



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))

明 細 書

発明の名称：

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

技術分野

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

背景技術

[0002] ビデオカメラ、デジタルスチルカメラ、カメラ機能付き携帯電話などにはカラー画像の固体撮像素子であるCCDやCMOSイメージセンサが用いられている。固体撮像素子はその受光部において近赤外線に感度を有するシリコンフォトダイオードを使用しているために、視感度補正を行うことが必要であり、近赤外線カットフィルタ（以下、IRカットフィルタともいう）を用いることが多い。

近赤外線カットフィルタの材料として、特許文献1には、（メタ）アクリルアミドとリン酸との反応物又はその加水分解物と、エチレン性不飽和結合を有する化合物との共重合体に、金属化合物を添加してなる赤外線遮断性樹脂を含む赤外線遮断性フィルムが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2010-134457号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 本願発明者が鋭意検討を行った結果、特許文献1に開示された技術では、リン酸とエチレン性不飽和結合を有する化合物を含む共重合体に銅化合物を添加しているため、銅化合物の添加量を多くしすぎると、リン酸を含む共重

合体中に銅錯体または銅化合物を起点とした架橋構造が形成されてしまい、薄膜を形成することが困難になってしまう。そのため、特許文献１に開示された技術では、銅化合物の添加量を多くすることができず、その結果、硬化膜としたときに高い近赤外線遮蔽性を維持しつつ、耐湿性に優れた硬化膜を形成できる近赤外線吸収性組成物が得られないことが分かった。

本発明は、硬化膜としたときに高い近赤外線遮蔽性を維持しつつ、耐湿性に優れた硬化膜を形成できる近赤外線吸収性組成物を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0005] かかる状況のもと、本発明者が鋭意検討を行った結果、近赤外線吸収性組成物中に、 $-\text{C}(=\text{O})\text{NR}^1-$ (R^1 は水素原子または有機基を表す。)の部分構造を有する化合物と、該化合物に対して一定量の銅化合物を配合することにより、上記課題を解決しうることを見出した。

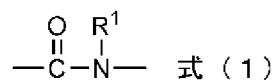
具体的には、以下の手段＜１＞により、好ましくは、手段＜２＞～＜１６＞により、上記課題は解決された。

＜１＞銅化合物と、

下記式（１）で示される部分構造を有する化合物とを含有し、

前記銅化合物の含有量が、下記式（１）で示される部分構造を有する化合物 １ｇに対して $3 \times 10^{-3} \sim 1$ モルである、近赤外線吸収性組成物。

[化１]



式（１）中、 R^1 は水素原子または有機基を表す。

＜２＞前記式（１）で示される部分構造を有する化合物の含有量が、前記近赤外線吸収性組成物中 ５～８０質量％である、＜１＞に記載の近赤外線吸収性組成物。

＜３＞前記銅化合物が銅錯体である、＜１＞または＜２＞に記載の近赤外線吸収性組成物。

<4>前記式(1)で示される部分構造を有する化合物がポリマーである、

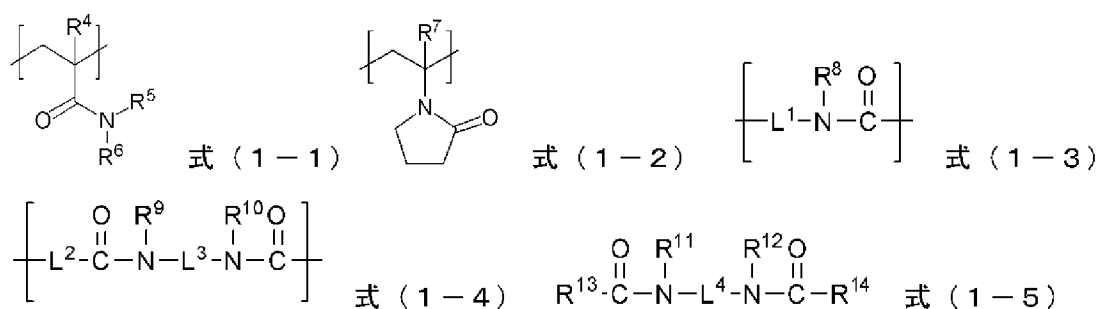
<1>~<3>のいずれかに記載の近赤外線吸収性組成物。

<5>前記ポリマーの側鎖に前記式(1)で示される部分構造を含有する、

<4>に記載の近赤外線吸収性組成物。

<6>前記式(1)で示される部分構造を有する化合物が、下記式(1-1)~(1-5)のいずれかで表される構造を有する、<1>~<5>のいずれかに記載の近赤外線吸収性組成物。

[化2]



(式(1-1)中、 R^4 は水素原子またはメチル基を表し、 R^5 および R^6 はそれぞれ独立して水素原子または有機基を表す。式(1-2)中、 R^7 は水素原子またはメチル基を表す。式(1-3)中、 L^1 は二価の連結基を表し、 R^8 は水素原子または有機基を表す。式(1-4)中、 L^2 および L^3 はそれぞれ独立して二価の連結基を表し、 R^9 および R^{10} はそれぞれ独立して水素原子または有機基を表す。式(1-5)中、 L^4 は二価の連結基を表し、 R^{11} ~ R^{14} はそれぞれ独立して水素原子または有機基を表す。)

<7>前記式(1)で示される部分構造を有する化合物が前記式(1-1)で表される化合物である、<6>に記載の近赤外線吸収性組成物。

<8>硬化性化合物および溶剤をさらに含有する、<1>~<7>のいずれかに記載の近赤外線吸収性組成物。

<9>前記近赤外線吸収性組成物の固形分が35~90質量%である、<1>~<8>のいずれかに記載の近赤外線吸収性組成物。

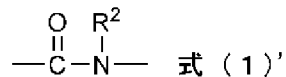
<10>固体撮像素子用イメージセンサ上に塗膜形成して用いられる、<1

>～<9>のいずれかに記載の近赤外線吸収性組成物。

<11>銅化合物と、

下記式(1)'で示される部分構造を有し、かつ、アニオン性基を有しない化合物とを含有する、近赤外線吸収性組成物。

[化3]



式(1)'中、R²は水素原子または有機基を表す。

<12>式(1)で示される部分構造を有する化合物が、エポキシ基またはオキセタニル基をさらに含有する、<1>～<10>のいずれかに記載の近赤外線吸収性組成物。

<13>前記式(1)で示される部分構造を有する化合物が、前記式(1)で示される部分構造を有する繰り返し単位とエポキシ基またはオキセタニル基を有する繰り返し単位とを含む重合体である、<1>～<10>のいずれかに記載の近赤外線吸収性組成物。

<14>前記式(1)'で示される部分構造を有する化合物が、エポキシ基またはオキセタニル基をさらに含有する、<11>に記載の近赤外線吸収性組成物。

<15>前記式(1)'で示される部分構造を有する化合物が、前記式(1)で示される部分構造を有する繰り返し単位とエポキシ基またはオキセタニル基を有する繰り返し単位とを含む重合体である、<11>または<14>に記載の近赤外線吸収性組成物。

<16><1>～<15>のいずれかに記載の近赤外線吸収性組成物を用いて作成された近赤外線カットフィルタ。

<17>固体撮像素子基板と、前記固体撮像素子基板の受光側に配置された<16>に記載の近赤外線カットフィルタとを有するカメラモジュール。

<18>固体撮像素子基板と、前記固体撮像素子基板の受光側に配置された近赤外線カットフィルタとを有するカメラモジュールの製造方法であって、

固体撮像素子基板の受光側において、＜１＞～＜１５＞のいずれかに記載の近赤外線吸収性組成物を塗布することにより前記近赤外線カットフィルタを形成する工程を有する、カメラモジュールの製造方法。

発明の効果

[0006] 本発明によれば、硬化膜としたときに高い近赤外線遮蔽性を維持しつつ、耐湿性に優れた硬化膜を形成できる近赤外線吸収性組成物を提供することができる。

図面の簡単な説明

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

[図2]本発明の実施形態に係る固体撮像素子基板の概略断面図である。

発明を実施するための形態

[0008] 以下において、本発明の内容について詳細に説明する。尚、本願明細書において「～」とはその前後に記載される数値を下限値および上限値として含む意味で使用される。

本明細書中において、“（メタ）アクリレート”はアクリレートおよびメタクリレートを表し、“（メタ）アクリル”はアクリルおよびメタクリルを表し、“（メタ）アクリロイル”はアクリロイルおよびメタクリロイルを表す。また、本明細書中において、“単量体”と“モノマー”とは同義である。単量体は、オリゴマーおよびポリマーと区別され、重量平均分子量が２，０００以下の化合物をいう。

本明細書中において、重合性化合物とは、重合性官能基を有する化合物のことをいい、単量体であっても、ポリマーであってもよい。重合性官能基とは、重合反応に関与する基をいう。

本明細書における基（原子団）の表記において、置換および無置換を記していない表記は、置換基を有さない基（原子団）と共に置換基を有する基（原子団）をも包含する。

本明細書における近赤外線とは、極大吸収波長領域が７００～２５００ｎ

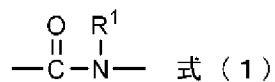
mのものをいう。

本発明は、近赤外線吸収性組成物中において、銅化合物と、式（１）で示される部分構造を有する化合物を配合することを特徴とする。このメカニズムは定かではないが、このような本発明の組成物とすることにより、銅化合物の構造が歪んで、可視領域は吸光せずに近赤外領域の吸光能力を向上させることが可能になると推定される。さらに、硬化膜としたときに高い近赤外線遮蔽性を維持しつつ、耐湿性に優れた硬化膜を形成できる。

[0009] <近赤外線吸収性組成物の第１の実施の形態>

本発明の近赤外線吸収性組成物は、銅化合物と、下記式（１）で示される部分構造を有する化合物とを含有し、前記銅化合物の含有量が、下記式（１）で示される部分構造を有する化合物１ｇに対して $3 \times 10^{-3} \sim 1$ モルである。

[化4]



（式（１）中、 R^1 は水素原子または有機基を表す。）

本発明の近赤外線吸収性組成物は、銅化合物と、前記式（１）で示される部分構造を有する化合物とを含有し、前記銅化合物の含有量が、上記式（１）で示される部分構造を有する化合物１ｇに対して $3 \times 10^{-3} \sim 1$ モルであることにより、硬化膜としたときに高い近赤外線遮蔽性を維持しつつ、耐湿性に優れた硬化膜を形成できる近赤外線吸収性組成物を提供することができる。

[0010] <<銅化合物>>

本発明に用いられる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。

本発明に用いられる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。

本発明で用いる銅化合物は、波長７００nm～１０００nmの範囲内（近

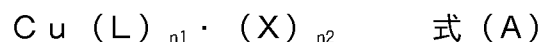
赤外線領域）に極大吸収波長を有する銅化合物であれば特に制限はない。

本発明で用いる銅化合物は、銅錯体であることが好ましい。

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

本発明で用いる銅化合物の具体例としては、リン含有銅化合物、スルホン酸銅化合物または下記式（A）で表される銅化合物が挙げられる。リン含有銅化合物として具体的には、例えば、WO 2005/030898号公報の第5頁第27行目～第7頁第20行目に記載された化合物を参酌することができ、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。

[0011] 本発明で用いる銅化合物は、下記式（A）で表されるものが好ましい。



上記式（A）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ものであり、さらに好ましくはNやO、Sなどの孤立電子対を持つ基を有するものである。配位可能な基は分子内に1種類に限定されず、2種以上を含んでも良く、解離しても非解離でも良い。非解離の場合、Xは存在しない。

[0012] 赤外線吸収物質としての銅錯体は、中心金属の銅に配位子が配位した銅錯

体（銅化合物）の形態となっている。本発明の銅錯体における銅は2価の銅であり、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赤外線吸収性組成物」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。

[0013] 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。

[0014] 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であることが好ましく、下記一般式（i）で表されることが好ましい。

[化5]



（一般式（i）中、 R^1 はn価の有機基を表し、 X^1 は酸基を表し、nは1～6の整数を表す。）

一般式（i）中、n価の有機基は、炭化水素基が好ましく、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、ハロゲン原子（好ましくはフッ素原子）、（メタ）アクリロイル基、不飽和二重結合を有する基が挙げられる。

上記炭化水素基が1価の場合、アルキ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。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。また3価以上の場合には、上記炭化水素基に対応するものが好ましい。

上記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、1～10がより好ましく、1～5がさらに好ましい。

上記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、6～12がより好ましく、6がさらに好ましい。

一般式（i）中、 X^1 は、スルホン酸基、カルボン酸基およびリン原子を含

有する酸基のうちの少なくとも1つが好ましい。X¹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い。

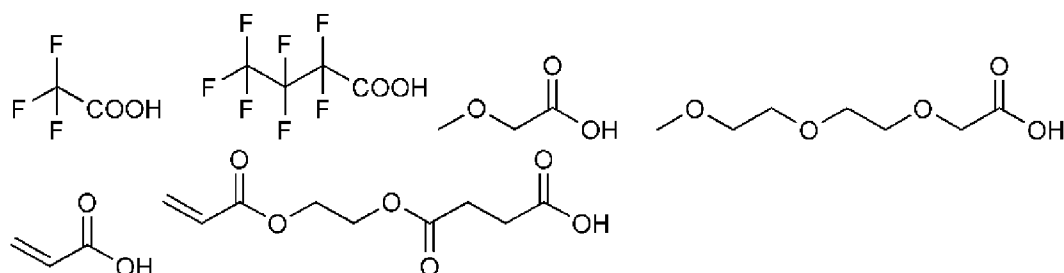
一般式(i)中、nは、1～3が好ましく、2または3がより好ましく、3がさらに好ましい。

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、70～1000が好ましく、130～500がより好ましい。

[0015] 酸基またはその塩を含有する化合物の好ましい態様としては、(1) スルホン酸基、カルボン酸基およびリン原子を含有する酸基のうち少なくとも1種を有する化合物が挙げられ、より好ましくは、(2) 酸基を2つ以上有する態様であり、さらに好ましくは、(3) スルホン酸基とカルボン酸基を有する態様である。これらの態様では、近赤外線を吸収する能力である赤外線吸収能がより効果的に発揮される。さらに、スルホン酸基およびカルボン酸基を有する化合物を用いることにより、色価をより向上させることができる。

(1) スルホン酸基、カルボン酸基およびリン原子を含有する酸基のうち少なくとも1種を有する化合物の具体例としては以下のものが挙げられる。また、スルホン酸基を有する化合物の具体例としては、後述するスルホン酸化合物の具体例も挙げられる。また、後述する態様(2)、(3)に記載の化合物のうち、本態様に該当する化合物も好ましい例として挙げられる。

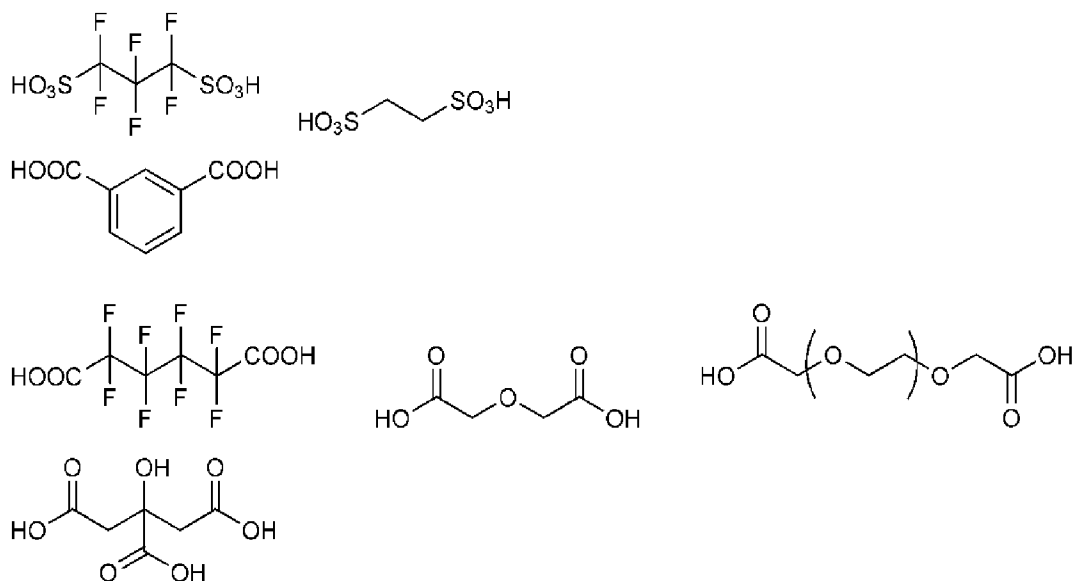
[化6]



(2) 酸基を少なくとも2以上有する化合物の具体例としては以下のものが

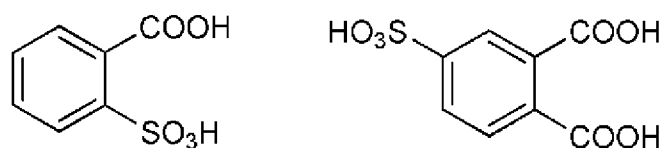
挙げられる。また、後述する態様（３）に記載の化合物のうち、本態様に該当する化合物も好ましい例として挙げられる。

[化7]



（３）スルホン酸基およびカルボン酸基を有する化合物の具体例としては以下のものが挙げられる。また、後述するスルホン酸基およびカルボン酸基を有する化合物の具体例も挙げられる。

[化8]



[0016] 以下、本発明で用いられる銅化合物、および配位子Lを形成する化合物について、詳細に説明する。

<<リン含有銅錯体>>

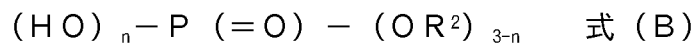
リン含有銅錯体としては、錯体の配位子としてリン化合物を含有する配位子を有していれば、特に制限されないが、リン酸銅錯体、リン酸エステル銅錯体、ホスホン酸銅錯体、ホスホン酸エステル銅錯体、ホスフィン酸銅錯体

、置換ホスフィン酸銅錯体であることが好ましく、リン酸エステル銅錯体、ホスホン酸エステル銅錯体、置換ホスフィン酸銅錯体であることがより好ましい。

[0017] <<<リン酸エステル銅錯体>>>

リン酸エステル銅錯体は、銅を中心金属としリン酸エステル化合物を配位子とするものである。

配位子Lを形成するリン酸エステル化合物としては下記式（B）で表される化合物がより好ましい。



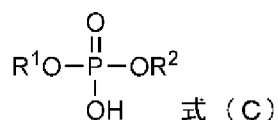
上記式（B）中、 R^2 は有機基を示し、 n は1または2を表す。

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

n が1のとき、 R^2 はそれぞれ同一でもよいし、異なってもよい。

[0018] 本発明で用いられるリン酸エステル化合物としては、リン酸モノエステル（前記式（B）中の $n=2$ ）、リン酸ジエステル（前記式（B）中の $n=1$ ）が挙げられるが、近赤外線遮蔽性と溶解性の観点から、リン酸ジエステルが好ましく、下記式（C）で表される化合物が好ましい。

[化9]



（式（C）中、 R^1 、 R^2 は、各々独立に、1価の有機基または2価の有機基を示し、環状構造を形成してもよい。）

[0019] 前記式（C）で表される化合物およびその塩は、銅に配位する配位子とし

て作用する。ここで、配位子とは、銅錯体の中で銅原子の周囲に立体的に配置されて銅原子と結合している他の原子、イオン、原子団、基、中性分子などのことをいう。

前記式 (C) 中の、 R^1 、 R^2 は、各々独立に 1 価の有機基を示す。1 価の有機基としては、炭素数が 3 以上の有機基が好ましく、炭素数 5 以上の有機基がより好ましく、炭素数 5 ~ 20 の有機基がさらに好ましい。

また、前記式 (C) において、 R^1 および R^2 同士が互いに結合して環状構造を形成していてもよい。この場合、 R^1 、 R^2 はいずれも 2 価の有機基となる。結合した環状構造を含む基 (2 価の有機基) の炭素原子の合計数は 3 以上であり、炭素数 5 以上が好ましく、炭素数 5 ~ 20 の有機基がより好ましい。

具体的な 1 価の有機基としては、特に限定されないが、直鎖状、分岐状または環状のアルキル基、アリール基、ヘテロアリール基を挙げることができる。ここで、これらの基は、2 価の連結基 (例えば、直鎖状、分岐状または環状のアルキレン基、アリーレン基、ヘテロアリーレン基、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NR-$ (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。また 1 価の有機基は置換基を有していてもよい。

[0020] 直鎖状または分岐状のアルキル基としては、炭素数 3 ~ 20 のアルキル基が好ましく、炭素数 3 ~ 10 のアルキル基がより好ましく、炭素数 3 ~ 8 のアルキル基がさらに好ましい。

環状のアルキル基は、単環、多環のいずれであってもよい。環状のアルキル基としては、炭素数 3 ~ 20 のシクロアルキル基が好ましく、炭素数 4 ~ 10 のシクロアルキル基がより好ましく、炭素数 6 ~ 10 のシクロアルキル基がさらに好ましい。

アリール基としては、炭素数 6 ~ 18 のアリール基が好ましく、炭素数 6 ~ 14 のアリール基がより好ましく、炭素数 6 ~ 10 のアリール基がさらに好ましい。

ヘテロアリール基としては、5 員環または 6 員環が好ましい。また、ヘテ

ロアリール基は、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。

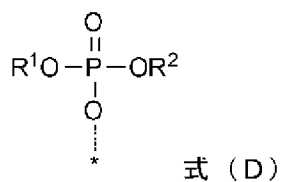
具体的には、窒素、酸素、硫黄原子の少なくとも一つを含有する単環、または多環芳香族環から誘導されるヘテロアリール基が用いられる。ヘテロアリール基中のヘテロアリール環としては、例えば、オキゾール環、チオフェン環、チアスレン環、フラン環、ピラン環、イソベンゾフラン環、クロメン環、キサントレン環、フェノキサジン環、ピロール環、ピラゾール環、イソチアゾール環、イソオキサゾール環、ピラジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、インドリジン環、イソインドリジン環、インドール環、インダゾール環、プリン環、キノリジン環、イソキノリン環、フタラジン環、ナフチリジン環、キナゾリン環、シノリン環、プテリジン環、カルバゾール環、カルボリン環、フェナンスリン環、アクリジン環、ペリミジン環、フェナンスロリン環、フタラジン環、フェナルザジン環、フェノキサジン環、フラザン環等が挙げられる。

[0021] 2価の連結基である直鎖状、分岐状または環状のアルキレン基、アリーレン基、あるいはヘテロアリーレン基としては、上述した直鎖状、分岐状または環状のアルキル基、アリール基、あるいはヘテロ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。

[0022] 1価の有機基が有していてもよい置換基としては、アルキル基、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）、ハロゲン原子、カルボキシ基、カルボン酸エステル基（例えば、 $-CO_2CH_3$ など）、水酸基、アミド基、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）などが例示される。

[0023] また、本発明のリン酸ジエステル銅錯体は、下記式（D）で表される構造を含有する。

[化10]



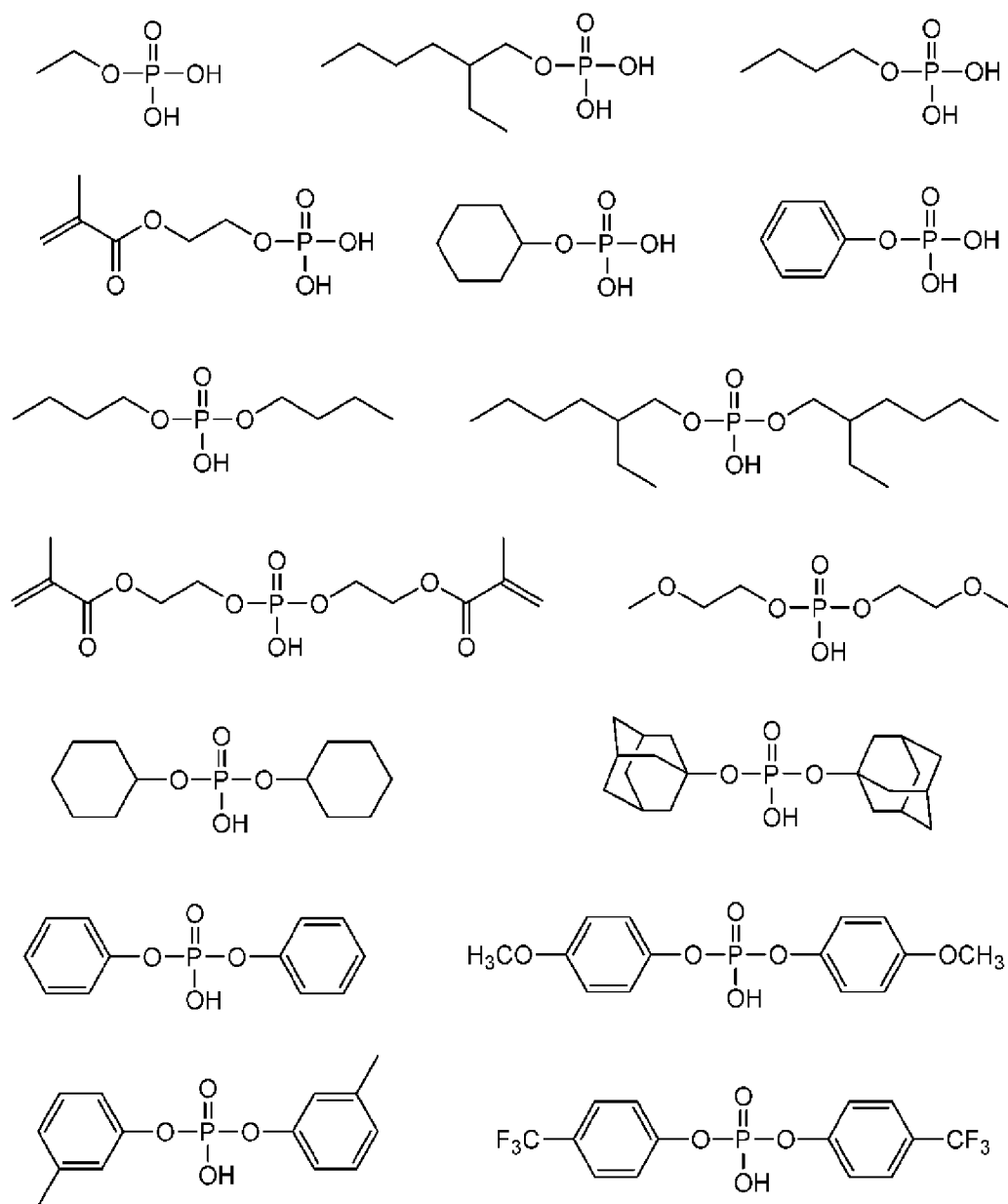
(式 (D) 中、 R^1 、 R^2 は、各々独立に、1価の有機基または2価の有機基を示し、環状構造を形成してもよい。「*」は、銅と配位結合する部位を示す。)

