温度の変化によってボロメータの温度が変化し、その温度変化が電気信号に変換されて画像として処理される。本発明の組成物は、酸化バナジウムまたはアモルファスシリコンの代わりに使用することもできる。

なお、赤外線カメラとしては、特開２００９－８５９６４（対応ＷＯ９４／００９５０）や特開２００８－２５８９７３が援用され、本明細書に取り込まれる。

[0184] ＜赤外線遮光層＞

上述した成分を含有する赤外線遮光組成物を用いることにより、赤外線遮光層が形成される。言い換えると、赤外線遮光層は、上記組成物の硬化物に相当する。

赤外線遮光層の形成方法は特に制限されないが、上記組成物を所定の基材上に塗布して、必要に応じて、硬化処理を実施する方法が挙げられる。

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

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

[0185] 硬化処理の方法は特に制限されず、組成物に含まれる成分に応じて最適な方法が選択される。硬化処理としては、主に、露光処理又は加熱処理が実際される。

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

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

[0186] 上記組成物の硬化物である赤外線遮光層の光学特性の第１態様としては、波長１０００ｎｍでの透過率が６０％以下（好ましくは５０％以下、より好ましくは４０％以下。下限は特に制限されず、０％である。）、波長１１００ｎｍでの透過率が５０％以下（好ましくは３０％以下、より好ましくは２０％以下。下限は特に制限されず、０％である。）、かつ、波長５００ｎｍでの透過率が８０％以上（好ましくは８５％以上、より好ましくは９０％以上。上限は特に制限されず、１００％である。）である。

上記透過率の測定方法としては、上記組成物を用いて、赤外線遮光層をガラス基板上に作製し、日立ハイテクノロジー製分光器ＵＶ４１００を用いて、入射角度０°で波長１０００ｎｍ、波長１１００ｎｍ、波長５００ｎｍの透過率を測定する。

なお、膜厚５μｍにおける赤外線遮光層が、上記各波長の透過率を示すことが好ましい。膜厚５μｍとは平均膜厚が５μｍであることを意図する。平均膜厚の測定方法は、任意の１０箇所の赤外線遮光層の膜厚を測定し、それらを算術平均した値である。なお、上記透過率を算出するための膜厚５μｍとしては、本発明が属する技術分野において許容される誤差の範囲を含むものとし、膜厚５μｍ±０．２μｍ以下の範囲内（４．８～５．２μｍ）であればよい。

[0187] 上記組成物の硬化物である赤外線遮光層の光学特性の第２態様としては、波長１０００ｎｍの光学濃度（ＯＤ）が０．２以上（好ましくは０．２０以上、より好ましくは０．２２以上、さらに好ましくは０．２５以上、特に好ましくは０．３０以上。上限は特に制限されず、０．７以下の場合が多い。）、波長１１００ｎｍの光学濃度（ＯＤ）が０．３以上（好ましくは０．３０以上、より好ましくは０．３２以上、さらに好ましくは０．３５以上、特に好ましくは０．４０以上。上限は特に制限されず、０．７以下の場合が多い。）、かつ、波長５００ｎｍの光学濃度（ＯＤ）が０．１以下（好ましくは０．１０以下、より好ましくは０．０８以下。下限は特に制限されず、０である。）である。

上記光学濃度（ＯＤ）の測定方法としては、赤外線遮光層をガラス基板上に作製し、日立ハイテクノロジー製分光器ＵＶ４１００を用いて、入射角度０°で波長１０００ｎｍ、波長１１００ｎｍ、波長５００ｎｍの光学濃度を測定する。

なお、膜厚５μｍにおける赤外線遮光層が、上記各波長の光学濃度を示すことが好ましい。膜厚５μｍとは平均膜厚が５μｍであることを意図する。平均膜厚の測定方法は、任意の１０箇所の赤外線遮光層の膜厚を測定し、それらを算術平均した値である。なお、上記透過率を算出するための膜厚５μｍとしては、本発明が属する技術分野において許容される誤差の範囲を含むものとし、膜厚５μｍ±０．２μ以下の範囲内であればよい。

[0188] 赤外線遮光層は、目的に応じて適宜選択することができるが、膜厚３００

μｍ以下とすることが好ましく、２００μｍ以下とすることがより好ましく、１００μｍ以下とすることがさらに好ましく、５０μｍ以下とすることが特に好ましく、１０μｍ以下とすることがより特に好ましく、７μｍ以下とすることが最も好ましい。膜厚の下限は、例えば、０．１μｍ以上が好ましく、０．５μｍ以上がより好ましく、１μｍ以上がより好ましい。

赤外線遮光層の膜厚は特に制限されないが、固体撮像素子の赤外線カットフィルタなどへの応用の点からは、２～６μｍが好ましく、３～５μｍが好ましい。

なお、上記膜厚は平均膜厚を意図し、平均膜厚の測定方法は、任意の１０箇所の赤外線遮光層の膜厚を測定し、それらを算術平均した値である。

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

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

[0189] 上記赤外線遮光層の波長７００～１１００ｎｍの範囲での透過率は特に制限されないが、２０％以下であることが好ましく、１０％以下であることがより好ましい。下限は特に制限されないが、０％が挙げられる。

上記赤外線遮光層の波長８００～９００ｎｍの範囲での透過率は特に制限されないが、１０％以下であることが好ましく、５％以下であることがより好ましい。下限は特に制限されないが、０％が挙げられる。

[0190] 上記赤外線遮光層を青ガラス基板上に配置することにより、赤外線カットフィルタとして適用できる。青ガラス基板と上記赤外線遮光層とを組み合わせることにより、本発明の効果がより優れる。

使用される青ガラス基板としては、例えば、フツリン酸ガラスなどが挙げ

られる。

青ガラス基板の厚みは特に制限されないが、ガラスの強度と赤外領域における吸収の点から５０～２０００μｍが好ましく、１００～１０００μｍがより好ましい。

青ガラス基板上に配置される赤外線遮光層の態様は上記の通りである。

[0191] なお、赤外線カットフィルタの好適態様としては、青ガラス基板と、青ガラス基板上に配置された、無機微粒子と分散剤とを含有し、波長１０００ｎｍの透過率が６０％以下、波長１１００ｎｍの透過率が５０％以下、かつ、波長５００ｎｍの透過率が８０％以上である赤外線遮光層とを有する赤外線カットフィルタが挙げられる。赤外線遮光層の各波長の透過率の好適範囲は、上記光学特性の第１態様で示した各波長の透過率の好適範囲と同義である。

また、赤外線カットフィルタの他の好適態様としては、青ガラス基板と、無機微粒子と分散剤とを含有し、波長１０００ｎｍの光学濃度（ＯＤ）が０．２以上、波長１１００ｎｍの光学濃度（ＯＤ）が０．３以上、かつ、波長５００ｎｍの光学濃度（ＯＤ）が０．１以下である赤外線遮光層とを有する赤外線カットフィルタが挙げられる。赤外線遮光層の各波長の透過率の好適範囲は、上記光学特性の第２態様で示した各波長の透過率の好適範囲と同義である。

なお、上記赤外線遮光層には、酸化インジウムスズ粒子又は酸化アンチモンスズ粒子が含まれることが好ましい。

なお、赤外線遮光層が、蒸着により形成された赤外線遮光層であってもよい。

[0192] なお、上記では青ガラス上に赤外線遮光層が配置された赤外線カットフィルタについて詳述したが、この態様には限定されず、青ガラス以外の支持体（例えば、樹脂基材）が使用されてもよい。

[0193] また、赤外線カットフィルタは、さらに近赤外線反射膜を有していてもよい。より具体的には、上述した赤外線遮光層は種々の基材上に配置されても

よく、例えば、ガラス基板と、ガラス基板上に配置された近赤外線反射膜とを備える基材であってもよい。また、赤外線遮光層上に近赤外線反射膜を設けてもよい。

ガラス基板の種類は特に制限されず、公知のガラス基板（例えば、上記青ガラス基板）が使用される。

近赤外線反射膜は、近赤外線を反射する能力を有する膜である。このような近赤外線反射膜としては、アルミ蒸着膜、貴金属薄膜、高屈折率材料層と低屈折率材料層とを交互に積層した誘電体多層膜などを用いることができる。近赤外線反射膜が使用されることにより、近赤外線を十分にカットすることのできるフィルタを得ることができる。

本発明において、近赤外線反射膜はガラス基板の片面に設けてもよいし、両面に設けてもよい。片面に設ける場合には、製造コストや製造容易性に優れ、両面に設ける場合には、高い強度を有し、ソリが生じにくい。

