

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014 年 1 月 30 日(30.01.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/017295 A1

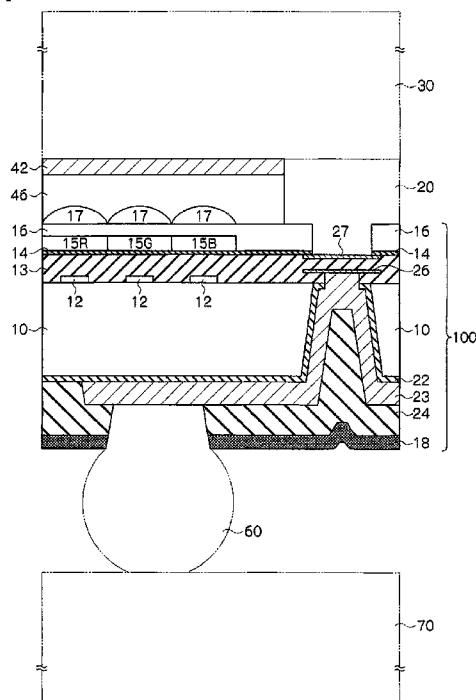
- (51) 国際特許分類:
G02B 5/22 (2006.01) *C09B 57/10* (2006.01)
C09K 3/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/068814
- (22) 国際出願日: 2013 年 7 月 10 日(10.07.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2012-167756 2012 年 7 月 27 日(27.07.2012) JP
- (71) 出願人: 富士フイルム株式会社(FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布 2 丁目 2 6 番 3 0 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 朴 星戊(BAK Seongmu); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 人見 誠一(HITOMI Seichi); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人特許事務所サイクス(SIKS & CO.); 〒1040031 東京都中央区京橋一丁目 8 番 7 号 京橋日殖ビル 8 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI

[続葉有]

(54) Title: NEAR-INFRARED ABSORBENT COMPOSITION, NEAR-INFRARED CUTOFF FILTER USING SAME, METHOD FOR MANUFACTURING NEAR-INFRARED CUTOFF FILTER, AND CAMERA MODULE AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

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

[図2]



(57) Abstract: Provided is a near-infrared absorbent composition in which transmittance of visible light rays and reduction of transmittance post baking are suppressed even when the solid content ratio of copper complexes is increased, and which has excellent near-infrared shielding properties even in a thin film, and is capable of being applied. A near-infrared absorbent composition containing a copper complex, a polyfunctional polymerizable compound, and a solvent, wherein the solid content of the near-infrared absorbent composition is 35-90% by mass.

(57) 要約: 薄膜であっても近赤外線遮蔽性に優れ、塗布することが可能であり、銅錯体の固形分割合を増やしても可視光線の透過率およびポストバーク後の透過率減少を抑制した近赤外線吸収性組成物の提供。銅錯体、多官能重合性化合物および溶剤を含有する近赤外線吸収性組成物であって、前記近赤外線吸収性組成物の固形分が35~90質量%である、近赤外線吸収性組成物。

WO 2014/017295 A1

WO 2014/017295 A1



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

技術分野

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

背景技術

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

[0003] このような近赤外線カットフィルタの近赤外線カット層を形成するための材料として、近赤外線吸収性組成物が知られている（特許文献１、２）。特許文献１では、かかる近赤外線吸収性組成物を蒸着等により層状にして、近赤外線カット層を形成している。一方、特許文献２では、クオタリレンおよび／またはシアニン化合物と重合性化合物のみからなる組成物を加熱成形させ、近赤外線吸収フィルタを形成している。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献１：特開平１１－０５２１２７号公報
特許文献２：特開２００８－９２０６号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 近年、近赤外線カットフィルタは、薄膜化することが求められている。そして、近赤外線の遮蔽性能を維持しつつ薄膜化するためには、近赤外線吸収性組成物中の固形分（特に、近赤外線を吸収する銅錯体）の割合を増やす必要がある。しかし、特許文献1および特許文献2において、銅錯体等の固形分割合を増やしていくと、可視光線の透過率が低くなったり、耐熱性が劣ったり、近赤外線カット層としての性能が総合的に劣ることが分かった。特に、ポストバーク後の可視光線の透過率が深刻な場合があることがわかった。

[0006] 本願発明はかかる従来技術の問題点を解決することを目的としたものであって、銅錯体等の固形分割合を増やしても、すなわち、薄膜化しても、各種性能に優れた赤外線カット層を提供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

[0007] かかる状況のもと、本願発明者が鋭意検討を行った結果、銅錯体の配合割合を、組成物の固形分の32～90質量%とし、硬化性化合物として、多官能重合性化合物を用いることにより、上記課題を解決しうることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0008] 具体的には、以下の手段<1>により、好ましくは、<2>～<15>により、上記課題は解決された。

<1>銅錯体、多官能重合性化合物および溶剤を含有する近赤外線吸収性組成物であって、前記近赤外線吸収性組成物の固形分が35～90質量%である、近赤外線吸収性組成物。

<2>多官能重合性化合物が、3官能以上のラジカル重合性化合物、ならびに／または、多官能のエポキシ基および／もしくは多官能のオキセタニル基を有する化合物である、<1>に記載の近赤外線吸収性組成物。

<3>多官能重合性化合物が、3官能以上のラジカル重合性化合物、および多官能のエポキシ基を有する化合物である、<1>に記載の近赤外線吸収性組成物。

<4>3官能以上のラジカル重合性化合物が、多官能（メタ）アクリレート

である、＜2＞または、3＞に記載の近赤外線吸収性組成物。

＜5＞銅錯体の配合量が、前記近赤外線吸収性組成物の固形分の30～99質量％である、＜1＞～＜4＞のいずれかに記載の近赤外線吸収性組成物。

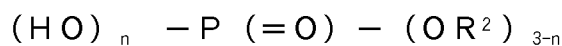
＜6＞さらに、酸化防止剤を含むことを特徴とする、＜1＞～＜5＞のいずれかに記載の近赤外線吸収性組成物。

＜7＞さらに、重合開始剤を含むことを特徴とする、＜1＞～＜6＞のいずれかに記載の近赤外線吸収性組成物。

＜8＞銅錯体が、リン酸エステル銅化合物である、＜1＞～＜7＞のいずれかに記載の近赤外線吸収性組成物。

＜9＞リン酸エステル銅化合物が、下記式（1）で表される化合物を用いて形成されたものである、＜8＞に記載の近赤外線吸収性組成物。

式（1）



（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。）

＜10＞式（1）において、 $-OR^2$ が、炭素数4～100の（メタ）アクリロイルオキシアルキル基、または、炭素数4～100の（メタ）アクリロイルポリオキシアルキル基を表す、＜9＞に記載の近赤外線吸収性組成物。

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

＜12＞＜1＞～＜11＞のいずれかに記載の近赤外線吸収性組成物を用いて作製された近赤外線カットフィルタ。

＜13＞固体撮像素子基板と、前記固体撮像素子基板の受光側に配置された＜12＞に記載の近赤外線カットフィルタとを有するカメラモジュール。

＜１４＞固体撮像素子基板と、前記固体撮像素子基板の受光側に配置された近赤外線カットフィルタとを有するカメラモジュールの製造方法であって、固体撮像素子基板の受光側において、＜１＞～＜１１＞のいずれかに記載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を有する、カメラモジュールの製造方法。

＜１５＞前記近赤外線吸収性組成物を適用することにより形成された膜に光照射して硬化させることを含む、＜１４＞に記載のカメラモジュールの製造方法。

発明の効果

[0009] 本発明により塗布することが可能であり、各種性能に優れた赤外線カット層を提供可能になった。特に、薄膜化しても各種性能に優れた赤外線カット層を提供可能になった。

図面の簡単な説明

[0010] [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

[0011] 以下において、本発明の内容について詳細に説明する。以下に記載する構成要件の説明は、本発明の代表的な実施態様に基いてなされることがあるが、本発明はそのような実施態様に限定されるものではない。なお、本明細書において「～」を用いて表される数値範囲は、「～」の前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む範囲を意味する。

[0012] なお、本明細書中において、“（メタ）アクリレート”はアクリレートおよびメタクリレートを表し、“（メタ）アクリル”はアクリルおよびメタクリルを表し、“（メタ）アクリロイル”はアクリロイルおよびメタクリロイルを表す。また、本明細書中において、“単量体”と“モノマー”とは同義である。本発明における単量体は、オリゴマーおよびポリマーと区別され、重量平均分子量が２，０００以下の化合物をいう。本明細書中において、重

合性化合物とは、重合性官能基を有する化合物のことをいい、単量体であっても、ポリマーであってもよい。重合性官能基とは、重合反応に関与する基を言う。尚、本明細書における基（原子団）の表記において、置換及び無置換を記していない表記は置換基を有さないものと共に置換基を有するものをも包含するものである。例えば「アルキル基」とは、置換基を有さないアルキル基（無置換アルキル基）のみならず、置換基を有するアルキル基（置換アルキル基）をも包含するものである。

本発明における近赤外線とは、波長領域が700～2500nmのものをいう。

[0013] 本発明の近赤外線吸収性組成物、近赤外線カットフィルタ、かかる近赤外線カットフィルタと固体撮像素子基板を有するカメラモジュール、該カメラモジュールの製造方法について詳述する。以下に記載する構成要件の説明は、本発明の代表的な実施態様に基づいてなされることがあるが、本発明はそのような実施態様に限定されるものではない。

[0014] 本発明の近赤外線吸収性組成物（以下、「本発明の組成物」ということがある）は、銅錯体、多官能重合性化合物および溶剤を含有する近赤外線吸収性組成物であって、前記近赤外線吸収性組成物の固形分が35～90質量%であることを特徴とする。本発明では、さらに組成物の固形分中における銅錯体の固形分割合を増やしても、近赤外線カット層に必要な性能を維持し、さらに驚くべきことに、ポストバーク後の透過率減少を抑制できる。また、可視光線の透過率、および耐熱性に優れる。以下、これらの内容について、詳細に説明する。

[0015] <銅錯体>

本発明の組成物は、銅錯体を含む。銅錯体の配合量は、組成物の全固形分に対し、30～99質量%であり、35～90質量%がより好ましく、40～90質量%がさらに好ましく、50～90質量%が特に好ましい。本発明では、銅錯体を高い配合量で配合できるので、赤外線カット層を薄膜化することができるというメリットがある。

銅錯体は、1種類のみでも、2種類以上でもよく、2種類以上の場合は、合計量が上記範囲となる。

[0016] 本発明で用いる銅錯体は、近赤外線領域に極大吸収波長を有する銅錯体であれば特に問わないが、下記一般式(1)で表されることが好ましい。

[化1]



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

[0017] Lは、銅に配位する配位子を表す。配位子としては銅イオンと配位結合可能であれば特に限定されないが、好ましくは銅に配位可能な原子としてC、N、O、Sを含む置換基を有するものであり、さらに好ましくはNやO、Sなどの孤立電子対を持つ基を有するものが好ましい。配位子を形成する化合物の種類としては、カルボン酸、カルボニル(エステル、ケトン)、リン酸、スルホン酸、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、好ましくはカルボン酸、カルボニル(エステル、ケトン)、リン酸、スルホン酸、アミンを有し、さらに好ましくはカルボン酸、カルボニル(エステル、ケトン)、リン酸、アミンを有するものが好ましい。また、配位可能な基は分子内に1種類に限定されず、2種以上を含んでも良く、解離しても非解離でも良い。非解離の場合、Xは存在しない。

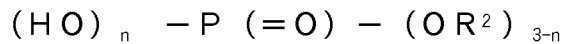
[0018] Xは、存在しないか、ハロゲン原子(フッ素原子、塩素原子、臭素原子、およびヨウ素原子)、 H_2O 、 NO_3 、 ClO_4 、 SO_4 、 CN 、 SCN 、 BF_4 、 PF_6 、 BPh_4 (Phはフェニル基を表す)、アルコールを表し、好ましくは、 NO_3 、 ClO_4 、 SO_4 、 SCN 、 BF_4 、 PF_6 、 BPh_4 である。

[0019] nは、1～4の整数を表し、好ましくは、1～2である。

[0020] 本発明で用いる配位子を形成する化合物の中でもリン酸エステル化合物で

あることが好ましく下記式（１）で表される化合物がより好ましい。

式（１）



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

n が１のとき、 R^2 はそれぞれ同一でもよいし、異なってもよい。

[0021] 上記式において、 $-\text{OR}^2$ の少なくとも１つが、炭素数４～１００の（メタ）アクリロイルオキシアルキル基、または、炭素数４～１００の（メタ）アクリロイルポリオキシアルキル基を表すことが好ましく、炭素数４～１００の（メタ）アクリロイルオキシアルキル基を表すことがより好ましい。

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

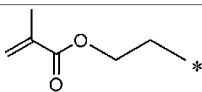
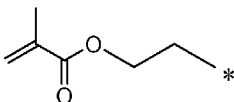
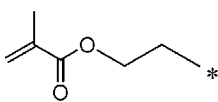
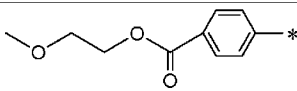
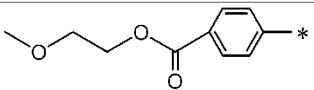
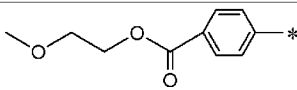
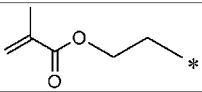
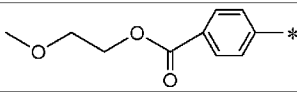
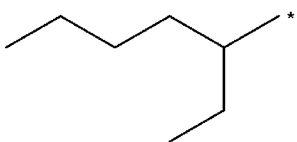
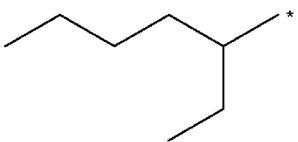
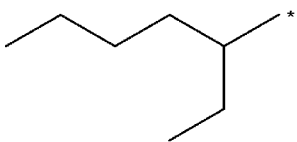
本発明では、 n が１のとき、 R^2 の一方は、 $-\text{OR}^2$ であって、炭素数４～１００の（メタ）アクリロイルオキシアルキル基、または、炭素数４～１００の（メタ）アクリロイルポリオキシアルキル基を表すことが好ましく、他方は、前記 $-\text{OR}^2$ であるか、アルキル基であることが好ましい。

[0022] 本発明で用いるリン酸エステル化合物の分子量は、３００～１５００であることが好ましく、３２０～９００であることがより好ましい。

[0023] 配位子を形成する化合物の具体例としては、下記例示化合物（Ａ－１）～（Ａ－２４１）が挙げられる。

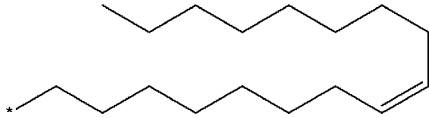
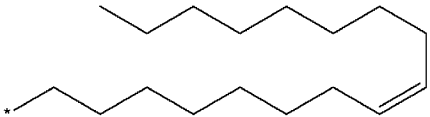
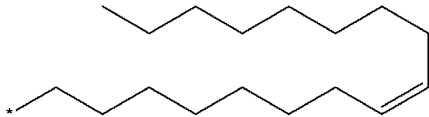
[0024]

[表1]

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

表中「*」は、酸素分子との結合部位を表す。

[表2]

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

表中「*」は、酸素分子との結合部位を表す。

[0026]

[表3]

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

[0027]

[表4]

$\begin{array}{c} \text{R}^1\text{O} \diagup \text{P} \diagdown \text{O} \\ \text{R}^2\text{O} \diagdown \text{OH} \end{array}$		
	R ¹	R ²
A-61	$-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OC}(=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_3$	$-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OC}(=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_3$
A-62	$-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OC}(=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_3$	$-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OC}(=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_3$
A-63	H	$-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OC}(=\text{O})\text{CH}_3$
A-64	$-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OC}(=\text{O})\text{CH}_3$	$-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OC}(=\text{O})\text{CH}_3$
A-65	H	$-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{OC}(=\text{O})\text{CH}_3$
A-66	$-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{OC}(=\text{O})\text{CH}_3$	$-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{OC}(=\text{O})\text{CH}_3$
A-67	$-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OC}(=\text{O})\text{CH}_3$	$-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{OC}(=\text{O})\text{CH}_3$
A-68	H	$-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OC}(=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_3$
A-69	$-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OC}(=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_3$	$-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OC}(=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_3$
A-70	H	$-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{OC}(=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_3$
A-71	$-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{OC}(=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_3$	$-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{OC}(=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_3$
A-72	$-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OC}(=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_3$	$-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{OC}(=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_3$
A-73	H	$-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OC}(=\text{O})\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
A-74	$-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OC}(=\text{O})\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	$-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OC}(=\text{O})\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
A-75	H	$-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OC}(=\text{O})\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
A-76	$-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OC}(=\text{O})\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	$-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OC}(=\text{O})\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
A-77	$-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OC}(=\text{O})\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	$-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OC}(=\text{O})\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
A-78	H	$-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OC}(=\text{O})\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
A-79	$-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OC}(=\text{O})\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	$-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OC}(=\text{O})\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
A-80	H	$-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{OC}(=\text{O})\text{CH}(\text{CH}_3)_2$