式 (D) 中、 R^1 および R^2 は、前記式 (C) 中における R^1 および R^2 と同義であり、好ましい範囲も同様である。

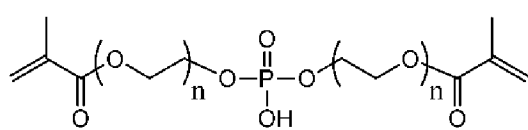
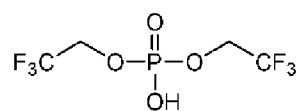
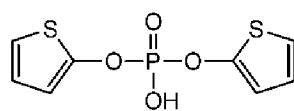
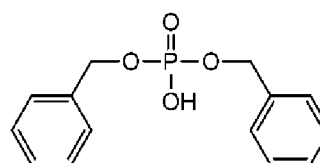
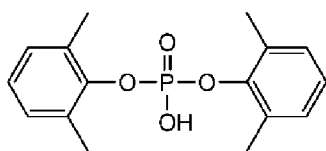
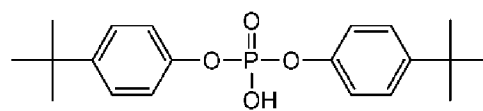
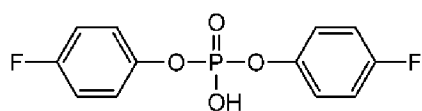
前記式 (C) で表されるリン酸エステル化合物の分子量は、200～1000が好ましく、250～750がより好ましく、300～500がさらに好ましい。

[0024] リン酸エステル化合物の具体例を以下に示す。

[化11]



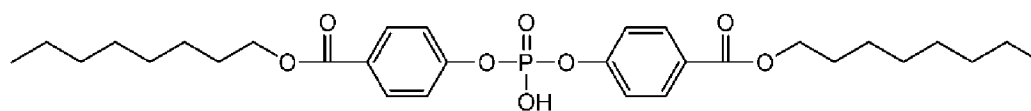
[化12]



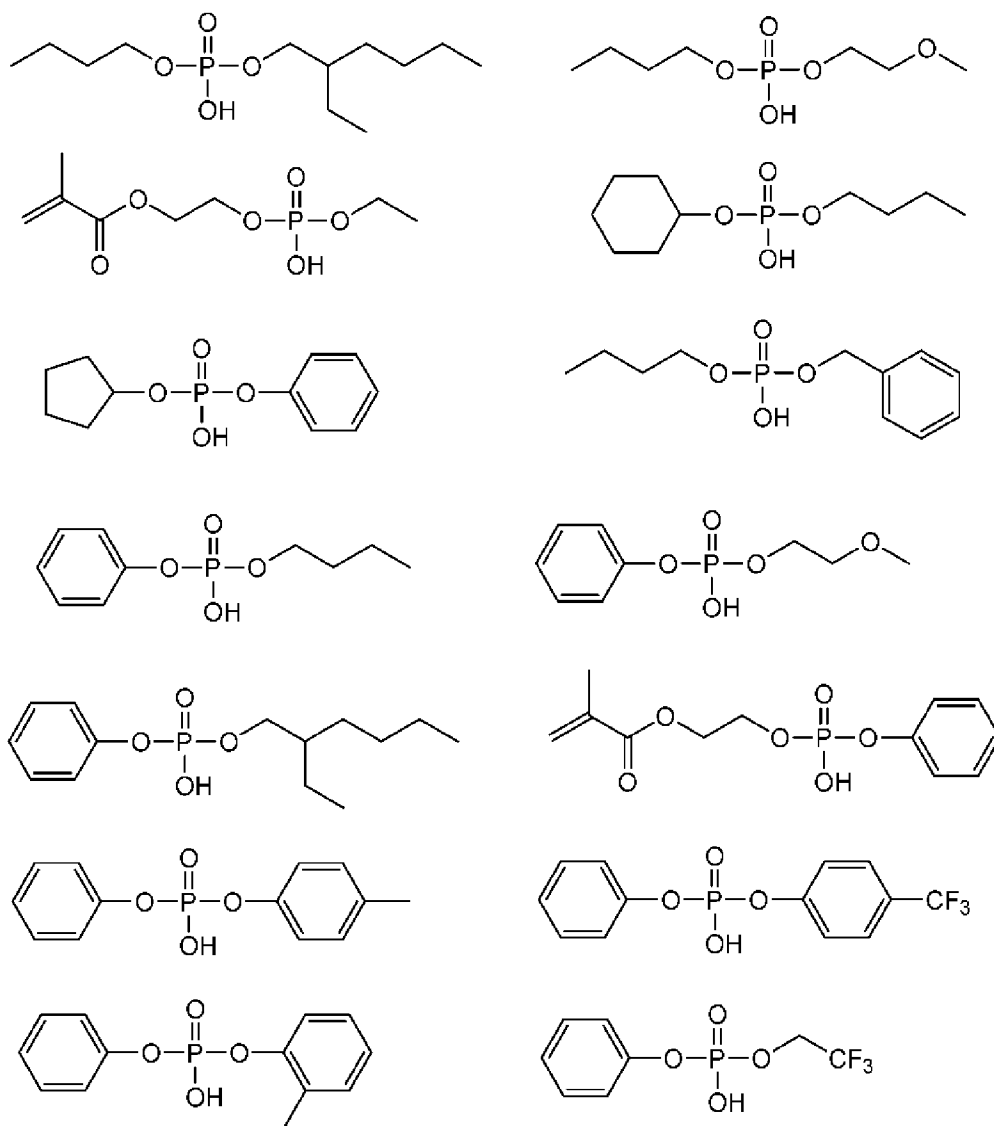
(L-1: n=2)

(L-2: n=4)

(L-3: n=9)



[化13]

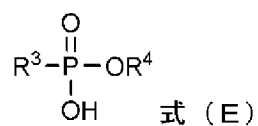


[0025] <<<ホスホン酸エステル銅錯体>>>

本発明で用いられるホスホン酸エステル銅錯体は、銅を中心金属としホスホン酸エステル化合物を配位子とするものであってもよい。

配位子Lを形成するホスホン酸エステル化合物としては下記式（E）で表される化合物がより好ましい。

[化14]



(式 (E) 中、 R^3 、 R^4 は、各々独立に、1 価の有機基を示す。)

式 (E) で表される化合物およびその塩は、銅に配位する配位子として作用する。

[0026] 式 (E) 中の、 R^3 、 R^4 は、各々独立に 1 価の有機基を示す。具体的な 1 価の有機基としては、特に限定されないが、直鎖状、分枝状または環状のアルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロアリール基を挙げることができる。ここで、これらの基は、途中に 2 価の連結基（例えば、アルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基、ヘテロアリーレン基、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NR-$ （ 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。また 1 価の有機基は置換基を有していてもよい。

直鎖状または分枝状のアルキル基としては、炭素数 1～20 のアルキル基が好ましく、炭素数 1～10 のアルキル基がより好ましく、炭素数 1～8 のアルキル基がさらに好ましい。

環状のアルキル基、アリール基、ヘテロアリール基としては、前記式 (C) 中の環状のアルキル基、アリール基、ヘテロアリール基と同義であり、好ましい範囲も同様である。

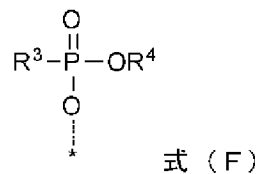
アルケニル基としては、炭素数 2～10 のアルケニル基が好ましく、炭素数 2～8 のアルケニル基がより好ましく、炭素数 2～4 のアルケニル基がさらに好ましい。具体的には、ビニル基、1-プロペニル基、1-ブテニル基などが例示される。

2 価の連結基である直鎖状、分枝状または環状のアルキレン基、アリーレン基、あるいはヘテロアリーレン基としては、前記式 (C) で記載したものが挙げられる。

1 価の有機基が有していてもよい置換基としては、前記式 (C) で記載したものが挙げられる。

[0027] また、本発明で用いられるホスホン酸エステル銅錯体は、下記式 (F) で表される構造を含有する。

[化15]



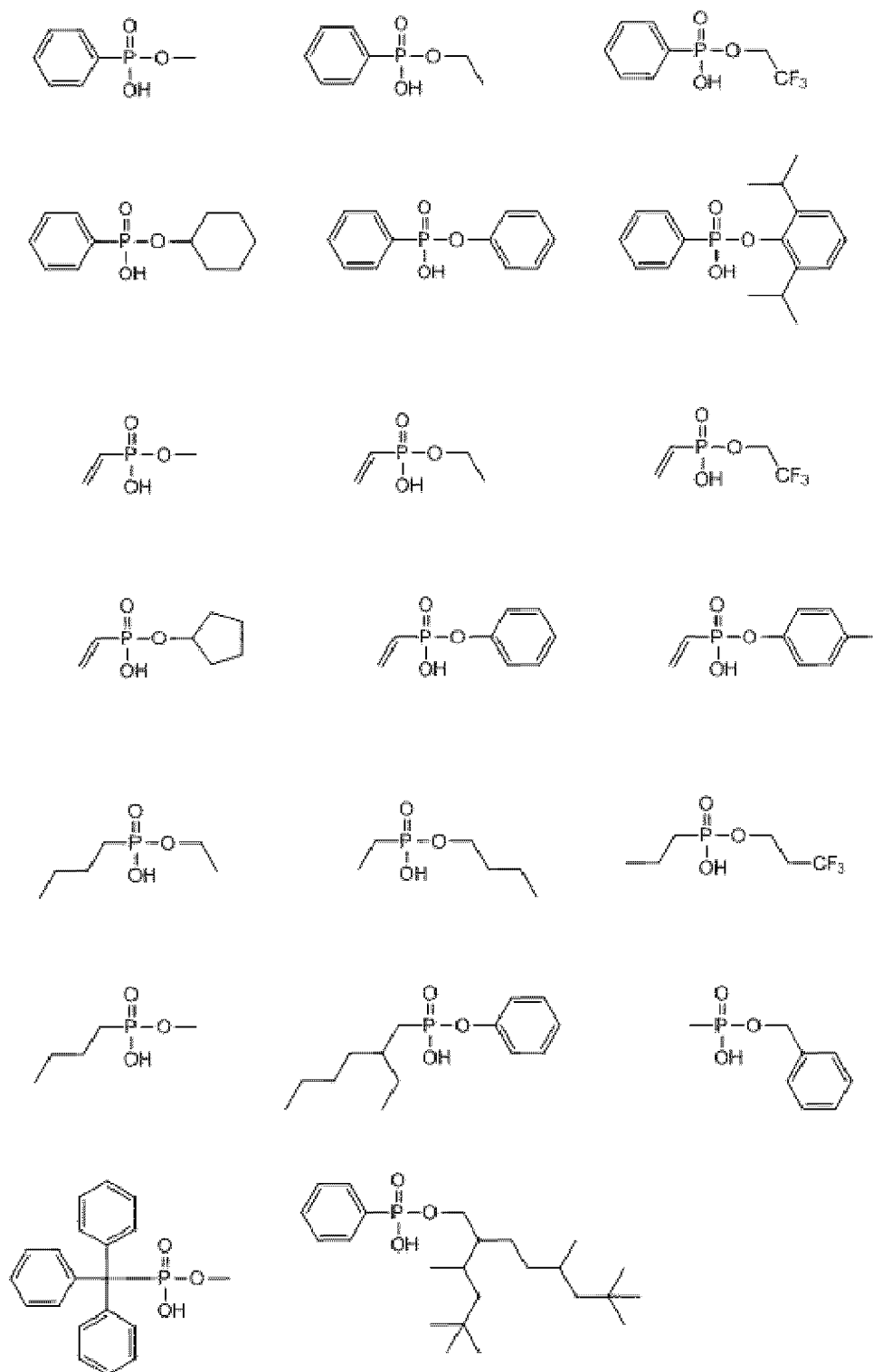
(式 (F) 中、 R^3 および R^4 は、各々独立に、1価の有機基を示す。「*」は、銅と配位結合する部位を示す。)

前記式 (F) 中、 R^3 および R^4 は、前記式 (E) 中における R^3 および R^4 と同義であり、好ましい範囲も同様である。

前記式 (E) で表されるホスホン酸エステル化合物の分子量は、200～1000が好ましく、250～750がより好ましく、300～500がさらに好ましい。

[0028] ホスホン酸エステル化合物の具体例を以下に示す。

[化16]

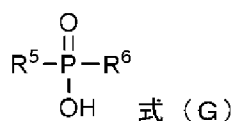


[0029] <<<置換ホスフィン酸銅錯体>>>

本発明で用いられる置換ホスフィン酸銅錯体は、銅を中心金属とし置換ホスフィン酸化合物を配位子とするものである。配位子Lを形成する置換ホス

フィン酸化合物としては下記式（G）で表される化合物がより好ましい。

[化17]



（式（G）中、 R^5 および R^6 は、各々独立に、1価の有機基を示す。）

[0030] 式（G）で表される化合物およびその塩は、銅に配位する配位子として作用する。

式（G）中の、 R^5 および R^6 は、各々独立に1価の有機基を示す。具体的な1価の有機基としては、特に限定されないが、直鎖状、分岐状または環状のアルキル基、アリール基、ヘテロアリール基を挙げることができる。ここで、これらの基は、途中に2価の連結基（例えば、アルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基、ヘテロアリーレン基、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{NR}-$ （ 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。また1価の有機基は置換基を有していてもよい。

直鎖状または分岐状のアルキル基としては、炭素数1～20のアルキル基が好ましく、炭素数1～10のアルキル基がより好ましく、炭素数1～8のアルキル基がさらに好ましい。具体的には、メチル基、 n -ブチル基、2-エチルヘキシル基などが例示される。

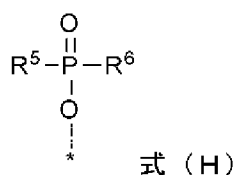
環状のアルキル基、アリール基、ヘテロアリール基は、前記式（C）中の環状のアルキル基、アリール基、ヘテロアリール基と同義であり、好ましい範囲も同様である。

2価の連結基である直鎖状、分岐状または環状のアルキレン基、アリーレン基、あるいはヘテロアリーレン基としては、前記式（C）で記載したものが挙げられる。

1価の有機基が有していてもよい置換基としては、前記式（C）で記載したものが挙げられる。

[0031] また、本発明で用いられる置換ホスフィン酸銅錯体は、下記式（H）で表される構造を含有する。

[化18]



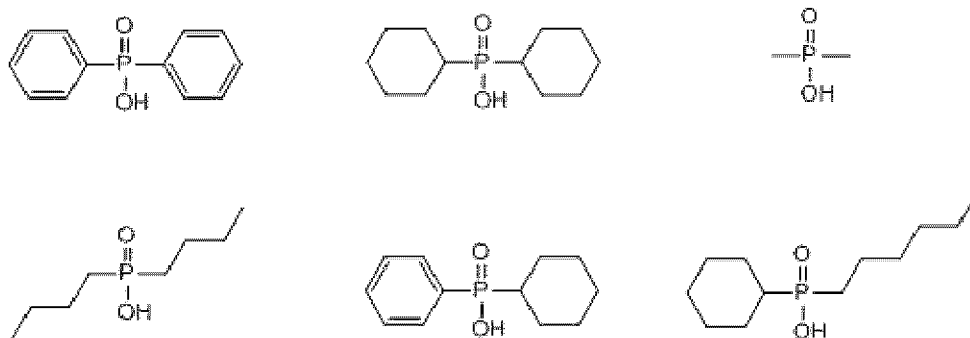
（式（H）中、 R^5 および R^6 は、各々独立に、1価の有機基を示す。「*」は、銅と配位結合する部位を示す。）

前記式（H）中、 R^5 および R^6 は、前記式（G）中における R^5 および R^6 と同義であり、好ましい範囲も同様である。

前記式（G）で表される置換ホスフィン酸化合物の分子量は、50～750が好ましく、50～500がより好ましく、80～300がさらに好ましい。

置換ホスフィン酸化合物の具体例を以下に示す。

[化19]



[0032] 本発明に用いられるリン含有銅錯体は、銅成分に対して、配位子となるリン含有化合物（例えば、リン酸エステル、ホスホン酸エステル、置換ホスフィン酸など）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。

上述した銅成分としては、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リン含有化合物は、例えば、公知の方法を参照して、合成することができる。

例えば、前記リン酸エステル化合物は、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、フェニルリン酸エステルおよび1, 3, 5-トリイソプロピルスルホン酸クロリドをピリジン溶媒中で反応させることにより得ることができる。

本発明で用いられるリン含有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、マグネシウム塩、カルシウム塩、ホウ酸塩等が挙げられる。

銅成分と、上述したリン含有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。

また、銅成分と、上述したリン含有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。

[0033] 本発明のリン含有銅錯体は、近赤外線波長領域700 ~ 2500 nmに極大吸収波長 (λ_{max}) を有するが、700 ~ 2500 nmに極大吸収波長を有することが好ましく、720 ~ 890 nmがより好ましく、730 ~ 880 nmがさらに好ましい。極大吸収波長は、例えば、Cary 5000 UV-Vis-NIR（分光光度計 アジレント・テクノロジー株式会社製）を用いて測定することができる。

また、本発明のリン含有銅錯体は、グラム吸光度が0.04以上 (g/mL) であることが好ましく、0.06以上 (g/mL) であることがより好ましく、0.08以上 (g/mL) であることがさらに好ましい。

グラム吸光度は、例えば、Cary 5000 UV-Vis-NIR（分

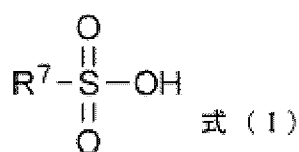
光光度計（アジレント・テクノロジー株式会社製）装置を用いて算出することができる。

[0034] <<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。

配位子としてのスルホン酸化合物としては、下記式（１）で表される化合物がより好ましい。

[化20]



（式（１）中、 R^7 は１価の有機基を表す。）

式（１）で表されるスルホン酸およびその塩は、銅に配位する配位子として作用する。

具体的な１価の有機基としては、特に限定されないが、直鎖状、分岐状または環状のアルキル基、アルケニル基、アリール基を挙げることができる。ここで、これらの基は、２価の連結基（例えば、アルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{NR}-$ （ 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。また１価の有機基は置換基を有していてもよい。

直鎖状または分岐状のアルキル基としては、炭素数１～２０のアルキル基が好ましく、炭素数１～１２のアルキル基がより好ましく、炭素数１～８のアルキル基がさらに好ましい。

環状のアルキル基は、単環、多環のいずれであってもよい。環状のアルキル基としては、炭素数３～２０のシクロアルキル基が好ましく、炭素数４～１０のシクロアルキル基がより好ましく、炭素数６～１０のシクロアルキル基がさらに好ましい。アルケニル基としては、炭素数２～１０のアルケニル基が好ましく、炭素数２～８のアルケニル基がより好ましく、炭素数２～４

のアルケニル基がさらに好ましい。

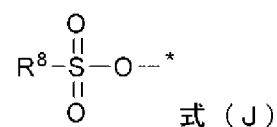
アリール基としては、炭素数 6 ～ 18 のアリール基が好ましく、炭素数 6 ～ 14 のアリール基がより好ましく、炭素数 6 ～ 10 のアリール基がさらに好ましい。

[0035] 2 価の連結基であるアルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基としては、前述のアルキル基、シクロアルキル基、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。

[0036] 1 価の有機基が有していてもよい置換基としては、アルキル基、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）、ハロゲン原子、カルボキシ基、カルボン酸エステル基（例えば、 $-\text{CO}_2\text{CH}_3$ など）、水酸基、アミド基、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）などが例示される。

また、本発明のスルホン酸銅錯体は、下記式（J）で表される構造を含有する。

[化21]



（式（J）中、 R^8 は、1 価の有機基を示す。「*」は、銅と配位結合する部位を示す。

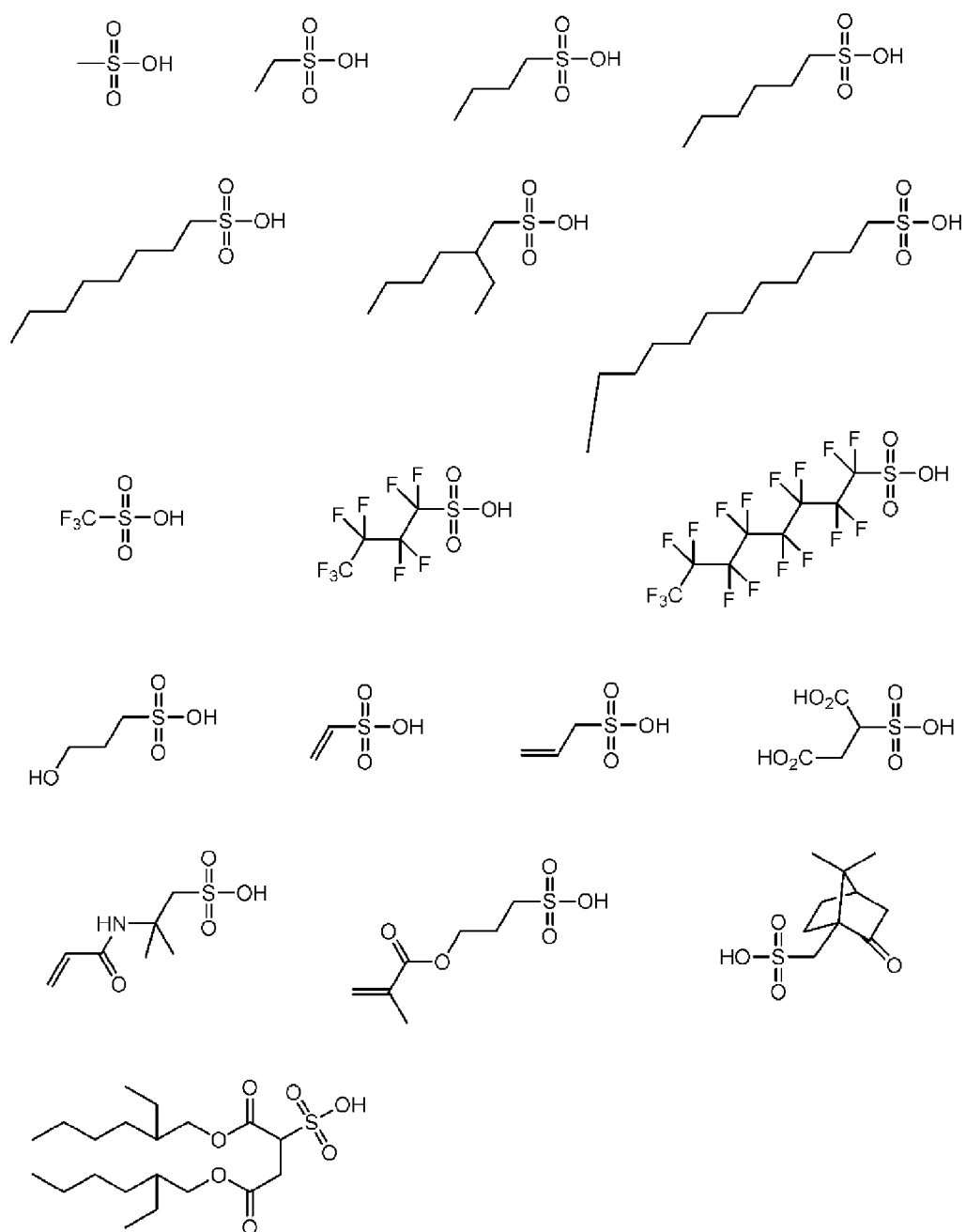
）

前記式（J）中、 R^8 は、前記式（I）中における R^7 と同義であり、好ましい範囲も同様である。

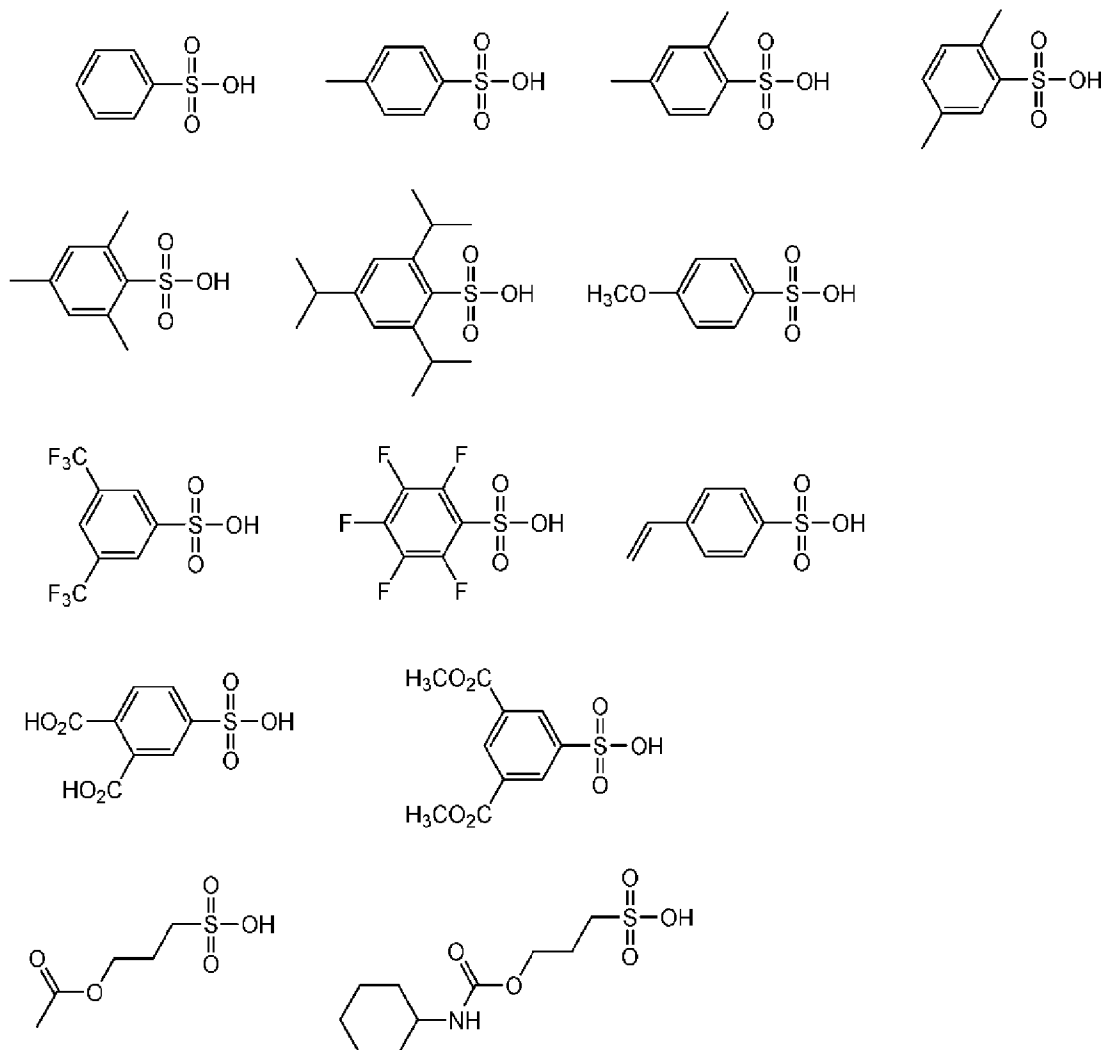
前記式（I）で表されるスルホン酸化合物の分子量は、80 ～ 750 が好ましく、80 ～ 600 がより好ましく、80 ～ 450 がさらに好ましい。