これら近赤外線反射膜の中では、高屈折率材料層と低屈折率材料層とを交互に積層した誘電体多層膜を好適に用いることができる。

高屈折率材料層を構成する材料としては、屈折率が１．７以上の材料を用いることができ、屈折率の範囲が通常は１．７～２．５の材料が選択される。これら材料としては、例えば、酸化チタン、酸化ジルコニウム、五酸化タンタル、五酸化ニオブ、酸化ランタン、酸化イットリウム、酸化亜鉛、硫化亜鉛、酸化インジウムを主成分とし酸化チタン、酸化錫、酸化セリウムなどを少量含有させたものなどが挙げられる。

低屈折率材料層を構成する材料としては、屈折率が１．６以下の材料を用いることができ、屈折率の範囲が通常は１．２～１．６の材料が選択される。これら材料としては、例えば、シリカ、アルミナ、フッ化ランタン、フッ化マグネシウム、六フッ化アルミニウムナトリウムなどが挙げられる。

高屈折率材料層と低屈折率材料層とを積層する方法については、これら材料層を積層した誘電体多層膜が形成される限り特に制限はないが、例えば、ＣＶＤ法、スパッタ法、真空蒸着法などにより、高屈折率材料層と低屈折率

材料層とを交互に積層した誘電体多層膜を形成し、これをガラス基板に接着剤で張り合わせたり、ガラス基板上に、直接、ＣＶＤ法、スパッタ法、真空蒸着法などにより、高屈折率材料層と低屈折率材料層とを交互に積層した誘電体多層膜を形成することにより得ることができる。

これら高屈折率材料層及び低屈折率材料層の各層の厚みは、通常、遮断しようとする赤外線波長をλ（ｎｍ）とすると、０．１λ～０．５λの厚みが好ましい。厚みが上記範囲外になると、屈折率（ｎ）と膜厚（ｄ）との積（ｎ×ｄ）がλ／４で算出される光学的膜厚と大きく異なって反射・屈折の光学的特性の関係が崩れてしまい、特定波長の遮断・透過をするコントロールができなくなってしまう傾向になる。

また、誘電体多層膜における積層数は、５～５０層、好ましくは１０～４０層であることが望ましい。

[0194] 上述したように、赤外線遮光層と、上記銅化合物を含有する層（以後、単に「銅含有層」とも称する）とを組み合わせて使用してもよい。つまり、赤外線遮光層と、銅化合物を含有する層とを含む複層赤外線遮光層が本発明の態様の一つとして挙げられる。

また、銅化合物を含有する層は、上記赤外線カットフィルタに含まれていてもよい。より具体的には、上記青ガラス（または、支持体）と、上記赤外線遮光層と、上記銅含有層とを有する赤外線カットフィルタが挙げられる。銅化合物の定義は、上述の通りである。

赤外線遮光層と銅含有層とは隣接して配置されていることが好ましい。

銅含有層中における銅化合物の含有量は特に制限されないが、銅含有層全質量に対して、１０質量％以上が好ましく、２０質量％以上がより好ましく、２５質量％以上がさらに好ましく、３０質量％以上が特に好ましい。また、８５質量％以下が好ましく、８０質量％以下がより好ましく、７０質量％以下がさらに好ましい。

銅含有層には、銅化合物以外の他の成分（例えば、赤外線遮光層で説明したバインダーポリマーなど）が含まれていてもよい。

複層赤外線遮光層において、無機微粒子を含有する赤外線遮光層の厚みは１０μｍ以下が好ましく、７μｍ以下がより好ましい。下限は特に制限されないが、通常、０．１μｍ以上の場合が多く、１μｍ以上が好ましい。また、複層赤外線遮光層において、銅含有層の厚みは２５０μｍ以下が好ましく、２００μｍ以下がより好ましい。下限は特に制限されないが、通常、１μｍ以上の場合が多く、１０μｍ以上が好ましい。

なお、上記赤外線遮光層及び上記銅含有層の厚みは平均厚みであり、平均膜厚の測定方法は、任意の１０箇所の赤外線遮光層または銅含有層の膜厚を測定し、それらを算術平均した値である。

[0195] 本発明の組成物より形成される赤外線遮光層は、種々の用途に適用することができる。例えば、赤外線を吸収またはカットする機能を有するレンズ（デジタルカメラや携帯電話や車載カメラ等のカメラ用レンズ、ｆ－θレンズ、ピックアップレンズ等の光学レンズ）及び半導体受光素子用の光学フィルタ、省エネルギー用に熱線を遮断する赤外線吸収フィルムや赤外線吸収板、太陽光の選択的な利用を目的とする農業用コーティング剤、赤外線の吸収熱を利用する記録媒体、電子機器用や写真用赤外線フィルタ、保護めがね、サングラス、熱線遮断フィルム、光学文字読み取り記録、機密文書複写防止用、電子写真感光体、レーザー溶着、などに用いられる。またＣＣＤカメラ用ノイズカットフィルター、ＣＭＯＳイメージセンサ用フィルタとしても有用である。

また、本発明は、固体撮像素子の受光側において、本発明の組成物を基板上に層状に適用する工程、乾燥する工程を有する、赤外線カットフィルタの製造方法にも関する。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。

基板は、ガラスなどからなる透明基板であっても、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よい。

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℃～２００℃の温度で３０秒間～１５分間程度である。

[0196] 本発明の組成物を用いて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いてもよい。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。

[0197] また、本発明は、固体撮像素子と、赤外線カットフィルタとを有するカメラモジュールにも関する。このカメラモジュールは、赤外線カットフィルタが、上述した本発明の赤外線カットフィルタである。

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。

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１００と、固体撮像素子１００の第１の主面側（受光側）に設けられた平坦化層（図１には不図示）と、平坦化層の上に設けられた赤外線カットフィルタ４２と、赤外線カットフィルタ４２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。なお、平坦化層の上には、ガラス基板３０（光透過性基板）を設けてもよい。各部材は、接着剤４５により接着されている。

本発明は、固体撮像素子１００と、固体撮像素子の受光側に配置された赤

外線カットフィルタ４２とを有するカメラモジュールの製造方法であって、固体撮像素子の受光側において、上記本発明の組成物を適用することにより赤外線遮光層を形成する工程にも関する。本実施形態に係るカメラモジュールにおいては、例えば、平坦化層の上に、本発明の硬化性組成物を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を形成できる。赤外線カットフィルタを塗布する方法は前述した通りである。

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

カメラモジュール２００は、平坦化層上に直接赤外線カットフィルタを設けているが、平坦化層を省略しマイクロレンズ上に直接赤外線カットフィルタを設けるようにしてもよいし、ガラス基板３０上に赤外線カットフィルタを設けたり、赤外線カットフィルタを設けたガラス基板３０を貼り合せてもよい。

[0198] 図２は、図１中の固体撮像素子１００を拡大した断面図である。

固体撮像素子１００は、基体であるシリコン基板１０の第１の主面に、フォトダイオード（ＰＤ）１２、層間絶縁膜１３、ベース層１４、カラーフィルタ１５、オーバーコート１６、マイクロレンズ１７をこの順に備えている。フォトダイオード（ＰＤ）１２に対応するように、赤色のカラーフィルタ１５Ｒ、緑色のカラーフィルタ１５Ｇ、青色のカラーフィルタ１５Ｂ（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）やマイクロレンズ１７は、それぞれ配置されている。シリコン基板１０の第１の主面と反対側の第２の主面には、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を備えている。各部材は、接着剤２０により接着されている。

マイクロレンズ１７上には、平坦化層４６、赤外線カットフィルタ４２を備えている。平坦化層４６の上に赤外線カットフィルタ４２が設けられる代わりに、マイクロレンズ１７の上、ベース層１４とカラーフィルタ１５との

間、または、カラーフィルタ１５とオーバーコート１６との間に、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。特に、マイクロレンズ１７表面から２ｍｍ以内（より好ましくは１ｍｍ以内）の位置に設けられることが好ましい。この位置に設けると、赤外線カットフィルタを形成する工程が簡略化でき、マイクロレンズへの不要な赤外線を十分にカットすることができるので、赤外線遮断性をより高めることができる。

固体撮像素子１００については、特開２０１２－０６８４１８号公報段落０２４５（対応する米国特許出願公開第２０１２／０６８２９２号明細書の[０４０７]）以降の固体撮像素子１００の説明を参酌でき、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。

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、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。