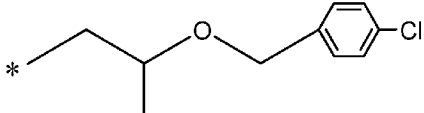
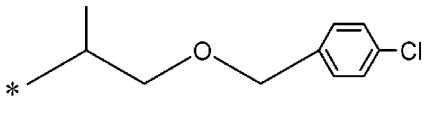
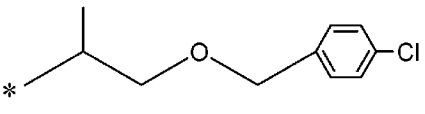
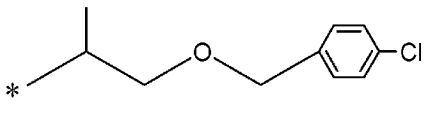
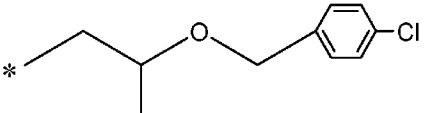
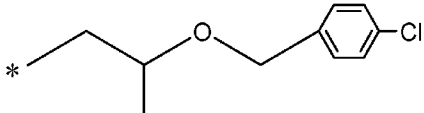
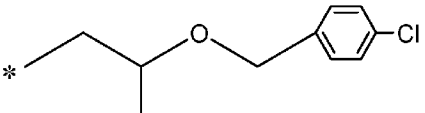
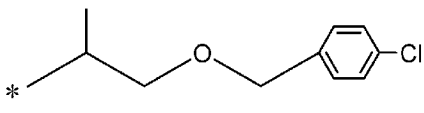
[0028]

[表5]

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

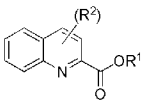
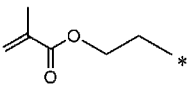
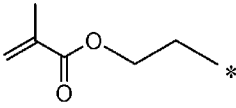
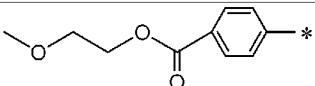
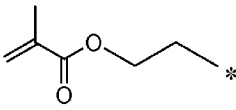
[0029]

[表6]

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

[0030]

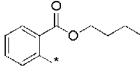
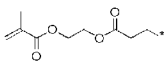
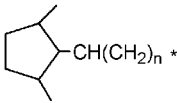
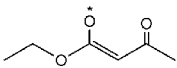
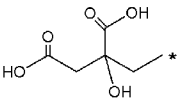
[表7]

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

表中「*」は、上記式との結合部位を表す。

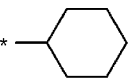
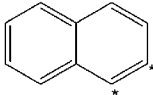
[0031]

[表8]

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

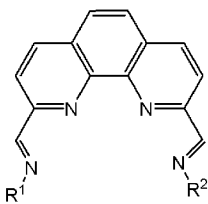
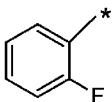
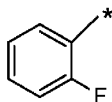
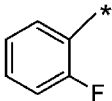
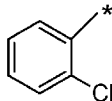
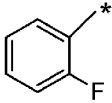
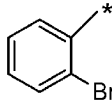
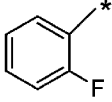
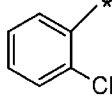
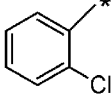
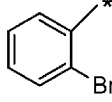
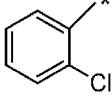
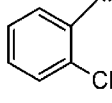
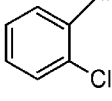
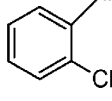
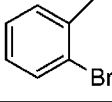
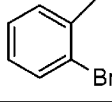
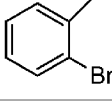
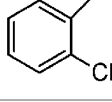
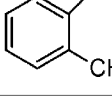
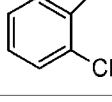
表中「*」は、COOH基との結合部位を表す。

[0032] [表9]

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

表中「*」は、上記一般式との結合部位を表す。

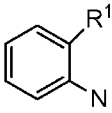
[0033] [表10]

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

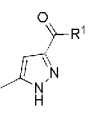
表中「*」は、窒素原子との結合部位を表す。

[0034]

[表11]

	
	R ¹
A-139	OH
A-140	OCH ₃
A-141	SCH ₃

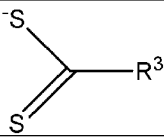
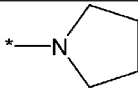
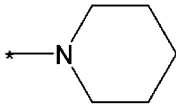
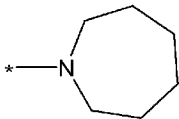
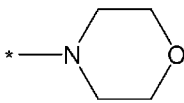
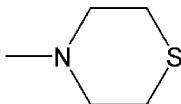
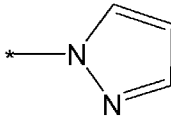
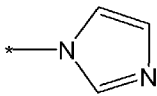
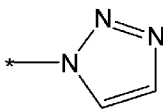
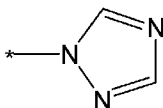
[0035] [表12]

	
	R ¹
A-142	*—HN—N=CH 

表中「*」は、上記一般式との結合部位を表す。

[0036]

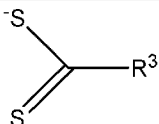
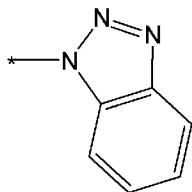
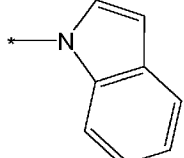
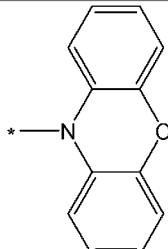
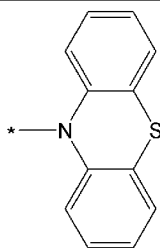
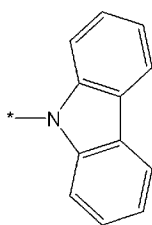
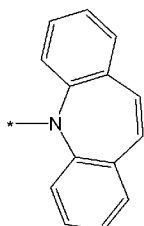
[表13]

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

表中「*」は、上記一般式との結合部位を表す。

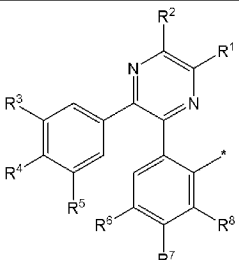
[0037]

[表14]

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

表中「*」は、上記一般式との結合部位を表す。

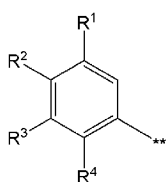
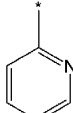
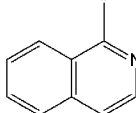
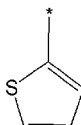
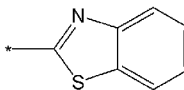
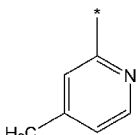
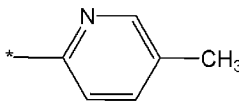
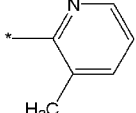
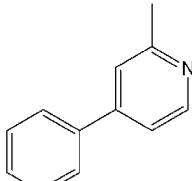
[表15]

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

表中「*」は、金属原子との結合部位を表す。

[0039]

[表16]

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

表中「*」は、上記一般式との結合部位を表す。

表中「**」は、金属原子との結合部位を表す。

[0040]

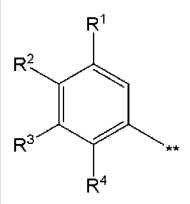
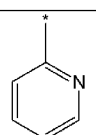
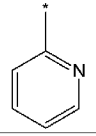
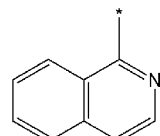
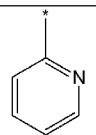
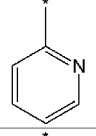
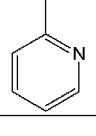
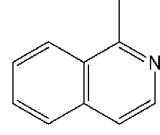
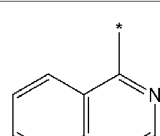
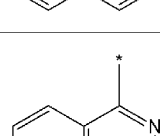
[表17]

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

表中「*」は、上記一般式との結合部位を表す。

表中「* *」は、金属原子との結合部位を表す。

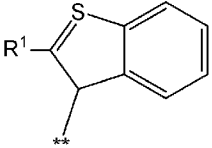
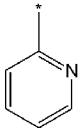
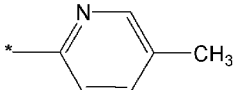
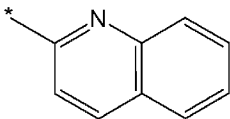
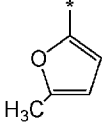
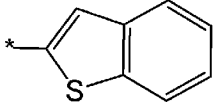
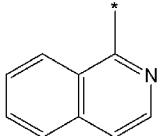
[表18]

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

表中「*」は、上記一般式との結合部位を表す。

表中「**」は、金属原子との結合部位を表す。

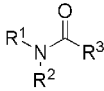
[0042] [表19]

	
	R¹
A-207	
A-208	
A-209	
A-210	
A-211	
A-212	
A-213	C ₆ H ₅

表中「*」は、上記一般式との結合部位を表す。

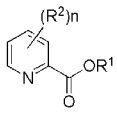
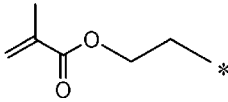
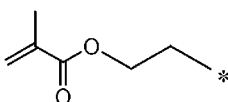
表中「**」は、金属原子との結合部位を表す。

[0043] [表20]

			
	R¹	R²	R³
A-214	CH ₃	CH ₃	H

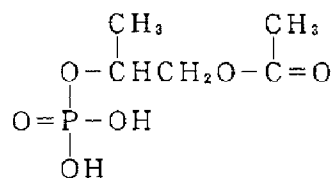
[0044]

[表21]

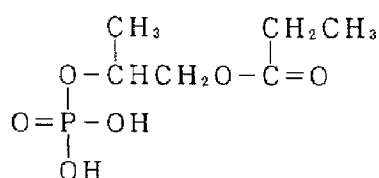
		
	R ¹	R ²
A-215	H	H
A-216	CH ₃	H
A-217		H
A-218	CH ₃	COCH ₃
A-219		COCH ₃

表中「*」は、酸素分子との結合部位を表す。

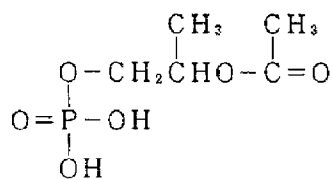
[0045] [化2]



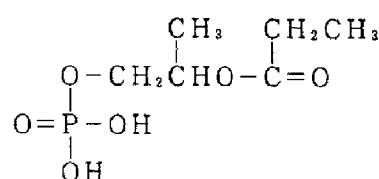
A-220



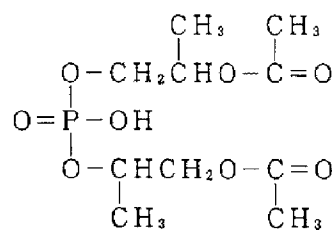
A-221



A-222



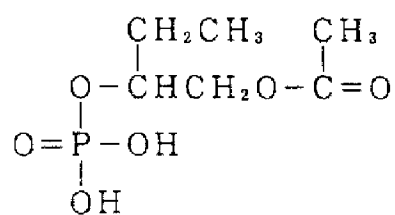
A-223



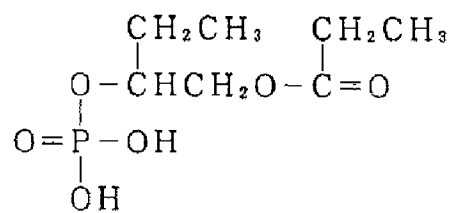
A-224

[0046]

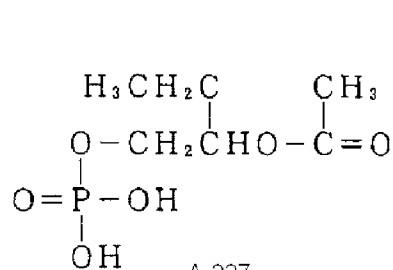
[化3]



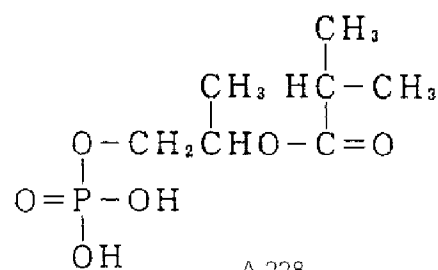
A-225



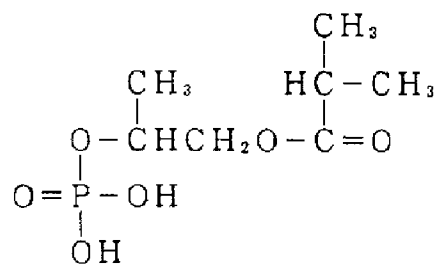
A-226



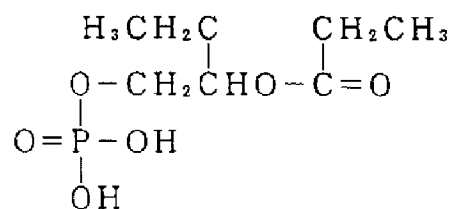
A-227



A-228

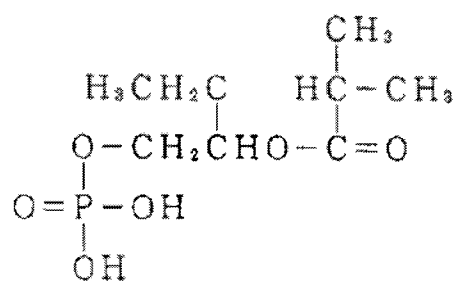


A-229

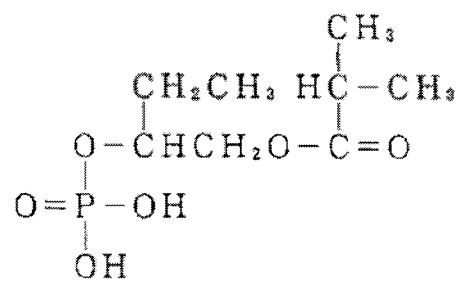


A-230

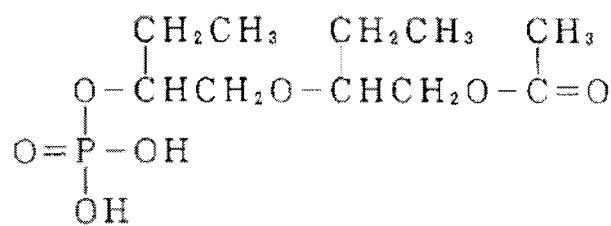
[0047] [化4]



A-231

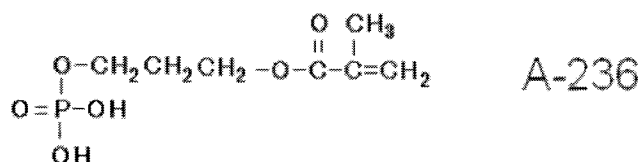
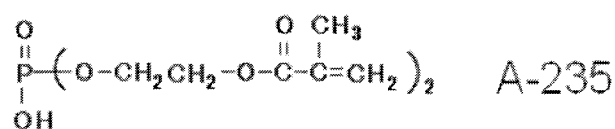
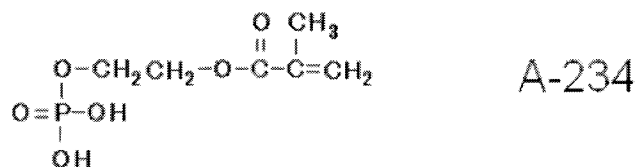


A-232

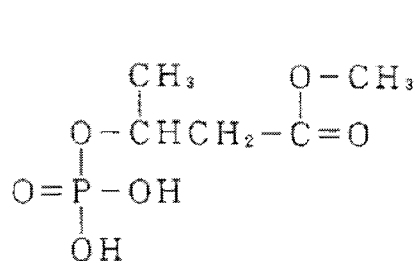


A-233

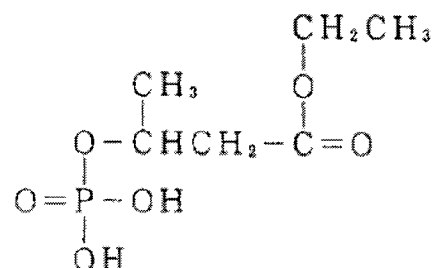
[0048] [化5]