[0037] 式（I）で表されるスルホン酸化合物の具体例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[化22]



[化23]



[0038] 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。

上述した銅成分としては、上述したリン含有銅錯体と同義であり、好ましい範囲も同様である。

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。

本発明で用いられ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良い。

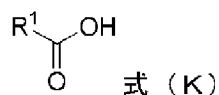
また、銅成分と、上述したスルホン酸化合物またはその塩とを反応させる際の反応条件は、例えば、20 ~ 50℃で、0.5 時間以上とすることが好ましい。

本発明のスルホン酸銅錯体の極大吸収波長およびグラム吸光度については、上述したリン含有銅錯体と同義であり、好ましい範囲も同様である。

[0039] <<その他の銅化合物>>

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、カルボン酸エステルを配位子とする銅化合物を用いてもよい。なお、本発明がこれらに限定されるものではないことは言うまでもない。例えば、下記式 (K) で表される化合物が好ましい。

[0040] [化24]



(式 (K) 中、R¹は1価の有機基を表す。)

式 (K) 中、R¹は1価の有機基を表す。1価の有機基としては、特に限定されないが、例えば、上述した式 (C) 中の1価の有機基と同義である。

[0041] 本発明に用いられる銅化合物の含有量は、前記式 (1) で示される部分構造を有する化合物 1 g に対して $3 \times 10^{-3} \sim 1$ モルであり、 $3 \times 10^{-3} \sim 0.2$ モルであることが好ましく、 $3 \times 10^{-3} \sim 0.05$ モルであることがより好ましい。前記式 (1) で示される部分構造を有する化合物 1 g に対して 1 モル以下とすることにより、本発明の近赤外線吸収性組成物を硬化したときに、銅化合物を起点とした架橋構造が形成されてしまうことを抑制できる。これにより、本発明の近赤外線吸収性組成物中に一定量以上の銅化合物を添加した場合にも、薄膜を形成することができる。例えば、本発明の近赤外線吸収性組成物を用いた近赤外線カットフィルタは、200 μm 以下の薄膜とす

ることができる。

[0042] 本発明の近赤外線吸収性組成物は、上述した銅錯体を含有することが好ましい。本発明の組成物は、上述した銅錯体を用いることにより、硬化膜としたときに高い近赤外線遮蔽性を維持できる近赤外線吸収性組成物であって、かつ、溶剤への溶解性に優れた銅錯体を含む近赤外線吸収性組成物を提供することができる。

本発明の銅錯体における銅は通常2価の銅であり、例えば銅成分（銅または銅を含む化合物）に対して、上述した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。ここで、本発明の組成物中から銅成分と配位子となる化合物構造を検出できれば、本発明の組成物中において銅錯体が形成されているといえる。例えば、本発明の組成物中から銅とリン酸エステル化合物を検出する方法としては、ICP発光分析法が挙げられ、この方法によって銅とリン酸エステル化合物を検出することができる。

本発明の組成物中の銅錯体の配合量は、本発明の組成物に対し、5～60質量%の割合で銅錯体を含有することが好ましく、より好ましくは10～40質量%である。

銅錯体の、本発明の組成物中の固形分中の配合量は、30～90質量%が好ましく、35～85質量%がより好ましく、40～80質量%がさらに好ましい。

[0043]（無機微粒子）

本発明の組成物は、上述した銅化合物以外の他の近赤外線吸収性化合物として、無機微粒子を含んでいてもよい。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。

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。

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（A T O）粒子、アルミニウムによりドーピングされていてもよい酸化亜鉛（A lによりドーピングされてもよいZ n O）粒子、フッ素ドーピング酸化スズ（FドーピングS n O₂）粒子又はニオブドーピング酸化チタン（N bドーピングT i O₂）粒子などの金属酸化物粒子や、銀（A g）粒子、金（A u）粒子、銅（C u）粒子又はニッケル（N i）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グラフィ性能とを両立するためには、露光波長（365－405 nm）の透過率が高い方が望ましく、酸化インジウムスズ（I T O）粒子又は酸化アンチモンスズ（A T O）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。

また無機微粒子としては酸化タングステン系化合物が使用でき、具体的には、下記一般式（組成式）（I）で表される酸化タングステン系化合物であることがより好ましい。



Mは金属、Wはタングステン、Oは酸素を表す。

$$0.001 \leq x/y \leq 1.1$$

$$2.2 \leq z/y \leq 3.0$$

Mの金属としては、アルカリ金属、アルカリ土類金属、Mg、Zr、Cr、Mn、Fe、Ru、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Al、Ga、In、Tl、Sn、Pb、Ti、Nb、V、Mo、Ta、Re、Be、Hf、Os、Biが挙げられる。Mの金属としては、アルカリ金属であることが好ましく、Rb又はCsであることがより好ましく、Csであることがさらに好ましい。Mの金属は1種でも2種以上でも良い。

x/y が0.001以上であることにより、赤外線を十分に遮蔽することができ、1.1以下であることにより、酸化タングステン系化合物中に不純物相が生成されることをより確実に回避することができる。

z/y が2.2以上であることにより、材料としての化学的安定性をより

向上させることができ、3.0以下であることにより赤外線を十分に遮蔽することができる。

金属酸化物は、セシウム酸化タングステンであることが好ましい。

上記一般式(1)で表される酸化タングステン系化合物の具体例としては、 $\text{Cs}_{0.33}\text{WO}_3$ 、 $\text{Rb}_{0.33}\text{WO}_3$ 、 $\text{K}_{0.33}\text{WO}_3$ 、 $\text{Ba}_{0.33}\text{WO}_3$ などを挙げることができ、 $\text{Cs}_{0.33}\text{WO}_3$ 又は $\text{Rb}_{0.33}\text{WO}_3$ であることが好ましく、 $\text{Cs}_{0.33}\text{WO}_3$ であることが更により好ましい。

金属酸化物は微粒子であることが好ましい。金属酸化物の微粒子の平均粒子径は、800nm以下であることが好ましく、400nm以下であることがより好ましく、200nm以下であることが更に好ましい。平均粒子径がこのような範囲であることによって、金属酸化物が光散乱によって可視光を遮断しにくくなることから、可視光領域における透光性をより確実にすることができる。光散乱を回避する観点からは、平均粒子径は小さいほど好ましいが、製造時における取り扱い容易性などの理由から、金属酸化物の平均粒子径は、通常、1nm以上である。

酸化タングステン系化合物は、例えば、住友金属鉱山株式会社製のYMF-02などのタングステン微粒子の分散物として入手可能である。

金属酸化物の含有量は、金属酸化物を含有する組成物の全固形分質量に対して、0.01～30質量%であることが好ましく、0.1～20質量%であることがより好ましく、1～10質量%であることがさらに好ましい。

[0044] <前記式(1)で示される部分構造を有する化合物>

本発明の近赤外線吸収性組成物は、前記式(1)で示される部分構造、すなわち、 $-\text{C}(=\text{O})\text{NR}^1-$ (R^1 は水素原子または有機基を表す。)を有する化合物を含有する。このような部分構造を有する化合物を配合することにより、本発明の近赤外線吸収性組成物を硬化膜としたときに近赤外線遮蔽性を向上させ、耐湿性を向上させることができる。

[0045] 前記式(1)中、 R^1 は水素原子または有機基を表す。有機基としては、炭化水素基、

具体的には、アルキル基またはアリール基が挙げられ、炭素数が1～20のアルキル基、炭素数が6～20のアリール基、またはこれらの基と二価の連結基との組み合わせからなるものが好ましい。

このような有機基の具体例としては、 $-OR'$ 、 $-SR'$ 、またはこれらの基と $-(CH_2)_m-$ (m は1～10の整数)、炭素数5～10の環状のアルキレン基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ および $-NH-$ の少なくとも1つとの組み合わせからなるものが好ましい。ここで、 R' は、水素原子、炭素数が1～10の直鎖、炭素数が3～10の分岐または炭素数が3～10の環状のアルキル基（好ましくは炭素数1～7の直鎖、炭素数3～7の分岐または炭素数が3～7の環状のアルキル基）、炭素数が6～10のアリール基、または、炭素数が6～10のアリール基と炭素数が1～10のアルキレン基との組み合わせからなる基が好ましい。

また、前記式(1)中、 R^1 とCとが結合して環構造（ヘテロ環構造）を形成していてもよい。ヘテロ環構造中におけるヘテロ原子は、前記式(1)中の窒素原子である。ヘテロ環構造は、5または6員環構造が好ましく、5員環構造がより好ましい。ヘテロ環構造は、縮合環であってもよいが、単環が好ましい。

特に好ましい R^1 の具体例としては、水素原子、炭素数1～3のアルキル基、 $-OR'$

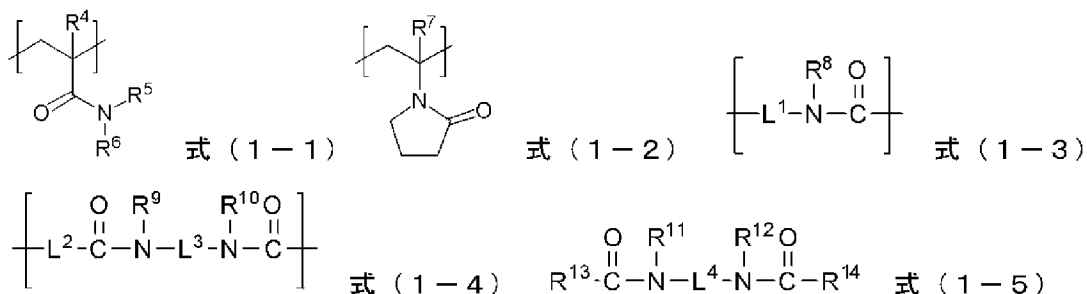
(R' は炭素数が1～5の直鎖のアルキル基)と $-(CH_2)_m-$ (m は1～10の整数、好ましくは m は1～5の整数)との組み合わせからなる基、前記式(1)中の R^1 とCとが結合してヘテロ環構造（好ましくは5員環構造）を形成した基が挙げられる。

[0046] 前記式(1)で示される部分構造を有する化合物は、(重合体の主鎖構造—前記式(1)の部分構造— R^1)で表されるか、(A—前記式(1)の部分構造—B)で表されることが好ましい。ここで、Aは、炭素数が1～10の直鎖、炭素数が3～10の分岐、または、炭素数3～10の環状のアルキル基である。また、Bは、 $-(CH_2)_m-$ (m は1～10の整数、好ましくは m

は1～5の整数)と、前記式(1)の部分構造と、重合性基との組み合わせからなる基である。

[0047] また、前記式(1)で示される部分構造を有する化合物は、下記式(1-1)～(1-5)のいずれかで表される構造を有することが好ましい。

[化25]



(式(1-1)中、 R^4 は水素原子またはメチル基を表し、 R^5 および R^6 はそれぞれ独立して水素原子または有機基を表す。式(1-2)中、 R^7 は水素原子またはメチル基を表す。式(1-3)中、 L^1 は二価の連結基を表し、 R^8 は水素原子または有機基を表す。式(1-4)中、 L^2 および L^3 はそれぞれ独立して二価の連結基を表し、 R^9 および R^{10} はそれぞれ独立して水素原子または有機基を表す。式(1-5)中、 L^4 は二価の連結基を表し、 $\text{R}^{11} \sim \text{R}^{14}$ はそれぞれ独立して水素原子または有機基を表す。)

[0048] 前記式(1-1)中、 R^5 および R^6 はそれぞれ独立して水素原子または有機基を表す。有機基としては、前記式(1)中の R^1 と同義であり、好ましい範囲も同様である。

前記式(1-3)～(1-5)中、 $\text{L}^1 \sim \text{L}^4$ は二価の連結基を表す。二価の連結基としては、 $-(\text{CH}_2)_m-$ (m は1～10の整数)、炭素数5～10の環状のアルキレン基、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{COO}-$ および $-\text{NH}-$ の少なくとも1つとの組み合わせからなるものが好ましく、 $-(\text{CH}_2)_m-$ (m は1～8の整数)であることがより好ましい。

前記式(1-3)～(1-5)中、 $\text{R}^8 \sim \text{R}^{14}$ はそれぞれ独立して水素原子または有機基を表す。有機基としては、炭化水素基、具体的にはアルキル基またはアルケニル基であることが好ましい。

アルキル基は、置換されていてもよい。また、アルキル基は、直鎖状、分枝状、環状のいずれであってもよいが、直鎖状または環状のものが好ましい。アルキル基としては、炭素数 1 ～ 10 のアルキル基が好ましく、炭素数 1 ～ 8 のアルキル基がより好ましく、炭素数 1 ～ 6 のアルキル基がより好ましい。

アルケニル基は、置換されていてもよい。アルケニル基としては、炭素数 1 ～ 10 のアルケニル基が好ましく、炭素数 1 ～ 4 のアルケニル基がより好ましく、ビニル基が特に好ましい。

置換基としては、例えば、重合性基、ハロゲン原子、アルキル基、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、カルボキシル基などが例示される。これらの置換基の中でも、重合性基（例えば、ビニル基、（メタ）アクリロイルオキシ基）、（メタ）アクリロイル基、エポキシ基、アジリジニル基など）が好ましく、ビニル基がより好ましい。

[0049] また、前記式（1）で示される部分構造を有する化合物は、モノマーであってもポリマーであってもよいが、ポリマーであることが好ましい。前記式（1）で示される部分構造を有する化合物は、前記式（1-1）または前記式（1-2）で表される化合物であることが好ましく、前記式（1-1）で表される化合物であることがより好ましい。

また、前記式（1）で示される部分構造を有する化合物がポリマーである場合、ポリマーの側鎖に前記式（1）で示される部分構造を含有することが好ましい。

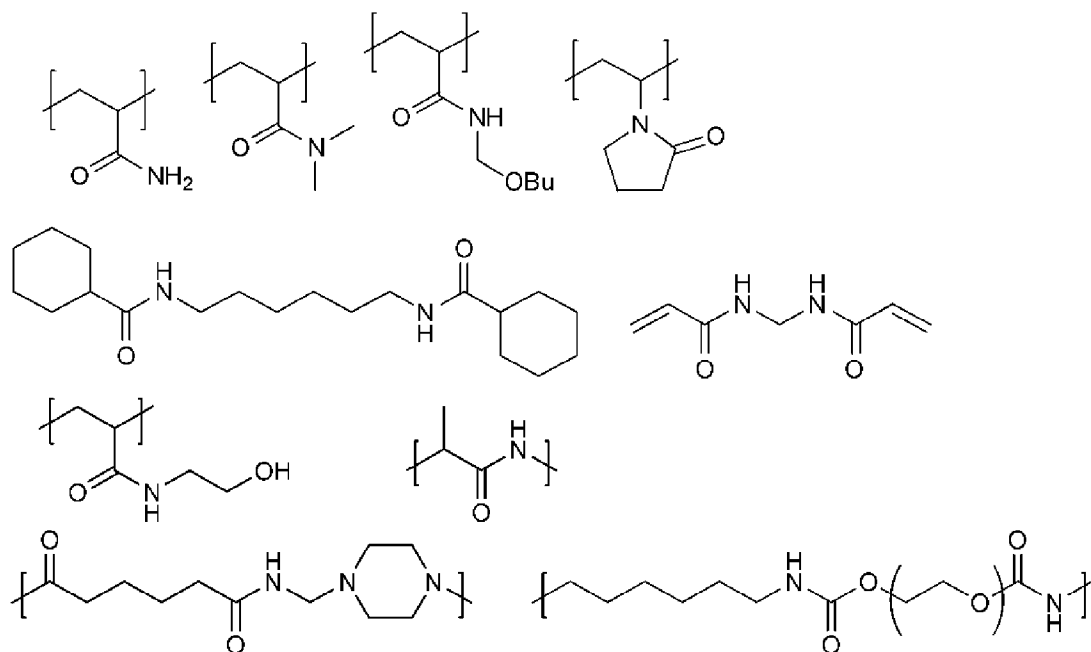
[0050] 前記式（1）で示される部分構造を有する化合物の分子量は、好ましくは 50 ～ 1,000,000 であり、より好ましくは 500 ～ 500,000 である。このような分子量とすることにより、本発明の効果をより効果的に達成できる。

前記式（1）で示される部分構造を有する化合物の含有量は、本発明の組

成物中5～80質量%であることが好ましく、10～60質量%であることがより好ましい。

[0051] 前記式(1)で示される部分構造を有する化合物の具体例としては、下記構造を有する化合物または下記例示化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。本発明では、特に、前記式(1)で示される部分構造を有する化合物がポリアクリルアミドであることが好ましい。

[化26]



[0052] また、前記式(1)で示される部分構造を有する化合物の具体例としては、水溶性ポリマーが挙げられ、好ましい主鎖構造としては、ポリビニルピロリドン、ポリ(メタ)アクリルアミド、ポリアミド、ポリビニルピロリドン、ポリウレタン、ポリウレアが挙げられる。水溶性ポリマーは共重合体であってもよく、該共重合体はランダム共重合体であってもよい。

ポリビニルピロリドンとしては、商品名K-30、K-85、K-90、K-30W、K-85W、K-90W(日本触媒社製)が使用できる。

[0053] ポリ(メタ)アクリルアミドとしては、(メタ)アクリルアミドの重合体、共重合体が挙げられる。アクリルアミドの具体例としては、アクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N-プロピル

アクリルアミド、N-ブチルアクリルアミド、N-ベンジルアクリルアミド、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-トリルアクリルアミド、N-(ヒドロキシフェニル)アクリルアミド、N-(スルファモイルフェニル)アクリルアミド、N-(フェニルスルホニル)アクリルアミド、N-(トリルスルホニル)アクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、N-メチル-N-フェニルアクリルアミド、N-ヒドロキシエチル-N-メチルアクリルアミド等が挙げられる。またこれらに対応するメタクリルアミドも同様に使用できる。

[0054] 水溶性ポリアミド樹脂としては、特に、ポリアミド樹脂と親水性化合物とが共重合した化合物が挙げられる。水溶性ポリアミド樹脂の誘導体とは、例えば、水溶性ポリアミド樹脂を原料としてアミド結合($-\text{CONH}-$)の水素原子をメトキシメチル基($-\text{CH}_2\text{OCH}_3$)で置換した化合物のように、水溶性ポリアミド樹脂分子中の原子が置換される又は付加反応することにより、アミド結合の構造が変化した化合物をいう。

ポリアミド樹脂としては、例えば、 ω アミノ酸の重合で合成される所謂「n-ナイロン」やジアミンとジカルボン酸の共重合で合成される所謂「n,m-ナイロン」が挙げられる。中でも、親水性付与の観点から、ジアミンとジカルボン酸の共重合体が好ましく、 ϵ -カプロラクタムとジカルボン酸との反応生成物がより好ましい。

親水性化合物としては、親水性含窒素環状化合物、ポリアルキレングリコール等が挙げられる。

ここで、親水性含窒素環状化合物とは、側鎖または主鎖に第3級アミン成分を有する化合物であって、例えばアミノエチルピペラジン、ビスアミノプロピルピペラジン、 α -ジメチルアミノ ϵ -カプロラクタム等が挙げられる。

一方、ポリアミド樹脂と親水性化合物とが共重合した化合物には、ポリアミド樹脂の主鎖に、例えば、親水性含窒素環状化合物およびポリアルキレングリコールからなる群より選択される少なくとも一つが共重合されている。このため、ポリアミド樹脂のアミド結合部の水素結合能力は、N-メトキシ

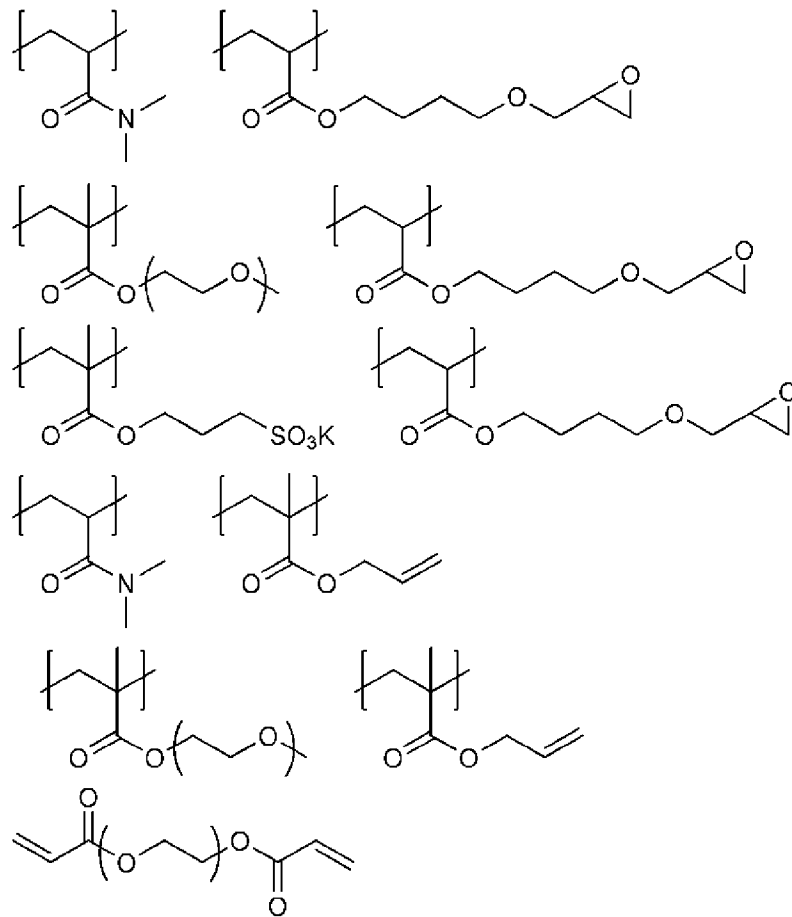
メチル化ナイロンに対して大きい。

ポリアミド樹脂と親水性化合物とが共重合した化合物の中でも、1) ϵ -カプロラクタムと親水性含窒素環状化合物とジカルボン酸との反応生成物、及び、2) ϵ -カプロラクタムとポリアルキレングリコールとジカルボン酸との反応生成物が好ましい。

これらは、例えば東レファインテック（株）より「AQナイロン」という商標で市販されている。 ϵ -カプロラクタムと親水性含窒素環状化合物とジカルボン酸との反応生成物は、東レファインテック（株）製AQナイロンA-90として入手可能であり、 ϵ -カプロラクタムとポリアルキレングリコールとジカルボン酸との反応生成物は、東レファインテック（株）製AQナイロンP-70として入手可能である。AQナイロンA-90、P-70、P-95、T-70（東レ社製）が使用できる。

[0055] 本発明では、不飽和二重結合、エポキシ基またはオキセタニル基などの架橋基を有する重合体をさらに含有することが好ましい。また、上述した式（1）で示される部分構造を有する重合体が、不飽和二重結合、エポキシ基またはオキセタニル基などの架橋基を有してもよい。これにより、硬化膜としたときの製膜性（クラックやそりの抑制）および耐湿性をより良好にすることができ。具体的には、下記の繰り返し単位を有する重合体（共重合体）が挙げられる。下記繰り返し単位を有する重合体としては、エポキシ基またはオキセタニル基を有する繰り返し単位を含む重合体（共重合体）が好ましく、エポキシ基を有する繰り返し単位を含む重合体（共重合体）がより好ましい。

[化27]



[0056] 上述した式（１）で示される部分構造を有する繰り返し単位とエポキシ基またはオキセタニル基を有する繰り返し単位を含む重合体（共重合体）のモル比は、１０／９０～９０／１０であることが好ましく、３０／７０～７０／３０であることがより好ましい。上記共重合体の重量平均分子量は、３，０００～１，０００，０００であることが好ましく、５，０００～２００，０００であることがより好ましい。

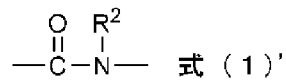
架橋基を有する繰り返し単位を含む重合体（共重合体）を用いる場合、この重合体の含有率は溶剤を除いた本発明の組成物の全固形分に対して１０～７５質量％、より好ましくは２０～６５質量％、特に好ましくは２０～６０質量％の範囲とすることが好ましい。

[0057] <近赤外線吸収性組成物の第２の実施の形態>

本発明の近赤外線吸収性組成物は、銅化合物と、下記式（１）'で示され

る部分構造を有し、かつ、アニオン性基を有しない化合物を含有する近赤外線吸収性組成物であってもよい。

[化28]



(式 (1) ' 中、R²は水素原子または有機基を表す。)

[0058] <前記式 (1) ' で示される部分構造を有し、かつ、アニオン性基を有しない化合物>

前記式 (1) ' 中、R²は水素原子または有機基を表す。有機基は、前記式 (1) 中のR¹と同義であり、好ましい範囲も同様である。

アニオン性基としては、例えば銅と錯体を形成し得る酸基、具体的には、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基、ホスホン酸基等が挙げられる。特に、前記式 (1) ' で示される部分構造を有し、かつ、アニオン性基を有しない化合物としては、スルホン酸基およびリン酸基を有しない化合物であることが好ましい。