[0199] 図３は、本発明の他の実施形態に係る赤外線カットフィルタを有するカメラモジュールの構成を示す概略断面図である。

カメラモジュール３１０は、例えば、固体撮像素子基板３１１と、固体撮像素子基３１１板の主面側（受光側）に設けられた平坦化層３１２と、赤外線カットフィルタ３１３と、赤外線カットフィルタ３１３の上方に配置され内部空間に撮像レンズ３１４を有するレンズホルダー３１５と、を備える。

カメラモジュール３１０では、外部からの入射光ｈνが、撮像レンズ３１４、赤外線カットフィルタ３１３、平坦化層３１２を順次透過した後、固体撮像素子基板３１１の撮像素子部に到達するようになっている。

固体撮像素子基板３１１は、例えば、基体であるシリコン基板の主面に、撮像素子３１６、層間絶縁膜（図示せず）、ベース層（図示せず）、カラーフィルタ３１７、オーバーコート（図示せず）、マイクロレンズ３１８をこの順に備えている。カラーフィルタ３１７（赤色のカラーフィルタ、緑色のカラーフィルタ、青色のカラーフィルタ）やマイクロレンズ３１８は、撮像素子３１６に対応するように、それぞれ配置されている。

また、平坦化層３１２の表面に赤外線カットフィルタ３１３が設けられる

代わりに、マイクロレンズ３１８の表面、ベース層とカラーフィルタ３１７との間、または、カラーフィルタ３１７とオーバーコートとの間に、赤外線カットフィルタ３１３が設けられる形態であってもよい。例えば、赤外線カットフィルタ３１３は、マイクロレンズ表面から２ｍｍ以内（より好ましくは１ｍｍ以内）の位置に設けられていてもよい。この位置に設けると、赤外線カットフィルタを形成する工程が簡略化でき、マイクロレンズへの不要な赤外線を十分にカットすることができるので、赤外線遮断性をより高めることができる。

本発明の赤外線カットフィルタは、半田リフロー工程に供することができる。半田リフロー工程によりカメラモジュールを製造することによって、半田付けを行うことが必要な電子部品実装基板等の自動実装化が可能となり、半田リフロー工程を用いない場合と比較して、生産性を格段に向上することができる。更に、自動で行うことができるため、低コスト化を図ることもできる。半田リフロー工程に供される場合、２５０～２７０℃程度の温度にさらされることとなるため、赤外線カットフィルタは、半田リフロー工程に耐え得る耐熱性（以下、「耐半田リフロー性」ともいう。）を有することが好ましい。

本明細書中で、「耐半田リフロー性を有する」とは、２００℃で１０分間の加熱を行う前後で赤外線カットフィルタとしての特性を保持することをいう。より好ましくは、２３０℃で１０分間の加熱を行う前後で特性を保持することである。更に好ましくは、２５０℃で３分間の加熱を行う前後で特性を保持することである。耐半田リフロー性を有しない場合には、上記条件で保持した場合に、赤外線カットフィルタの赤外線吸収能が低下したり、膜としての機能が不十分となる場合がある。

また本発明は、リフロー処理する工程を含む、カメラモジュールの製造方法にも関する。本発明の近赤外線カットフィルタは、リフロー工程があっても、近赤外線吸収能が維持されるので、小型軽量・高性能化されたカメラモジュールの特性を損なうことがない。

[0200] 図４～６は、カメラモジュールにおける赤外線カットフィルタ周辺部分の一例を示す概略断面図である。

図４に示すように、カメラモジュールは、固体撮像素子基板３１１と、平坦化層３１２と、紫外・赤外光反射膜３１９と、透明基材３２０と、近赤外線吸収層３２１と、反射防止層３２２とをこの順に有していてもよい。

紫外・赤外光反射膜３１９は、赤外線カットフィルタの機能を付与または高める効果を有し、例えば、特開２０１３－６８６８８号公報の段落００３３～００３９を参酌することができ、この内容は本願明細書に組み込まれる。

透明基材３２０は、可視領域の波長の光を透過するものであり、例えば、特開２０１３－６８６８８号公報の段落００２６～００３２を参酌することができ、この内容は本願明細書に組み込まれる。

赤外線吸収層３２１は、上述した本発明の赤外線吸収性組成物を塗布することにより形成することができる。

反射防止層３２２は、赤外線カットフィルタに入射する光の反射を防止することにより透過率を向上させ、効率よく入射光を利用する機能を有するものであり、例えば、特開２０１３－６８６８８号公報の段落００４０を参酌することができ、この内容は本願明細書に組み込まれる。

[0201] 図５に示すように、カメラモジュールは、固体撮像素子基板３１１と、赤外線吸収層３２１と、反射防止層３２２と、平坦化層３１２と、反射防止層３２２と、透明基材３２０と、紫外・赤外光反射膜３１９とをこの順に有していてもよい。

図６に示すように、カメラモジュールは、固体撮像素子基板３１１と、近赤外線吸収層３２１と、紫外・赤外光反射膜３１９と、平坦化層３１２と、反射防止層３２２と、透明基材３２０と、反射防止層３２２とをこの順に有していてもよい。

実施例

[0202] 以下に本発明の実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。なお、以

下の実施例に示される材料、使用量、割合、処理内容、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り適宜変更することができる。したがって、本発明の範囲は以下に示す具体例により限定的に解釈されるべきものではない。

[0203] ＜実施例１＞

（ＩＴＯ分散液の調製）

錫ドープ酸化インジウム粉末（酸化インジウムスズ粒子）（三菱マテリアル（株）製、Ｐ４－ＩＴＯ）２８．１質量部と、下記分散剤ａ（固形分３０％、溶剤：プロピレングリコールモノメチルエーテル）１８．８質量部、溶媒（シクロヘキサノン）２８．１質量部を予め混合した後、循環型分散装置（ビーズミル）として、寿工業株式会社製ウルトラアペックスミルを用いて、以下のようにして分散処理を行い、ＩＴＯ分散液を得た。また分散装置は以下の条件で運転した。

・ビーズ径：φ０．０５ｍｍ

・ビーズ充填率：７５体積％

・周速：１０ｍ／秒

・ポンプ供給量：１０ｋｇ／時間

・冷却水：水道水

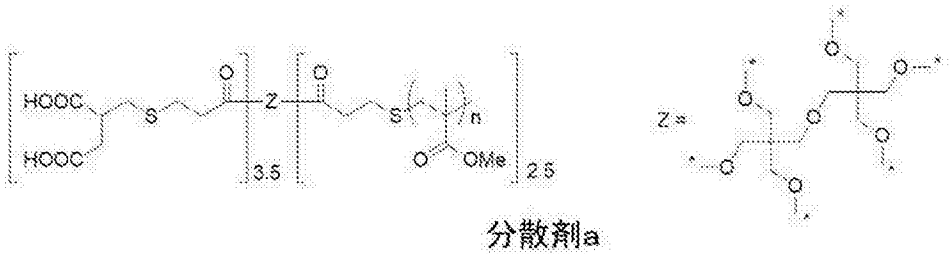
・ビーズミル環状通路内容積：０．１５Ｌ

・分散処理する混合液量：０．７ｋｇ

１５分間分散処理を行い、得られたＩＴＯ粒子の９０％粒子径（Ｄ９０）及び５０％粒子径（Ｄ５０）を測定した所、それぞれ０．１０μｍ及び０．０８μｍであった。なお、９０％粒子径（Ｄ９０）及び５０％粒子径（Ｄ５０）は、レーザー回折散乱粒度分布装置（日機装株式会社製マイクロトラックＵＰＡ－ＥＸ１５０）を用いて、測定した。

[0204]

[化41]



分散剤a

[0205] 上記式中、ｎは１４であり、分散剤aのポリスチレン換算の重量平均分子量は６４００であり、酸価は８０ｍｇＫＯＨ／ｇであった。分散剤aは、特開２００７－２７７５１４号公報の段落０１１４～０１４０及び０２６６～０３４８に記載の合成方法に準じて合成した。

[0206] 得られたＩＴＯ分散液を用い、下記組成を混合し、赤外線遮光組成物を調製した。

ＩＴＯ分散液　７１．０質量部

バインダーポリマー（ＡＣＡ２３０ＡＡ、ダイセル・サイテック(株)、固形分５５％、溶剤:プロピレングリコールモノメチルエーテル）

１６．８質量部

光重合開始剤：Ｉｒｇａｃｕｒｅ９０７（ＢＡＳＦジャパン社製）　２．８質量部

重合性化合物：アロニックスＭ－５１０（ＴＯ－７５６）（商品名：東亞合成（株）製：４官能重合性化合物）

９．４質量部

シランカップリング剤　ＫＢＭ－６０２（信越シリコーン製）　０．１１質量部

界面活性剤：メガファックＦ－７８０（ＤＩＣ株式会社製）　０．１１質量部

[0207] ＜塗膜の作製＞

実施例１で作製した赤外線遮光組成物を、青ガラス基板上にスピンコート法で塗布し、その後ホットプレート上にて１００℃で２分間加熱することで

塗布層を得た。

得られた塗布層を、ｉ線ステッパー又はアライナーを用い、１０００ｍＪ／ｃｍ^{2}の露光量にて露光し、露光後の塗布層に対し、さらにホットプレート上にて２００℃で１０分間硬化処理を行い、膜厚５．０μｍの赤外線遮光層を得た。