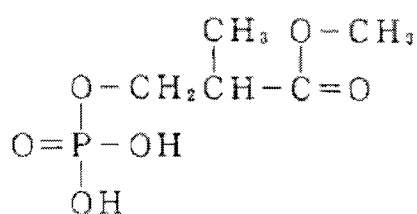
[0049] [化6]



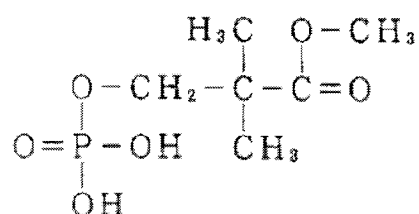
A-237



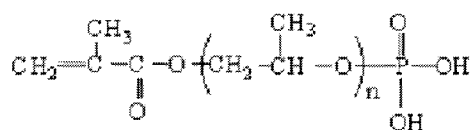
A-238



A-239



A-240

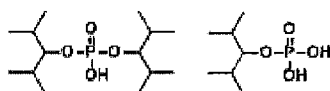
 $n=5\sim 6$

A-241

[0050] 配位子を形成する化合物の合成方法としては、公知の方法を参照にして合

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

[化7]



[0051] また、リン酸エステル銅化合物の合成においては、市販品として、例えばホスマーM、ホスマーPE、ホスマーPP（ユニケミカル（株）製）等のホスホン酸を用いてもよい。

ここで用いる銅塩は、2価または3価の銅が好ましく、2価の銅がより好ましい。銅塩としては、酢酸銅、塩化銅、ギ酸銅、ステアリン酸銅、安息香酸銅、エチルアセト酢酸銅、ピロリン酸銅、ナフテン酸銅、クエン酸銅、硝酸銅、硫酸銅、炭酸銅、塩素酸銅、（メタ）アクリル酸銅がより好ましく、安息香酸銅、（メタ）アクリル酸銅がさらに好ましい。

[0052] 本発明で用いられる銅錯体の具体例としては、下記例示化合物（Cu-1）～（Cu-241）が挙げられる。本発明がこれらに限定されるものではないことは言うまでもない。

[0053]

[表22]

Cu(L) _n ・X		一般式 (1)	
	L	n	X
Cu-1	A-1	2	—
Cu-2	A-2	2	—
Cu-3	A-3	2	—
Cu-4	A-4	2	—
Cu-5	A-5	2	—
Cu-6	A-6	2	—
Cu-7	A-7	2	—
Cu-8	A-8	2	—
Cu-9	A-9	2	—
Cu-10	A-10	2	—
Cu-11	A-11	2	—
Cu-12	A-12	2	—
Cu-13	A-13	2	—
Cu-14	A-14	2	—
Cu-15	A-15	2	—
Cu-16	A-16	2	—
Cu-17	A-17	2	—
Cu-18	A-18	2	—
Cu-19	A-19	2	—
Cu-20	A-20	2	—

[0054]

[表23]

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

一般式 (1)

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

[0055]

[表24]

Cu(L) _n · X		一般式 (1)	
	L	n	X
Cu-41	A-41	2	—
Cu-42	A-42	2	—
Cu-43	A-43	2	—
Cu-44	A-44	2	—
Cu-45	A-45	2	—
Cu-46	A-46	2	—
Cu-47	A-47	2	—
Cu-48	A-48	2	—
Cu-49	A-49	2	—
Cu-50	A-50	2	—
Cu-51	A-51	2	—
Cu-52	A-52	2	—
Cu-53	A-53	2	—
Cu-54	A-54	2	—
Cu-55	A-55	2	—
Cu-56	A-56	2	—
Cu-57	A-57	2	—
Cu-58	A-58	2	—
Cu-59	A-59	2	—
Cu-60	A-60	2	—

[0056]

[表25]

Cu(L)_n・X 一般式 (1)

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

[0057]

[表26]

Cu(L) _n ・X		一般式 (1)	
	L	n	X
Cu-81	A-81	2	—
Cu-82	A-82	2	—
Cu-83	A-83	2	—
Cu-84	A-84	2	—
Cu-85	A-85	2	—
Cu-86	A-86	2	—
Cu-87	A-87	2	—
Cu-88	A-88	2	—
Cu-89	A-89	2	—
Cu-90	A-90	2	—
Cu-91	A-91	2	—
Cu-92	A-92	2	—
Cu-93	A-93	2	—
Cu-94	A-94	2	—
Cu-95	A-95	2	—
Cu-96	A-96	2	—
Cu-97	A-97	2	—
Cu-98	A-98	2	—
Cu-99	A-99	2	—
Cu-100	A-100	2	—

[0058]

[表27]

Cu(L) _n ・X		一般式 (1)	
	L	n	X
Cu-101	A-101	2	—
Cu-102	A-102	2	—
Cu-103	A-103	2	—
Cu-103	A-103	2	—
Cu-104	A-104	2	—
Cu-105	A-105	2	—
Cu-106	A-106	2	—
Cu-107	A-107	2	SO ₄
Cu-108	A-108	2	SO ₄
Cu-109	A-109	2	SO ₄
Cu-110	A-110	2	(NO ₃) ₂
Cu-111	A-111	2	(NO ₃) ₂
Cu-112	A-112	2	(ClO ₄) ₂
Cu-113	A-113	2	-
Cu-114	A-114	2	-
Cu-115	A-115	2	—
Cu-116	A-116	2	—
Cu-117	A-117	2	—
Cu-118	A-118	2	—
Cu-119	A-119	2	—
Cu-120	A-120	2	—

[0059]

[表28]

Cu(L) _n ・X		一般式 (1)	
	L	n	X
Cu-121	A-121	2	—
Cu-122	A-122	2	—
Cu-123	A-123	2	—
Cu-124	A-124	2	—
Cu-125	A-125	2	—
Cu-126	A-126	2	—
Cu-127	A-127	2	—
Cu-128	A-128	2	—
Cu-129	A-129	1	(ClO ₄) ₂
Cu-130	A-130	1	(ClO ₄) ₂
Cu-131	A-131	1	(ClO ₄) ₂
Cu-132	A-132	1	(ClO ₄) ₂
Cu-133	A-133	1	(ClO ₄) ₂
Cu-134	A-134	1	(ClO ₄) ₂
Cu-135	A-135	1	(ClO ₄) ₂
Cu-136	A-136	1	(ClO ₄) ₂
Cu-137	A-137	1	(ClO ₄) ₂
Cu-138	A-138	1	(ClO ₄) ₂
Cu-139	A-139	2	—
Cu-140	A-140	2	—

[0060]

[表29]

Cu(L) _n ・X		一般式 (1)	
	L	n	X
Cu-141	A-141	2	—
Cu-142	A-142	2	Cl ₂
Cu-143	A-143	2	—
Cu-144	A-144	2	—
Cu-145	A-145	2	—
Cu-146	A-146	2	—
Cu-147	A-147	2	—
Cu-148	A-148	2	—
Cu-149	A-149	2	—
Cu-150	A-150	2	—
Cu-151	A-151	2	—
Cu-152	A-152	2	—
Cu-153	A-153	2	—
Cu-154	A-154	2	—
Cu-155	A-155	2	—
Cu-156	A-156	2	—
Cu-157	A-157	2	—
Cu-158	A-158	2	—
Cu-159	A-159	2	—
Cu-160	A-160	2	—

[0061]

[表30]

Cu(L)_n · X 一般式 (1)

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

[0062]

[表31]

Cu(L) _n ・X		一般式 (1)	
	L	n	X
Cu-181	A-181	2	—
Cu-182	A-182	2	—
Cu-183	A-183	2	—
Cu-184	A-184	2	—
Cu-185	A-185	2	—
Cu-186	A-186	2	—
Cu-187	A-187	2	—
Cu-188	A-188	2	—
Cu-189	A-189	2	—
Cu-190	A-190	2	SO ₄
Cu-191	A-191	2	SO ₄
Cu-192	A-192	2	SO ₄
Cu-193	A-193	2	(NO ₃) ₂
Cu-194	A-194	2	(NO ₃) ₂
Cu-195	A-195	2	(ClO ₄) ₂
Cu-196	A-196	2	Cl ₂
Cu-197	A-197	2	Cl ₂
Cu-198	A-198	2	(CN) ₂
Cu-199	A-199	2	(CN) ₂
Cu-200	A-200	2	SO ₄

[0063]

[表32]

Cu(L)_n · X 一般式 (1)

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

[0064]

[表33]

Cu(L)_n・X 一般式 (1)

	L	n	X
Cu-220	A-220	2	—
Cu-221	A-221	2	—
Cu-222	A-222	2	—
Cu-223	A-223	2	—
Cu-224	A-224	2	—
Cu-225	A-225	2	—
Cu-226	A-226	2	—
Cu-227	A-227	2	—
Cu-228	A-228	2	—
Cu-229	A-229	2	—
Cu-230	A-230	2	—
Cu-231	A-231	2	—
Cu-232	A-232	2	—
Cu-233	A-233	2	—
Cu-234	A-234	2	—
Cu-235	A-235	2	—
Cu-236	A-236	2	—
Cu-237	A-237	2	—
Cu-238	A-238	2	—
Cu-239	A-239	2	—
Cu-240	A-240	2	—
Cu-241	A-241	2	—

[0065] <多官能重合性化合物>

本発明の組成物は、多官能重合性化合物（以下、「重合性化合物」ということがある）を含む。多官能重合性化合物とは、重合性基を2つ以上有する化合物をいう。本発明では、銅錯体以外の固形分として、多官能重合性化合物を含むことにより、ポストベーク後の可視光線透過率を高いレベルで維持できる。

このような化合物群は当該産業分野において広く知られているものであり、本発明においてはこれらを特に限定なく用いることができる。これらは、例えば、モノマー、オリゴマー、プレポリマー、ポリマーなどの化学的形態の

いずれであってもよい。

多官能重合性化合物の官能基の数は特に定めるものではないが、2～10官能が好ましく、3～8官能がより好ましい。

[0066] 多官能重合性化合物としては、3官能以上のラジカル重合性化合物、ならびに／または、多官能のエポキシ基および／もしくは多官能のオキセタニル基を有する化合物が好ましく、3官能以上のラジカル重合性化合物、および／または多官能のエポキシ基を有する化合物が好ましく、3官能以上のラジカル重合性化合物と多官能のエポキシ基を有する化合物の両方を含むことがより好ましい。

ここで、3官能以上のラジカル重合性化合物とは、ラジカル重合性基を3つ以上有する化合物であり、ラジカル重合性基以外の重合性基を有していてもよい。ラジカル重合性化合物は、エチレン性不飽和基を持つ化合物が好ましく、(メタ)アクリレート化合物が好ましい。ラジカル重合性化合物はポリマー等であってもよいが、モノマーが好ましい。ラジカル重合性化合物が有する官能基の数の上限は特に定めるものではないが、例えば、8官能以下とすることができる。

[0067] 一方、多官能のエポキシ基を有する化合物(多官能エポキシ化合物)とは、2つ以上のエポキシ基を含む化合物をいい、モノマー、オリゴマー、高分子等を含む概念である。多官能エポキシ化合物は、エポキシ基以外の重合性基を有していてもよい。多官能エポキシ化合物におけるエポキシ基の数は、2～8つが好ましい。多官能のオキセタニル基を有する化合物(多官能オキセタニル化合物)とは、2つ以上のオキセタニル基を含む化合物をいい、モノマー、オリゴマー、高分子等を含む概念である。多官能オキセタニル化合物は、オキセタニル基以外の重合性基を有していてもよい。多官能オキセタニル化合物におけるオキセタニル基の数は、2～8つが好ましい。

[0068] 多官能エポキシ化合物と3官能以上のラジカル重合性化合物とを有する態様である場合、多官能エポキシ化合物と3官能以上のラジカル重合性化合物との含有比率(質量比)は、好ましくは、20～60:80～40であり、

より好ましくは、30～55：70～45である。多官能オキセタニル化合物と3官能以上のラジカル重合性化合物とを有する態様も同様である。

また、多官能エポキシ化合物と3官能以上のラジカル重合性化合物を兼ねる化合物であってもよく、例えば、2つ以上のエポキシ基と3つ以上のラジカル重合性基を有するエポキシアクリレートが例示される。このような化合物を含む態様は、本願明細書では、3官能以上のラジカル重合性化合物と多官能エポキシ化合物の両方を含む態様とみなす。多官能オキセタニル化合物と3官能以上のラジカル重合性化合物を兼ねる化合物についても同様である。なお、2つ以上のエポキシ基と3つ以上のラジカル重合性基を有するエポキシアクリレートにおいて、エポキシ基とラジカル重合性基の配合比率は化合物中の両置換基のモル比で表す。

[0069] <<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形態は、重合性化合物として、2以上の重合性基を有するモノマー（以下、重合性モノマーともいう）または2以上の重合性基を有するオリゴマー（以下、重合性オリゴマーともいう）、（以下、重合性モノマーと重合性オリゴマーを合わせて「重合性モノマー等」ということがある。）を含む態様である。

[0070] 重合性モノマー等の例としては、不飽和カルボン酸（例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸など）やそのエステル類、アミド類が挙げられ、好ましくは、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アルコール化合物とのエステル、及び不飽和カルボン酸と脂肪族多価アミン化合物とのアミド類である。また、ヒドロキシル基やアミノ基、メルカプト基等の求核性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル或いはアミド類と、単官能若しくは多官能イソシアネート類或いはエポキシ類との付加反応物や、単官能若しくは多官能のカルボン酸との脱水縮合反応物等も好適に使用される。また、イソシアネート基やエポキシ基等の親電子性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル或いはアミド類と、単官能若しくは多官能のアルコール類、アミン類、チオール類との付加反応物、更に、ハロ

ゲン基やトシルオキシ基等の脱離性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル或いはアミド類と、単官能若しくは多官能のアルコール類、アミン類、チオール類との置換反応物も好適である。また、別の例として、上記の不飽和カルボン酸の代わりに、不飽和ホスホン酸、スチレン等のビニルベンゼン誘導体、ビニルエーテル、アリルエーテル等に置き換えた化合物群を使用することも可能である。

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

[0071] また、前記重合性モノマー等は、少なくとも2個の付加重合可能なエチレン基（好ましくは3個以上の付加重合可能なエチレン基）を有する、常圧下で100℃以上の沸点を持つエチレン性不飽和基を持つ化合物も好ましい。その例としては、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールエタントリ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、ヘキサンジオール（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（アクリロイルオキシプロピル）エーテル、トリ（アクリロイロキシエチル）イソシアヌレート、グリセリンやトリメチロールエタン等の多官能アルコールにエチレンオキサイドやプロピレンオキサイドを付加させた後（メタ）アクリレート化したもの、特公昭48-41708号、特公昭50-6034号、特開昭51-37193号各公報に記載されているようなウレタン（メタ）アクリレート類、特開昭48-64183号、特公昭49-43191号、特公昭52-30490号各公報に記載されているポリエステルアクリレート類、エポキシポリマーと（メタ）アクリル酸との反応生成物であるエポキシアクリレート類等の多官能のアクリレートやメタアクリレート及びこれらの混合物を挙げることができる。

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

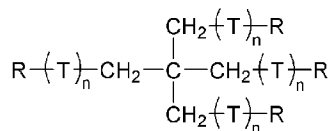
また、その他の好ましい重合性モノマー等として、特開2010-160418、特開2010-129825、特許4364216等に記載される、フルオレン環を有し、エチレン性重合性基を2官能以上有する化合物、カルドポリマーも使用することが可能である。

[0072] 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。

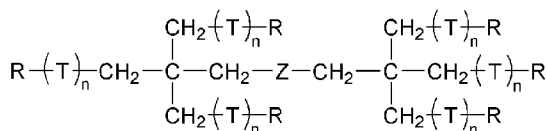
[0073] また、特開平10-62986号公報において一般式（1）及び（2）としてその具体例と共に記載の、前記多官能アルコールにエチレンオキサイドやプロピレンオキサイドを付加させた後に（メタ）アクリレート化した化合物も、重合性モノマーとして用いることができる。

[0074] 本発明で用いる重合性モノマーは、さらに、下記一般式（MO-1）～（MO-6）で表される重合性モノマーであることが好ましい。

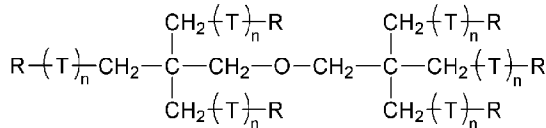
[化8]