例えば、前記式 (1) ' で示される部分構造を有し、かつ、アニオン性基を有しない化合物としては、上述した前記式 (1) で示される部分構造を有する化合物が好ましい。

アニオン性基を有する化合物を用いると、銅化合物の添加量を多くしたときに、銅化合物とアニオン性基とが錯体を形成してしまう結果、近赤外線吸収性組成物を用いて薄膜を形成することが困難になってしまう。そのため、銅化合物の添加量を多くすることができず、硬化膜としたときに高い近赤外線遮蔽性を維持しつつ、耐湿性に優れた硬化膜を形成できる近赤外線吸収性組成物が得られなくなってしまう。

[0059] <溶剤>

本発明の組成物は、溶剤を含んでいてもよい。溶剤は1種類のみでも、2種類以上でもよい。本発明の組成物は、近赤外線吸収性組成物の固形分が35～90質量%であることが好ましく、38～80質量%であることがより

好ましい。すなわち、溶剤は、本発明の組成物に対し10～65質量%の割合で含まれることが好ましく、本発明の組成物に対し20～62質量%の割合で含まれることがより好ましく、本発明の組成物に対し30～60質量%の割合で含まれることが特に好ましい。

また、本発明の組成物は、水または水系溶媒を含んでいてもよい。水または水系溶媒は1種類のみでも、2種類以上でもよい。

本発明の組成物が水または水系溶媒を含む場合は、近赤外線吸収性組成物の固形分が10～80質量%であることが好ましく、15～70質量%であることがより好ましい。すなわち、水または水系溶媒は、本発明の組成物に対し20～90質量%含むことが好ましく、本発明の組成物に対し30～85質量%含まれることがより好ましい。本発明で用いられる溶剤は、特に制限はなく、本発明の組成物の各成分を均一に溶解或いは分散しうるものであれば、目的に応じて適宜選択することができる。溶剤としては、例えば、水、アルコール類などの水系溶媒が好適に挙げられる。また、その他、本発明で用いられる溶剤は、有機溶剤、ケトン類、エステル類、芳香族炭化水素類、ハロゲン化炭化水素類、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホオキシド、スルホラン等が好適に挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。2種以上を併用する場合、特に好ましくは、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、エチルセロソルブアセテート、乳酸エチル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、酢酸ブチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、2-ヘプタノン、シクロヘキサノン、エチルカルビトールアセテート、ブチルカルビトールアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、およびプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートから選択される2種以上で構成される混合溶液が挙げられる。

アルコール類、芳香族炭化水素類、ハロゲン化炭化水素類の具体例としては、特開2012-194534号公報段落0136等に記載のものが挙げ

られ、この内容は本願明細書に組み込まれる。また、エステル類、ケトン類、エーテル類の具体例としては、特開2012-208494号公報段落0497（対応する米国特許出願公開第2012/0235099号明細書の[0609]）に記載のものが挙げられ、さらに、酢酸-n-アミル、プロピオン酸エチル、フタル酸ジメチル、安息香酸エチル、硫酸メチル、アセトン、メチルイソブチルケトン、ジエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテートなどが挙げられる。

[0060] <硬化性化合物>

本発明の組成物は、硬化性化合物を含むことが好ましい。しかしながら、銅錯体自体が重合性基を有する硬化性化合物の場合には、必ずしも必要ではない。硬化性化合物としては、重合性化合物であってもよいし、バインダー等の非重合性化合物であってもよい。また、硬化性化合物としては、熱硬化性化合物であってもよいし、光硬化性化合物であってもよいが、熱硬化性組成物の方が反応率が高いため好ましい。

[0061] <<重合性基を有する化合物>>

硬化性化合物としては、重合性基を有する化合物（以下、「重合性化合物」ということがある）が挙げられる。このような化合物群は当該産業分野において広く知られているものであり、本発明においてはこれらを特に限定なく用いることができる。これらは、例えば、モノマー、オリゴマー、プレポリマー、ポリマーなどの化学的形態のいずれであってもよい。

重合性化合物は、単官能であっても多官能であってもよいが、好ましくは、多官能である。多官能化合物を含むことにより、近赤外線遮蔽性および耐熱性をより向上させることができる。官能基の数は特に定めるものではないが、2～8官能が好ましい。

[0062] 本発明の組成物に硬化性化合物が含有される場合、硬化性化合物の好ましい形態としては下記のもの挙げられる。本発明は、以下の形態に限定されるものではない。

（1）本発明の組成物に含有される硬化性化合物が（メタ）アクリレートで

ある。

(2) 本発明の組成物に含有される硬化性化合物が多官能の(メタ)アクリレートである。

(3) 本発明の組成物に含有される硬化性化合物が3～6官能の(メタ)アクリレートである。

(4) 本発明の組成物に含有される硬化性化合物が多塩基変性アクリルオリゴマーである。

(5) 本発明の組成物に含有される硬化性化合物がエポキシ樹脂である。

(6) 本発明の組成物に含有される硬化性化合物が多官能のエポキシ樹脂である。

[0063] <<A：重合性モノマーおよび重合性オリゴマー>>

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

[0064] 重合性モノマー等の例としては、不飽和カルボン酸(例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸など)やそのエステル類、アミド類が挙げられ、好ましくは、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アルコール化合物とのエステル、および不飽和カルボン酸と脂肪族多価アミン化合物とのアミド類である。ヒドロキシル基やアミノ基、メルカプト基等の求核性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル或いはアミド類と、単官能若しくは多官能イソシアネート類或いはエポキシ類との付加反応物や、単官能若しくは多官能のカルボン酸との脱水縮合反応物等も好適に使用される。また、イソシアネート基やエポキシ基等の親電子性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル或いはアミド類と、単官能若しくは多官能のアルコール類、アミン類、チオール類との付加反応物、更に、ハロゲン基やトシルオキシ基等の脱離性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル或いはアミド類と、単官能若しくは多官能のアルコール類、アミン類、チオー

ル類との置換反応物も好適である。

別の例として、上記の不飽和カルボン酸の代わりに、不飽和ホスホン酸、スチレン等のビニルベンゼン誘導体、ビニルエーテル、アリルエーテル等に置き換えた化合物群を使用することも可能である。

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

[0065] 前記重合性モノマー等は、少なくとも1個の付加重合可能なエチレン基を有する、常圧下で100℃以上の沸点を持つエチレン性不飽和基を持つ化合物も好ましい。具体的には、単官能（メタ）アクリレート、2官能（メタ）アクリレート、3官能以上の（メタ）アクリレート（例えば、3～6官能の（メタ）アクリレート）が好ましい。

その例としては、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、等の単官能のアクリレートやメタアクリレート；

ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールエタントリ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、ヘキサンジオール（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（アクリロイルオキシプロピル）エーテル、トリ（アクリロイロキシエチル）イソシアヌレート、グリセリンやトリメチロールエタン等の多官能アルコールにエチレンオキサイドやプロピレンオキサイドを付加させた後（メタ）アクリレート化したもの；

特公昭48-41708号、特公昭50-6034号、特開昭51-37193号各公報に記載されているようなウレタン（メタ）アクリレート類、特開昭48-64183号、特公昭49-43191号、特公昭52-30

490号各公報に記載されているポリエステルアクリレート類、エポキシポリマーと（メタ）アクリル酸との反応生成物であるエポキシアクリレート類等の多官能のアクリレートやメタアクリレートおよびこれらの混合物を挙げることができる。

[0066] 中でも、重合性化合物としては、エチレンオキシ変性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NKエステルATM-35E；新中村化学社製）、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 PHA；日本化薬株式会社製）、及びこれらの（メタ）アクリロイル基がエチレングリコール、プロピレングリコール残基を介している構造が好ましい。また、これらのオリゴマータイプも使用できる。

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

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

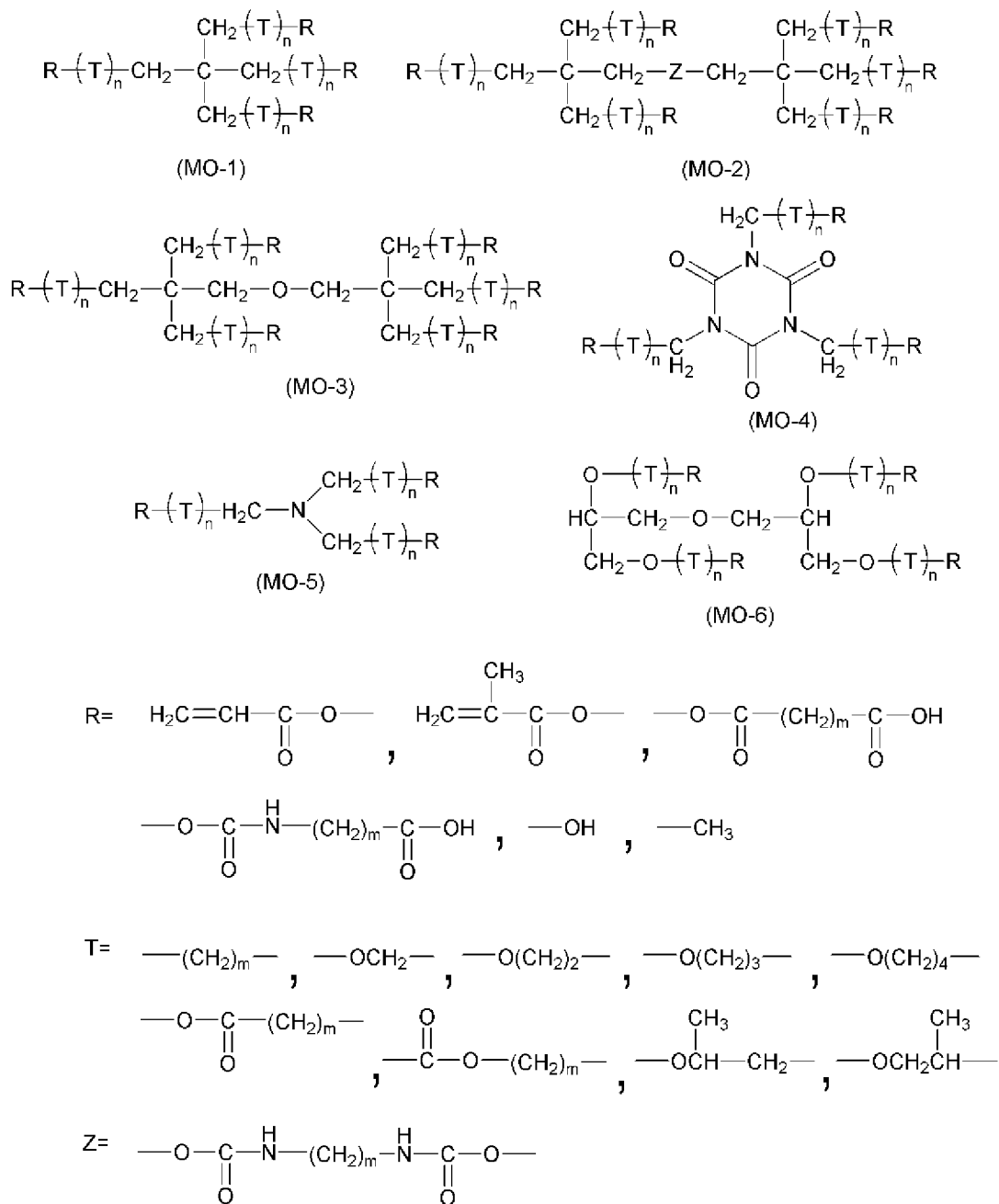
また、常圧下で100℃以上の沸点を有し、少なくとも一つの付加重合可能なエチレン性不飽和基を持つ化合物としては、特開2008-292970号公報の段落番号0254～0257に記載の化合物も好適である。

特開平10-62986号公報において一般式（1）および（2）としてその具体例と共に記載の、前記多官能アルコールにエチレンオキサイドやプロピレンオキサイドを付加させた後に（メタ）アクリレート化した化合物も

、重合性モノマーとして用いることができる。

[0067] 本発明で用いる重合性モノマーは、下記一般式（MO-1）～（MO-6）で表される重合性モノマーであることが好ましい。

[化29]



（式中、 n はそれぞれ0～14であり、 m はそれぞれ1～8である。一分子内に複数存在するR、TおよびZは、それぞれ、同一であっても、異なってもよい。Tがオキシアリレン基の場合には、炭素原子側の末端がRに

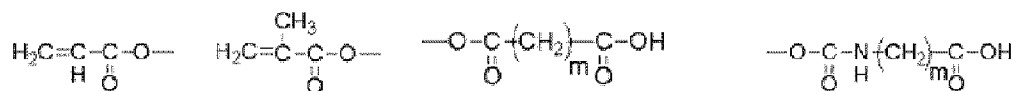
結合する。Rのうち少なくとも1つは、重合性基である。)

nは0～5が好ましく、1～3がより好ましい。

mは1～5が好ましく、1～3がより好ましい。

Rは、以下の四つの構造が好ましい。

[化30]



Rは、上記四つの構造のうち以下二つの構造がより好ましい。

[化31]



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

[0068] 中でも、重合性モノマー等としては、特開2012-208494号公報段落0477(対応する米国特許出願公開第2012/0235099号明細書の[0585])に記載の重合性モノマー等が挙げられ、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。ジグリセリンEO(エチレンオキシド)変性(メタ)アクリレート(市販品としてはM-460;東亜合成製)が好ましい。ペンタエリスリトールテトラアクリレート(新中村化学製、A-TMMT)、1,6-ヘキサンジオールジアクリレート(日本化薬社製、KAYARAD HDDA)も好ましい。これらのオリゴマータイプも使用できる。

例えば、RP-1040(日本化薬株式会社製)などが挙げられる。

[0069] 重合性モノマー等としては、多官能モノマーであって、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基等の酸基を有していてもよい。従って、エチレン性化合物が、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。必要に応じて、上述のエチレン性化合物のヒドロキシル基に非芳香族カルボン酸無水物を反応させて酸基を導入しても良い。この場合、使用される非芳香族カルボン酸無水物の具体例としては、無水テトラヒドロフタル酸、アルキル化無水テトラヒドロフタル酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、アルキル化無水ヘキサヒドロフタル酸、無水コハク酸、無水マレイン酸が挙げられる。

[0070] 本発明において、酸基を有するモノマーとしては、脂肪族ポリヒドロキシ化合物と不飽和カルボン酸とのエステルであり、脂肪族ポリヒドロキシ化合物の未反応のヒドロキシル基に非芳香族カルボン酸無水物を反応させて酸基を持たせた多官能モノマーが好ましい。このエステルにおいて、脂肪族ポリヒドロキシ化合物がペンタエリスリトールおよび／またはジペンタエリスリトールであるものが特に好ましい。市販品としては、例えば、東亜合成株式会社製の多塩基酸変性アクリルオリゴマーとして、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。

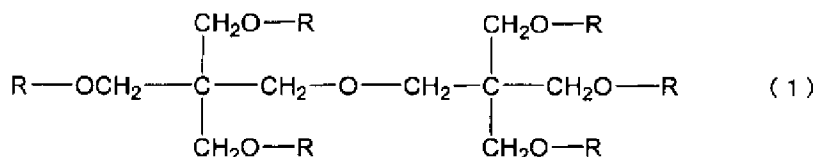
酸基を有する多官能モノマーの好ましい酸価は、 $0.1 \sim 40 \text{ mg-KOH/g}$ であり、特に好ましくは $5 \sim 30 \text{ mg-KOH/g}$ である。異なる酸基の多官能モノマーを2種以上併用する場合、或いは酸基を有しない多官能モノマーを併用する場合、全体の多官能モノマーとしての酸価が上記範囲に入るように調整することが好ましい。

[0071] また、重合性モノマー等としては、カプロラクトン変性構造を有する多官能性単量体を含有することが好ましい。

カプロラクトン変性構造を有する多官能性単量体としては、その分子内にカプロラクトン変性構造を有する限り特に限定されるものではない。カプロラクトン変性構造を有する多官能性単量体としては、例えば、トリメチロールエタン、ジトリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ジトリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、グリセリン、ジグリセロール、トリメチロールメラミン等の多価アルコールと、(メタ)アクリル酸および ϵ -カプロラクトンと

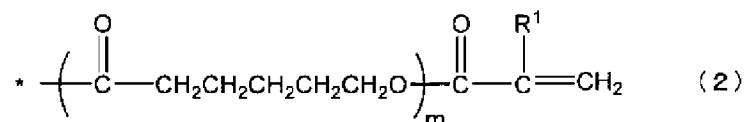
をエステル化することにより得られる、 ϵ -カプロラクトン変性多官能（メタ）アクリレートを挙げることができる。なかでも下記式（１）で表されるカプロラクトン変性構造を有する多官能性単量体が好ましい。

[0072] [化32]



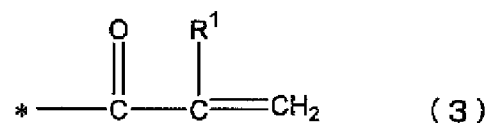
（式中、６個のRは全てが下記式（２）で表される基である、または６個のRのうち１～５個が下記式（２）で表される基であり残余が下記式（３）で表される基である。）

[0073] [化33]



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

[0074] [化34]



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

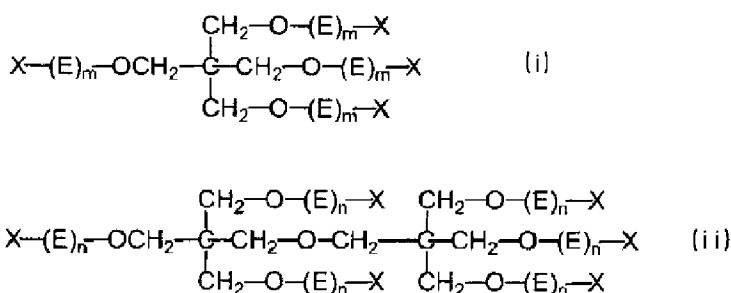
[0075] このようなカプロラクトン変性構造を有する多官能性単量体は、例えば、日本化薬（株）からKAYARAD DPCAシリーズとして市販されており、DPCA-20（上記式（１）～（３）において $m=1$ 、式（２）で表される基の数＝２、 R^1 が全て水素原子である化合物）、DPCA-30（同式、 $m=1$ 、式（２）で表される基の数＝３、 R^1 が全て水素原子である化合物）、DPCA-60（同式、 $m=1$ 、式（２）で表される基の数＝６、 R^1 が

全て水素原子である化合物)、DPCA-120(同式において $m=2$ 、式(2)で表される基の数=6、 R^1 が全て水素原子である化合物)等を挙げることができる。

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

[0076] また、本発明における重合性モノマー等としては、下記一般式(i)または(ii)で表される化合物の群から選択される少なくとも1種であることも好ましい。

[0077] [化35]



[0078] 前記一般式(i)および(ii)中、Eは、各々独立に、 $-(\text{CH}_2)_y\text{C}(\text{H}_2\text{O})-$ 、または $-(\text{CH}_2)_y\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}-$ を表し、 y は各々独立に0~10の整数を表し、Xは各々独立にアクリロイル基、メタクリロイル基、水素原子またはカルボキシル基を表す。

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

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

[0079] 前記一般式(i)中、 m は、0~6の整数が好ましく、0~4の整数がより好ましい。また、各 m の合計は、2~40の整数が好ましく、2~16の

整数がより好ましく、4～8の整数が特に好ましい。

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

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

[0080] 前記一般式 (i) または (i) で表される化合物は1種単独で用いてもよいし、2種以上併用してもよい。特に、一般式 (i) において、6個のX全てがアクリロイル基である形態が好ましい。

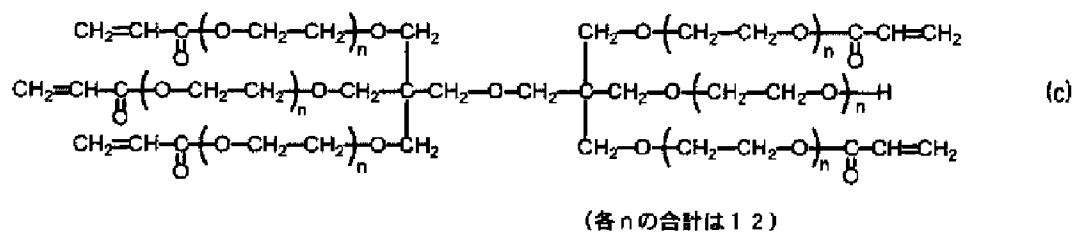
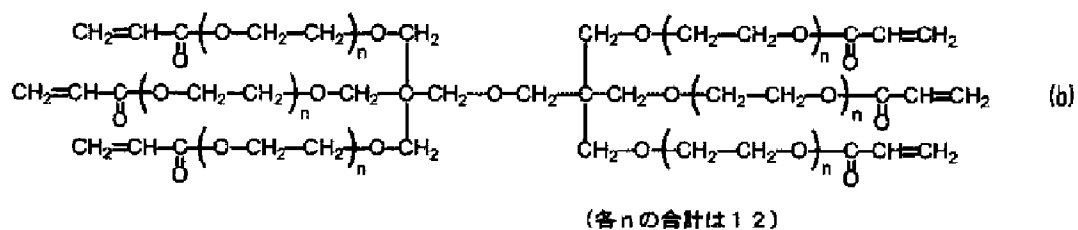
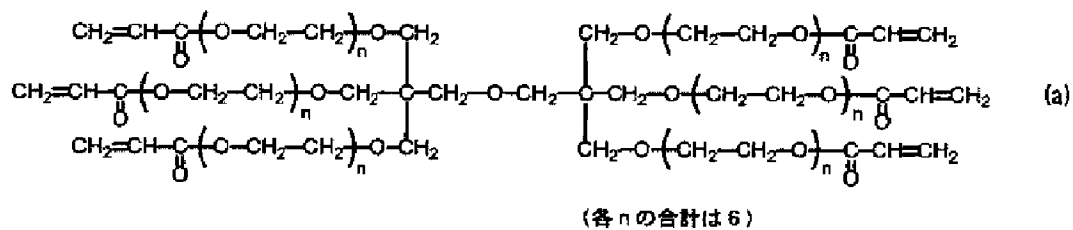
[0081] 前記一般式 (i) または (i) で表される化合物は、ペンタエリスリトールまたはジペンタエリスリトールにエチレンオキシドまたはプロピレンオキシドを開環付加反応により開環骨格を結合する工程と、開環骨格の末端水酸基に、例えば(メタ)アクリロイルクロライドを反応させて(メタ)アクリロイル基を導入する工程と、から合成することができる。各工程は良く知られた工程であり、当業者は容易に一般式 (i) または (i) で表される化合物を合成することができる。

[0082] 前記一般式 (i) または (i) で表される化合物の中でも、ペンタエリスリトール誘導体および／またはジペンタエリスリトール誘導体がより好ましい。

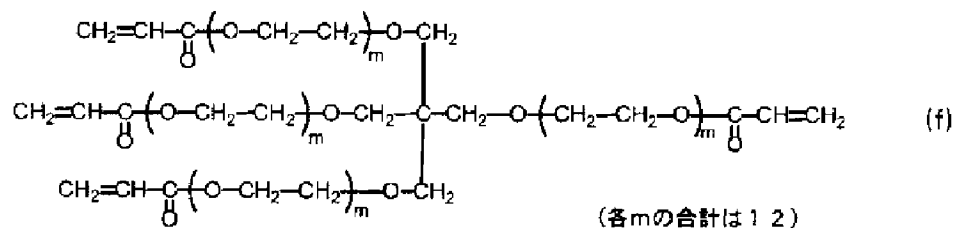
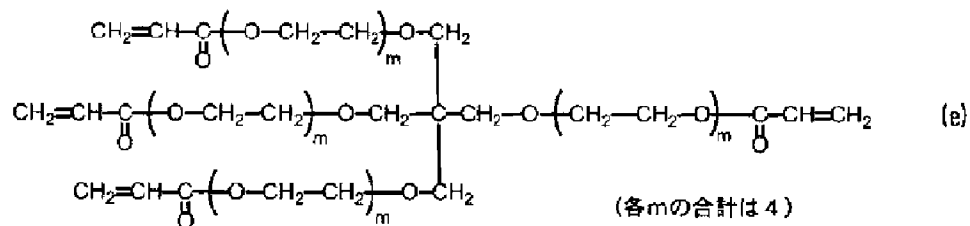
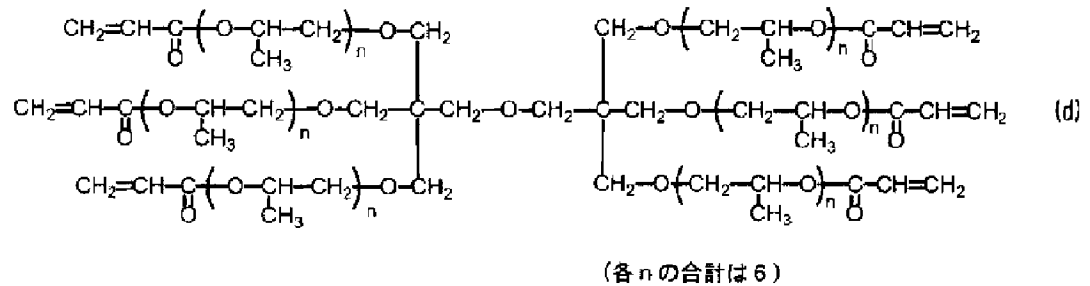
具体的には、下記式 (a) ～ (f) で表される化合物（以下、「例示化合物 (a) ～ (f)」ともいう。）が挙げられ、中でも、例示化合物 (a)、(b)、(e)、(f) が好ましい。

[0083]

[化36]



[化37]



[0085] 一般式 (i)、(ii) で表される重合性モノマー等の市販品としては、例えばサトマー社製のエチレンオキシ鎖を 4 個有する 4 官能アクリレートである SR-494、日本化薬株式会社製のペンチレンオキシ鎖を 6 個有する 6 官能アクリレートである DPCA-60、イソブチレンオキシ鎖を 3 個有する 3 官能アクリレートである TPA-330 などが挙げられる。

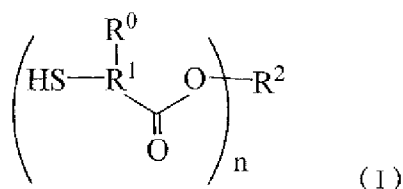
[0086] また、重合性モノマー等としては、特公昭 48-41708 号、特開昭 51-37193 号、特公平 2-32293 号、特公平 2-16765 号に記載されたウレタンアクリレート類や、特公昭 58-49860 号、特公昭 56-17654 号、特公昭 62-39417 号、特公昭 62-39418 号に記載されたエチレンオキサイド系骨格を有するウレタン化合物類も好適で