[0208] ＜実施例２＞

（ＩＴＯ分散液の調製）における分散処理を１５分間から３０分間に変更した以外は、実施例１と同様の手順に従って、膜厚５．０μｍの赤外線遮光層を得た。

なお、ＩＴＯ分散液中のＩＴＯ粒子の９０％粒子径（Ｄ９０）及び５０％粒子径（Ｄ５０）は、それぞれ０．０８μｍ及び０．０６μｍであった。

[0209] ＜実施例３＞

（ＩＴＯ分散液の調製）における分散処理を１５分間から６０分間に変更した以外は、実施例１と同様の手順に従って、膜厚５．０μｍの赤外線遮光層を得た。

なお、ＩＴＯ分散液中のＩＴＯ粒子の９０％粒子径（Ｄ９０）及び５０％粒子径（Ｄ５０）は、それぞれ０．０８μｍ及び０．０５μｍであった。

[0210] ＜実施例４＞

（ＩＴＯ分散液の調製）における分散処理を１５分間から１８０分間に変更した以外は、実施例１と同様の手順に従って、膜厚５．０μｍの赤外線遮光層を得た。

なお、ＩＴＯ分散液中のＩＴＯ粒子の９０％粒子径（Ｄ９０）及び５０％粒子径（Ｄ５０）は、それぞれ０．０５μｍ及び０．０３μｍであった。

[0211] ＜比較例１＞

（ＩＴＯ分散液の調製）における分散処理を６０分間から３００分間に変更した以外は、実施例１と同様の手順に従って、膜厚５．０μｍの赤外線遮光層を得た。

なお、ＩＴＯ分散液中のＩＴＯ粒子の９０％粒子径（Ｄ９０）及び５０％

粒子径（Ｄ５０）は、それぞれ０．０４μｍ及び０．０２μｍであった。

[0212] ＜比較例２＞

循環型分散装置（ビーズミル）による分散処理を実施しなかった以外は、実施例１と同様の手順に従って、膜厚５．０μｍの赤外線遮光層を得た。

なお、ＩＴＯ分散液中のＩＴＯ粒子の９０％粒子径（Ｄ９０）及び５０％粒子径（Ｄ５０）は、それぞれ０．２０μｍ及び０．１８μｍであった。

[0213] ＜分光評価＞

上記で作製した赤外線遮光層を、日立ハイテクノロジー製分光器ＵＶ４１００により４００－１２００ｎｍにおける入射角度０°で透過率を評価し、以下の基準に従って評価した。なお、以下の可視域とは波長５００～７００ｎｍの範囲を意図する。

「Ａ」：可視域の透明性が高く（可視域のＯＤが０．１以下）、かつ、フレアなどが発生せず画質が低下しない

「Ｂ」：可視域の透明性が高い（可視域のＯＤが０．１以下）が、フレアなどが発生し画質が低下する

「Ｃ」：可視域の透明性が低く（可視域のＯＤが０．１超）、かつ、フレアなどが発生し画質が低下する

[0214] [表1]

表1

	分散時間（分）	90%粒子径（μm）	50%粒子径（μm）	透過率(%)(膜厚5μm)			OD(膜厚5μm)			判定
				波長 500nm	波長 1000nm	波長 1100nm	波長 500nm	波長 1000nm	波長 1100nm	
実施例1	15	0.1	0.08	88	27	12	0.06	0.57	0.92	A
実施例2	30	0.08	0.06	90	26	11	0.05	0.59	0.96	A
実施例3	60	0.08	0.05	90	25	10	0.05	0.60	1.00	A
実施例4	180	0.05	0.03	92	30	15	0.04	0.52	0.82	A
比較例1	300	0.04	0.02	91	70	60	0.04	0.15	0.22	B
比較例2	0	0.2	0.18	70	20	5	0.15	0.70	1.30	C

[0215] 上記表１中、透過率（％）及び光学濃度（ＯＤ）（膜厚５μｍ）は、赤外線遮光層の膜厚（平均膜厚）が５μｍの際の各波長における透過率（％）を示す。

表１に示すように、所定の要件を満たす実施例１～４の赤外線遮光層は、所望の効果が得られることが確認された。

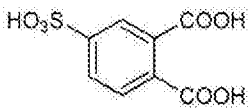
また、さらに実施例１の赤外線遮光層の上に、蒸着温度２００℃で、近赤外線を反射する誘電体多層膜として、シリカ（ＳｉＯ２：膜厚２０～２５０ｎｍ）層とチタニア（ＴｉＯ２：膜厚７０～１３０ｎｍ）層とが交互に積層された層（積層数４４）を形成した。

[0216] ＜実施例５＞

（銅化合物１の合成例）

下記スルホフタル酸５３．１％水溶液（１３．４９ｇ，２９．１ｍｍｏｌ）をメタノール５０ｍＬに溶かし、この溶液を５０℃に昇温した後、水酸化銅（２．８４ｇ，２９．１ｍｍｏｌ）を加え５０℃で２時間反応させた。反応終了後、エバポレータにて溶剤及び発生した水を留去することで銅化合物１（８．５７ｇ）を得た。

[0217] [化42]



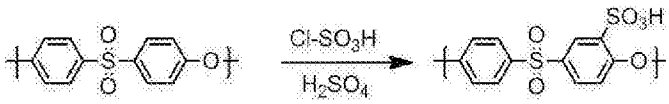
[0218] （スルホン酸ポリマー銅化合物１の合成例）

ポリエーテルスルホン（ＢＡＳＦ社製、Ｕｌｔｒａｓｏｎ　Ｅ６０２０Ｐ）５．０ｇを硫酸４６ｇに溶解し、窒素気流下、室温にてクロロスルホン酸１６．８３ｇを滴下した。室温にて４８時間反応した後、氷水で冷却したヘキサン／酢酸エチル（１／１）混合液１Ｌ中に反応液を滴下した。上澄みを除き、得られた沈殿物をメタノールに溶解した。得られた溶液を、酢酸エチル０．５Ｌ中に滴下し、得られた沈殿物をろ過により回収した。得られた固体を減圧乾燥することで、下記重合体Ａ－１を４．９ｇ得た。中和滴定により算出したポリマー中のスルホン酸基含有量は３．０（ｍｅｑ／ｇ）、重量平均分子量(Ｍｗ)は５３，０００であった。

重合体Ａ－１の２０％水溶液２０ｇに対し、水酸化銅５５６ｍｇを加え、室温で３時間撹拌し、水酸化銅を溶解させた。以上により、スルホン酸ポリマー銅化合物１の水溶液が得られた。

[0219]

[化43]



A-1

SO_3H : 3.0 meq/g

Mw : 53000

[0220] 実施例１で得られた赤外線遮光組成物（３．２質量部）に、上記銅化合物１（７２．６質量部）及び上記スルホン酸ポリマー銅化合物１の水溶液（２４．２質量部）を添加した。得られた赤外線遮光組成物をドロップキャスト（滴下法）により、ガラス基板上に塗布形成し、ホットプレート上にて６０℃で１０分、８０℃で１０分、１００℃で１０分、１２０℃で１０分、１４０℃で１０分と段階的に加熱して、膜厚１５５μｍの赤外線遮光層を得て、上記＜分光評価＞を実施した。結果を以下表２に示す。

[0221] [表2]