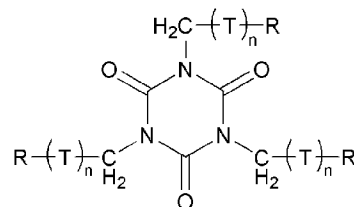
(MO-1)



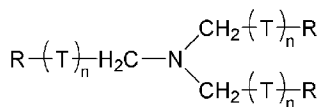
(MO-2)



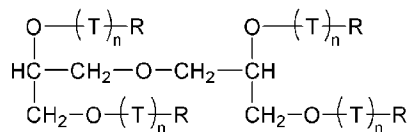
(MO-3)



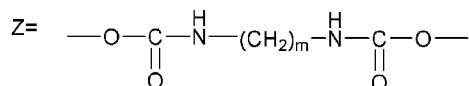
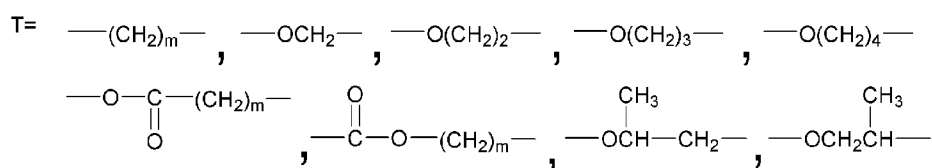
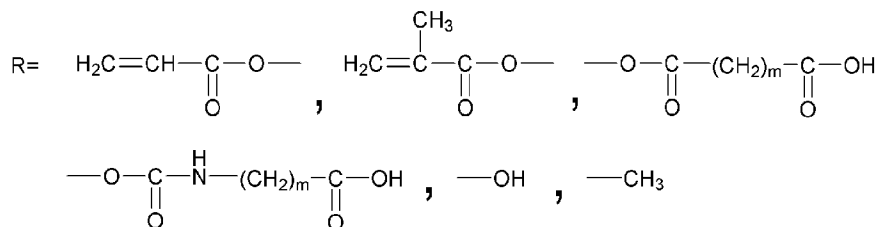
(MO-4)



(MO-5)



(MO-6)



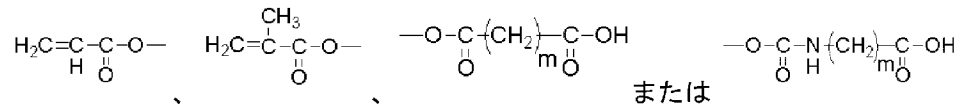
(式中、nは、それぞれ、0～14であり、mは、それぞれ、1～8である。一分子内に複数存在するR、TおよびZは、それぞれ、同一であっても、異なってもよい。Tがオキシアルキレン基の場合には、炭素原子側の末端がRに結合する。Rのうち少なくとも1つは、重合性基である。)

[0075] nは0～5が好ましく、1～3がより好ましい。

mは1～5が好ましく、1～3がより好ましい。

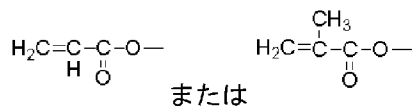
R は、

[化9]



が好ましく、

[化10]



がより好ましい。

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

[0076] 中でも、重合性モノマー等としては、3 官能以上のラジカル重合性化合物が好ましい。3 官能以上のラジカル重合性化合物としては、多官能（メタ）アクリレート化合物が好ましい。多官能（メタ）アクリレートとしては、例えば、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、A-TMMT；新中村化学製）ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート（市販品としては KAYARAD D-310；日本化薬株式会社製）、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート（市販品としては KAYARAD DPHA；日本化薬株式会社製）、及びこれらの（メタ）アクリロイル基がエチレングリコール、プロピレングリコール残基を介している構造（市販品としては A-DPH-12E、日本化薬社製）や、ジグリセリンEO（エチレンオキシド）変性（メタ）ア

クリレート（市販品としては アロニックスM-460；東亜合成製）が好ましい。また、市販品として、アクリキュアRD-F8（アクリル系樹脂）（日本触媒社製）を使用してもよく、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。

[0077] 重合性モノマー等としては、多官能モノマーであって、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基等の酸基を有していても良い。従って、エチレン性化合物が、上記のように混合物である場合のように未反応のカルボキシル基を有するものであれば、これをそのまま利用することができるが、必要において、上述のエチレン性化合物のヒドロキシル基に非芳香族カルボン酸無水物を反応させて酸基を導入しても良い。この場合、使用される非芳香族カルボン酸無水物の具体例としては、無水テトラヒドロフタル酸、アルキル化無水テトラヒドロフタル酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、アルキル化無水ヘキサヒドロフタル酸、無水コハク酸、無水マレイン酸が挙げられる。

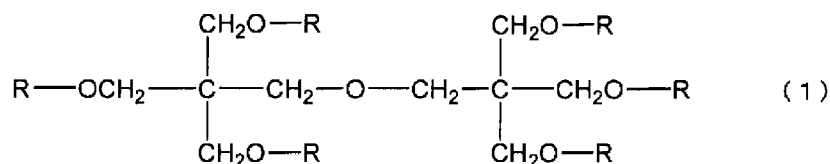
[0078] 本発明において、酸基を有するモノマーとしては、脂肪族ポリヒドロキシ化合物と不飽和カルボン酸とのエステルであり、脂肪族ポリヒドロキシ化合物の未反応のヒドロキシル基に非芳香族カルボン酸無水物を反応させて酸基を持たせた多官能モノマーが好ましく、特に好ましくは、このエステルにおいて、脂肪族ポリヒドロキシ化合物がペンタエリスリトール及び／又はジペンタエリスリトールであるものである。市販品としては、例えば、東亜合成株式会社製の多塩基酸変性アクリルオリゴマーとして、アロニックスシリーズのM-305、M-510、M-520などが挙げられる。

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

[0079] また、重合性モノマー等として、カプロラクトン構造を有する多官能性単量体を含有することが好ましい。

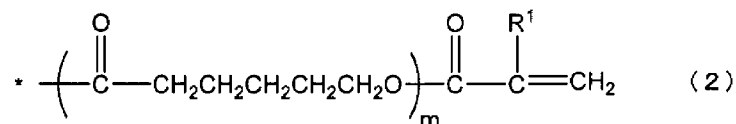
カプロラクトン構造を有する多官能性単量体としては、その分子内にカプロラクトン構造を有する限り特に限定されるものではないが、例えば、トリメチロールエタン、ジトリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ジトリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、グリセリン、ジグリセロール、トリメチロールメラミン等の多価アルコールと、(メタ)アクリル酸およびε-カプロラクトンをエステル化することにより得られる、ε-カプロラクトン変性多官能(メタ)アクリレートを挙げることができる。なかでも下記式(1)で表されるカプロラクトン構造を有する多官能性単量体が好ましい。

[0080] [化11]



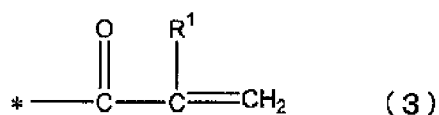
(式中、6個のRは全てが下記式(2)で表される基であるか、または6個のRのうち1～5個が下記式(2)で表される基であり、残余が下記式(3)で表される基である。)

[0081] [化12]



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

[0082] [化13]



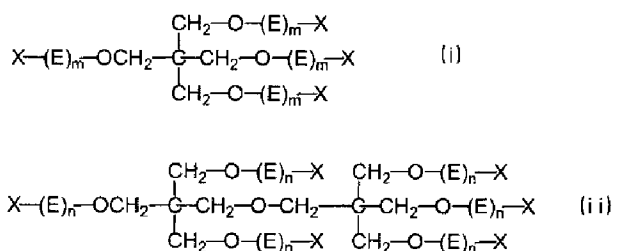
(式中、 R^1 は水素原子またはメチル基を示し、「*」は結合手であることを示す。)

[0083] このようなカプロラクトン構造を有する多官能性単量体は、例えば、日本化薬(株)からKAYARAD DPCAシリーズとして市販されており、DPCA-20(上記式(1)~(3)において $m=1$ 、式(2)で表される基の数=2、 R^1 が全て水素原子である化合物)、DPCA-30(同式、 $m=1$ 、式(2)で表される基の数=3、 R^1 が全て水素原子である化合物)、DPCA-60(同式、 $m=1$ 、式(2)で表される基の数=6、 R^1 が全て水素原子である化合物)、DPCA-120(同式において $m=2$ 、式(2)で表される基の数=6、 R^1 が全て水素原子である化合物)等を挙げることができる。

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

[0084] また、本発明における重合性モノマー等としては、下記一般式(i)又は(ii)で表される化合物の群から選択される少なくとも1種であることも好ましい。

[0085] [化14]



[0086] 前記一般式(i)及び(ii)中、Eは、各々独立に、 $-(\text{CH}_2)_y\text{C}(\text{H}_2\text{O})-$ 、又は $-(\text{CH}_2)_y\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}-$ 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、又はカルボキシル基を表す。

前記一般式(i)中、アクリロイル基及びメタクリロイル基の合計は3個又は4個であり、mは各々独立に0~10の整数を表し、各mの合計は0~

40の整数である。但し、各mの合計が0の場合、Xのうちいずれか1つはカルボキシル基である。

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

[0087] 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 i)中、nは、0～6の整数が好ましく、0～4の整数がより好ましい。また、各nの合計は、3～60の整数が好ましく、3～24の整数がより好ましく、6～12の整数が特に好ましい。

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

[0088] 前記一般式(i)又は(i i)で表される化合物は1種単独で用いてもよいし、2種以上併用してもよい。特に、一般式(i i)において、6個のX全てがアクリロイル基である形態が好ましい。

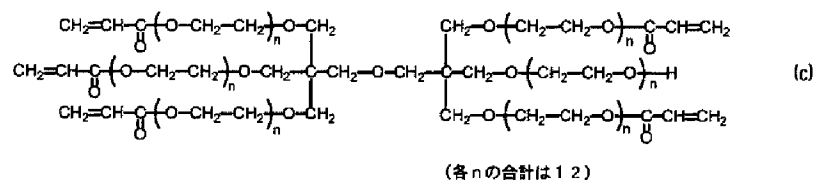
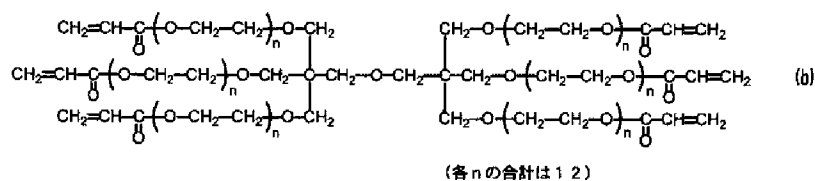
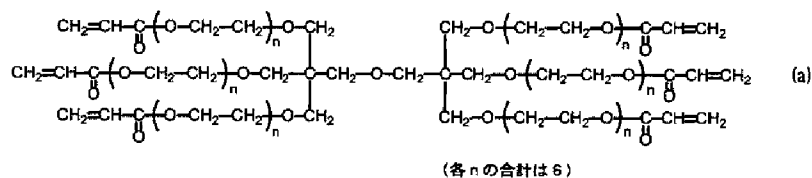
[0089] 前記一般式(i)又は(i i)で表される化合物は、従来公知の工程である、ペンタエリスリトール又はジペンタエリスリトールにエチレンオキシド又はプロピレンオキシドを開環付加反応により開環骨格を結合する工程と、開環骨格の末端水酸基に、例えば(メタ)アクリロイルクロライドを反応させて(メタ)アクリロイル基を導入する工程と、から合成することができる。各工程は良く知られた工程であり、当業者は容易に一般式(i)又は(i i)で表される化合物を合成することができる。

[0090] 前記一般式(i)又は(i i)で表される化合物の中でも、ペンタエリスリトール誘導体及び／又はジペンタエリスリトール誘導体がより好ましい。

具体的には、下記式(a)～(f)で表される化合物(以下、「例示化合

物 (a) ~ (f) 」ともいう。) が挙げられ、中でも、例示化合物 (a)、
(b)、(e)、(f) が好ましい。

[0091] [化15]



[0092]

[化16]

$$\begin{array}{c}
 \text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})-\left(\text{O}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2\right)_n-\text{O}-\text{CH}_2- \\
 \text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})-\left(\text{O}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2\right)_n-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}-\left(\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{O}\right)_n-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}=\text{CH}_2 \\
 \text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})-\left(\text{O}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2\right)_n-\text{O}-\text{CH}_2- \\
 \text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})-\left(\text{O}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2\right)_n-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}-\left(\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{O}\right)_n-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}=\text{CH}_2
 \end{array}
 \quad (d)$$

(各nの合計は6)

$$\begin{array}{c}
 \text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_m-\text{O}-\text{CH}_2 \\
 | \\
 \text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_m-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_m-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}=\text{CH}_2 \\
 | \\
 \text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_m-\text{O}-\text{CH}_2
 \end{array}
 \quad (e)$$

(各mの合計は4)

$$\begin{array}{c}
 \text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_m-\text{O}-\text{CH}_2 \\
 | \\
 \text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_m-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}=\text{CH}_2 \\
 | \\
 \text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_m-\text{O}-\text{CH}_2
 \end{array}
 \quad (f)$$

(各mの合計は12)

[0093] 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、例えばサー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。

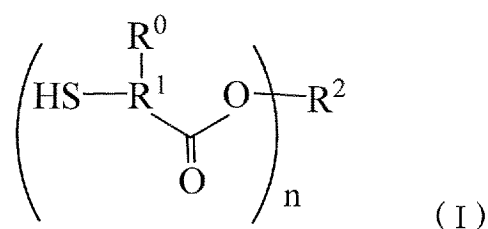
[0094] また、重合性モノマー等としては、特公昭48-41708号、特開昭51-37193号、特公平2-32293号、特公平2-16765号に記載されているようなウレタンアクリレート類や、特公昭58-49860号、特公昭56-17654号、特公昭62-39417号、特公昭62-39418号記載のエチレンオキサイド系骨格を有するウレタン化合物類も好適である。更に、重合性モノマー等として、特開昭63-277653号、特開昭63-260909号、特開平1-105238号に記載される、分子内にアミノ構造やスルフィド構造を有する付加重合性モノマー類を用いることによって、非常に感光スピードに優れた硬化性組成物を得ることができ

る。

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

[0095] 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。

[0096] [化17]

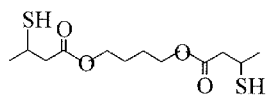


（式中、R¹はアルキル基、R²は炭素以外の原子を含んでもよいn価の脂肪族基、R⁰はHではないアルキル基、nは2～4を表す。）

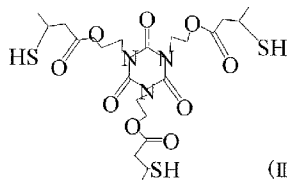
[0097] 上記一般式（I）で表される多官能チオール化合物を具体的に例示するならば、下記の構造式を有する1,4-ビス（3-メルカプトブチルオキシ）ブタン〔式（II）〕、1,3,5-トリス（3-メルカプトブチルオキシエチル）-1,3,5-トリアジアン-2,4,6（1H,3H5H）-トリオン〔式（III）〕、及びペンタエリスリトール テトラキス（3-メルカプトブチレート）〔式（IV）〕等が挙げられる。これらの多官能チオールは1種または複数組み合わせ使用することが可能である。

[0098]

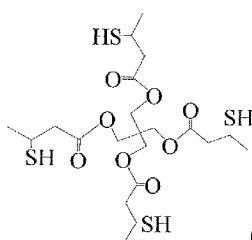
[化18]



(II)



(III)



(IV)

[0099] 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又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。

[0100] << 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2つ以上の重合性基を有するポリマーを含む態様である。

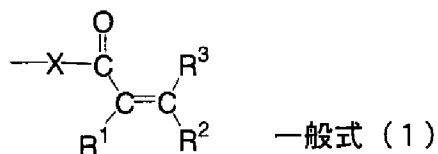
重合性基としては、エチレン性不飽和二重結合基、エポキシ基やオキセタニル基が挙げられる。

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。

[0101] 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。

[0102]

[化19]



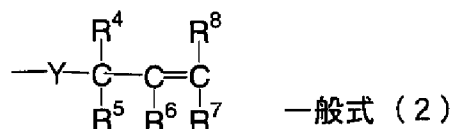
[0103] 上記一般式(1)において、 $R^1 \sim R^3$ はそれぞれ独立に、水素原子又は1価の有機基を表すが、 R^1 としては、好ましくは、水素原子又は置換基を有してもよいアルキル基などが挙げられ、なかでも、水素原子、メチル基が、ラジカル反応性が高いことから好ましい。また、 R^2 、 R^3 は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アミノ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、スルホ基、ニトロ基、シアノ基、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいアリールオキシ基、置換基を有してもよいアルキルアミノ基、置換基を有してもよいアリールアミノ基、置換基を有してもよいアルキルスルホニル基、置換基を有してもよいアリールスルホニル基などが挙げられ、なかでも、水素原子、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基がラジカル反応性が高いことから好ましい。