ある。更に、重合性モノマー等として、特開昭63-277653号、特開昭63-260909号、特開平1-105238号に記載された、分子内にアミノ構造やスルフィド構造を有する付加重合性モノマー類を用いることによって、非常に感光スピードに優れた硬化性組成物を得ることができる。

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

[0087] 重合性モノマー等としては、同一分子内に2個以上のメルカプト（SH）基を有する多官能チオール化合物も好適である。特に、下記一般式（I）で表すものが好ましい。

[0088] [化38]

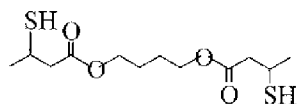


（式中、R¹はアルキル基、R²は炭素以外の原子を含んでもよいn価の脂肪族基、R⁰は水素（H）ではないアルキル基、nは2～4を表す。）

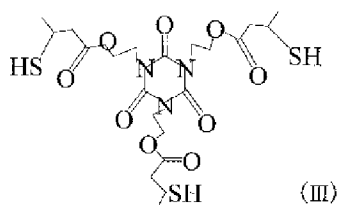
[0089] 上記一般式（I）で表される多官能チオール化合物としては例えば、下記の構造式を有する1,4-ビス（3-メルカプトブチルオキシ）ブタン〔式（II）〕、1,3,5-トリス（3-メルカプトブチルオキシエチル）-1,3,5-トリアジン-2,4,6（1H,3H,5H）-トリオン〔式（III）〕、およびペンタエリスリトール テトラキス（3-メルカプトブチレート）〔式（IV）〕等が挙げられる。これらの多官能チオールは1種または複数組み合わせ使用することが可能である。

[0090]

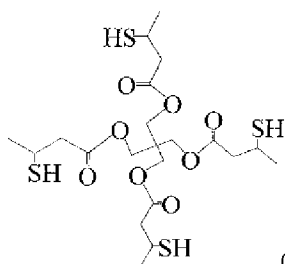
[化39]



(II)



(III)



(IV)

[0091] 本発明では、重合性モノマー等として、分子内に2個以上のエポキシ基またはオキセタニル基を有する重合性モノマーまたはオリゴマーを用いることも好ましい。これらの具体例については、後述のエポキシ基またはオキセタニル基を有する化合物の欄にてまとめて述べる。

[0092] << B : 側鎖に重合性基を有するポリマー >>

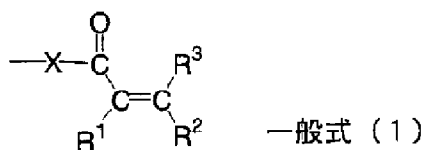
本発明の組成物の第二の好ましい態様は、重合性化合物として、側鎖に重合性基を有するポリマーを含む。

重合性基としては、エチレン性不飽和二重結合基、エポキシ基やオキセタニル基が挙げられる。後者は、後述のエポキシ基またはオキセタニル基を有する化合物の欄にてまとめて述べる。

[0093] 側鎖にエチレン性不飽和結合を有するポリマーとしては、不飽和二重結合部分として、下記一般式(1)～(3)のいずれかで表される官能基から選ばれる少なくとも一つを有する高分子化合物が好ましい。

[0094]

[化40]

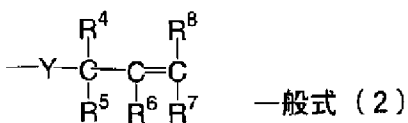


[0095] 上記一般式(1)において、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ はそれぞれ独立に、水素原子または1価の有機基を表す。 R^1 としては、好ましくは、水素原子またはアルキル基などが挙げられ、なかでも、水素原子、メチル基が、ラジカル反応性が高いことから好ましい。また、 R^2 、 R^3 としては、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アミノ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、スルホ基、ニトロ基、シアノ基、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基などが挙げられ、なかでも、水素原子、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、アルキル基、アリール基がラジカル反応性が高いことから好ましい。

[0096] Xは、酸素原子、硫黄原子、または $\text{---N(R}^{12}\text{)---}$ を表し、 R^{12} は、水素原子または1価の有機基を表す。 R^{12} としては、アルキル基などが挙げられ、なかでも、 R^{12} としては、水素原子、メチル基、エチル基、イソプロピル基がラジカル反応性が高いことから好ましい。

[0097] ここで、導入し得る置換基としては、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アルコキシ基、アリーロキシ基、ハロゲン原子、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、スルホ基、ニトロ基、シアノ基、アミド基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基などが挙げられる。

[0098] [化41]

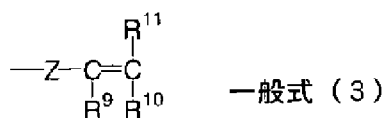


[0099] 上記一般式(2)において、 $\text{R}^4 \sim \text{R}^8$ は、それぞれ独立に水素原子または1

価の有機基を表す。R⁴～R⁸としては、好ましくは、水素原子、ハロゲン原子、アミノ基、ジアルキルアミノ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、スルホ基、ニトロ基、シアノ基、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基などが挙げられ、なかでも、水素原子、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、アルキル基、アリール基がより好ましい。

[0100] 導入し得る置換基としては、一般式（１）と同様のものが例示される。また、Yは、酸素原子、硫黄原子、または—N（R¹²）—を表す。R¹²は、一般式（１）のR¹²の場合と同義であり、好ましい例も同様である。

[0101] [化42]



[0102] 上記一般式（３）において、R⁹としては、好ましくは、水素原子または置換基を有してもよいアルキル基などが挙げられ、なかでも、水素原子、メチル基が、ラジカル反応性が高いことから好ましい。R¹⁰、R¹¹としては、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アミノ基、ジアルキルアミノ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、スルホ基、ニトロ基、シアノ基、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基などが挙げられ、なかでも、水素原子、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、アルキル基、アリール基がラジカル反応性が高いことから好ましい。

[0103] ここで、導入し得る置換基としては、一般式（１）と同様のものが例示される。また、Zは、酸素原子、硫黄原子、—N（R¹³）—、またはフェニレン基を表す。R¹³としては、アルキル基などが挙げられ、なかでも、メチル基、エチル基、イソプロピル基がラジカル反応性が高いことから好ましい。

[0104] 本発明における側鎖にエチレン性不飽和結合を含有するポリマーとしては、前記一般式（１）～（３）で表される官能基を含む構成単位を、１分子中

に20モル%以上95モル%未満の範囲で含む化合物であることが好ましい。より好ましくは、25～90モル%である。更に好ましくは30モル%以上85モル%未満の範囲である。

[0105] 前記一般式(1)～(3)で表される基を含む構造単位を有する高分子化合物の合成は、特開2003-262958号公報の段落番号0027～0057に記載の合成方法に基づいて行なうことができる。この中では、同公報中の合成方法1)によるのが好ましい。

[0106] 本発明で用いるエチレン性不飽和結合を有するポリマーは、さらに、酸基を有してもよい。

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

[0107] 側鎖に酸基とエチレン性不飽和結合を含有するポリマーは、例えばカルボキシル基を有するアルカリ可溶性ポリマーのカルボキシル基にエチレン性不飽和基含有エポキシ化合物を付加させることにより得ることができる。

[0108] カルボキシル基を有するポリマーとしては1)カルボキシル基を有するモノマーをラジカル重合あるいはイオン重合させたポリマー、2)酸無水物を有するモノマーをラジカル重合あるいはイオン重合させ酸無水物ユニットを加水分解もしくはハーフエステル化させたポリマー、3)エポキシポリマーを不飽和モノカルボン酸および酸無水物で変性させたエポキシアクリレート等が挙げられる。

[0109] カルボキシル基を有するビニル系ポリマーの具体例としては、カルボキシル基を有するモノマーである(メタ)アクリル酸、メタクリル酸2-サクシノイルオキシエチル、メタクリル酸2-マレイノイルオキシエチル、メタクリル酸2-フタロイルオキシエチル、メタクリル酸2-ヘキサヒドロフタロイルオキシエチル、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、クロトン酸等の不

飽和カルボン酸を単独重合させたポリマーや、これらの不飽和カルボン酸をスチレン、 α -メチルスチレン、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、酢酸ビニル、アクリロニトリル、(メタ)アクリルアミド、グリシジル(メタ)アクリレート、アリルグリシジルエーテル、エチルアクリル酸グリシジル、クロトン酸グリシジルエーテル、(メタ)アクリル酸クロライド、ベンジル(メタ)アクリレート、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、N-メチロールアクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、N-メタクリロイルモルホリン、N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノエチルアクリルアミドなどカルボキシル基を有さないビニルモノマーと共重合させたポリマーが挙げられる。

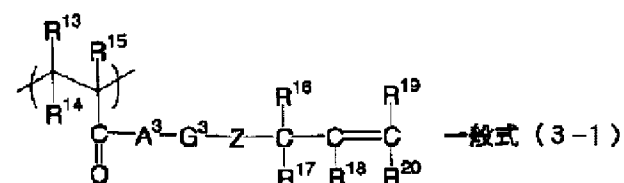
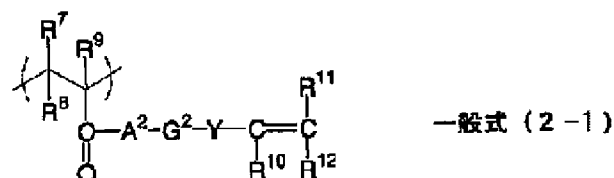
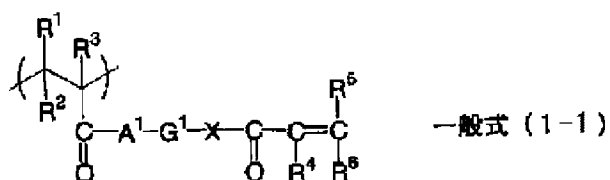
[0110] また、無水マレイン酸をスチレン、 α -メチルスチレン等と共重合させ、無水マレイン酸ユニット部分をメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート等の一価アルコールでハーフエステル化あるいは水により加水分解させたポリマーも挙げられる。

[0111] 以上の中では、カルボキシル基を有するポリマー、特に、(メタ)アクリル酸を含有する(メタ)アクリル酸(共)重合ポリマーが好ましい。これらの共重合体としては、例えば、特開昭60-208748号公報記載のメタクリル酸メチル/メタクリル酸共重合体、特開昭60-214354号公報記載のメタクリル酸メチル/アクリル酸メチル/メタクリル酸共重合体、特開平5-36581号公報記載のメタクリル酸ベンジル/メタクリル酸メチル/メタクリル酸/アクリル酸2-エチルヘキシル共重合体、特開平5-333542号公報記載のメタクリル酸メチル/メタクリル酸n-ブチル/アクリル酸2-エチルヘキシル/メタクリル酸共重合体、特開平7-261407号公報記載のスチレン/メタクリル酸メチル/アクリル酸メチル/メタクリル酸共重合体、特開平10-110008号公報記載のメタクリル酸メチル/アクリル酸n-ブチル/アクリル酸2-エチルヘキシル/メタクリル

酸共重合体、特開平 10-198031 号公報記載のメタクリル酸メチル／アクリル酸 n-ブチル／アクリル酸 2-エチルヘキシル／スチレン／メタクリル酸共重合体等を挙げることができる。

[0112] 本発明における側鎖に酸基と重合性基を含有するポリマーは、不飽和二重結合部分として、下記一般式 (1-1) ~ (3-1) のいずれかで表される構造単位から選ばれる少なくとも一つを有する高分子化合物が好ましい。

[0113] [化43]



[0114] 前記一般式 (1-1) ~ (3-1) において、 A^1 、 A^2 、および A^3 は、それぞれ独立に、酸素原子、硫黄原子、または $-\text{N}(\text{R}^{21})-$ を表し、 R^{21} はアルキル基を表す。 G^1 、 G^2 、および G^3 は、それぞれ独立に 2 価の有機基を表す。 X および Z は、それぞれ独立に酸素原子、硫黄原子、または $-\text{N}(\text{R}^{22})-$ を表し、 R^{22} はアルキル基を表す。 Y は、酸素原子、硫黄原子、フェニレン基、または $-\text{N}(\text{R}^{23})-$ を表し、 R^{23} はアルキル基を表す。 $\text{R}^1 \sim \text{R}^{20}$ は、それぞれ独立に 1 価の置換基を表す。

[0115] 前記一般式 (1-1) において、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ はそれぞれ独立に 1 価の置換基を表す。 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ としては例えば、水素原子、置換基を更に有してもよいアルキ

ル基などが挙げられ、中でも、 R^1 、 R^2 は水素原子が好ましく、 R^3 は水素原子およびメチル基が好ましい。

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

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

A^1 は、酸素原子、硫黄原子、または、 $-N(R^{21})-$ を表し、 X は、酸素原子、硫黄原子、または $N-(R^{22})-$ を表す。ここで、 R^{21} 、 R^{22} としては、アルキル基が挙げられる。

G^1 は、2価の有機基を表す。 G^1 としては、アルキレン基が好ましい。より好ましくは、炭素数1～20のアルキレン基、炭素数3～20のシクロアルキレン基、炭素数6～20の芳香族基などが挙げられ、中でも、炭素数1～10の直鎖状あるいは分岐アルキレン基、炭素数3～10のシクロアルキレン基、炭素数6～12の芳香族基が強度、現像性等の性能上、さらに好ましい。

ここで、 G^1 における置換基としては、水酸基が好ましい。

[0116] 前記一般式(2-1)において、 $R^7 \sim R^9$ はそれぞれ独立に、1価の置換基を表す。 $R^7 \sim R^9$ としては例えば、水素原子、置換基を更に有してもよいアルキル基などが挙げられ、中でも、 R^7 、 R^8 は水素原子が好ましく、 R^9 は水素原

子およびメチル基が好ましい。

$R^{10} \sim R^{12}$ は、それぞれ独立に 1 価の置換基を表す。 $R^{10} \sim R^{12}$ としては、例えば、水素原子、ハロゲン原子、ジアルキルアミノ基、アルコキシカルボニル基、スルホ基、ニトロ基、シアノ基、置換基を更に有してもよいアルキル基、置換基を更に有してもよいアリール基、置換基を更に有してもよいアルコキシ基、置換基を更に有してもよいアリールオキシ基、置換基を更に有してもよいアルキルスルホニル基、置換基を更に有してもよいアリールスルホニル基などが挙げられ、中でも、水素原子、アルコキシカルボニル基、置換基を更に有してもよいアルキル基、置換基を更に有してもよいアリール基が好ましい。

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

A^2 は、それぞれ独立して、酸素原子、硫黄原子、または、 $-N(R^{21})-$ を表し、 R^{21} としては、水素原子またはアルキル基などが挙げられる。

G^2 は、2 価の有機基を表す。 G^2 としては、アルキレン基が好ましい。より好ましくは、炭素数 1～20 のアルキレン基、炭素数 3～20 のシクロアルキレン基、炭素数 6～20 の芳香族基などが挙げられ、中でも、炭素数 1～10 の直鎖状あるいは分岐アルキレン基、炭素数 3～10 のシクロアルキレン基、炭素数 6～12 の芳香族基が強度、現像性等の性能上、さらに好ましい。 G^2 における置換基としては、水酸基が好ましい。

Y は、酸素原子、硫黄原子、 $-N(R^{23})-$ またはフェニレン基を表し、 R^{23} としては、水素原子またはアルキル基などが挙げられる。

[0117] 前記一般式 (3-1) において、 $R^{13} \sim R^{15}$ はそれぞれ独立に、1 価の置換基を表す。 $R^{13} \sim R^{15}$ としては例えば、水素原子、アルキル基などが挙げられ、中でも、 R^{13} 、 R^{14} は水素原子が好ましく、 R^{15} は水素原子およびメチル基が好ましい。

$R^{16} \sim R^{20}$ は、それぞれ独立に 1 価の置換基を表す。 $R^{16} \sim R^{20}$ としては、例えば、水素原子、ハロゲン原子、ジアルキルアミノ基、アルコキシカルボニ

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

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

G^3 は、２価の有機基を表す。 G^3 としては、アルキレン基が好ましい。より好ましくは、炭素数１～２０のアルキレン基、炭素数３～２０のシクロアルキレン基、炭素数６～２０の芳香族基などが挙げられ、中でも、炭素数１～１０の直鎖状あるいは分岐アルキレン基、炭素数３～１０のシクロアルキレン基、炭素数６～１２の芳香族基が強度、現像性等の性能上、さらに好ましい。 G^3 における置換基としては、水酸基が好ましい。

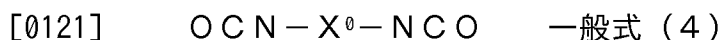
[0118] エチレン性不飽和結合と酸基を有する構成単位の好ましい例としては、特開２００９－２６５５１８号公報段落００６０～００６３等の記載を参酌でき、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。

[0119] 本発明における側鎖に酸基とエチレン性不飽和結合を含有するポリマーは、酸価が２０～３００ｍｇＫＯＨ／ｇ、好ましくは４０～２００ｍｇＫＯＨ／ｇ、より好ましくは６０～１５０ｍｇＫＯＨ／ｇの範囲である。

[0120] 本発明で用いる側鎖に重合性基を有するポリマーは、側鎖にエチレン性不飽和結合とウレタン基を有するポリマー（以下、「ウレタンポリマー」ということがある）であることも好ましい。

ウレタンポリマーは、下記一般式（４）で表されるジイソシアネート化合物の少なくとも１種と、一般式（５）で表されるジオール化合物の少なくと

も１種と、の反応生成物で表される構造単位を基本骨格とするポリウレタンポリマー（以下、適宜「特定ポリウレタンポリマー」ということがある）である。



[0122] 一般式（４）および（５）中、 X^0 、 Y^0 は、それぞれ独立に２価の有機残基を表す。

[0123] 上記一般式（４）で表されるジイソシアネート化合物、および、一般式（５）で表されるジオール化合物の少なくともどちらか一方が、上記不飽和二重結合部分を示す一般式（１）～（３）で表される基のうち少なくとも１つを有していれば、当該ジイソシアネート化合物と当該ジオール化合物との反応生成物として、側鎖に上記一般式（１）～（３）で表される基が導入された特定ポリウレタンポリマーが生成される。かかる方法によれば、ポリウレタンポリマーの反応生成後に所望の側鎖を置換、導入するよりも、容易に本発明に係る特定ポリウレタンポリマーを製造することができる。

[0124] １）ジイソシアネート化合物

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

トリイソシアネート化合物としては、例えば特開２００９－２６５５１８号公報段落００９９～０１０５等の記載の化合物を参酌でき、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。

ここで、ポリウレタンポリマーの側鎖に不飽和基を導入する方法としては、ポリウレタンポリマー製造の原料として、側鎖に不飽和基を含有するジイソシアネート化合物を用いる方法が好適である。トリイソシアネート化合物と不飽和基を有する単官能のアルコールまたは単官能のアミン化合物１当量とを付加反応させることにより得ることできるジイソシアネート化合物であって、側鎖に不飽和基を有するものとしては、例えば、特開２００９－２６

5518号公報段落0107～0114等の記載の化合物を参酌でき、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。

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

[0125] 共重合させるジイソシアネート化合物としては下記のことを挙げるができる。好ましいものは、下記一般式(6)で表されるジイソシアネート化合物である。



一般式(6)中、 L^1 は2価の脂肪族または芳香族炭化水素基を表す。必要に応じ、 L^1 中にはイソシアネート基と反応しない他の官能基、例えばエステル、ウレタン、アミド、ウレイド基が含まれていてもよい。

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

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

ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、ダイマー酸ジイソシアネート等のような脂肪族ジイソシアネート化合物；イソホロンジイソシアネート、4, 4'-メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)、メチルシクロヘキサノ-2, 4(または2, 6)ジイソシアネート、1, 3-(イソシアネートメチル)シクロヘキサン等のような脂環族ジイソシアネート化合物；

1, 3-ブチレングリコール1モルとトリレンジイソシアネート2モルとの

付加体等のようなジオールとジイソシアネートとの反応物であるジイソシアネート化合物；
等が挙げられる。

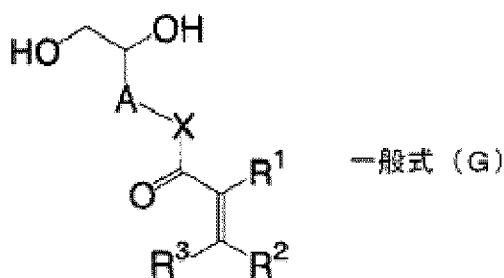
[0126] 2) ジオール化合物

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

ここで、ポリウレタンポリマーの側鎖に不飽和基を導入する方法としては、前述の方法の他に、ポリウレタンポリマー製造の原料として、側鎖に不飽和基を含有するジオール化合物を用いる方法も好適である。そのようなジオール化合物は、例えば、トリメチロールプロパンモノア릴エーテルのように市販されているものでもよいし、ハロゲン化ジオール化合物、トリオール化合物、アミノジオール化合物と、不飽和基を含有するカルボン酸、酸塩化物、イソシアネート、アルコール、アミン、チオール、ハロゲン化アルキル化合物との反応により容易に製造される化合物であってもよい。これら化合物の具体的な例として、特開2009-265518号公報段落0122～0125等の記載の化合物を参酌でき、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。

[0127] また、本発明におけるより好ましいポリマーとして、ポリウレタンの合成に際して、エチレン性不飽和結合基を有するジオール化合物の少なくとも1つとして、下記一般式（G）で表されるジオール化合物を用いて得られたポリウレタン樹脂を挙げることができる。

[0128] [化44]



[0129] 前記一般式 (G) 中、 $R^1 \sim R^3$ はそれぞれ独立に水素原子または 1 価の有機基を表し、A は 2 価の有機残基を表し、X は、酸素原子、硫黄原子、または $-N(R^{12})-$ を表し、 R^{12} は、水素原子、または 1 価の有機基を表す。

なお、この一般式 (G) における $R^1 \sim R^3$ および X は、前記一般式 (1) における $R^1 \sim R^3$ および X と同義であり、好ましい態様もまた同様である。

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

特定ポリウレタンポリマーの合成に好適に用いられる一般式 (G) で表されるジオール化合物の具体例としては、特開 2009-265518 号公報段落 0129～0131 等の記載の化合物を参酌でき、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。

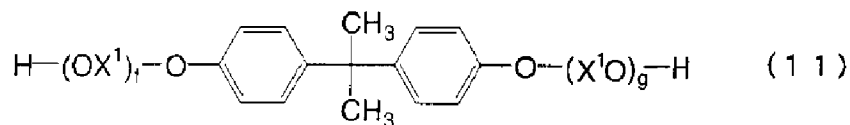
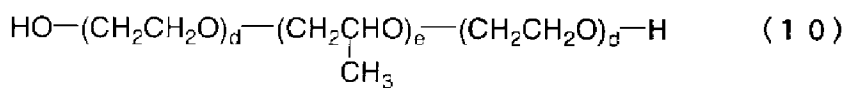
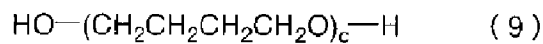
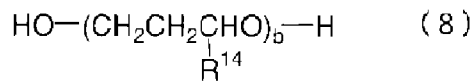
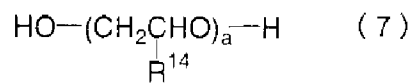
[0130] 本発明で使用される特定ポリウレタンポリマーは、例えば、重合性組成物中の他の成分との相溶性を向上させ、保存安定性を向上させるといった観点から、上述の不飽和基を含有するジオール化合物以外のジオール化合物を共重合させることができる。

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

[0131] ポリエーテルジオール化合物としては、下記式 (7)、(8)、(9)、(10)、(11) で表される化合物、および、末端に水酸基を有するエチレンオキシドとプロピレンオキシドとのランダム共重合体が挙げられる。

[0132]

[化45]



[0133] 式(7)～(11)中、 R^{14} は水素原子またはメチル基を表し、 X^1 は以下の基を表す。また、 a 、 b 、 c 、 d 、 e 、 f 、 g はそれぞれ2以上の整数を表し、好ましくは2～100の整数である。

[0134] [化46]



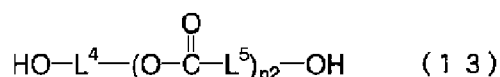
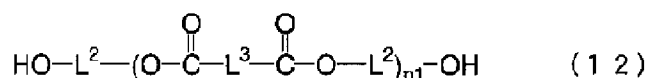
[0135] 上記式(7)～(11)で表されるポリエーテルジオール化合物としては具体的に、特開2009-265518号公報段落0137～0140等の記載の化合物を参酌でき、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。

[0136] 末端に水酸基を有するエチレンオキシドとプロピレンオキシドとのランダム共重合体としては、具体的には以下に示すものが挙げられる。

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

[0137] ポリエステルジオール化合物としては、式（１２）、（１３）で表される化合物が挙げられる。

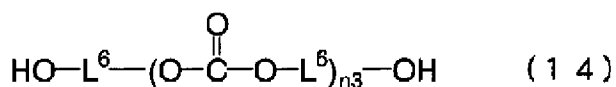
[0138] [化47]



[0139] 式（１２）、（１３）中、 L^2 、 L^3 および L^4 はそれぞれ同一でも相違してもよく２価の脂肪族または芳香族炭化水素基を表し、 L^5 は２価の脂肪族炭化水素基を表す。好ましくは、 $\text{L}^2 \sim \text{L}^4$ は、それぞれアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、アリーレン基を表し、 L^5 はアルキレン基を表す。また $\text{L}^2 \sim \text{L}^5$ 中にはイソシアネート基と反応しない他の官能基、例えばエーテル、カルボニル、エステル、シアノ、オレフィン、ウレタン、アミド、ウレイド基またはハロゲン原子等が存在していてもよい。 $n1$ 、 $n2$ はそれぞれ２以上の整数であり、好ましくは２～１００の整数を表す。

ポリカーボネートジオール化合物としては、式（１４）で表される化合物がある。

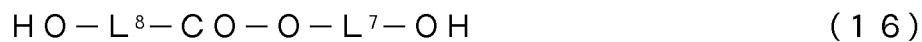
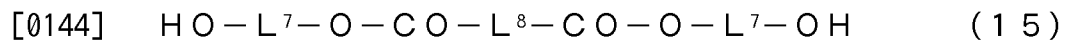
[0140] [化48]