表2

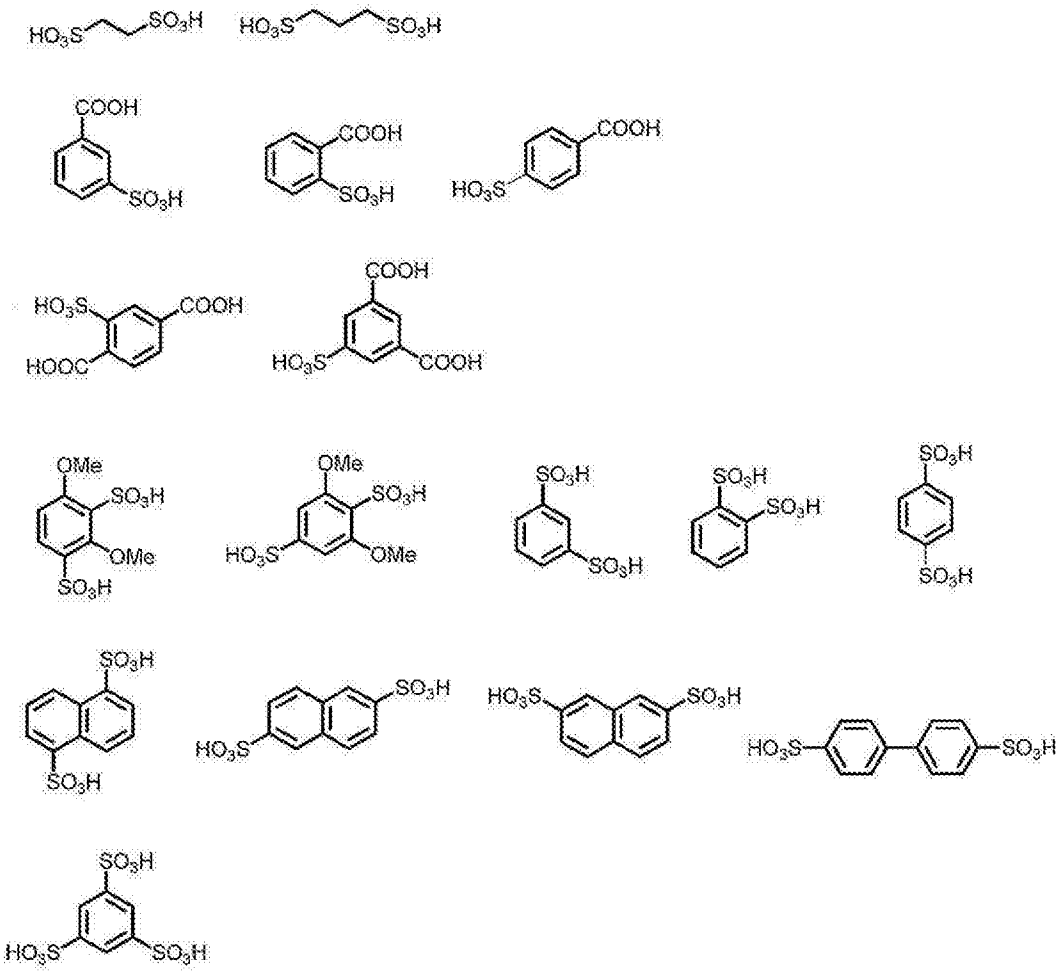
	透過率(%)(膜厚155μm)			OD(膜厚155μm)			判定
	波長 500nm	波長 1000nm	波長 1100nm	波長 500nm	波長 1000nm	波長 1100nm	
実施例5	87	18	15	0.06	0.75	0.82	A

[0222] なお、上記で得られた赤外線遮光層は、波長５００～６００ｎｍの範囲での透過率が８５％以上であり、波長７００～１１００ｎｍの範囲での透過率が２０％以下であり、波長８００～９００ｎｍの範囲での透過率が１０％以下であった。

[0223] なお、銅化合物１を、下記スルホン酸化合物を配位子として有する銅錯体（１７種）に変更した場合でも、実施例５と同様に優れた効果が得られた。

[0224]

[化44]



[0225] 実施例５で調製した赤外線遮光組成物において、さらに重合性化合物５質量部を添加した。重合性化合物としては、以下の化合物を用いた。ＫＡＹＡＲＡＤ Ｄ－３３０、Ｄ－３２０、Ｄ－３１０、ＤＰＨＡ、ＤＰＣＡ－２０、ＤＰＣＡ－３０、ＤＰＣＡ－６０、ＤＰＣＡ－１２０（以上、日本化薬株式会社製）、Ｍ－３０５、Ｍ－５１０、Ｍ－５２０、Ｍ－４６０（東亜合成製）、Ａ－ＴＭＭＴ（新中村化学製）、ＳＲ－４９４（サートマー社製）、デナコールＥＸ－２１２Ｌ（ナガセケムテックス(株)製）、または、ＪＥＲ－１５７Ｓ６５（三菱化学（株）製）。これらの場合でも、実施例５の赤外線遮光層と同様に優れた効果が得られた。

実施例５で調製した赤外線遮光組成物において、メガファックＦ－７８０を、メガファックＦ１７１（ＤＩＣ（株）製）、サーフィノール６１（日信

化学（株）製）またはトーレシリコーンＳＦ８４１０（東レ・ダウコーニング（株）製）に変更した場合でも、実施例５の赤外線遮光層と同様に優れた効果が得られた。

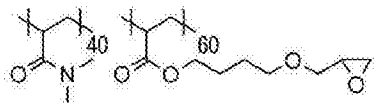
[0226] ＜実施例６＞

下記の化合物を混合して、銅含有層形成用組成物を調製した。

上記銅化合物１	２５．２質量部
上記スルホン酸ポリマー銅化合物１	６．８質量部
下記バインダーＡ	６２．４質量部
溶剤（水）	組成物中の全固形分濃度が２０質量％となる量

[0227] バインダーＡ：下記化合物（Ｍｗ：２４，０００）

[化45]



[0228] 実施例１で作製した赤外線遮光組成物を、青ガラス基板上にスピンコート法で塗布し、その後ホットプレート上にて１００℃で２分間加熱することで塗布層を得た。

得られた塗布層を、ｉ線ステッパー又はアライナーを用い、１０００mJ／ｃｍ^{2}の露光量にて露光し、露光後の塗布層に対し、さらにホットプレート上にて２００℃で１０分間硬化処理を行い、膜厚５．０μｍの赤外線遮光層を得た。

次に、銅含有層形成用組成物をドロップキャスト（滴下法）により、上記赤外線遮光層上に塗布形成し、ホットプレート上にて６０℃で１０分、８０℃で１０分、１００℃で１０分、１２０℃で１０分、１４０℃で１０分と段階的に加熱して、膜厚１５０μｍの銅含有層を得た。得られた赤外線カットフィルタでは、赤外線遮光層と銅含有層が積層した複層赤外線遮光層が含まれる。なお、得られた複層赤外線遮光層の透過スペクトル図を図７に示す。

[0229] 得られた赤外線カットフィルタにおいては、７００～１１００ｎｍの範囲

において遮光性をより高めることができた。

[0230] なお、銅含有層の厚みを１００μｍ、または、２００μｍに変更した場合は、上記実施例６と同様の効果が得られた。

さらに、赤外線遮光層の厚みを３μｍ、４μｍ、７μｍ、または、８μｍに変更した場合は、上記実施例６と同様の効果が得られた。

符号の説明

[0231] １０　シリコン基板

１２　フォトダイオード（ＰＤ）

１３　層間絶縁膜

１４　ベース層

１５　フィルタ層

１５Ｒ　赤色カラーフィルタ

１５Ｇ　緑色カラーフィルタ

１５Ｂ　青色カラーフィルタ

１６　オーバーコート

１７　マイクロレンズ

１８　遮光膜

２０　接着剤

２２　絶縁膜

２３　金属電極

２４　ソルダレジスト層

２６　内部電極

２７　素子面電極

３０　ガラス基板

４０　撮像レンズ

４１　接着剤

４２　赤外線カットフィルタ

４３　接着剤

４４　遮光兼電磁シールド

４５　接着剤

５０　レンズホルダー

６０　ハンダボール

７０　回路基板

１００　固体撮像素子

２００　カメラモジュール

３１０　カメラモジュール

３１１　固体撮像素子基板

３１２　平坦化層

３１３　赤外線カットフィルタ

３１４　撮像レンズ

３１５　レンズホルダー

３１６　撮像素子

３１７　カラーフィルタ

３１８　マイクロレンズ

３１９　紫外・赤外光反射膜

３２０　透明基材

３２１　近赤外線吸収層

３２２　反射防止層

請求の範囲

[請求項1] 無機微粒子と分散剤とを含有する赤外線遮光組成物であって、

前記赤外線遮光組成物より形成される赤外線遮光層の波長１０００ｎｍの透過率が６０％以下、波長１１００ｎｍの透過率が５０％以下、かつ、波長５００ｎｍの透過率が８０％以上である、赤外線遮光組成物。

[請求項2] 無機微粒子と分散剤とを含有する吸収型の赤外線遮光組成物であって、

前記赤外線遮光組成物より形成される赤外線遮光層の波長１０００ｎｍの光学濃度（ＯＤ）が０．２以上、波長１１００ｎｍの光学濃度（ＯＤ）が０．３以上、かつ、波長５００ｎｍの光学濃度（ＯＤ）が０．１以下である、吸収型の赤外線遮光組成物。