[0104] Xは、酸素原子、硫黄原子、又は $-\text{N}(R^{12})-$ を表し、 R^{12} は、水素原子、又は1価の有機基を表す。ここで、 R^{12} は、置換基を有してもよいアルキル基などが挙げられ、なかでも、水素原子、メチル基、エチル基、イソプロピル基がラジカル反応性が高いことから好ましい。

[0105] 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。

[0106]

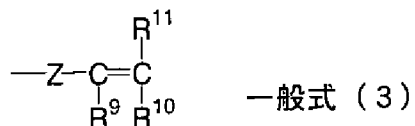
[化20]



[0107] 上記一般式(2)において、 $\text{R}^4 \sim \text{R}^8$ は、それぞれ独立に水素原子又は1価の有機基を表すが、 $\text{R}^4 \sim \text{R}^8$ は、好ましくは、水素原子、ハロゲン原子、アミノ基、ジアルキルアミノ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、スルホ基、ニトロ基、シアノ基、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいアリールオキシ基、置換基を有してもよいアルキルアミノ基、置換基を有してもよいアリールアミノ基、置換基を有してもよいアルキルスルホニル基、置換基を有してもよいアリールスルホニル基などが挙げられ、なかでも、水素原子、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基が好ましい。

[0108] 導入し得る置換基としては、一般式(1)と同様のものが例示される。また、Yは、酸素原子、硫黄原子、又は $\text{---N}(\text{R}^{12})\text{---}$ を表す。 R^{12} は、一般式(1)の R^{12} の場合と同義であり、好ましい例も同様である。

[0109] [化21]



[0110] 上記一般式(3)において、 R^9 としては、好ましくは、水素原子又は置換基を有してもよいアルキル基などが挙げられ、なかでも、水素原子、メチル基が、ラジカル反応性が高いことから好ましい。 R^{10} 、 R^{11} は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アミノ基、ジアルキルアミノ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、スルホ基、ニトロ基、シアノ基、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいアリールオキシ基、置換基を

有してもよいアルキルアミノ基、置換基を有してもよいアリールアミノ基、置換基を有してもよいアルキルスルホニル基、置換基を有してもよいアリールスルホニル基などが挙げられ、なかでも、水素原子、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基がラジカル反応性が高いことから好ましい。

[0111] ここで、導入し得る置換基としては、一般式(1)と同様のものが例示される。また、Zは、酸素原子、硫黄原子、 $-N(R^{13})-$ 、又は置換基を有してもよいフェニレン基を表す。R¹³としては、置換基を有してもよいアルキル基などが挙げられ、なかでも、メチル基、エチル基、イソプロピル基がラジカル反応性が高いことから好ましい。

[0112] 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。

[0113] 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。

[0114] 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、pKaが14以下の解離性基を有するものであり、具体的には例えば、 $-COOH$ 、 $-SO_3H$ 、 $-PO_3H_2$ 、 $-OSO_3H$ 、 $-OPO_2H_2$ 、 $-PhOH$ 、 $-SO_2H$ 、 $-SO_2NH_2$ 、 $-SO_2NHCO-$ 、 $-SO_2NHOSO_2-$ 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。

[0115] 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。

[0116] カルボキシ基を有するポリマーとしては 1) カルボキシ基を有するモノマーをラジカル重合あるいはイオン重合させたポリマー、 2) 酸無水物を有するモノマーをラジカルあるいはイオン重合させ酸無水物ユニットを加水分解もしくはハーフエステル化させたポリマー、 3) エポキシポリマーを不飽和モノカルボン酸及び酸無水物で変性させたエポキシアクリレート等が挙げられる。

[0117] 具体例としてカルボキシ基を有するビニル系ポリマーを挙げるならば、カルボキシ基を有するモノマーとして (メタ) アクリル酸、メタクリル酸 2-サクシノロイルオキシエチル、メタクリル酸 2-マレイノロイルオキシエチル、メタクリル酸 2-フタロイルオキシエチル、メタクリル酸 2-ヘキサヒドロフタロイルオキシエチル、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、クロトン酸等の不飽和カルボン酸を単独重合させたポリマーや、これらの不飽和カルボン酸をスチレン、 α -メチルスチレン、(メタ) アクリル酸メチル、(メタ) アクリル酸エチル、(メタ) アクリル酸プロピル、(メタ) アクリル酸イソプロピル、(メタ) アクリル酸ブチル、酢酸ビニル、アクリロニトリル、(メタ) アクリルアミド、グリシジル (メタ) アクリレート、アリルグリシジルエーテル、エチルアクリル酸グリシジル、クロトン酸グリシジルエーテル、(メタ) アクリル酸クロライド、ベンジル (メタ) アクリレート、ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、N-メチロールアクリルアミド、N, N-ジメチルアクリルアミド、N-メタクリロイルモルホリン、N, N-ジメチルアミノエチル (メタ) アクリレート、N, N-ジメチルアミノエチルアクリルアミドなどカルボキシ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。

[0118] 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

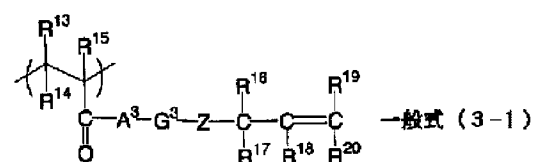
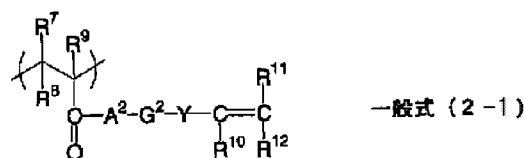
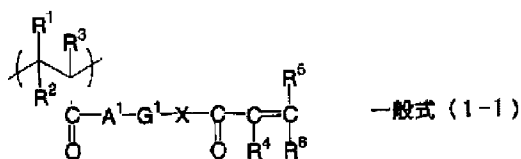
ーフエステル化あるいは水により加水分解させたポリマーも挙げられる。

[0119] 以上の中では、カルボキシル基を有するポリマー、特に、（メタ）アクリル酸を含有する（メタ）アクリル酸（共）重合ポリマーが好ましく、これらの共重合体としては、具体的には、例えば、メタクリル酸ベンジル／メタクリル酸共重合体、特開昭60-208748号公報記載のメタクリル酸メチル／メタクリル酸共重合体、特開昭60-214354号公報記載のメタクリル酸メチル／アクリル酸メチル／メタクリル酸共重合体、特開平5-36581号公報記載のメタクリル酸ベンジル／メタクリル酸メチル／メタクリル酸／アクリル酸2-エチルヘキシル共重合体、特開平5-333542号公報記載のメタクリル酸メチル／メタクリル酸n-ブチル／アクリル酸2-エチルヘキシル／メタクリル酸共重合体、特開平7-261407号公報記載のスチレン／メタクリル酸メチル／アクリル酸メチル／メタクリル酸共重合体、特開平10-110008号公報記載のメタクリル酸メチル／アクリル酸n-ブチル／アクリル酸2-エチルヘキシル／メタクリル酸共重合体、特開平10-198031号公報記載のメタクリル酸メチル／アクリル酸n-ブチル／アクリル酸2-エチルヘキシル／スチレン／メタクリル酸共重合体等を挙げることができ、市販品としては例えばKSレジスト-106（大阪有機化学工業（株）製）などが挙げられる。

[0120] 本発明における側鎖に酸基と重合性基を含有するポリマーは、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。

[0121]

[化22]



[0122] 前記一般式 (1-1) ~ (3-1) において、 A^1 、 A^2 、及び A^3 は、それぞれ独立に、酸素原子、硫黄原子、又は $-\text{N}(\text{R}^{21})-$ を表し、 R^{21} は置換基を有してもよいアルキル基を表す。 G^1 、 G^2 、及び G^3 は、それぞれ独立に 2 価の有機基を表す。 X 及び Z は、それぞれ独立に酸素原子、硫黄原子、又は $-\text{N}(\text{R}^{22})-$ を表し、 R^{22} は置換基を有してもよいアルキル基を表す。 Y は、酸素原子、硫黄原子、置換基を有してもよいフェニレン基、又は $-\text{N}(\text{R}^{23})-$ を表し、 R^{23} は置換基を有してもよいアルキル基を表す。 $\text{R}^1 \sim \text{R}^{20}$ は、それぞれ独立に 1 価の置換基を表す。

[0123] 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 価の置換基を表すが、水素原子、置換基を更に有してもよいアルキル基などが挙げられ、中でも、 R^1 、 R^2 は水素原子が好ましく、 R^3 は水素原子、メチル基が好ましい。

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

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

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

[0124] A^1 は、酸素原子、硫黄原子、又は、 $-N(R^{21})-$ を表し、 X は、酸素原子、硫黄原子、又は $-N(R^{22})-$ を表す。ここで、 R^{21} 、 R^{22} としては、置換基を有してもよいアルキル基が挙げられる。

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

ここで、 G^1 における置換基としては、水酸基がこのましい。

[0125] 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価の置換基を表すが、水素原子、置換基を更に有してもよいアルキル基などが挙げられ、中でも、 R^7 、 R^8 は水素原子が好ましく、 R^9 は水素原子、メチル基が好ましい。

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

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。

[0126] A^{21} は、それぞれ独立して、酸素原子、硫黄原子、又は、 $-N(R^{21})-$ を表し、ここで、 R^{21} としては、水素原子、置換基を有してもよいアルキル基などが挙げられる。

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

ここで、 G^2 における置換基としては、水酸基が好ましい。

[0127] Y は、酸素原子、硫黄原子、 $-N(R^{23})-$ または置換基を有してもよいフェニレン基を表す。ここで、 R^{23} としては、水素原子、置換基を有してもよいアルキル基などが挙げられる。

[0128] 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価の置換基を表すが、水素原子、置換基を有してもよいアルキル基などが挙げられ、中でも、 R^{13} 、 R^{14} は水素原子が好ましく、 R^{15} は水素原子、メチル基が好ましい。

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

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

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

[0129] G^3 は、２価の有機基を表すが、置換基を有してもよいアルキレン基が好ましい。好ましくは、炭素数１～２０の置換基を有してもよいアルキレン基、炭素数３～２０の置換基を有してもよいシクロアルキレン基、炭素数６～２０の置換基を有してもよい芳香族基などが挙げられ、中でも、置換基を有してもよい炭素数１～１０の直鎖状あるいは分岐アルキレン基、炭素数３～１０の置換基を有してもよいシクロアルキレン基、炭素数６～１２の置換基を有してもよい芳香族基が強度等の性能上、好ましい。

ここで、 G^3 における置換基としては、水酸基が好ましい。

[0130] 本発明における側鎖に酸基と重合性基を含有するポリマーとしては、前記一般式（１－１）～（３－１）で表される構造単位を、硬化性向上及び残渣低減の観点から、１分子中に２０モル％以上９５モル％未満の範囲で含む化合物であることが好ましい。より好ましくは、２５～９０モル％である。更に好ましくは３０モル％以上８５モル％未満の範囲である。

[0131] エチレン性不飽和結合と酸基を有する構成単位の好ましい例として、下記の高分子化合物１～１７を挙げることができる。

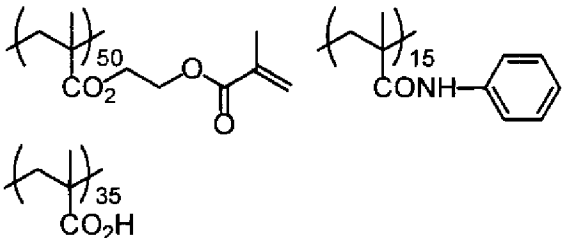
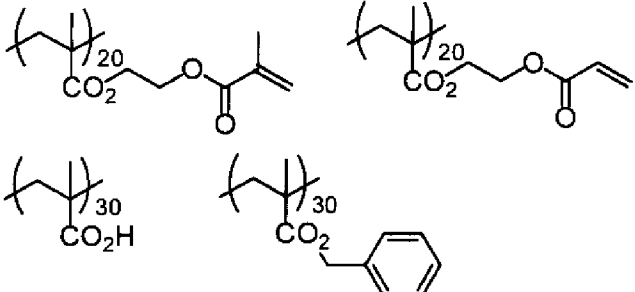
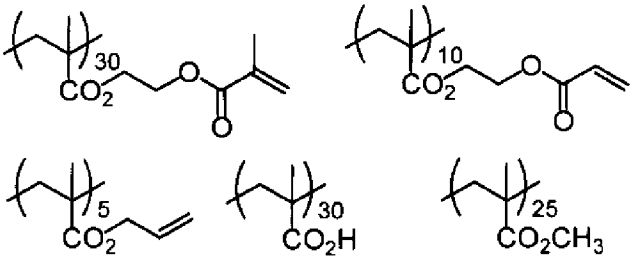
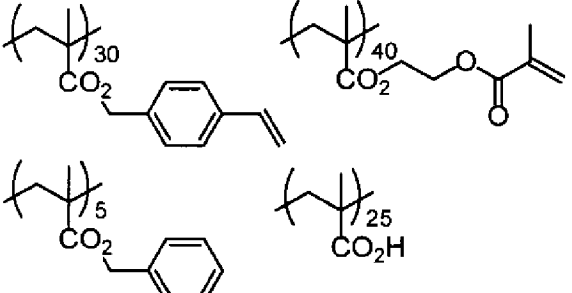
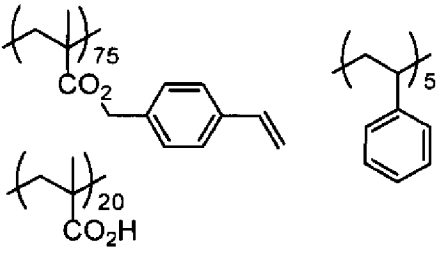
[0132]

[化23]

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

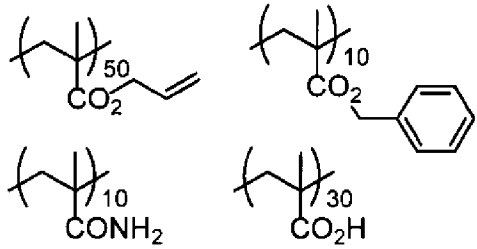
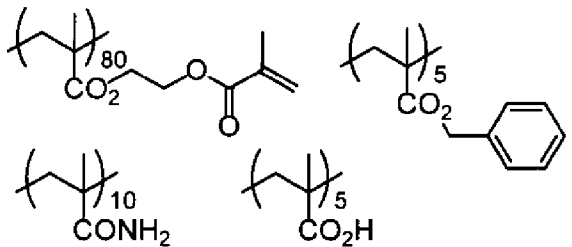
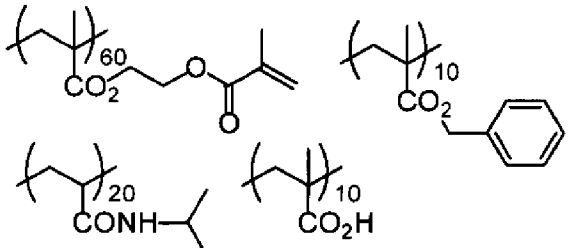
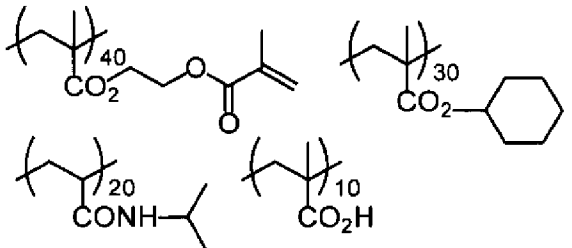
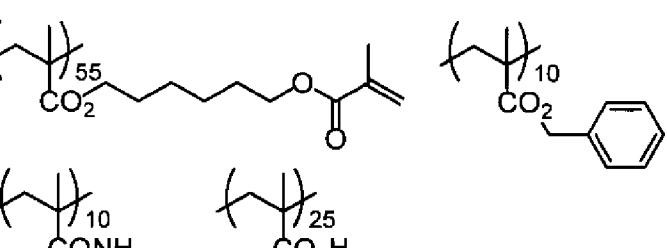
[0133]

[化24]