[0141] 式（１４）中、 L^6 はそれぞれ同一でも相違してもよく２価の脂肪族または芳香族炭化水素基を表す。好ましくは、 L^6 はアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、アリーレン基を表す。また L^6 中にはイソシアネート基と反応しない他の官能基、例えばエーテル、カルボニル、エステル、シアノ、オレフィン、ウレタン、アミド、ウレイド基またはハロゲン原子等が存在していてもよい。 $n3$ は２以上の整数であり、好ましくは２～１００の整数を表す。

[0142] 上記式(12)、(13)または(14)で表される具体的なジオール化合物としては、特開2009-265518号公報段落0148~0150等の記載の化合物を参酌でき、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。

[0143] また、特定ポリウレタンポリマーの合成には、上記ジオール化合物の他に、イソシアネート基と反応しない置換基を有するジオール化合物を併用することもできる。このようなジオール化合物としては、例えば、以下に示すものが含まれる。



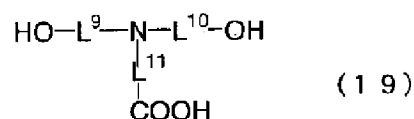
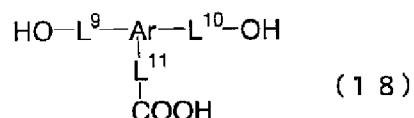
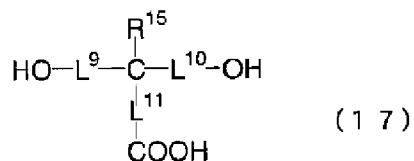
[0145] 式(15)、(16)中、 L^7 、 L^8 はそれぞれ同一でも相違していてもよく、置換基(例えば、アルキル基、アラルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリーロキシ基、または $-\text{F}$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{Br}$ 、 $-\text{I}$ 等のハロゲン原子などの各基が含まれる。)を有していてもよい2価の脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基または複素環基を表す。必要に応じ、 L^7 、 L^8 中にイソシアネート基と反応しない他の官能基、例えば、カルボニル基、エステル基、ウレタン基、アミド基、ウレイド基などを有していてもよい。なお L^7 、 L^8 で環を形成してもよい。

[0146] 更に、特定ポリウレタンポリマーの合成には、上記ジオール化合物の他に、カルボキシル基を有するジオール化合物を併用することもできる。

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

[0147]

[化49]



[0148] 式(17)～(19)中、 R^{15} は水素原子、置換基(例えば、シアノ基、ニトロ基、または $-\text{F}$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{Br}$ 、 $-\text{I}$ 等のハロゲン原子、 $-\text{CONH}_2$ 、 $-\text{COOR}^{16}$ 、 $-\text{OR}^{16}$ 、 $-\text{NHCONHR}^{16}$ 、 $-\text{NHCOOR}^{16}$ 、 $-\text{NHCOR}^{16}$ 、 $-\text{OCONHR}^{16}$ (ここで、 R^{16} は炭素数1～10のアルキル基、炭素数7～15のアラルキル基を表す。))などの各基が含まれる。)を有していてもよいアルキル基、アラルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリーロキシ基を表し、好ましくは水素原子、炭素数1～8個のアルキル基、炭素数6～15個のアリール基を表す。 L^9 、 L^{10} 、 L^{11} はそれぞれ同一でも相違していてもよく、単結合、置換基(例えば、アルキル、アラルキル、アリール、アルコキシ、ハロゲノの各基が好ましい。)を有していてもよい2価の脂肪族または芳香族炭化水素基を表し、好ましくは炭素数1～20個のアルキレン基、炭素数6～15個のアリーレン基、さらに好ましくは炭素数1～8個のアルキレン基を表す。また必要に応じ、 $\text{L}^9 \sim \text{L}^{11}$ 中にイソシアネート基と反応しない他の官能基、例えばカルボニル、エステル、ウレタン、アミド、ウレイド、エーテル基を有していてもよい。なお R^{15} 、 L^7 、 L^8 、 L^9 のうちの2または3個で環を形成してもよい。

Ar は三価の芳香族炭化水素基を表し、好ましくは炭素数6～15個の芳香族基を表す。

[0149] 上記式(17)～(19)で表されるカルボキシル基を有するジオール化合物としては具体的には以下に示すものが含まれる。

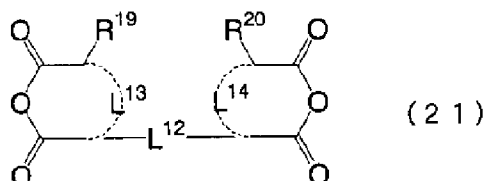
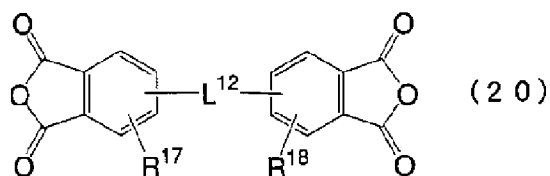
3, 5-ジヒドロキシ安息香酸、2, 2-ビス(ヒドロキシメチル)プロピオン酸、2, 2-ビス(2-ヒドロキシエチル)プロピオン酸、2, 2-ビス(3-ヒドロキシプロピル)プロピオン酸、ビス(ヒドロキシメチル)酢酸、ビス(4-ヒドロキシフェニル)酢酸、2, 2-ビス(ヒドロキシメチル)酪酸、4, 4-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ペンタン酸、酒石酸、N, N-ジヒドロキシエチルグリシン、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-3-カルボキシープロピオンアミド等である。

[0150] このようなカルボキシル基の存在により、ポリウレタンポリマーに水素結合性とアルカリ可溶性といった特性を付与できるため好ましい。具体的には、前記側鎖にエチレン性不飽和結合基を有するポリウレタンポリマーが、さらに側鎖にカルボキシル基を有するポリマーである。より具体的には、側鎖にエチレン性不飽和結合基を0.3 meq/g以上有し、且つ、側鎖にカルボキシル基を0.4 meq/g以上有するポリウレタンポリマーが、本発明のバインダーポリマーとして特に好ましく用いられる。

[0151] また、特定ポリウレタンポリマーの合成には、上記ジオールの他に、下記の式(20)～(22)で表されるテトラカルボン酸二無水物をジオール化合物で開環させた化合物を併用することもできる。

[0152]

[化50]



[0153] 式(20)～(22)中、 L^{12} は、単結合、置換基(例えばアルキル、アラルキル、アリール、アルコキシ、ハロゲノ、エステル、アミドの各基が好ましい。)を有していてもよい2価の脂肪族または芳香族炭化水素基、 $-CO-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-O-$ または $S-$ を表し、好ましくは単結合、炭素数1～15個の2価の脂肪族炭化水素基、 $-CO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-O-$ または $S-$ を表す。 R^{17} 、 R^{18} は同一でも相違していてもよく、水素原子、アルキル基、アラルキル基、アリール基、アルコキシ基、またはハロゲノ基を表し、好ましくは、水素原子、炭素数1～8個のアルキル基、炭素数6～15個のアリール基、炭素数1～8個のアルコキシ基またはハロゲノ基を表す。また L^{12} 、 R^{17} 、 R^{18} のうちの2つが結合して環を形成してもよい。

[0154] R^{19} 、 R^{20} は同一でも相違していてもよく、水素原子、アルキル基、アラルキル基、アリール基またはハロゲノ基を表し、好ましくは水素原子、炭素数1～8個のアルキル基、または炭素数6～15個のアリール基を表す。また L^{12} 、 R^{19} 、 R^{20} のうちの2つが結合して環を形成してもよい。 L^{13} 、 L^{14} は同一でも相違していてもよく、単結合、二重結合、または2価の脂肪族炭化水素

基を表し、好ましくは単結合、二重結合、またはメチレン基を表す。Aは単核または多核の芳香環を表す。好ましくは炭素数6～18個の芳香環を表す。

[0155] 上記式(20)、(21)または(22)で表される化合物としては、具体的には特開2009-265518号公報段落0163～0164等の記載を参酌でき、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。

[0156] これらのテトラカルボン酸二無水物をジオール化合物で開環された化合物をポリウレタンポリマー中に導入する方法としては、例えば以下の方法がある。

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

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

[0157] また、このとき開環反応に使用されるジオール化合物としては、具体的には特開2009-265518号公報段落0166等の記載を参酌でき、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。

[0158] 本発明に用い得る特定ポリウレタンポリマーは、上記ジイソシアネート化合物およびジオール化合物を、非プロトン性溶剤中、それぞれの反応性に応じた活性の公知の触媒を添加し、加熱することにより合成される。合成に使用されるジイソシアネートおよびジオール化合物のモル比($M_a : M_b$)は、1 : 1～1.2 : 1が好ましい。合成に使用されるジイソシアネートおよびジオール化合物は、アルコール類またはアミン類等で処理することにより、分子量あるいは粘度といった所望の物性の生成物が、最終的にイソシアネート基が残存しない形で合成される。

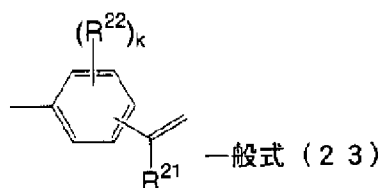
[0159] 本発明に係る特定ポリウレタンポリマー中に含まれるエチレン性不飽和結合の導入量としては、当量で言えば、側鎖にエチレン性不飽和結合基を0.3 meq/g以上含有することが好ましく、0.35～1.50 meq/g

含有することがより好ましい。

[0160] 本発明に係る特定ポリウレタンポリマーの分子量としては、好ましくは重量平均分子量で10,000以上であり、より好ましくは40,000～200,000の範囲である。

[0161] 本発明では、側鎖にエチレン性不飽和結合を有するスチレン系ポリマー（以下、「スチレン系ポリマー」ということがある）も好ましく、下記一般式（23）で表されるスチレン性二重結合（スチレンおよび α メチルスチレン系二重結合）、および、下記一般式（24）で表されるビニルピリジニウム基のうち少なくとも一方を有するものがより好ましい。

[0162] [化51]

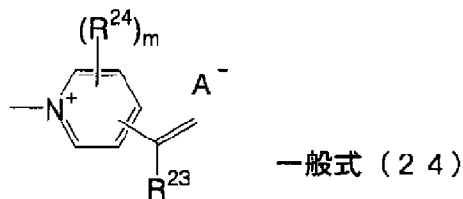


[0163] 一般式（23）中、 R^{21} は水素原子またはメチル基を表す。 R^{22} は置換可能な任意の原子または原子団を表す。 k は0～4の整数を表す。

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

一般式（23）で表される官能基を有する高分子化合物の繰り返し単位としての好ましい例は、特開2009-265518号公報段落0179～0181等の記載を参酌でき、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。

[0164] [化52]



[0165] 一般式（24）中、 R^{23} は水素原子またはメチル基を表す。 R^{24} は置換可能な

な任意の原子または原子団を表す。mは0～4の整数を表す。A⁻はアニオンを表す。また、ピリジニウム環は置換基としてベンゼン環を縮合したベンゾピリジニウムの形をとっても良く、この場合に於いてはキノリニウム基およびイソキノリニウム基を含む。

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

一般式(24)で表される官能基を有する高分子化合物の繰り返し単位として好ましい例は、特開2009-265518号公報段落0184等の記載を参酌でき、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。

[0166] スチレン系ポリマーを合成する方法の一つとしては、前記一般式(23)または(24)で表される官能基を有し、且つ、他の共重合成分と共重合可能な官能基を有するモノマー同士を公知の共重合法を用いて共重合する方法が挙げられる。ここで、スチレン系ポリマーは、一般式(23)および(24)で表される官能基のうち、いずれか一方のうち1種類のみを有するホモポリマーであっても良いし、いずれか一方、または、双方の官能基のうちそれぞれ2種類以上を有する共重合体であってもよい。

[0167] さらに、これらの官能基を含まない他の共重合モノマーとの共重合体であっても良い。この場合の他の共重合モノマーとしては、例えば該ポリマーにアルカリ水溶液に対する可溶性を付与する目的等で、カルボキシ基含有モノマーを選択することが好ましく、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸2-カルボキシエチルエステル、メタクリル酸2-カルボキシエチルエステル、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、マレイン酸モノアルキルエステル、フマル酸モノアルキルエステル、4-カルボキシスチレン等のような例が挙げられる。

[0168] カルボキシ基を有するモノマー以外にも共重合体中に他のモノマー成分を導入して(多元)共重合体として合成、使用することも好ましい。こうした場合に共重合体中に組み込むことが出来るモノマーとしては、特開2009

－ 2 6 5 5 1 8 号公報段落 0 1 8 7 等の記載を参酌でき、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。

[0169] スチレン系ポリマーとして上記のような共重合体を使用する場合、全共重合体組成中に占める一般式 (23) および／または一般式 (24) で表される官能基を有する繰返し単位の割合としては、20質量%以上であることが好ましく、40質量%以上であることがより好ましい。この範囲において、高感度な架橋系が得られる。

[0170] スチレン系ポリマーの分子量としては、好ましくは重量平均分子量で10,000～300,000の範囲であり、より好ましくは、15,000～200,000の範囲であり、最も好ましくは、20,000～150,000の範囲である。

[0171] その他の側鎖にエチレン性不飽和結合を有するポリマーとしては、以下のものが挙げられる。

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

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

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

側鎖にエチレン性不飽和結合を有するポリイミドポリマーとしては、例えば、特願2003-339785公報に記載のポリマー、またはその中で引用されているポリイミドポリマーに、特開2002-62648公報に記載

の方法で側鎖にエチレン性不飽和結合を導入したポリマー等が挙げられる。

[0172] <<C：エポキシ基またはオキセタニル基を有する化合物>>

本発明の第三の好ましい態様は、重合性化合物として、エポキシ基またはオキセタニル基を有する化合物を含む。エポキシ基またはオキセタニル基を有する化合物としては、具体的には側鎖にエポキシ基を有するポリマー、および分子内に2個以上のエポキシ基を有する重合性モノマーまたはオリゴマーがあり、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、脂肪族エポキシ樹脂等を挙げることができる。単官能または多官能グリシジルエーテル化合物も挙げられ、多官能脂肪族グリシジルエーテル化合物が好ましい。

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

[0173] 市販品としては、例えば、特開2012-155288号公報段落0191等の記載を参酌でき、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。

市販品としては、デナコール EX-212L、EX-214L、EX-216L、EX-321L、EX-850L（以上、ナガセケムテックス(株)製）等の多官能脂肪族グリシジルエーテル化合物が挙げられる。これらは、低塩素品である。一方、低塩素品ではない、EX-212、EX-214、EX-216、EX-321、EX-850なども同様に使用できる。

その他にも、ADEKA RESIN EP-4000S、同EP-4003S、同EP-4010S、同EP-4011S（以上、(株)ADEKA製）、NC-2000、NC-3000、NC-7300、XD-1000、EPPN-501、EPPN-502（以上、(株)ADEKA製）、JER1031S等も挙げられる。

さらに、フェノールノボラック型エポキシ樹脂の市販品として、JER-157S65、JER-152、JER-154、JER-157S70（以上、三菱化学(株)製）等が挙げられる。

[0174] 側鎖にオキセタニル基を有するポリマー、および上述の分子内に2個以上のオキセタニル基を有する重合性モノマーまたはオリゴマーの具体例としては、アロンオキセタンOXT-121、OXT-221、OX-SQ、PN OX（以上、東亜合成（株）製）を用いることができる。

[0175] ポリマー側鎖へ導入して合成する場合、導入反応は、例えばトリエチルアミン、ベンジルメチルアミン等の3級アミン、ドデシルトリメチルアンモニウムクロライド、テトラメチルアンモニウムクロライド、テトラエチルアンモニウムクロライド、等の4級アンモニウム塩、ピリジン、トリフェニルフォスフィン等を触媒として有機溶剤中、反応温度50～150℃で数～数十時間反応させることにより行える。脂環式エポキシ不飽和化合物の導入量は得られるポリマーの酸価が5～200KOH・mg/gを満たす範囲になるように制御すると好ましい。また、重量平均分子量は500～5,000,000、更には1000～500,000の範囲が好ましい。

エポキシ不飽和化合物としてはグリシジル（メタ）アクリレートやアリルグリシジルエーテル等のエポキシ基としてグリシジル基を有するものも使用可能である。エポキシ不飽和化合物として好ましいものは、脂環式エポキシ基を有する不飽和化合物である。このようなものとしては例えば特開2009-265518号公報段落0045等の記載を参酌でき、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。

[0176] これらの重合性化合物について、その構造や、単独使用か併用か、添加量等の使用方法の詳細は、近赤外線吸収性組成物の最終的な性能設計にあわせて任意に設定できる。例えば、感度の観点では、1分子あたりの不飽和基含量が多い構造が好ましく、多くの場合は2官能以上が好ましい。近赤外線カットフィルタの強度を高める観点では、3官能以上のものがよい。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。近赤外線吸収性組成物に含有される他の成分（例えば、金属酸化物、色素、重合開始剤）との相溶性、

分散性に対しても、重合性化合物の選択・使用法は重要な要因であり、例えば、低純度化合物の使用や2種以上の併用により相溶性を向上させうる。また、支持体などの硬質表面との密着性を向上させる観点で特定の構造を選択することもあり得る。

[0177] 本発明の組成物中における硬化性化合物の添加量は、溶剤を除いた全固形分に対して1～80質量%、より好ましくは5～50質量%、特に好ましくは7～40質量%の範囲である。

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

[0178] <バインダーポリマー>

本発明においては、皮膜特性向上などの目的で、必要に応じて、上記重合性化合物に加えて、バインダーポリマーを含むことができる。バインダーポリマーとしては、アルカリ可溶性樹脂が好ましく用いられる。アルカリ可溶性樹脂を含有することにより、耐熱性などの向上や、塗布適性の微調整に効果がある。

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

[0179] 本発明におけるバインダーポリマーの含有量は、組成物の全固形分中に対して、1～80質量%であることが好ましく、5～50質量%であることがより好ましく、7～30質量%であることがさらに好ましい。

[0180] <界面活性剤>

本発明の組成物は、界面活性剤を含んでいてもよい。界面活性剤は、1種のみを用いてもよいし、2種類以上を組み合わせてもよい。界面活性剤の添加量は、本発明の組成物の固形分に対して、好ましくは0.0001～2質量%であり、より好ましくは0.005～1.0質量%であり、さらに好ましくは、0.01～0.1質量%である。

界面活性剤としては、フッ素系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、シリコン系界面活性剤などの各種界面活性剤を使用できる。

[0181] 特に、本発明の組成物は、フッ素系界面活性剤、およびシリコン系界面活性剤の少なくともいずれかを含有することで、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。これによって、塗布厚の均一性や省液性がより改善する。

即ち、フッ素系界面活性剤およびシリコン系界面活性剤の少なくともいずれか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。

[0182] フッ素系界面活性剤中のフッ素含有率は、3～40質量%が好適であり、より好ましくは5～30質量%であり、特に好ましくは7～25質量%である。フッ素含有率がこの範囲内であるフッ素系界面活性剤は、塗布膜の厚さの均一性や省液性の点で効果的であり、近赤外線吸収性組成物中における溶解性も良好である。

[0183] 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F479、同F482、同F554、同F780、同R08（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S-141、同S-145、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）、エフトップEF301、同EF303、同EF351、同EF352（以上、ジェムコ（株）製）、PF636、PF656、PF6320

、PF6520、PF7002（OMNOVA社製）等が挙げられる。

[0184] フッ素系界面活性剤としては、フルオロ脂肪族基を有する重合体も好ましい。フルオロ脂肪族基を有する重合体としては、フルオロ脂肪族基を有し、該フルオロ脂肪族基が、テロメリゼーション法（テロマー法ともいわれる）、またはオリゴメリゼーション法（オリゴマー法ともいわれる）によって製造されたフルオロ脂肪族化合物から得られたフッ素系界面活性剤が例示される。

ここで、「テロメリゼーション法」とは、低分子量の物質を重合させて分子内に1～2個の活性基を有する化合物の合成方法を意味する。また、「オリゴメリゼーション法」とは、単量体または単量体類の混合物をオリゴマーに転化する方法を意味する。

本発明におけるフルオロ脂肪族基としては、例えば、 $-\text{CF}_3$ 基、 $-\text{C}_2\text{F}_5$ 基、 $-\text{C}_3\text{F}_7$ 基、 $-\text{C}_4\text{F}_9$ 基、 $-\text{C}_5\text{F}_{11}$ 基、 $-\text{C}_6\text{F}_{13}$ 基、 $-\text{C}_7\text{F}_{15}$ 基、 $-\text{C}_8\text{F}_{17}$ 基、 C_9F_{19} 基、 $\text{C}_{10}\text{F}_{21}$ 基が挙げられ、相溶性・塗布性の点から、 $-\text{C}_2\text{F}_5$ 基、 $-\text{C}_3\text{F}_7$ 基、 $-\text{C}_4\text{F}_9$ 基、 $-\text{C}_5\text{F}_{11}$ 基、 $-\text{C}_6\text{F}_{13}$ 基、 $-\text{C}_7\text{F}_{15}$ 基、 $-\text{C}_8\text{F}_{17}$ 基が好ましい。

[0185] 本発明におけるフルオロ脂肪族化合物は、特開2002-90991号公報に記載された方法によって合成することが出来る。

本発明におけるフルオロ脂肪族基を有する重合体としては、本発明におけるフルオロ脂肪族基を有するモノマーと（ポリ（オキシアルキレン））アクリレートおよび／または（ポリ（オキシアルキレン））メタクリレートとの共重合体が好ましい。該共重合体は、不規則に分布しているものでも、ブロック共重合していてもよい。また、前記ポリ（オキシアルキレン）基としては、ポリ（オキシエチレン）基、ポリ（オキシプロピレン）基、ポリ（オキシブチレン）基などが挙げられ、ポリ（オキシエチレンとオキシプロピレンとオキシエチレンとのブロック連結体）基やポリ（オキシエチレンとオキシプロピレンとのブロック連結体）基など同じ鎖長内に異なる鎖長のアルキレンを有するようなユニットでもよい。さらに、フルオロ脂肪族基を有するモ

ノマーと（ポリ（オキシアルキレン））アクリレート（またはメタクリレート）との共重合体は2元共重合体ばかりでなく、異なる2種以上のフルオロ脂肪族基を有するモノマーや、異なる2種以上の（ポリ（オキシアルキレン））アクリレート（またはメタクリレート）などを同時に共重合した3元系以上の共重合体でもよい。

[0186] 本発明におけるフルオロ脂肪族基を有する重合体を含む市販の界面活性剤としては、例えば、特開2012-208494号公報段落0552（対応する米国特許出願公開第2012/0235099号明細書の[0678]）等に記載の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。また、メガファックF-781（大日本インキ化学工業（株）製）、 C_6F_{13} 基を有するアクリレート（またはメタクリレート）と（ポリ（オキシエチレン））アクリレート（またはメタクリレート）と（ポリ（オキシプロピレン））アクリレート（またはメタクリレート）との共重合体、 C_8F_{17} 基を有するアクリレート（またはメタクリレート）と（ポリ（オキシアルキレン））アクリレート（またはメタクリレート）との共重合体、 C_8F_{17} 基を有するアクリレート（またはメタクリレート）と（ポリ（オキシエチレン））アクリレート（またはメタクリレート）と（ポリ（オキシプロピレン））アクリレート（またはメタクリレート）との共重合体、などを使用することができる。

[0187] ノニオン系界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアシルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、グリセリン脂肪酸エステル、オキシエチレンオキシプロピレンブロックコポリマー、アセチレングリコール系界面活性剤、アセチレン系ポリオキシエチレンオキシド等が挙げられる。これらは単独あるいは2種以上を用いることができる。

具体的な商品名としては、サーフィノール61、82、104、104E、104H、104A、104BC、104DPM、104PA、104PG-50、104S、420、440、465、485、504、CT-1

11, CT-121, CT-131, CT-136, CT-141, CT-151, CT-171, CT-324, DF-37, DF-58, DF-75, DF-110D, DF-210, GA, OP-340, PSA-204, PSA-216, PSA-336, SE, SE-F, TG, GA、ダイノール604（以上、日信化学（株）及びAir Products & Chemicals社）、オルフィンA, B, AK-02, CT-151W, E1004, E1010, P, SPC, STG, Y, 32W, PD-001, PD-002W, PD-003, PD-004, EXP. 4001, EXP. 4036, EXP. 4051, AF-103, AF-104, SK-14, AE-3（以上、日信化学（株））、アセチレノールE00, E13T, E40, E60, E81, E100, E200（以上全て商品名、川研ファインケミカル（株）社製）等を挙げることができる。なかでも、オルフィンE1010が好適である。

その他、ノニオン系界面活性剤として具体的には、特開2012-208494号公報段落0553（対応する米国特許出願公開第2012/0235099号明細書の[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号公報段落0554（対応する米国特許出願公開第2012/0235099号明細書の[0680]）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。

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。

[0188] シリコーン系界面活性剤としては、例えば、特開2012-208494号公報段落0556（対応する米国特許出願公開第2012/0235099号明細書の[0682]）等に記載のシリコー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。また、東レ・ダウコーニング（株）製「トーレシリコーンSF8410」、「同SF8427」、「同SH

8400」、「ST80PA」、「ST83PA」、「ST86PA」、モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ社製「TSF-400」、「TSF-401」、「TSF-410」、「TSF-4446」、信越シリコン株式会社製「KP321」、「KP323」、「KP324」、「KP340」等も例示される。

[0189] <重合開始剤>

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

重合開始剤としては、光、熱のいずれか或いはその双方により重合性化合物の重合を開始する能力を有する限り、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。なかでも、重合開始剤としては光重合性化合物であることが好ましい。光で重合を開始させる場合、紫外線領域から可視の光線に対して感光性を有するものが好ましい。

また、熱で重合を開始させる場合には、150～250℃で分解する重合開始剤が好ましい。

[0190] 本発明に用いる重合開始剤としては、少なくとも芳香族基を有する化合物であることが好ましく、例えば、アシルホスフィン化合物、アセトフェノン系化合物、 α -アミノケトン化合物、ベンゾフェノン系化合物、ベンゾインエーテル系化合物、ケタール誘導体化合物、チオキサントン化合物、オキシム化合物、ヘキサアリールビミダゾール化合物、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、チオール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、ヘキサアリールビミダゾール化合物