[請求項3] さらに、銅化合物を含有する、請求項１または２に記載の赤外線遮光組成物。

[請求項4] 前記銅化合物が、スルホン酸銅錯体、カルボン酸銅錯体、及び、リン含有銅錯体から選択される少なくとも１種を含む、請求項３に記載の赤外線遮光組成物。

[請求項5] 前記赤外線遮光組成物中に分散する前記無機微粒子の９０％粒子径（Ｄ９０）が０．０５μｍ以上である、請求項１～４のいずれか１項に記載の赤外線遮光組成物。

[請求項6] 前記赤外線遮光組成物中に分散する前記無機微粒子の５０％粒子径（Ｄ５０）が０．０３μｍ以上である、請求項１～５のいずれか１項に記載の赤外線遮光組成物。

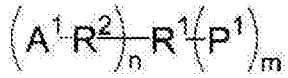
[請求項7] 前記無機微粒子が、金属酸化物粒子及び金属粒子からなる群から選択される少なくとも１つを含む、請求項１～６のいずれか１項に記載の赤外線遮光組成物。

[請求項8] 前記無機微粒子の含有量が全固形分に対して４０質量％以上である、請求項１～７のいずれか１項に記載の赤外線遮光組成物。

[請求項9] 前記無機微粒子が、酸化インジウムスズ粒子及び酸化アンチモンスズ粒子からなる群から選択される少なくとも１つを含む、請求項１～８のいずれか１項に記載の赤外線遮光組成物。

[請求項10] 前記分散剤が、重量平均分子量２０，０００以下の下記一般式（１）で表される高分子化合物、又は、ｐＫａ１４以下の官能基を有する基Ｘを有する繰り返し単位と、側鎖に原子数４０～２０，０００のオリゴマー鎖又はポリマー鎖Ｙとを有し、かつ、塩基性窒素原子を含有する樹脂を含む、請求項１～９のいずれか１項に記載の赤外線遮光組成物。

[化1]



一般式（１）

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

ｍは８以下の正の数、ｎは１～９を表し、ｍ＋ｎは３～１０を満たす。

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

[請求項11] さらに、重合開始剤、重合性モノマー、及び、バインダーポリマーからなる群から選択される少なくとも１つを含む、請求項１～１０のいずれか１項に記載の赤外線遮光組成物。

[請求項12] 吸収型の赤外線遮光組成物である、請求項１及び３～１１のいずれか１項に記載の赤外線遮光組成物。

[請求項13] 前記赤外線遮光組成物より形成される赤外線遮光層の波長７００～１１００ｎｍの範囲での透過率が２０％以下である、請求項１及び３～１２のいずれか１項に記載の赤外線遮光組成物。

[請求項14] 前記赤外線遮光組成物より形成される赤外線遮光層の波長８００～９００ｎｍの範囲での透過率が１０％以下である、請求項１及び３～１３のいずれか１項に記載の赤外線遮光組成物。

[請求項15] 請求項１～１４のいずれか１項に記載の赤外線遮光組成物より形成される赤外線遮光層。

[請求項16] 膜厚が２００μｍ以下である、請求項１５に記載の赤外線遮光層。

[請求項17] 青ガラス基板と、前記青ガラス基板上に配置され、無機微粒子と分散剤とを含有し、波長１０００ｎｍの透過率が６０％以下、波長１１００ｎｍの透過率が５０％以下、かつ、波長５００ｎｍの透過率が８０％以上である赤外線遮光層とを有する赤外線カットフィルタ。

[請求項18] 青ガラス基板と、前記青ガラス基板上に配置され、無機微粒子と分散剤とを含有し、波長１０００ｎｍの光学濃度（ＯＤ）が０．２以上、波長１１００ｎｍの光学濃度（ＯＤ）が０．３以上、かつ、波長５００ｎｍの光学濃度（ＯＤ）が０．１以下である赤外線遮光層とを有する赤外線カットフィルタ。

[請求項19] 支持体と、前記支持体上に配置され、無機微粒子と分散剤とを含有し、波長１０００ｎｍの光学濃度（ＯＤ）が０．２以上、波長１１００ｎｍの光学濃度（ＯＤ）が０．３以上、かつ、波長５００ｎｍの光学濃度（ＯＤ）が０．１以下である赤外線遮光層とを有する赤外線カットフィルタ。