6		2460
7		3980
8		3350
9		2860
10		2130

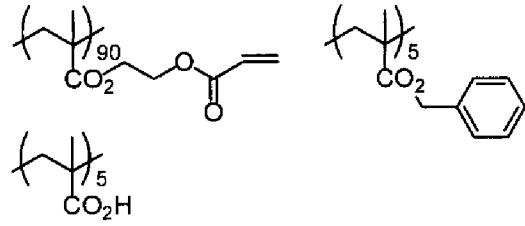
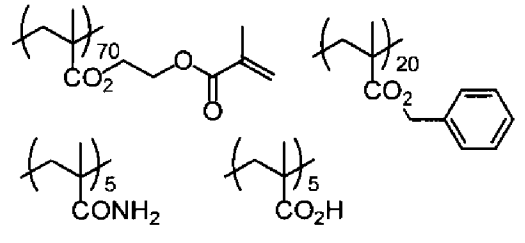
[0134]

[化25]

11		3720
12		3110
13		3730
14		2760
15		3240

[0135]

[化26]

16		1650
17		2530

[0136] 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20～300、好ましくは40～200、より好ましくは60～150の範囲であることが好ましい。

[0137] 本発明で用いる側鎖に重合性基を有するポリマーは、側鎖にエチレン性不飽和結合とウレタン基を有するポリマー（以下、「ウレタンポリマー」ということがある）であることも好ましい。

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

[0138] $\text{OCN}-\text{X}^0-\text{NCO}$ 一般式（4）

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

[0139] 一般式（4）及び（5）中、 X^0 、 Y^0 は、それぞれ独立に2価の有機残基を表す。

[0140] 上記一般式（4）で表されるジイソシアネート化合物、又は、一般式（5）で表されるジオール化合物の少なくともどちらか一方が、上記不飽和二重結合部分を示す一般式（1）～（3）で表される基のうち少なくとも1つを有していれば、当該ジイソシアネート化合物と当該ジオール化合物との反応

生成物として、側鎖に上記一般式（１）～（３）で表される基が導入された特定ポリウレタンポリマーが生成される。かかる方法によれば、ポリウレタンポリマーの反応生成後に所望の側鎖を置換、導入するよりも、容易に本発明に係る特定ポリウレタンポリマーを製造することができる。

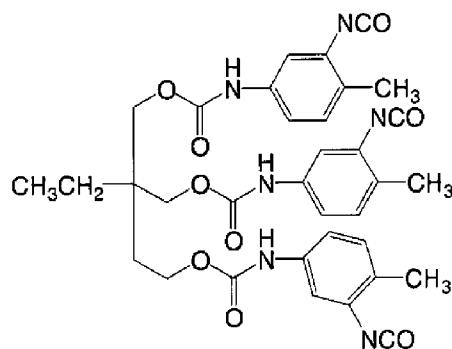
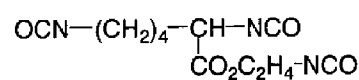
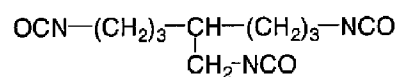
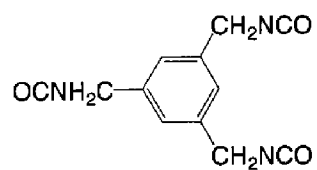
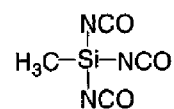
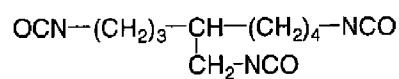
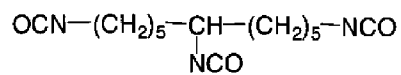
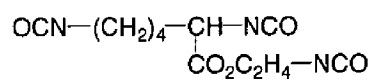
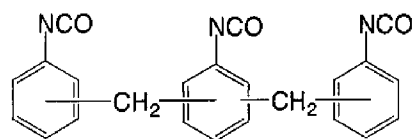
[0141] １）ジイソシアネート化合物

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

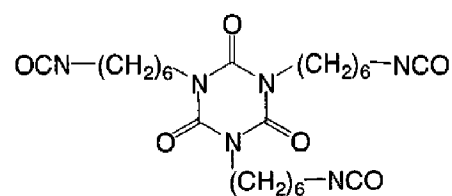
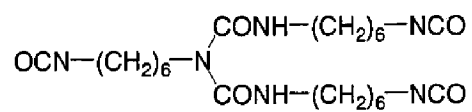
トリイソシアネート化合物としては、例えば下記に示すものが挙げられるが、これに限定されるものではない。

[0142]

[化27]

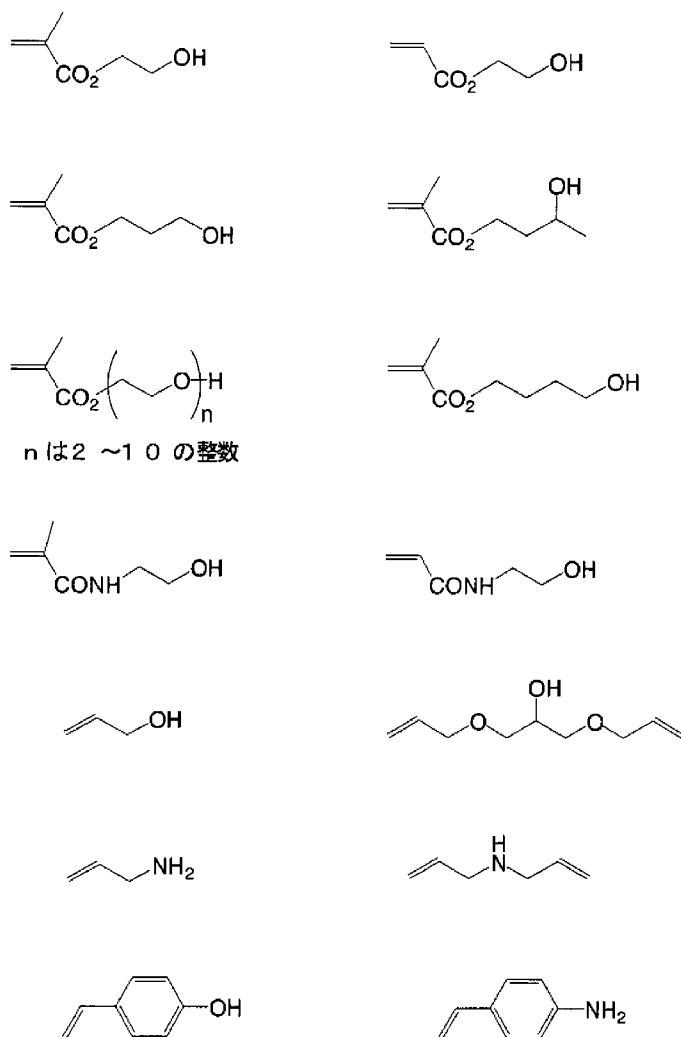


[0143] [化28]



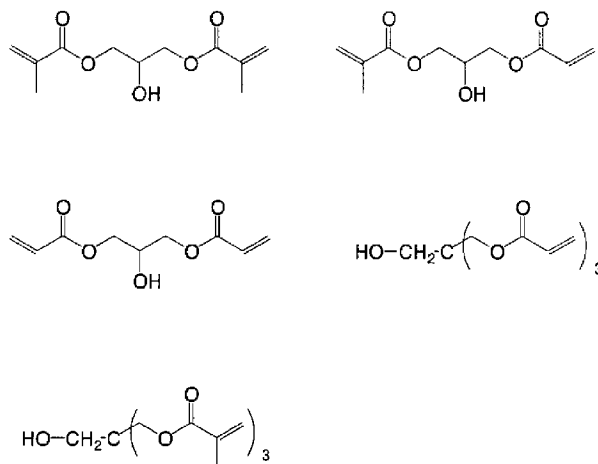
[0144] 不飽和基を有する単官能のアルコール又は単官能のアミン化合物としては、
例えば下記に示すものが挙げられるが、これに限定されるものではない。

[0145] [化29]

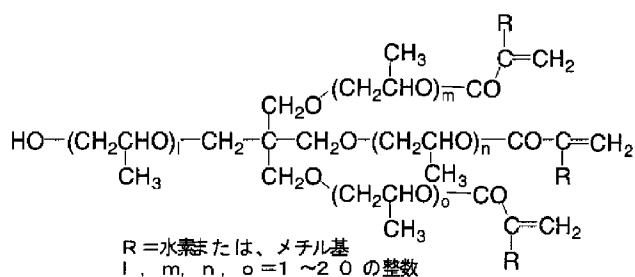
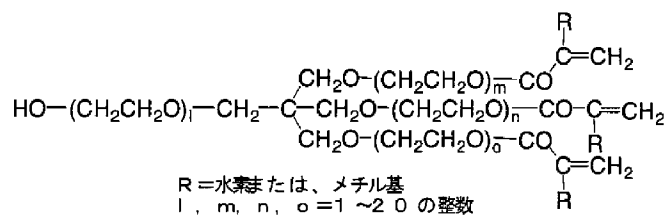
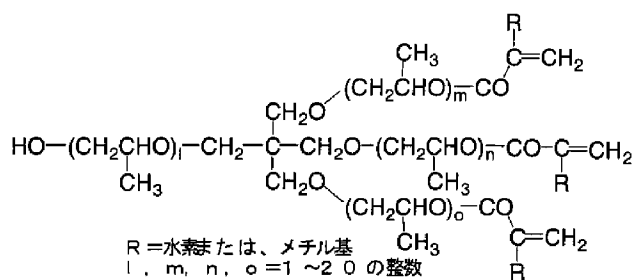
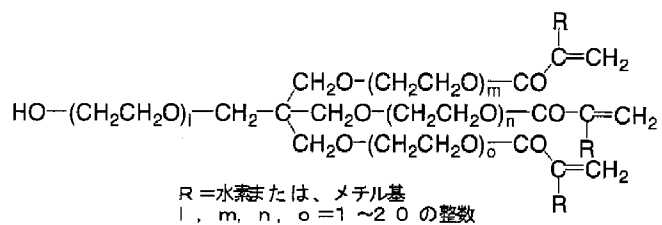


[0146]

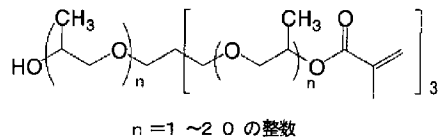
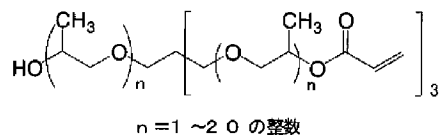
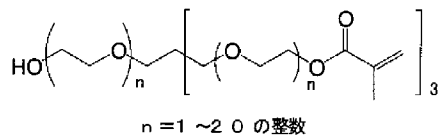
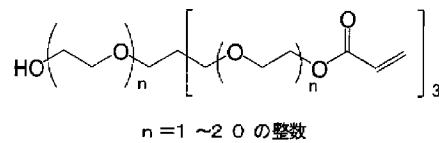
[化30]



[0147] [化31]



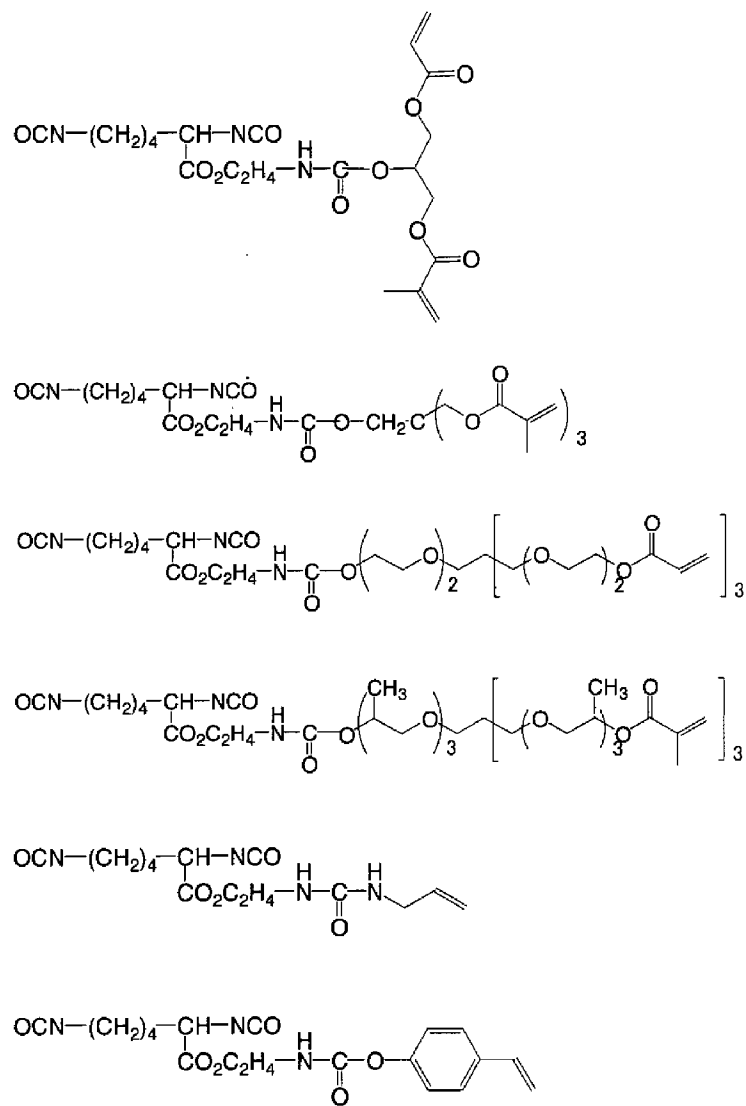
[0148] [化32]



[0149] ここで、ポリウレタンポリマーの側鎖に不飽和基を導入する方法としては、ポリウレタンポリマー製造の原料として、側鎖に不飽和基を含有するジイソシアネート化合物を用いる方法が好適である。トリイソシアネート化合物と不飽和基を有する単官能のアルコール又は単官能のアミン化合物1当量とを付加反応させることにより得ることできるジイソシアネート化合物であって、側鎖に不飽和基を有するものとしては、例えば、下記に示すものが挙げられるが、これに限定されるものではない。

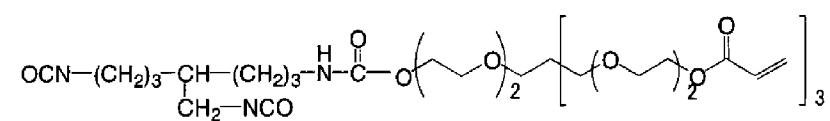
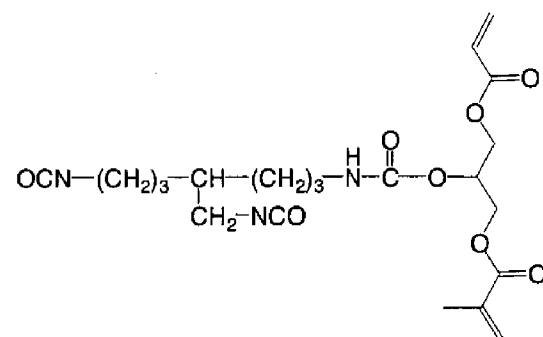
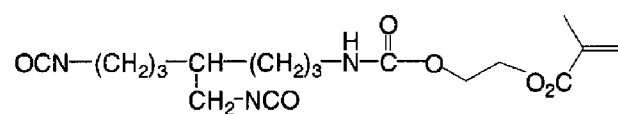
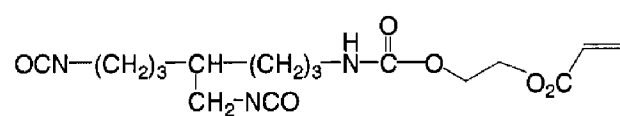
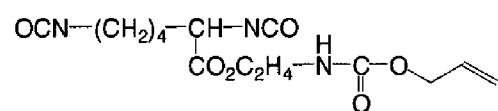
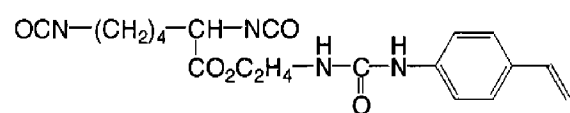
[0150]

[化34]