物、および、チオール化合物が好ましい。

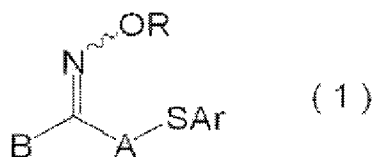
[0191] アセトフェノン系化合物、トリハロメチル化合物、ヘキサアリールビミダゾール化合物、オキシム化合物としては、具体的には、特開 2012-208494 号公報段落 0506~0510（対応する米国特許出願公開第 2012/0235099 号明細書の[0622~0628]）等の記載を参酌でき、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。

[0192] 好ましくは更に、特開 2007-231000 公報、および、特開 2007-322744 公報に記載される環状オキシム化合物に対しても好適に用いることができる。

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

[0193] 具体的には、オキシム化合物としては、下記式（1）で表される化合物も好ましい。なお、オキシムの N-O 結合が（E）体のオキシム化合物であっても、（Z）体のオキシム化合物であっても、（E）体と（Z）体との混合物であってもよい。下記式（1）で表される化合物については、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）または（OX-2）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。

[化53]



[0194]（式（1）中、R および B は各々独立に一価の置換基を表し、A は 2 価の有機基を表し、Ar はアリール基を表す。）

前記 R で表される一価の置換基としては、一価の非金属原子団であることが好ましい。前記一価の非金属原子団としては、炭素数 1~30 のアルキル

基、炭素数 6 ～ 30 のアリール基、炭素数 2 ～ 20 のアシル基、炭素数 2 ～ 20 のアルコキシカルボニル基、炭素数 2 ～ 20 のアリールオキシカルボニル基、複素環基、アルキルチオカルボニル基、アリールチオカルボニル基等が挙げられる。

前記 B で表される一価の置換基としては、アリール基、複素環基、アリールカルボニル基、または、複素環カルボニル基を表す。

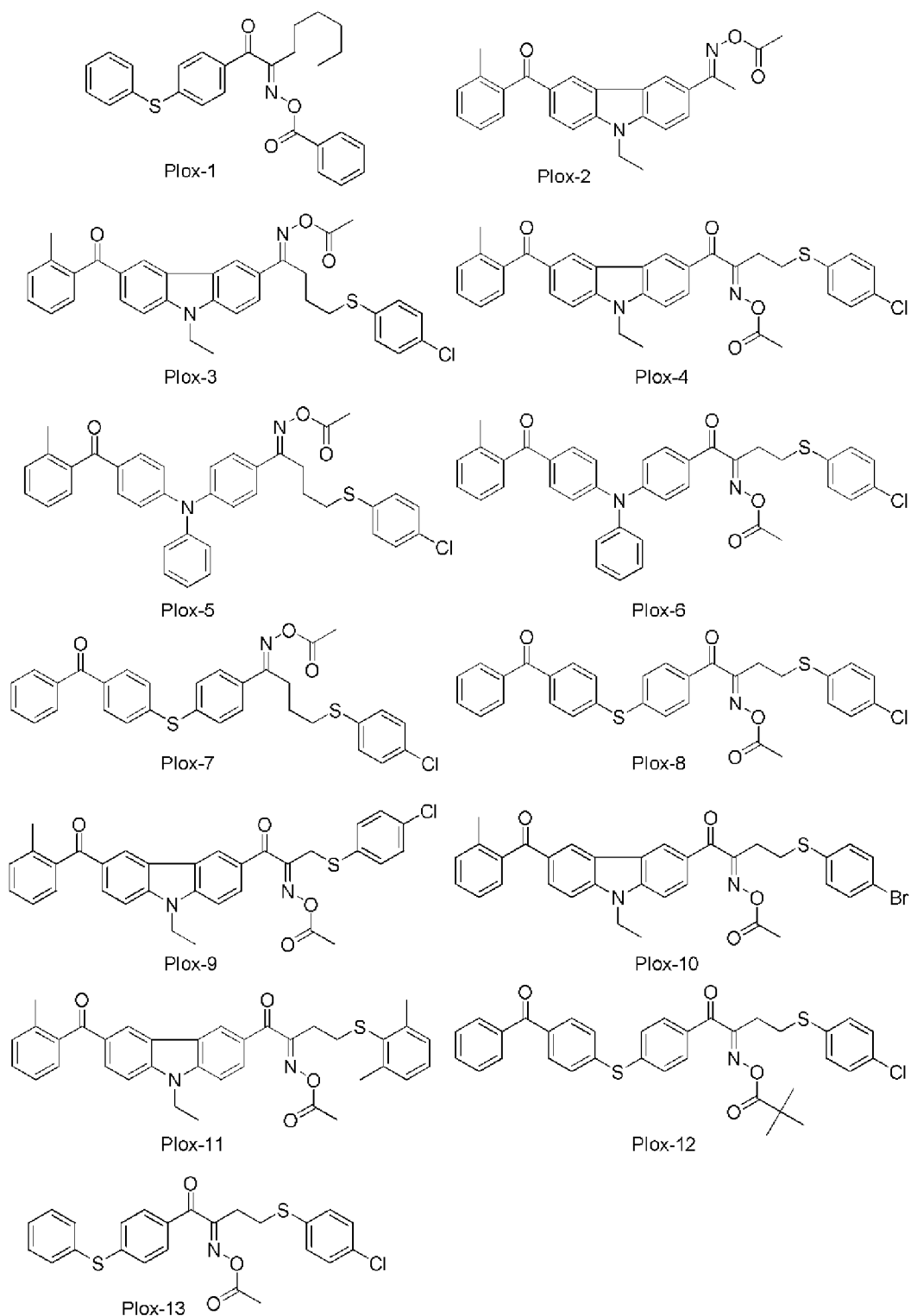
前記 A で表される 2 価の有機基としては、炭素数 1 ～ 12 のアルキレン基、シクロヘキシレン基、アルキニレン基が挙げられる。

これらの基は、1 以上の置換基を有していてもよい。また、前述した置換基は、更に他の置換基で置換されていてもよい。置換基としてはハロゲン原子、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基またはアリールオキシカルボニル基、アシルオキシ基、アシル基、アルキル基、アリール基等が挙げられる。

[0195] 好適に用いられるオキシム化合物の具体例としては、特開 2012-032556 号公報段落 0033、特開 2012-122045 号公報段落 0033 等の記載を参酌でき、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。(P10x-1) ～ (P10x-13) を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0196]

[化54]



[0197] オキシム化合物は、350nm～500nmの波長領域に極大吸収波長を有するものであることが好ましく、360nm～480nmの波長領域に吸収

波長を有するものであることがより好ましく、365 nmおよび455 nmの吸光度が高いものが特に好ましい。

オキシム化合物は、365 nmまたは405 nmにおけるモル吸光係数が、感度の観点から、3,000~300,000であることが好ましく、5,000~300,000であることがより好ましく、10,000~200,000であることが特に好ましい。

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

[0198] 光重合開始剤としては、オキシム化合物、アセトフェノン系化合物、および、アシルホスフィン化合物からなる群より選択される化合物が更に好ましい。例えば、特開平10-291969号公報に記載のアミノアセトフェノン系開始剤、特許第4225898号公報に記載のアシルホスフィンオキシド系開始剤、および、既述のオキシム系開始剤、更にオキシム系開始剤として、特開2001-233842号公報に記載の化合物も用いることができる。

オキシム化合物としては、市販品であるIRGACURE-OXE01（BASF社製）、IRGACURE-OXE02（BASF社製）を用いることができる。アセトフェノン系開始剤としては、市販品であるIRGACURE-907、IRGACURE-369、および、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。

[0199] （熱ラジカル発生剤）

本発明の組成物は、熱ラジカル発生剤を含んでいてもよい。前述の少なくとも1個のエチレン性不飽和二重結合を有する化合物のようなエチレン性不

飽和化合物を含有する場合には、熱ラジカル発生剤を含有することが好ましい。

本発明における熱ラジカル発生剤としては、公知の熱ラジカル発生剤を用いることができる。熱ラジカル発生剤は、熱のエネルギーによってラジカルを発生し、重合性化合物の重合反応を開始又は促進させる化合物である。

好ましい熱ラジカル発生剤としては、芳香族ケトン類、オニウム塩化合物、有機過酸化物、チオ化合物、ヘキサアリールビイミダゾール化合物、ケトオキシムエステル化合物、アシルホスフィンオキシド化合物、ボレート化合物、アジニウム化合物、メタロセン化合物、活性エステル化合物、炭素ハロゲン結合を有する化合物、アゾ系化合物、ビベンジル化合物等が挙げられる。

[0200] 熱ラジカル発生剤の具体例としては、イルガキュアー 184、イルガキュアー 369、イルガキュアー 379、イルガキュアー 651、イルガキュアー 907、イルガキュアー 819（以上、BASF 社製）、ダロキュアー 4265、ダロキュアー TPO（以上、メルク社製）、パーヘキサ H、パーヘキサ HC、パーヘキサ C、パーヘキサ V、パーヘキサ 22、パーブチル H、パークミル D、パーブチル P、パーブチル C、パーブチル D、パーヘキシル D、パーヘキサ 25 B、パーヘキシシン 25 B、パーロイル L、ナイパー BW、ナイパー BMT-K40、ナイパー BMT-M、パーブチル PV、パーヘキサ 25 O、パーオク O、パーヘキシル O、パーブチル O、パーブチル L、パーブチル 355、パーヘキシル I、パーブチル I、パーブチル E、パーヘキサ 25 Z、パーブチル A、パーヘキシル Z、パーブチル ZT、パーブチル Z（以上、日本油脂（株）製）等が挙げられる。

[0201] 熱ラジカル発生剤は、1 種を単独で用いてもよいし、2 種以上を併用することも可能である。

本発明の組成物における熱ラジカル発生剤の添加量は、組成物の全固形分に対して、0.05～15 重量%であることが好ましく、0.1～10 重量%であることがより好ましい。

[0202] (熱酸発生剤)

本発明の組成物は、得られる硬化膜の耐熱性や硬度をより向上させるため熱酸発生剤を用いることができる。その例としては、スルホニウム塩、ベンゾチアゾニウム塩、アンモニウム塩、ホスホニウム塩などのオニウム塩を挙げることができる。スルホニウム塩の例として、例えばアルキルスルホニウム塩、ベンジルスルホニウム塩、ジベンジルスルホニウム塩、置換ベンジルスルホニウム塩、ベンゾチアゾニウム塩などを挙げることができる。

熱酸発生剤としては、スルホニウム塩またはベンゾチアゾニウム塩が好ましく用いられ、特に4-アセトキシフェニルジメチルスルホニウムヘキサフルオロアルセネート、ベンジル-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、4-アセトキシフェニルベンジルメチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジベンジル-4-ヒドロキシフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、4-アセトキシフェニルベンジルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネートまたは3-ベンジルベンゾチアゾリウムヘキサフルオロアンチモネートが好ましく用いられる。

これらの市販品としては、例えばサンエイドS I-L 85、同S I-L 110、同S I-L 110L、同S I-L 145、同S I-L 150、同S I-L 160（以上、三新化学工業（株）製）などが挙げられる。

[0203] 熱酸発生剤は、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を併用することも可能である。

本発明の組成物における熱酸発生剤の添加量は、組成物の全固形分に対して、0.05～15重量%であることが好ましく、0.1～10重量%であることがより好ましい。

[0204] <その他の成分>

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

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

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

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

[0205] 本発明の組成物は、液状とすることができるため、例えば、本発明の組成物を直接塗布し、乾燥させることにより近赤外線カットフィルタを容易に製造でき、上記した従来の近赤外線カットフィルタにおける不十分な製造適性を改善することができる。

[0206] 本発明の近赤外線吸収性組成物の用途は、特に限定されないが、固体撮像素子基板の受光側における近赤外線カットフィルタ用（例えば、ウエハーレベルレンズに対する近赤外線カットフィルタ用など）、固体撮像素子基板の裏面側（受光側とは反対側）における近赤外線カットフィルタ用などを挙げることができる。特に、本発明の近赤外線吸収性組成物を、固体撮像素子用イメージセンサ上に直接塗布し塗膜形成することが好ましい。

特に、本発明の近赤外線吸収性組成物は、銅化合物と、前記式（1）の構造を含有し、膜厚が200 μm 以下であり、可視光透過率が90%以上である、近赤外線カットフィルタとすることが好ましい。

また、本発明の近赤外線吸収性組成物の粘度は、塗布により赤外線カット

層を形成する場合、 $1\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以上 $3000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下の範囲にあることが好ましく、より好ましくは $10\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以上 $2000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下の範囲であり、さらに好ましくは $100\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以上 $1500\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下の範囲である。

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

本発明の近赤外線吸収性組成物の全固形分は、塗布方法により変更されるが、組成物に対して $1\sim 50$ 質量%であることが好ましく、 $1\sim 30$ 質量%であることがより好ましく、 $10\sim 30$ 質量%であることがさらに好ましい。

[0207] 本発明は、上記近赤外線吸収性組成物を硬化させた近赤外線カット層と誘電体多層膜を有する積層体としてもよい。例えば、(i)透明支持体、近赤外線カット層、誘電体多層膜が該順に設けられた態様、(ii)近赤外線カット層、透明支持体、誘電体多層膜が該順に設けられた態様がある。上記透明支持体としては、ガラス基板や透明樹脂基板が挙げられる。

上記誘電体多層膜は、近赤外線を反射および／または吸収する能力を有する膜である。

[0208] 誘電体多層膜の材料としては、例えばセラミックを用いることができる。あるいは、近赤外域に吸収を有する貴金属膜を近赤外線カットフィルタの可視光の透過率に影響のないよう、厚みと層数を考慮して用いてもよい。

誘電体多層膜としては具体的には、高屈折率材料層と低屈折率材料層とを交互に積層した構成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 $1.7\sim 2.5$ の材料が通常選択される。

この材料としては、例えば、酸化チタン（チタニア）、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、酸化インジウムや、これら酸化物を主成分とし酸化チタン、酸化錫および／または酸化セリウムなどを少量含有させたものが挙げられる。これらの中でも、酸化チタン（チタニア）が好ましい。

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1.2～1.6の材料が通常選択される。

この材料としては、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および六フッ化アルミニウムナトリウムが挙げられる。これらの中でも、シリカが好ましい。

これら高屈折率材料層およ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 λ （nm）の $0.1\lambda \sim 0.5\lambda$ の厚みである。厚みが上記範囲外になると、屈折率（ n ）と膜厚（ d ）との積（ $n \times d$ ）が $\lambda/4$ 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・透過をコントロールしにくい傾向にある。

また、誘電体多層膜における積層数は、好ましくは5～50層であり、より好ましくは10～45層である。

[0209] 誘電体多層膜の形成方法としては、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、これを前記膜に接着剤で張り合わせる方法や、前記膜上に直接、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方法を挙げることができる。

誘電体多層膜を蒸着した際に基板にソリが生じてしまう場合には、これを解消するために、基板両面へ誘電体多層膜を蒸着する、基板の誘電体多層膜を蒸着した面に紫外線等の放射線を照射する等の方法をとる事ができる。なお、放射線を照射する場合、誘電体多層膜の蒸着を行いながら照射してもよ

いし、蒸着後別途照射してもよい。

[0210] 本発明は、固体撮像素子基板の受光側において、本発明の近赤外線吸収性組成物を適用（好ましくは塗布や印刷、さらに好ましくはアプリケーション塗布）することにより膜を形成する工程、乾燥する工程を有する、近赤外線カットフィルタの製造方法にも関する。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。

[0211] 支持体は、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良い。

近赤外線吸収性組成物（塗布液）を支持体上に塗布する方法は、例えば、スピンコーター、スリットスピンコーター、スリットコーター、スクリーン印刷、アプリケーション塗布等を用いることにより実施できる。

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

[0212] 前記膜の厚みとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。前記膜の厚みとしては、例えば、1μm～500μmが好ましく、1μm～300μmがより好ましく、1μm～200μmが特に好ましい。本発明では、このような薄い膜とした場合でも、近赤外線遮光性を維持することができる。

[0213] 本発明の近赤外線吸収性組成物を用いて近赤外線カットフィルタを形成する方法は、その他の工程を含んでも良い。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る。その他の工程としては、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。

[0214] ＜前加熱工程・後加熱工程＞

前加熱工程および後加熱工程における加熱温度は、通常、80℃～200

℃であり、90℃～150℃であることが好ましい。

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

[0215] <硬化処理工程>

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

前記硬化処理工程としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、全面露光処理、全面加熱処理などが好適に挙げられる。ここで、本発明において「露光」とは、各種波長の光のみならず、電子線、X線などの放射線照射をも包含する意味で用いられる。

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

露光方式としては、ステッパ露光や、高圧水銀灯による露光などが挙げられる。

露光量は5～3000mJ/cm²が好ましく、10～2000mJ/cm²がより好ましく、50～1000mJ/cm²が特に好ましい。

[0216] 全面露光処理の方法としては、例えば、形成された前記膜の全面を露光する方法が挙げられる。近赤外線吸収性組成物が重合性化合物を含有する場合、全面露光により、上記組成物で形成される膜中の重合成分の硬化が促進され、前記膜の硬化が更に進行し、機械的強度、耐久性が改良される。

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

[0217] また、全面加熱処理の方法としては、形成された前記膜の全面を加熱する方法が挙げられる。全面加熱により、パターンの膜強度が高められる。

全面加熱における加熱温度は、 80°C ～ 250°C が好ましく、 120°C ～ 250°C がより好ましい。該加熱温度が 120°C 以上であれば、加熱処理によって膜強度が向上し、 250°C 以下であれば、前記膜中の成分の分解が生じ、膜質が弱く脆くなることを防止できる。

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

全面加熱を行う装置としては、特に制限はなく、公知の装置の中から、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ドライオーブン、ホットプレート、IRヒーターなどが挙げられる。

[0218] また、本発明は、固体撮像素子基板と、前記固体撮像素子基板の受光側に配置された近赤外線カットフィルタとを有するカメラモジュールであって、前記近赤外線カットフィルタが本発明の近赤外線カットフィルタである、カメラモジュールにも関する。

[0219] 以下、本発明の実施形態に係るカメラモジュールを、図1および図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および図2にわたり、共通する部分には共通する符号を付す。

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

[0220] 図1は、固体撮像素子を備えたカメラモジュールの構成を示す概略断面図である。

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

詳細には、カメラモジュール200は、シリコン基板の第1の主面に撮像素子部を備えた固体撮像素子基板100と、固体撮像素子基板100の第1の主面側（受光側）に設けられた平坦化層（図1には不図示）と、平坦化層の上に設けられた近赤外線カットフィルタ42と、近赤外線カットフィルタ

４２の上方に配置され内部空間に撮像レンズ４０を有するレンズホルダー５０と、固体撮像素子基板１００およびガラス基板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２０、４５により接着されている。

本発明は、固体撮像素子基板と、前記固体撮像素子基板の受光側に配置された近赤外線カットフィルタとを有するカメラモジュールの製造方法であって、固体撮像素子基板の受光側において、上記本発明の近赤外線吸収性組成物を適用することにより膜を形成する工程にも関する。

よって、本実施形態に係るカメラモジュールにおいては、例えば、平坦化層の上に、本発明の近赤外線吸収性組成物を塗布することにより膜を形成して、近赤外線カットフィルタ４２を形成できる。近赤外線吸収性組成物を塗布して近赤外線カットフィルタ４２形成する方法は前記した通りである。

カメラモジュール２００では、外部からの入射光ｈが、撮像レンズ４０、近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、固体撮像素子基板１００の撮像素子部に到達するようになっている。また、カメラモジュール２００は、固体撮像素子基板１００の第２の主面側で、ハンダボール６０（接続材料）を介して回路基板７０に接続されている。

カメラモジュール２００は、ガラス基板３０を省略し、平坦化層に直接近赤外線カットフィルタを設けてもよく、平坦化層を省略し、ガラス基板３０上に近赤外線カットフィルタを設けるようにしてもよい。

[0221] 図２は、図１中の固体撮像素子基板１００を拡大した断面図である。

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

但し、ソルダレジスト層 24 は省略されていてもよい。

固体撮像素子基板 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基板 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。

実施例

[0222] 以下に実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り、適宜、変更することができる。従って、本発明の範囲は以下に示す具体例に限定されるものではない。

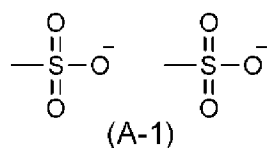
[0223] 本実施例において、以下の略号を採用した。

<銅化合物>

下記化合物は、下記 2 つの構造をそれぞれ配位子として有する銅錯体を示す。下記化合物中、「—」は、銅と配位結合する部位を示す。例えば、銅化合物 A-1 ~ A-4 では、下記 2 つの構造を配位子とするスルホン酸銅錯体を示す。銅化合物 A-5、A-6 では、下記 2 つの構造を配位子とするリン含有銅錯体を示す。銅化合物 A-7、A-8 では、カルボン酸基を含有する銅錯体を示す。

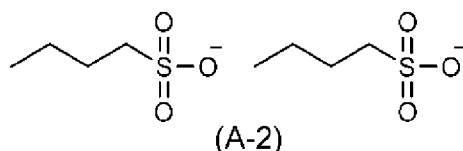
銅化合物 A-1：下記化合物

[化55]



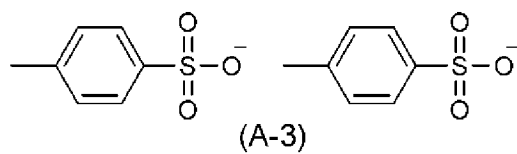
銅化合物 A-2：下記化合物

[化56]



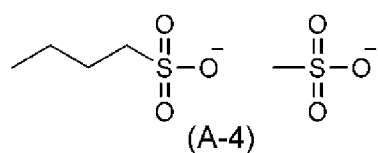
銅化合物 A - 3 : 下記化合物

[化57]



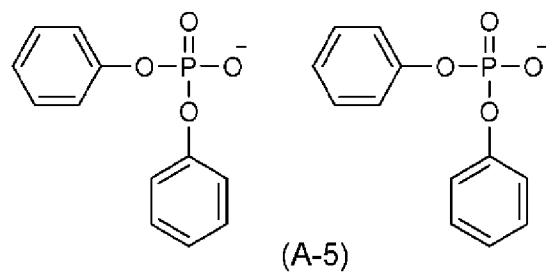
銅化合物 A - 4 : 下記化合物

[化58]



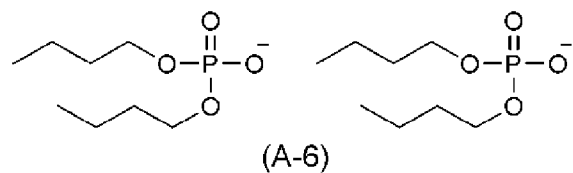
銅化合物 A - 5 : 下記化合物

[化59]



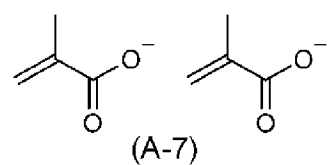
銅化合物 A - 6 : 下記化合物

[化60]



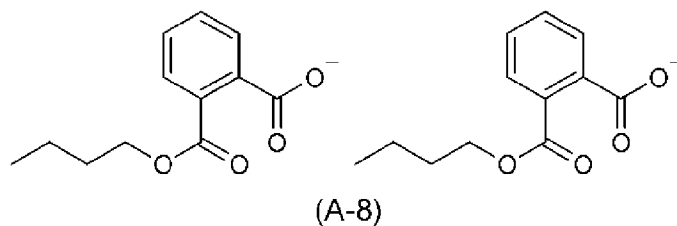
銅化合物 A - 7 : 下記化合物

[化61]



銅化合物 A-8 : 下記化合物

[化62]



[0224] (銅化合物 A-1 の合成例)

上述したスルホン酸化合物 A-1 をメタノールに溶解した。この溶液を 50℃ に昇温した後、酢酸銅のメタノール溶液を滴下し、50℃ にて 2 時間反応させた。反応終了後、エバポレータにて発生した酢酸及び溶剤を留去することで銅化合物 A-1 を得た。

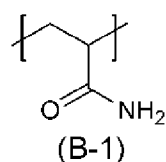
スルホン酸化合物 A-1 を上述したスルホン酸化合物 A-2 ~ A-4、リン含有化合物 A-5、A-6 及びカルボン酸基を含有する化合物 A-7、A-8 に変更したこと以外は、銅化合物 A-1 の場合と同様にして、銅化合物 A-2 ~ A-8 を得た。

[0225] <前記式 (1) の構造を含有する化合物>

前記式 (1) の構造を含有する化合物として、下記 B-1 ~ B-7 で示される $RC(=O)NR$ 部分構造を含有する化合物を用いた。

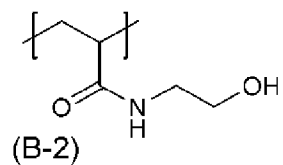
B-1 : 下記構造を有する化合物 : ポリアクリルアミド (ALDRICH 社製, 水溶液)

[化63]



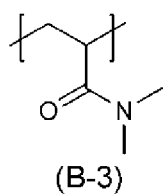
B-2 : 下記構造を有する化合物 (重量平均分子量 : 100,000)

[化64]



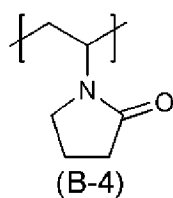
B-3：下記構造を有する化合物（重量平均分子量：50,000）

[化65]



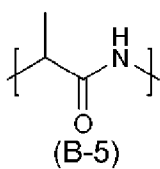
B-4：下記構造を有する化合物：ポリビニルピロリドンK-30W（日本触媒社製）

[化66]



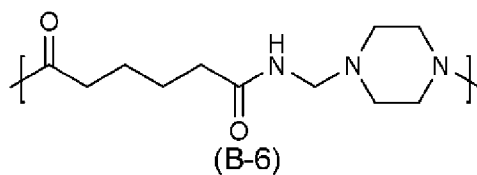
B-5：下記構造を有する化合物（重量平均分子量：50,000）

[化67]



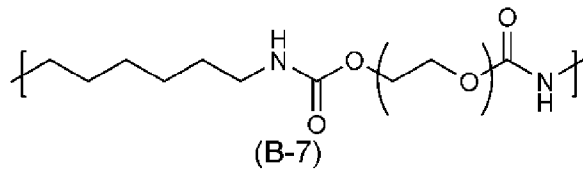
B-6：下記構造を有する化合物（重量平均分子量：50,000）

[化68]



B-7 : 下記構造を有する化合物 (重量平均分子量 : 50,000)

[化69]