[請求項20] 前記赤外線遮光層の膜厚が２～６μｍである、請求項１７～１９のいずれか１項に記載に赤外線カットフィルタ。

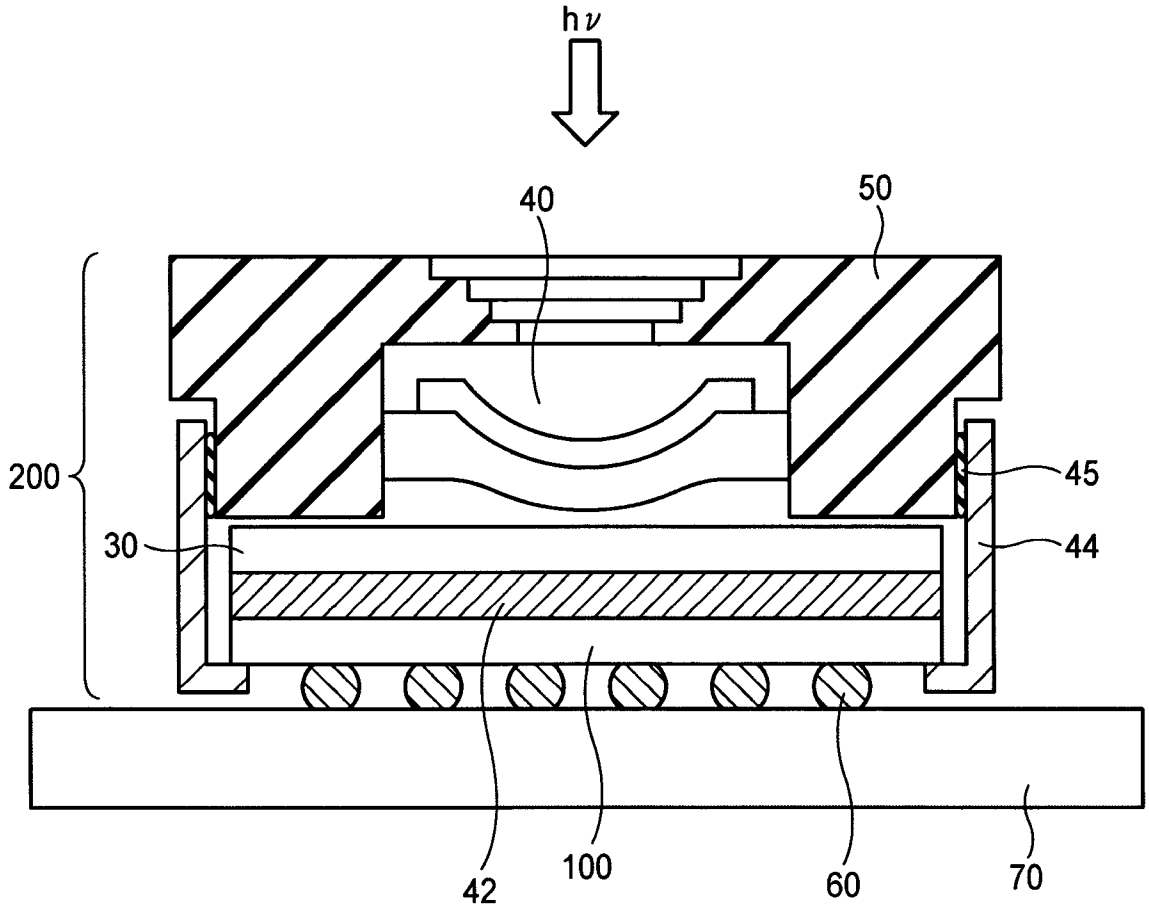
[請求項21] 前記赤外線遮光層とは別に、銅化合物を含有する層をさらに有する

、請求項１７～２０のいずれか１項に記載の赤外線カットフィルタ。

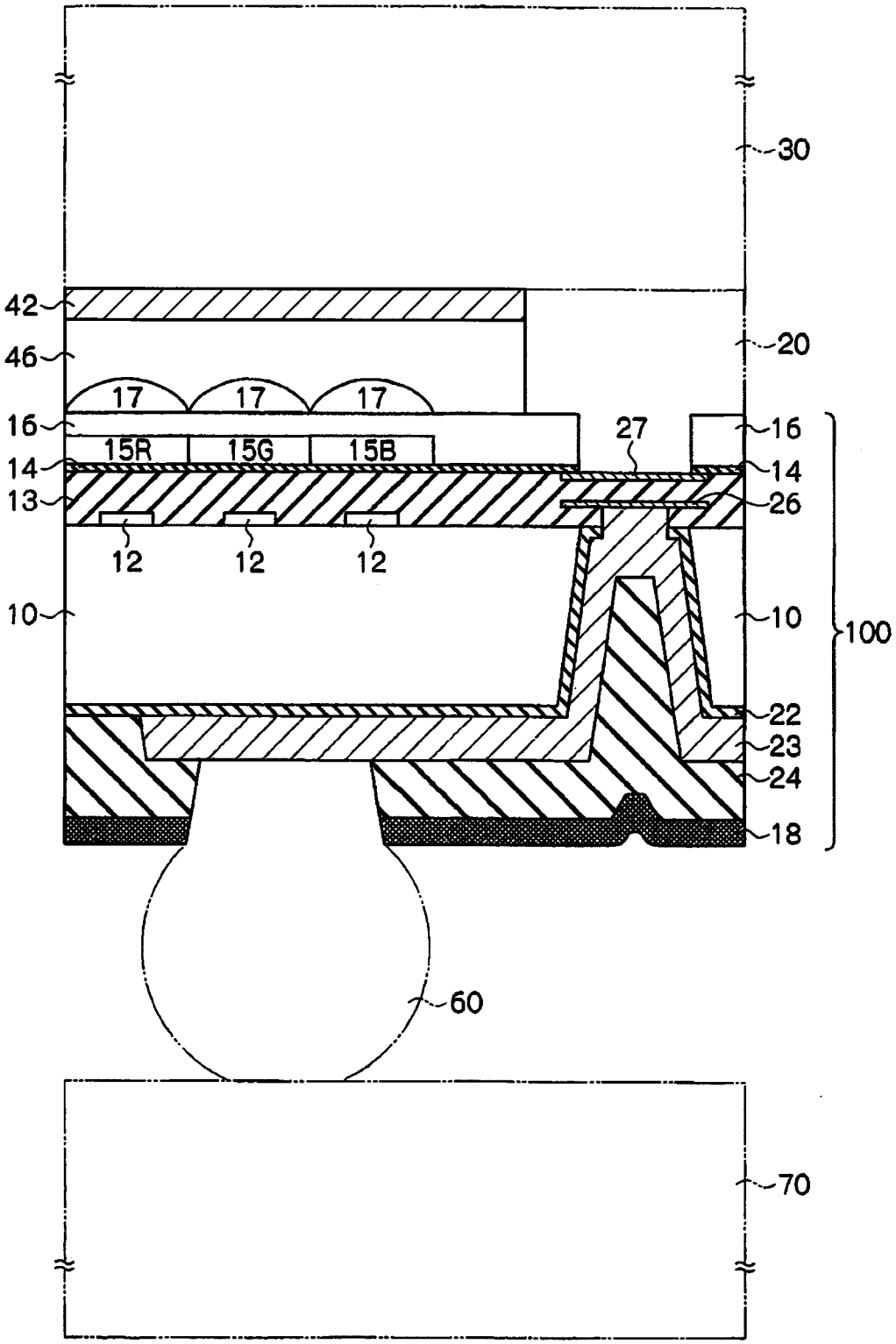
[請求項22] 前記銅化合物が、スルホン酸銅錯体、カルボン酸銅錯体、及び、リン含有銅錯体から選択される少なくとも１種を含む、請求項２１に記載の赤外線カットフィルタ。

[請求項23] 固体撮像素子と、請求項１７～２２のいずれか１項に記載の赤外線カットフィルタとを有するカメラモジュール。

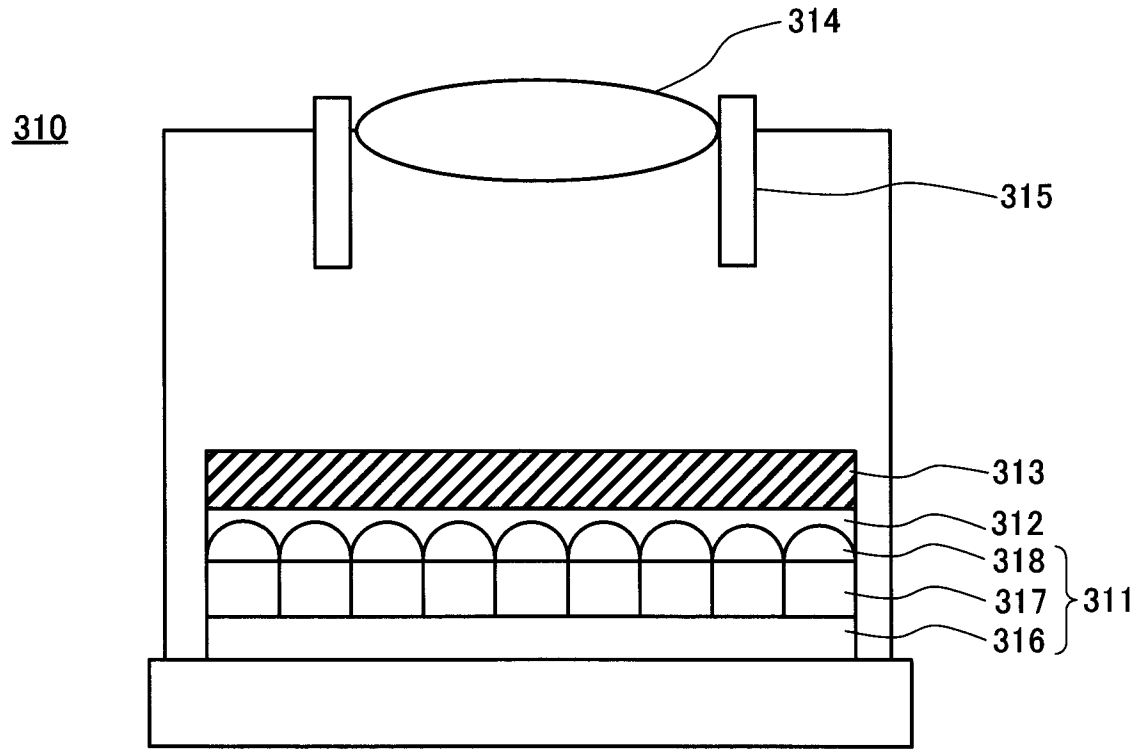
[図1]



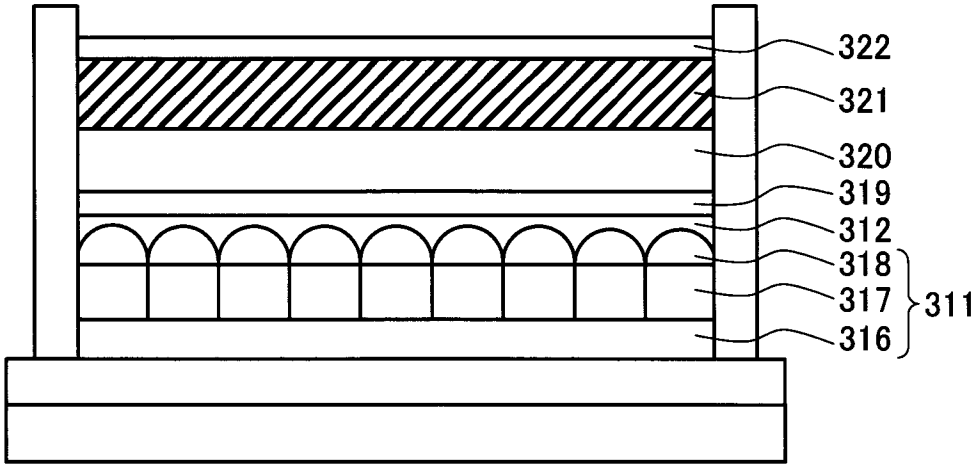
[図2]