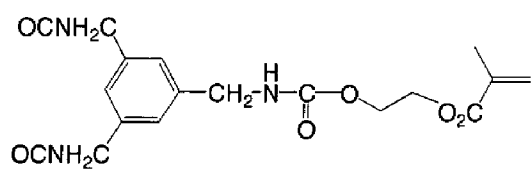
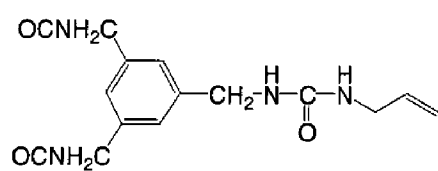
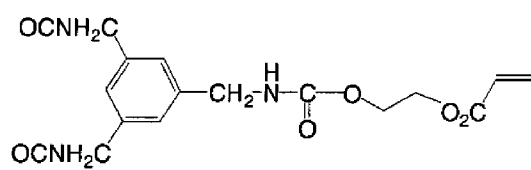
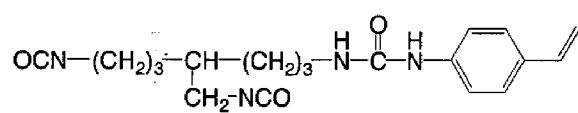
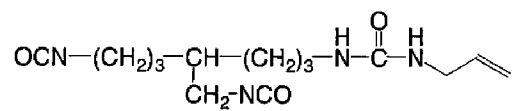
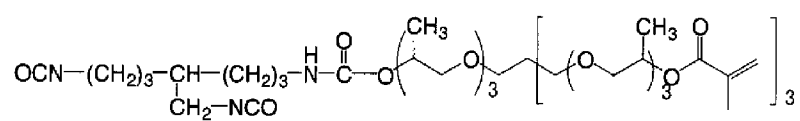
[0152]

[化35]



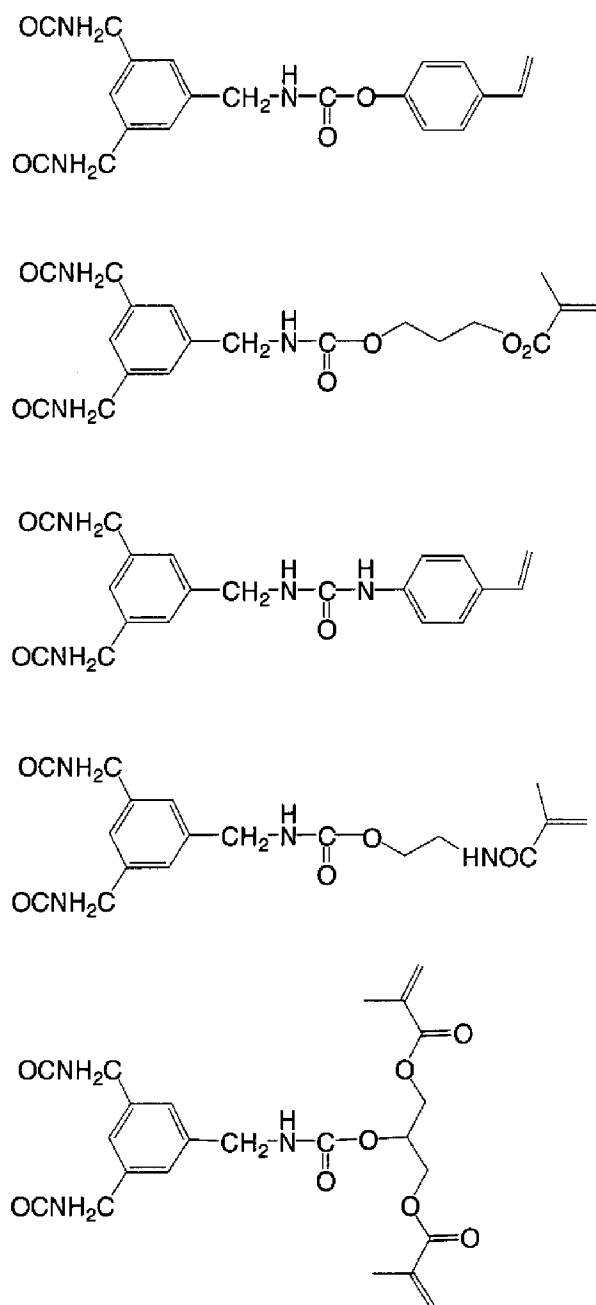
[0153]

[化36]



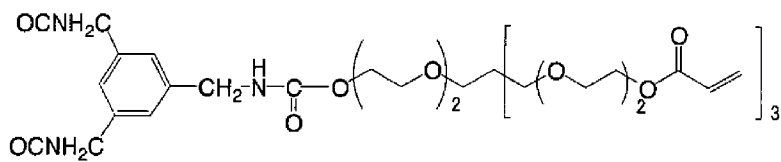
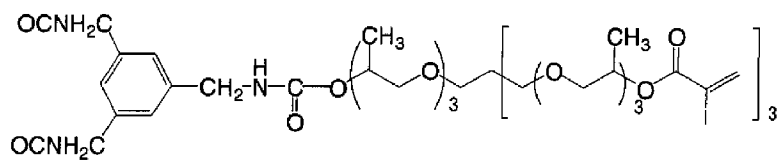
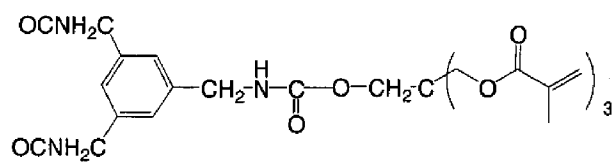
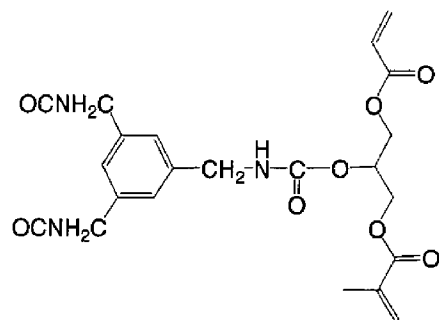
[0154]

[化37]



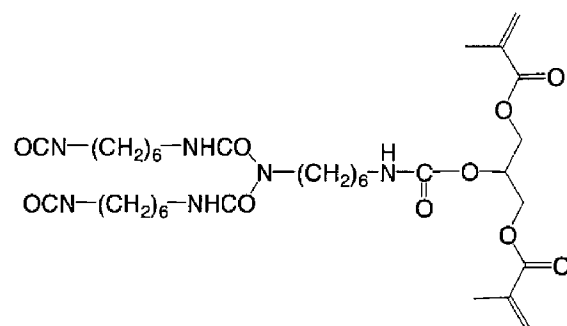
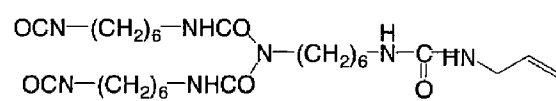
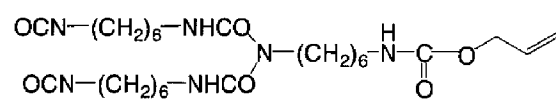
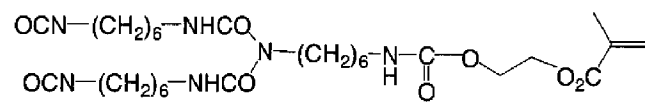
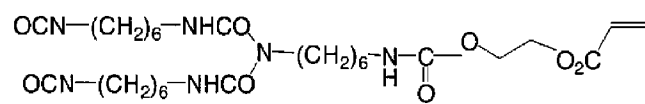
[0155]

[化38]



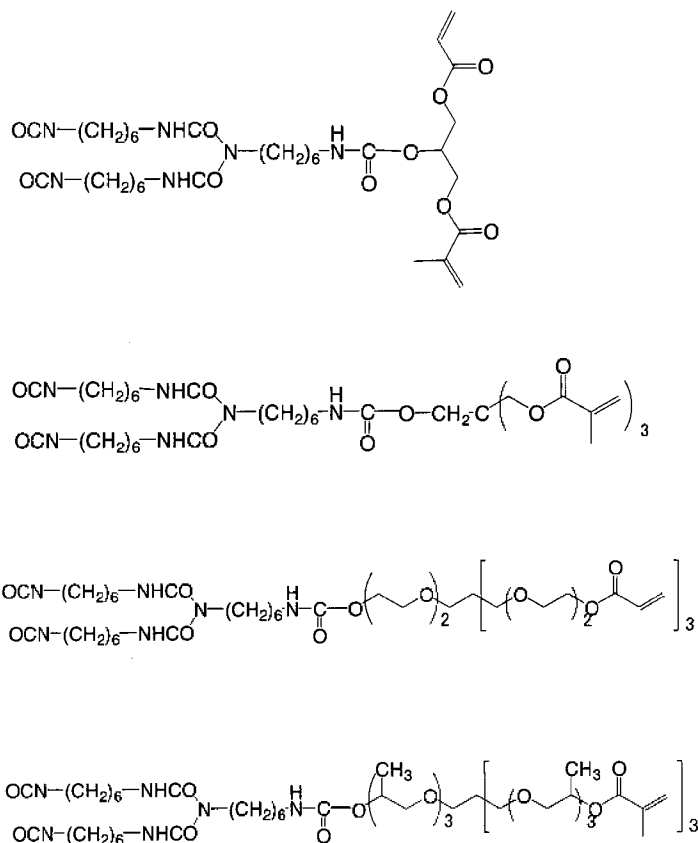
[0156]

[化39]



[0157]

[化40]



[0158] 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。

[0159] 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ことできる。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。

[0160] $\text{OCN}-\text{L}^1-\text{NCO}$ 一般式（6）

[0161] 一般式（6）中、 L^1 は置換基を有していてもよい2価の脂肪族又は芳香族炭化水素基を表す。必要に応じ、 L^1 中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、ウレイド基を有していてもよい。

[0162] 上記一般式（6）で表されるジイソシアネート化合物としては、具体的に

は以下に示すものが含まれる。

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

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

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

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

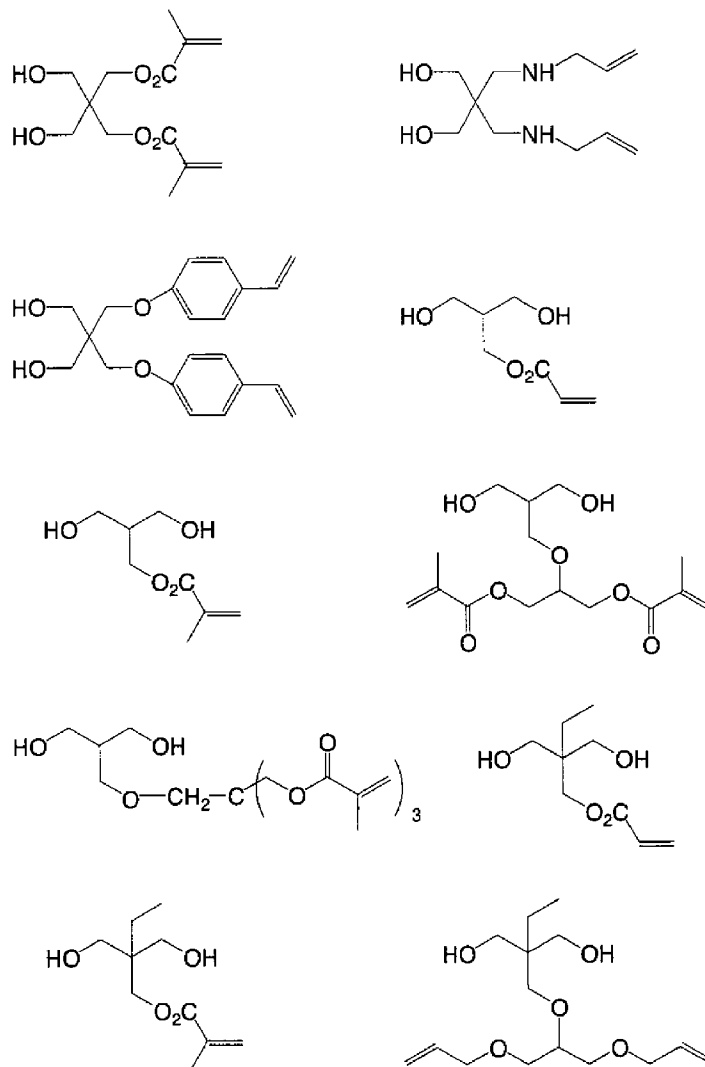
[0163] 2) ジオール化合物

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。

[0164] ここで、ポリウレタンポリマーの側鎖に不飽和基を導入する方法としては、前述の方法の他に、ポリウレタンポリマー製造の原料として、側鎖に不飽和基を含有するジオール化合物を用いる方法も好適である。そのようなジオール化合物は、例えば、トリメチロールプロパンモノア릴エーテルのように市販されているものでもよいし、ハロゲン化ジオール化合物、トリオール化合物、アミノジオール化合物と、不飽和基を含有するカルボン酸、酸塩化物、イソシアネート、アルコール、アミン、チオール、ハロゲン化アルキル

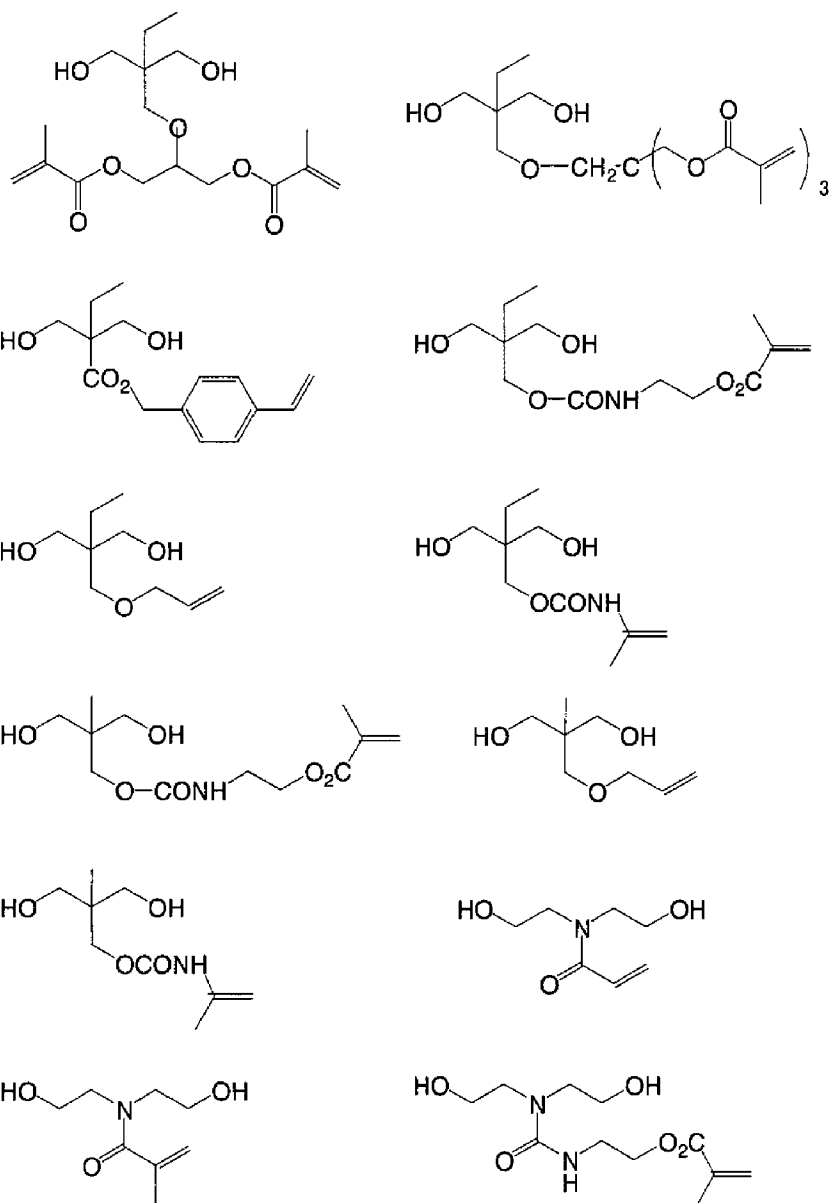
化合物との反応により容易に製造される化合物であってもよい。これら化合物の具体的な例として、下記に示す化合物が挙げられるが、これに限定されるものではない。

[0165] [化41]