<硬化性化合物>

C-1 : KAYARAD D-320 : (日本化薬社製、ジペンタエリスリトールテトラアクリレート)

C-2 : M-510 : (東亜合成社製、多塩基酸変性アクリルオリゴマー)

C-3 : M-520 : (東亜合成社製、多塩基酸変性アクリルオリゴマー)

C-4 : DPCA-60 : (日本化薬社製、ペンチレンオキシ鎖を6個有する6官能アクリレート)

C-5 : JER157S65 : エポキシ樹脂 (ジャパンエポキシレジン社製)

C-6 : NKエステルATM-35E : エチレンオキシ変性ペンタエリスリトールテトラアクリレート (重合性化合物) (新中村化学社製)

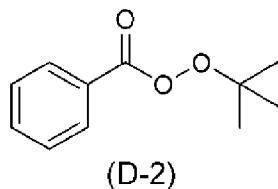
C-7 : EX-321 : エポキシ樹脂 (ナガセケムテックス社製)

<その他の化合物>

D-1 : サンエイドSI-110L (三新化学工業社製、熱酸発生剤)

D-2 : 下記化合物 : パープチルZ (日油社製)

[化70]



<溶剤>

MeOH : メタノール EtOH : エタノール

[0226] <近赤外線吸収性組成物の評価>

<<近赤外線吸収性組成物の調製>>

上記の化合物を表 1 に記載のように組み合わせて、実施例 1 ～ 24 の近赤外線吸収性組成物を調製した。なお、実施例の添加量は下記の通りであり、表 1 中の「－」は下記の化合物が添加されないことを意味する。

・銅化合物	40 質量部
・前記式 (1) で表される化合物	20 質量部
・硬化性化合物	35 質量部
・その他の化合物	5 質量部
・溶剤	100 質量部

[0227] <<近赤外線カットフィルタの作成>>

実施例で調製した近赤外線吸収性組成物の各々を、アプリケーション塗布法 (YOSHIMITS SEIKI 製のベーカーアプリケーションター、YBA-3 型をスリット幅 250 μm に調整して使用) を用いて、ガラス基板上にアプリケーション塗布し、100℃、120 秒間の前加熱 (プリベーク) を行った。その後、全てのサンプルについて、180℃、180 秒間、ホットプレートで加熱して、膜厚 70 μm の近赤外線カットフィルタを得た。

<<近赤外線遮蔽性評価>>

上記のようにして得た近赤外線カットフィルタにおける波長 800 nm の透過率を分光光度計 U-4100 (日立ハイテクノロジーズ社製) を用いて測定した。近赤外線遮蔽性を以下の基準で評価した。結果を以下の表 1 に示す。

- A : 800 nm の透過率 $\leq 5\%$
- B : $5\% < 800 \text{ nm の透過率} \leq 7\%$
- C : $7\% < 800 \text{ nm の透過率} \leq 10\%$
- D : $10\% < 800 \text{ nm の透過率}$

[0228] <<耐湿性評価>>

上記のようにして得た近赤外線カットフィルタを 60℃/90%RH の高温高湿下で 1 時間放置した。耐湿性試験前と耐湿性試験後とのそれぞれにおい

て、近赤外線カットフィルタの波長700～1400nmにおける最大吸光度 ($Abs\lambda_{max}$) と、波長400～700nmにおける最小吸光度 ($Abs\lambda_{min}$) とを、分光光度計U-4100 (日立ハイテクノロジーズ社製) を用いて測定し、「 $Abs\lambda_{max}/Abs\lambda_{min}$ 」で表される吸光度比を求めた。

| (試験前における吸光度比－試験後における吸光度比) / 試験前における吸光度比 $\times 100$ | (%) で表される吸光度比変化率を以下の基準で評価した。

A : 吸光度比変化率 $\leq 2\%$

B : $2\% < \text{吸光度比変化率} \leq 4\%$

C : $4\% < \text{吸光度比変化率} \leq 7\%$

D : $7\% < \text{吸光度比変化率}$

[0229] [表1]

	銅化合物	RC(=O)NR部分構造を有する化合物	RC(=O)NR部分構造を有する化合物1gに対する銅化合物の含有量(モル)	硬化性化合物	その他の化合物	溶剤	近赤外線遮蔽性	耐湿性
実施例1	A-1	B-1	7.88E-03	-	-	水	A	B
実施例2	A-1	B-2	7.88E-03	-	-	水	A	B
実施例3	A-1	B-3	7.88E-03	-	-	水	A	B
実施例4	A-1	B-4	7.88E-03	-	-	水	A	B
実施例5	A-1	B-5	7.88E-03	-	-	MeOH	A	B
実施例6	A-1	B-6	7.88E-03	-	-	MeOH	A	B
実施例7	A-1	B-7	7.88E-03	-	-	MeOH	A	B
実施例8	A-2	B-4	5.92E-03	-	-	水	A	B
実施例9	A-3	B-4	4.93E-03	-	-	MeOH	A	B
実施例10	A-4	B-4	6.76E-03	-	-	MeOH	A	B
実施例11	A-5	B-4	3.56E-03	-	-	MeOH	A	B
実施例12	A-6	B-4	4.15E-03	-	-	MeOH	A	B
実施例13	A-7	B-4	8.56E-03	-	-	MeOH	A	B
実施例14	A-8	B-4	3.95E-03	-	-	MeOH	A	B
実施例15	A-4	B-3	6.76E-03	C-1	-	MeOH	A	A
実施例16	A-4	B-3	6.76E-03	C-2	-	MeOH	A	A
実施例17	A-4	B-3	6.76E-03	C-3	-	MeOH	A	A
実施例18	A-4	B-3	6.76E-03	C-4,C-5(各17.5質量部)	-	EtOH	A	A
実施例19	A-4	B-3	6.76E-03	C-5	-	EtOH	A	A
実施例20	A-4	B-3	6.76E-03	C-6	-	MeOH	A	A
実施例21	A-4	B-3	6.76E-03	C-7	-	MeOH	A	A
実施例22	A-4	B-3	6.76E-03	C-6	-	MeOH	A	A
実施例23	A-4	B-4	6.76E-03	C-5	D-1	EtOH	A	A
実施例24	A-4	B-5	6.76E-03	C-6	D-2	MeOH	A	A

[0230] 上記表1から明らかなとおり、実施例1～24の近赤外線吸収性組成物は、硬化膜としたときに高い近赤外線遮蔽性を維持しつつ、耐湿性に優れた硬化膜を形成することができた。銅化合物の含有量は、下記式(1)で示される部分構造を有する化合物1gに対して、 $3 \times 10^{-3} \sim 1$ モルであることが好ましく、 $3 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-2}$ モルであることがより好ましく、 $6 \times 10^{-3} \sim 7$

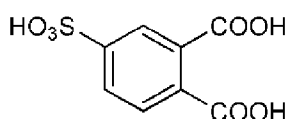
× 10⁻³モルであることがさらに好ましい。

[0231] <<実施例 25>>

下記の化合物を混合して、実施例 25 の近赤外線吸収性組成物を調製した。

- ・ 下記スルホフタル酸を配位子として有する銅錯体 10 質量部
- ・ 前記式 (1) で表される化合物 10 質量部
- ・ 溶剤 (水) 80 質量部

[化71]



(スルホフタル酸銅錯体の合成方法)

スルホフタル酸 5.3% 水溶液をメタノールに溶かし、この溶液を 50℃ に昇温した後、水酸化銅を加え 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錯体 A (8.57 g) を得た。

実施例 25 の近赤外線吸収性組成物では、実施例 1 ~ 24 と比較して近赤外線吸収能がさらに高まることが確認された。

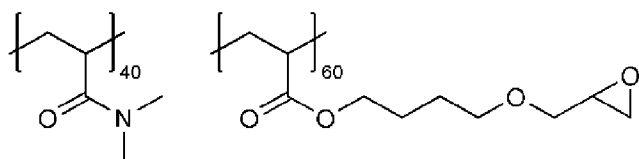
[0232] <<実施例 26>>

下記の化合物を混合して、実施例 26 の近赤外線吸収性組成物を調製した。

- ・ 上記スルホフタル酸銅錯体 10 質量部
- ・ 下記バインダー A 10 質量部
- ・ 溶剤 (水) 80 質量部

[0233] バインダー A : 下記化合物

[化72]



[0234] <<実施例 2 7 ~ 5 1 >>

実施例 2 6 において、スルホフタル酸銅錯体に代えて下記表 2 に記載の化合物（配位子原料）と銅成分と反応させた銅錯体を用いたこと以外は実施例 2 6 と同様にして、実施例 2 7 ~ 5 1 の近赤外線吸収性組成物を調製した。

実施例 2 7 ~ 5 1 の近赤外線吸収性組成物では、実施例 1 ~ 2 4 と比較してさらに近赤外線吸収能が高まることが確認された。

下記表 2 中、配位子原料（酸）とは、上述した銅錯体を得るために用いられるものである。また、「—」は、化合物（i i）が使用されないことを表す。

[表2]

	配位子原料(酸)			酸基/Cu比
	化合物 (i)	化合物 (ii)	(i):(ii) [mol比]	
实施例27		—	1:0	2/1
实施例28		—	1:0	2/1
实施例29		—	1:0	2/1
实施例30		—	1:0	2/1
实施例31		—	1:0	2/1
实施例32		—	1:0	2/1
实施例33		—	1:0	2/1
实施例34		—	1:0	4/1
实施例35		—	1:0	2/1
实施例36		—	1:0	6/1
实施例37		—	1:0	3/1
实施例38		—	1:0	2/1
实施例39		—	1:0	2/1
实施例40		—	1:0	2/1
实施例41		—	1:0	2/1
实施例42		—	1:0	2/1
实施例43		—	1:0	2/1
实施例44		—	1:0	2/1
实施例45		—	1:0	2/1
实施例46		—	1:0	2/1
实施例47			1:1	2/1
实施例48			3:1	2/1
实施例49			1:1	2/1
实施例50			1:1	2/1
实施例51			1:1	2/1

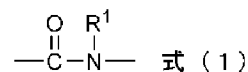
符号の説明

- [0235] 1 0 シリコン基板
- 1 2 撮像素子
- 1 3 層間絶縁膜
- 1 4 ベース層
- 1 5 カラーフィルタ
- 1 6 オーバーコート
- 1 7 マイクロレンズ
- 1 8 遮光膜、
- 2 0 接着剤
- 2 2 絶縁膜
- 2 3 金属電極
- 2 4 ソルダレジスト層
- 2 6 内部電極
- 2 7 素子面電極、
- 3 0 ガラス基板
- 4 0 撮像レンズ
- 4 2 近赤外線カットフィルタ
- 4 4 遮光兼電磁シールド
- 4 5 接着剤
- 4 6 平坦化層、
- 5 0 レンズホルダー
- 6 0 ハンダボール
- 7 0 回路基板
- 1 0 0 固体撮像素子基板

請求の範囲

- [請求項1] 銅化合物と、
 下記式（１）で示される部分構造を有する化合物とを含有し、
 前記銅化合物の含有量が、下記式（１）で示される部分構造を有する
 化合物 1 g に対して $3 \times 10^{-3} \sim 1$ モルである、近赤外線吸収性組成
 物。

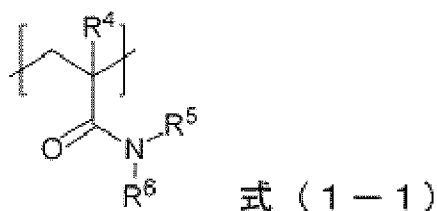
[化1]



式（１）中、 R^1 は水素原子または有機基を表す。

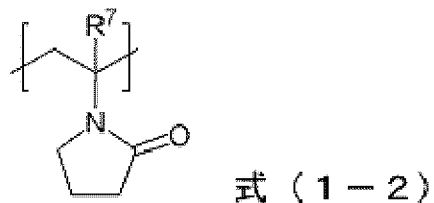
- [請求項2] 前記式（１）で示される部分構造を有する化合物の含有量が、前記近
 赤外線吸収性組成物中 5 ～ 80 質量％である、請求項 1 に記載の近赤
 外線吸収性組成物。
- [請求項3] 前記銅化合物が銅錯体である、請求項 1 または 2 に記載の近赤外線吸
 収性組成物。
- [請求項4] 前記式（１）で示される部分構造を有する化合物がポリマーである、
 請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の近赤外線吸収性組成物。
- [請求項5] 前記ポリマーの側鎖に前記式（１）で示される部分構造を含有する、
 請求項 4 に記載の近赤外線吸収性組成物。
- [請求項6] 前記式（１）で示される部分構造を有する化合物が、下記式（１－１）
 ）～（１－５）のいずれかで表される構造を有する、請求項 1 ～ 5 の
 いずれか 1 項に記載の近赤外線吸収性組成物。

[化2]

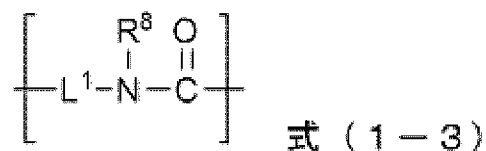


式（１－１）中、 R^4 は水素原子またはメチル基を表し、 R^5 および R^6

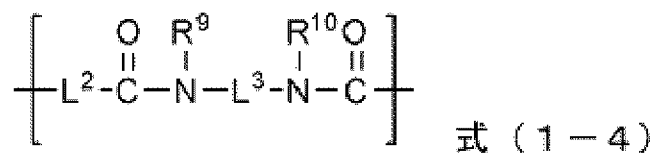
はそれぞれ独立して水素原子または有機基を表す。



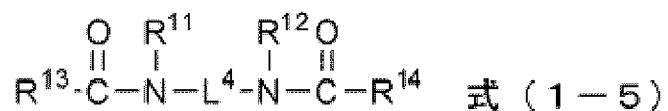
式 (1-2) 中、 R^7 は水素原子またはメチル基を表す。



式 (1-3) 中、 L^1 は二価の連結基を表し、 R^8 は水素原子または有機基を表す。



式 (1-4) 中、 L^2 および L^3 はそれぞれ独立して二価の連結基を表し、 R^9 および R^{10} はそれぞれ独立して水素原子または有機基を表す。



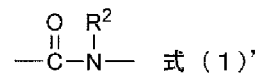
式 (1-5) 中、 L^4 は二価の連結基を表し、 $R^{11} \sim R^{14}$ はそれぞれ独立して水素原子または有機基を表す。

- [請求項7] 前記式 (1) で示される部分構造を有する化合物が前記式 (1-1) で表される化合物である、請求項6に記載の近赤外線吸収性組成物。
- [請求項8] 硬化性化合物および溶剤をさらに含有する、請求項1～7のいずれか1項に記載の近赤外線吸収性組成物。
- [請求項9] 前記近赤外線吸収性組成物の固形分が35～90質量%である、請求項1～8のいずれか1項に記載の近赤外線吸収性組成物。

[請求項10] 固体撮像素子用イメージセンサ上に塗膜形成して用いられる、請求項1～9のいずれか1項に記載の近赤外線吸収性組成物。

[請求項11] 銅化合物と、
下記式(1)'で示される部分構造を有し、かつ、アニオン性基を有しない化合物とを含有する、近赤外線吸収性組成物。

[化3]



式(1)'中、R²は水素原子または有機基を表す。

[請求項12] 前記式(1)で示される部分構造を有する化合物が、エポキシ基またはオキシタニル基をさらに含有する、請求項1～10のいずれか1項に記載の近赤外線吸収性組成物。

[請求項13] 前記式(1)で示される部分構造を有する化合物が、前記式(1)で示される部分構造を有する繰り返し単位とエポキシ基またはオキシタニル基を有する繰り返し単位とを含む重合体である、請求項1～10のいずれか1項に記載の近赤外線吸収性組成物。

[請求項14] 前記式(1)'で示される部分構造を有する化合物が、エポキシ基またはオキシタニル基をさらに含有する、請求項11に記載の近赤外線吸収性組成物。

[請求項15] 前記式(1)'で示される部分構造を有する化合物が、前記式(1)で示される部分構造を有する繰り返し単位とエポキシ基またはオキシタニル基を有する繰り返し単位とを含む重合体である、請求項11または14に記載の近赤外線吸収性組成物。

[請求項16] 請求項1～15のいずれか1項に記載の近赤外線吸収性組成物を用いて作成された近赤外線カットフィルタ。

[請求項17] 固体撮像素子基板と、前記固体撮像素子基板の受光側に配置された請求項16に記載の近赤外線カットフィルタとを有するカメラモジュール。

- [請求項18] 固体撮像素子基板と、前記固体撮像素子基板の受光側に配置された近赤外線カットフィルタとを有するカメラモジュールの製造方法であって、
- 固体撮像素子基板の受光側において、請求項1～15のいずれか1項に記載の近赤外線吸収性組成物を塗布することにより近赤外線カットフィルタを形成する工程を有する、カメラモジュールの製造方法。

[図1]

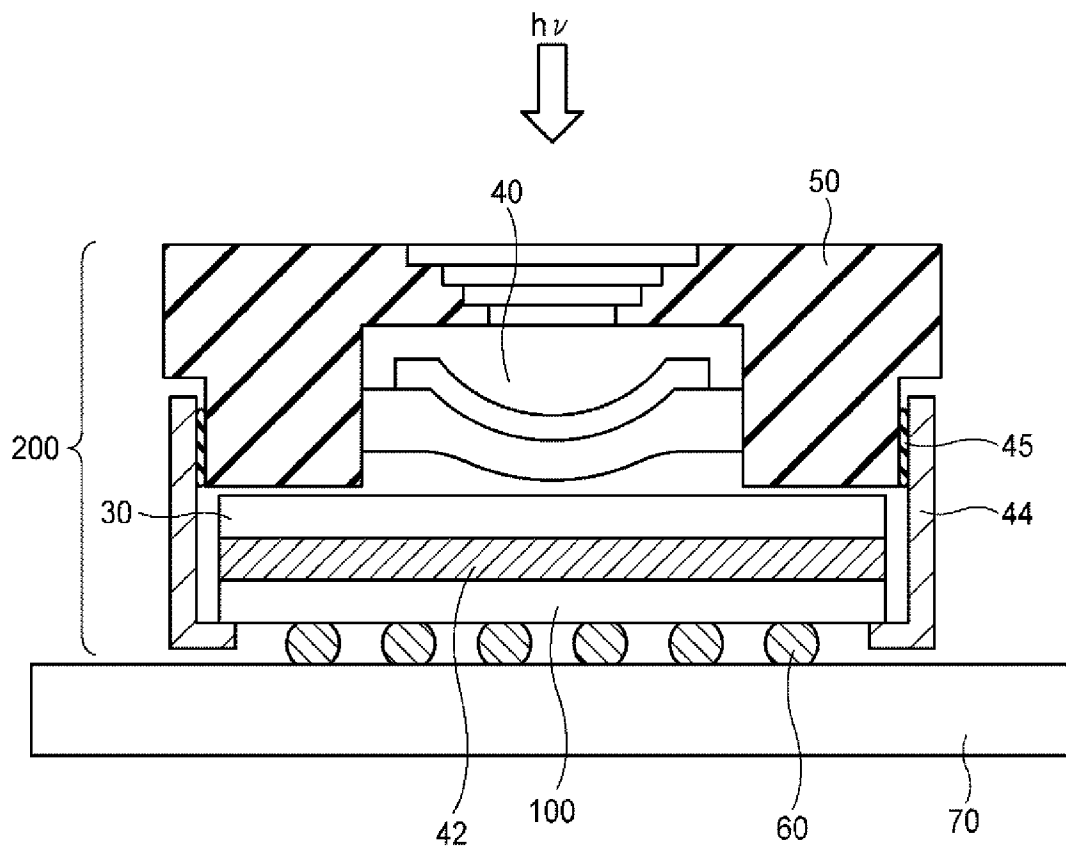
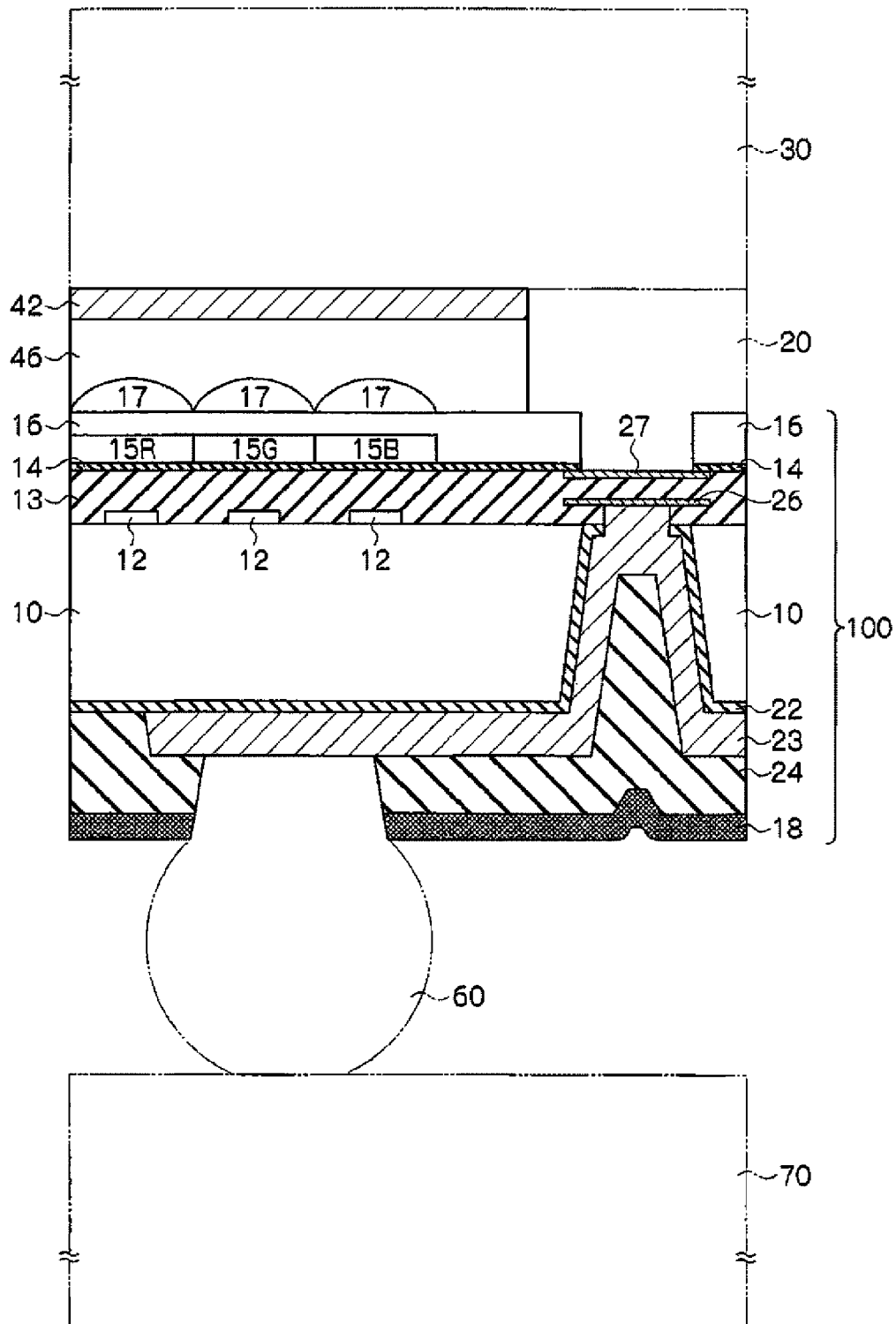
FIG. 1

FIG. 2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/052303

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G02B5/22(2006.01)i, C09K3/00(2006.01)i, G03B11/00(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G02B5/22, C09K3/00, G03B11/00

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)

CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 2011-227528 A (Uni-Chemical Co., Ltd.), 10 November 2011 (10.11.2011), claims 1 to 10; paragraphs [0019], [0021] to [0035], [0055] to [0058], [0066] (Family: none)	1-7, 9, 16 8, 10, 17-18 11-15
X Y A	WO 99/26952 A1 (Kureha Chemical Industry Co., Ltd.), 03 June 1999 (03.06.1999), page 28, line 2 to page 40, line 38; page 55, lines 7 to 12 (Family: none)	11, 16 8, 17-18 1-7, 9-10, 12-15

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
17 April, 2014 (17.04.14)

Date of mailing of the international search report
28 April, 2014 (28.04.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/052303

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2008-91535 A (Fujifilm Corp.), 17 April 2008 (17.04.2008), paragraphs [0033] to [0034], [0173] to [0177]; fig. 1 (Family: none)	10, 17-18 1-9, 11-16
Y A	WO 2004/006336 A1 (Toppan Printing Co., Ltd.), 15 January 2004 (15.01.2004), claim 27; page 23, line 15 to page 25, line 2; fig. 7 & JP 4622516 B & US 2004/0185588 A1 & EP 1667231 A1 & CA 2462945 A & AU 2003248253 A & CN 1579022 A & TW 278991 B	10, 17-18 1-9, 11-16

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. G02B5/22(2006.01)i, C09K3/00(2006.01)i, G03B11/00(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. G02B5/22, C09K3/00, G03B11/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 年

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

CAplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y A	JP 2011-227528 A（ユニケミカル株式会社）2011. 11. 10, 【請求項 1】 - 【請求項 10】，段落【0019】，【0021】 - 【0035】， 【0055】 - 【0058】，【0066】 (ファミリーなし)	1-7, 9, 16 8, 10, 17-18 11-15
X Y A	WO 99/26952 A1（呉羽化学工業株式会社）1999. 06. 03, 第 28 頁第 2 行目-第 40 頁第 38 行目，第 55 頁第 7 行目-第 12 行目 (ファミリーなし)	11, 16 8, 17-18 1-7, 9-10, 12-15

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 7 . 0 4 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

2 8 . 0 4 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官（権限のある職員）

素川 慎司

2 0

4 8 4 4

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

C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y A	JP 2008-91535 A (富士フイルム株式会社) 2008. 04. 17, 段落【0033】 - 【0034】 , 【0173】 - 【0177】 , 【図 1】 (ファミリーなし)	10, 17-18 1-9, 11-16
Y A	WO 2004/006336 A1 (凸版印刷株式会社) 2004. 01. 15, 請求項 27, 第 23 頁第 15 行目-第 25 頁第 2 行目, 第 7 図 & JP 4622516 B & US 2004/0185588 A1 & EP 1667231 A1 & CA 2462945 A & AU 2003248253 A & CN 1579022 A & TW 278991 B	10, 17-18 1-9, 11-16