30
42
46
20
17
17
17
16
15R
15G
15B
27
16
14
14
13
26
12
12
12
10
10
100
22
23
24
18
60
70

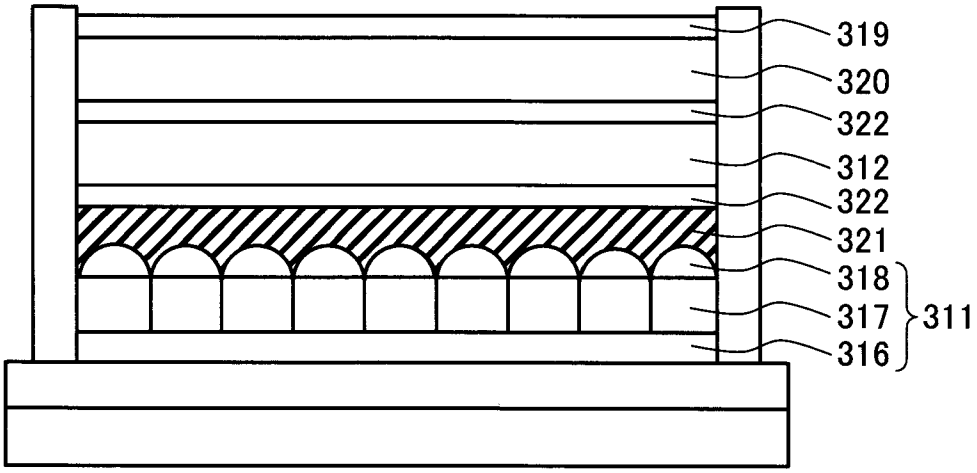
[図3]


314
310
315
313
312
318
317
316
311

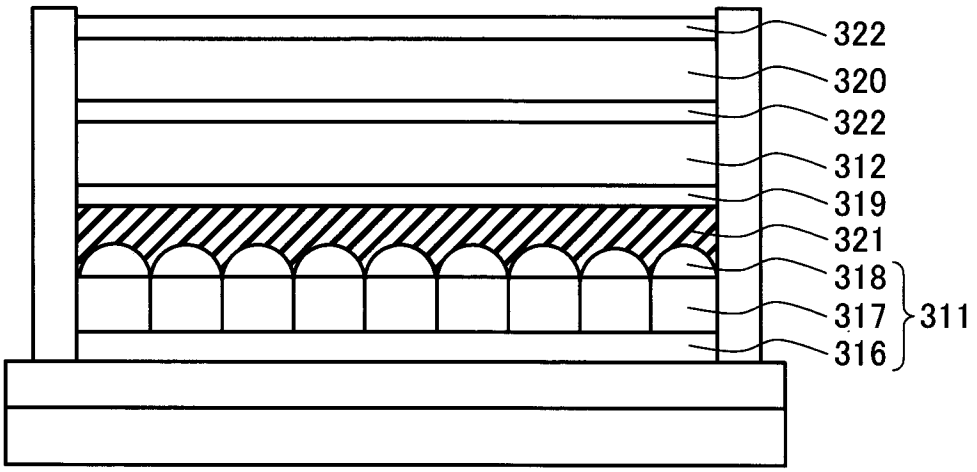
[図4]


322
321
320
319
312
318
317
316
311

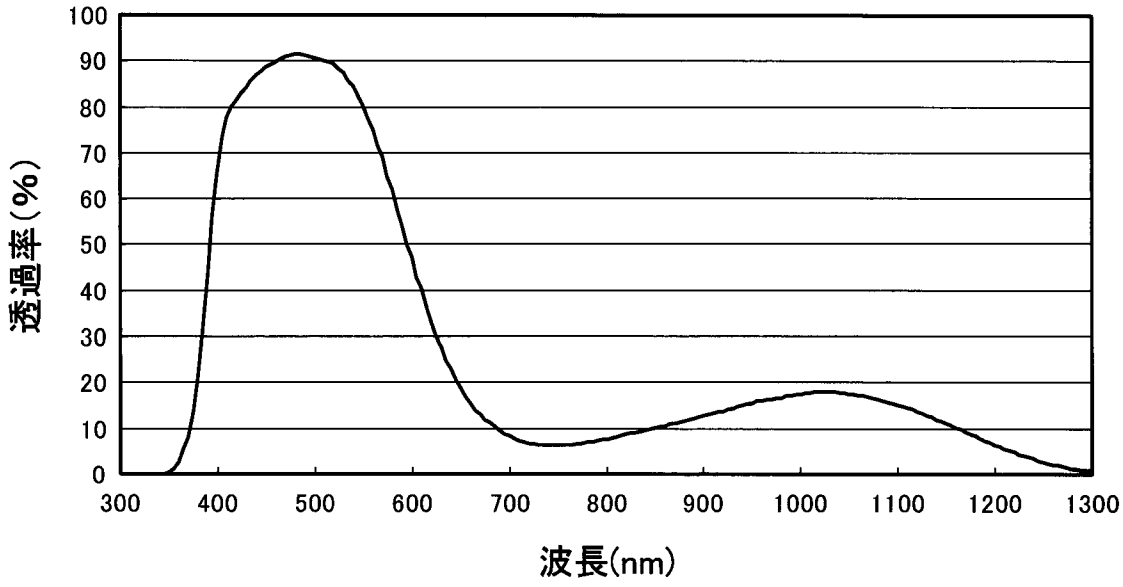
[図5]


319
320
322
312
322
321
318
317
316
311

[図6]


322
320
322
312
319
321
318
317
316
311

[図7]


100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
透過率(%)
300
400
500
600
700
800
900
1000
1100
1200
1300
波長(nm)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/067511

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
G02B5/22(2006.01)i, *G03B11/00*(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, G03B11/00, 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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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 Y	JP 2011-118255 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 16 June 2011 (16.06.2011), paragraphs [0077], [0084], [0110] to [0114], [0116]; fig. 3 to 6; table 1 & US 2012/0243077 A1 & WO 2011/071052 A1	1-3,5-9, 11-21,23 10,22
Y	JP 09-211220 A (Kureha Chemical Industry Co., Ltd.), 15 August 1997 (15.08.1997), claim 1; paragraphs [0048] to [0049], [0053]; table 1 & WO 1997/028226 A1	1-7,9,11-12, 15,17-19,23
Y	WO 2009/123016 A1 (Kureha Corp.), 08 October 2009 (08.10.2009), paragraph [0088] & JP 5400033 B	1-7,9,11-12, 15,17-19,23

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 18 August, 2014 (18.08.14)	Date of mailing of the international search report 02 September, 2014 (02.09.14)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/067511

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2012-255148 A (Fujifilm Corp.), 27 December 2012 (27.12.2012), claim 1; paragraph [0019] & WO 2012/157784 A1 & TW 201307458 A	10
Y	JP 2007-277514 A (Fujifilm Corp.), 25 October 2007 (25.10.2007), claim 1; paragraphs [0014], [0148]; tables 1 to 4 & US 2010/0233595 A1 & EP 2006310 A2 & WO 2007/108367 A1 & CN 101405310 A & KR 10-2009-0007705 A	10
Y	JP 2004-109904 A (Kureha Chemical Industry Co., Ltd.), 08 April 2004 (08.04.2004), claims 1 to 3, 5, 12; paragraphs [0036], [0038] to [0039]; fig. 4 (Family: none)	22

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１４／０６７５１１

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　G02B5/22(2006.01)i, G03B11/00(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（ＩＰＣ））

Int.Cl.　G02B5/22, G03B11/00, 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	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１４年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１４年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１４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	JP 2011-118255 A (旭硝子株式会社) 2011.06.16, [0077],[0084],[0110]-[0114],[0116],図 3-6,表 1	1-3,5-9, 11-21,23
Y	& US 2012/0243077 A1 & WO 2011/071052 A1	10,22
Y	JP 09-211220 A (呉羽化学工業株式会社) 1997.08.15, [請求項 1],[0048]-[0049],[0053],表 1 & WO 1997/028226 A1	1-7,9,11-12, 15,17-19,23

☑　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	国際調査報告の発送日
１８．０８．２０１４	０２．０９．２０１４

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　２Ｏ　４４０８
川口　聖司
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３２７１

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
Y	WO 2009/123016 A1 (株式会社クレハ) 2009.10.08, [0088] & JP 5400033 B	1-7,9,11-12, 15,17-19,23
Y	JP 2012-255148 A (富士フイルム株式会社) 2012.12.27, [請求項 1],[0019] & WO 2012/157784 A1 & TW 201307458 A	10
Y	JP 2007-277514 A (富士フイルム株式会社) 2007.10.25, [請求項 1],[0014],[0148],[表 1]-[表 4] & US 2010/0233595 A1 & EP 2006310 A2 & WO 2007/108367 A1 & CN 101405310 A & KR 10-2009-0007705 A	10
Y	JP 2004-109904 A (呉羽化学工業株式会社) 2004.04.08, [請求項 1]-[請求項 3],[請求項 5],[請求項 12], [0036],[0038]-[0039],図 4 (ファミリーなし)	22