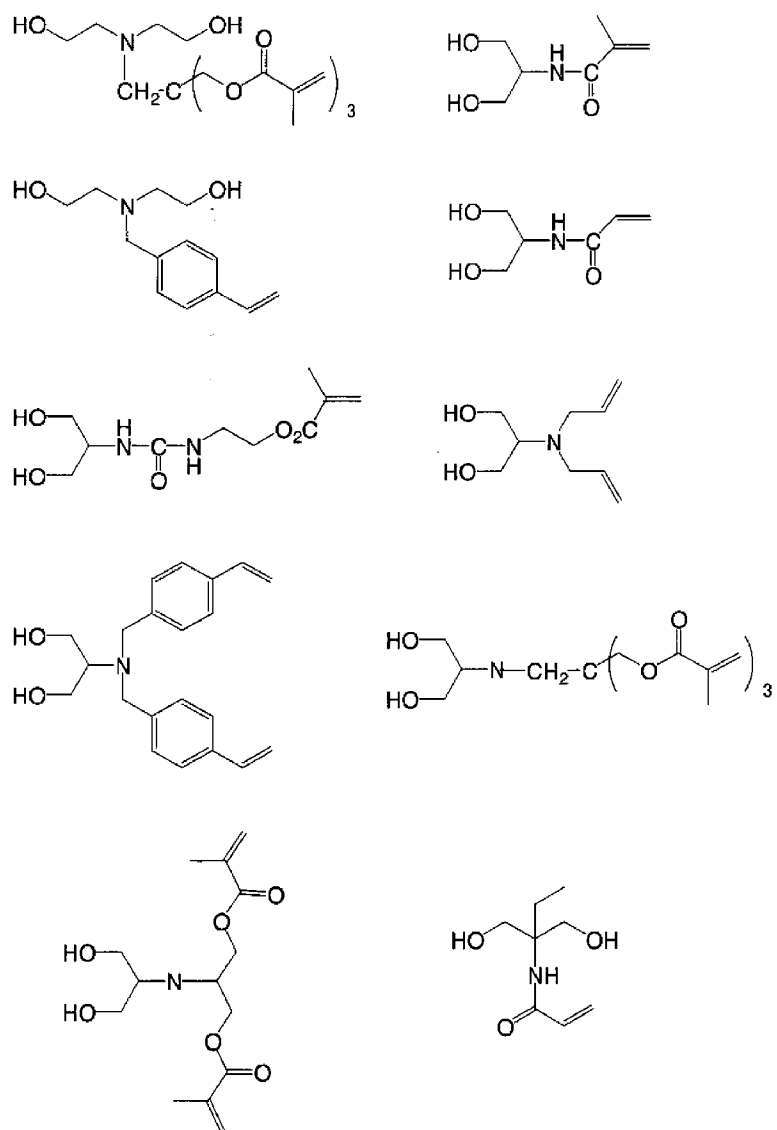
[0166]

[化42]



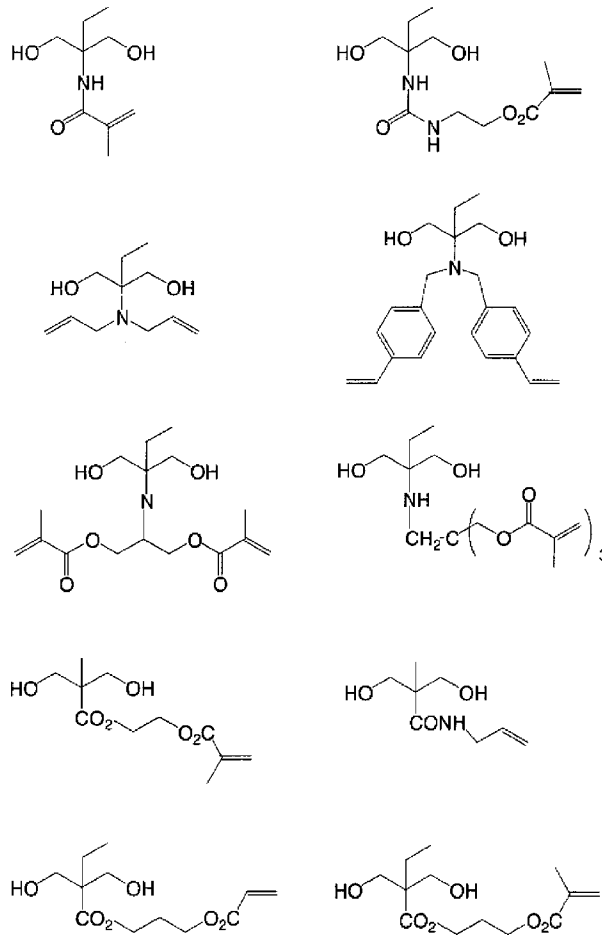
[0167]

[化43]



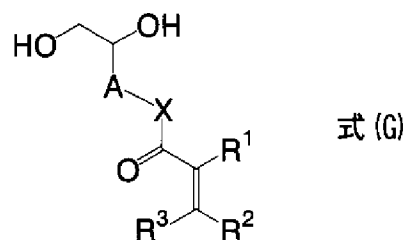
[0168]

[化44]



[0169] また、本発明におけるより好ましいポリマーとして、ポリウレタンの合成に際して、エチレン性不飽和結合基を有するジオール化合物の少なくとも1つとして、下記一般式（G）で表されるジオール化合物を用いて得られたポリウレタンを挙げることができる。

[0170] [化45]



[0171] 前記一般式（G）中、 $R^1 \sim R^3$ はそれぞれ独立に水素原子又は1価の有機基を表し、Aは2価の有機残基を表し、Xは、酸素原子、硫黄原子、又は-N

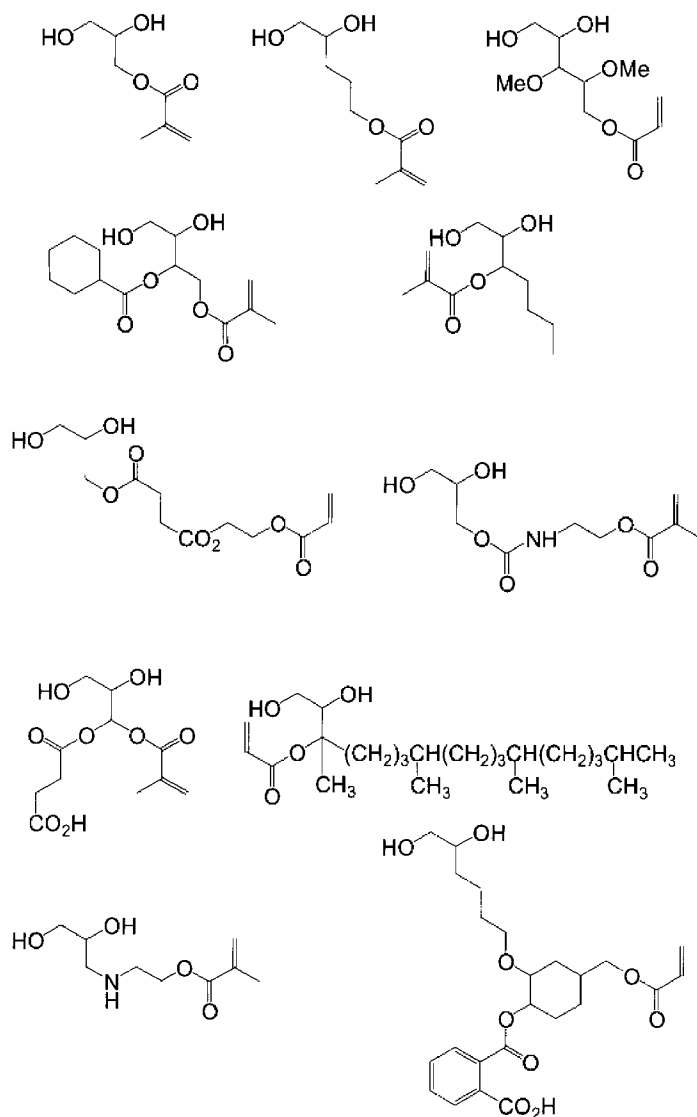
(R^{12}) -を表し、 R^{12} は、水素原子、又は1価の有機基を表す。

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

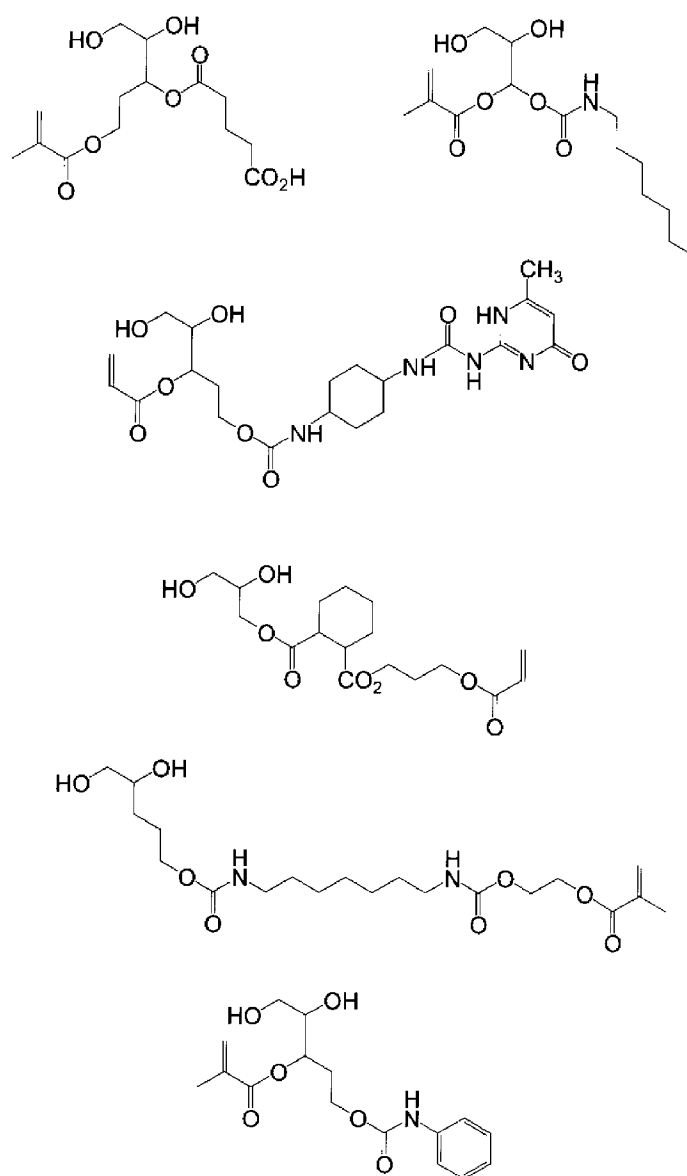
このようなジオール化合物に由来するポリウレタンポリマーを用いることにより、立体障害の大きい2級アルコールに起因するポリマー主鎖の過剰な分子運動を抑制効果により、層の被膜強度の向上が達成できるものと考えられる。

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

[0172] [化46]

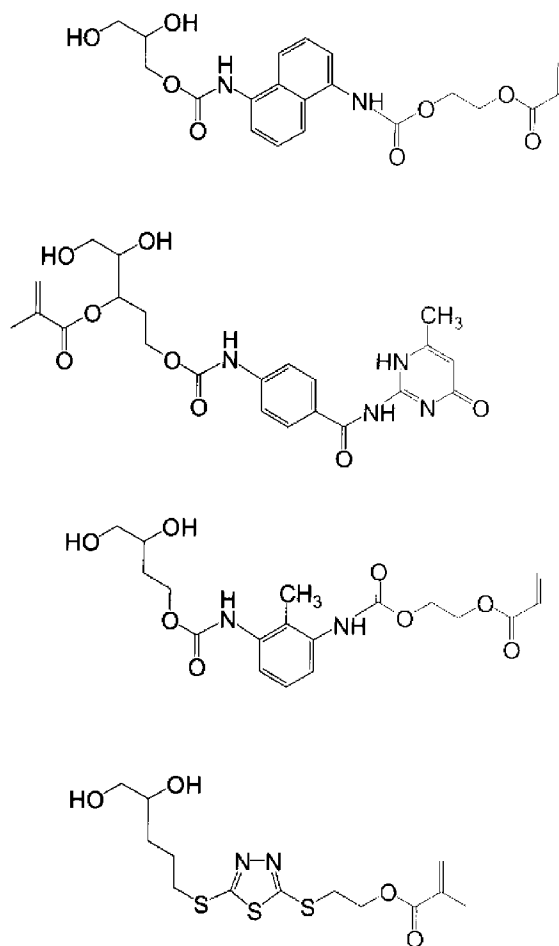


[0173] [化47]



[0174]

[化48]



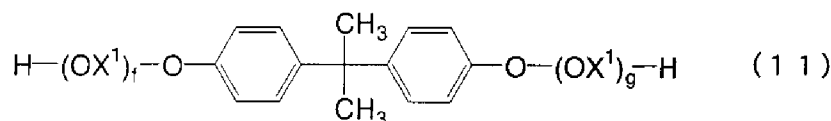
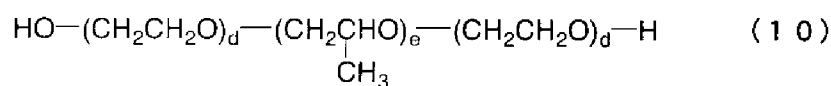
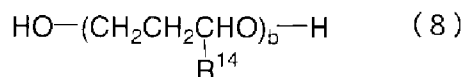
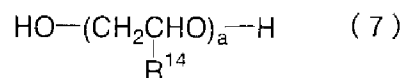
[0175] 本発明で使用される特定ポリウレタンポリマーは、例えば、重合性組成物中の他の成分との相溶性を向上させ、保存安定性を向上させるといった観点から、上述の不飽和基を含有するジオール化合物以外のジオール化合物を共重合させることができる。

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。

[0176] ポリエーテルジオール化合物としては、下記式（７）、（８）、（９）、（１０）、（１１）で表される化合物、及び、末端に水酸基を有するエチレンオキシドとプロピレンオキシドとのランダム共重合体が挙げられる。

[0177]

[化49]



[0178] 式(7)～(11)中、 R^{14} は水素原子又はメチル基を表し、 X^1 は、以下の基を表す。また、 a 、 b 、 c 、 d 、 e 、 f 、 g はそれぞれ2以上の整数を表し、好ましくは2～100の整数である。

[0179] [化50]



[0180] 上記式(7)、(8)で表されるポリエーテルジオール化合物としては具体的には以下に示すものが挙げられる。

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

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

[0181] 上記式 (9) で表されるポリエーテルジオール化合物としては、具体的には以下に示すものが挙げられる。

すなわち、三洋化成工業 (株) 製、(商品名) PTMG650、PTMG1000、PTMG2000、PTMG3000 等である。

[0182] 上記式 (10) で表されるポリエーテルジオール化合物としては、具体的には以下に示すものが挙げられる。

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

[0183] 上記式 (11) で表されるポリエーテルジオール化合物としては、具体的には以下に示すものが挙げられる。

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

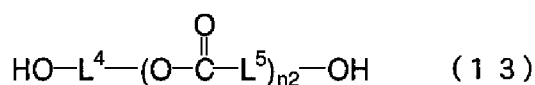
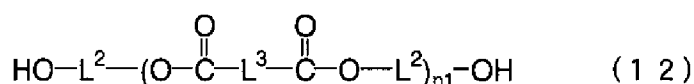
[0184] 末端に水酸基を有するエチレンオキシドとプロピレンオキシドとのランダ

ム共重合体としては、具体的には以下に示すものが挙げられる。

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

[0185] 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。

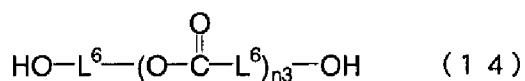
[0186] [化51]



[0187] 式（12）、（13）中、 L^2 、 L^3 及び L^4 ではそれぞれ同一でも相違してもよく2価の脂肪族又は芳香族炭化水素基を表し、 L^5 は2価の脂肪族炭化水素基を表す。好ましくは、 $\text{L}^2 \sim \text{L}^4$ は、それぞれアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、アリーレン基を表し、 L^5 はアルキレン基を表す。また $\text{L}^2 \sim \text{L}^5$ 中にはイソシアネート基と反応しない他の官能基、例えばエーテル、カルボニル、エステル、シアノ、オレフィン、ウレタン、アミド、ウレイド基又はハロゲン原子等が存在していてもよい。 $n1$ 、 $n2$ はそれぞれ2以上の整数であり、好ましくは2～100の整数を表す。

ポリカーボネートジオール化合物としては、式（14）で表される化合物がある。

[0188] [化52]



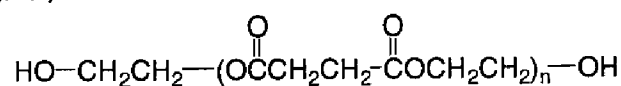
[0189] 式（14）中、 L^6 はそれぞれ同一でも相違してもよく2価の脂肪族又は芳香族炭化水素基を表す。好ましくは、 L^6 はアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、アリーレン基を表す。また L^6 中にはイソシアネート基と反

応しない他の官能基、例えばエーテル、カルボニル、エステル、シアノ、オレフィン、ウレタン、アミド、ウレイド基又はハロゲン原子等が存在していてもよい。 n は 2 以上の整数であり、好ましくは 2 ～ 100 の整数を表す。

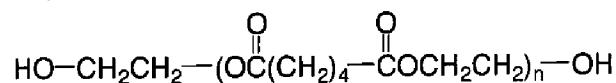
[0190] 上記式 (12)、(13) 又は (14) で表されるジオール化合物としては具体的には以下に示す (例示化合物 No. 1) ～ (例示化合物 No. 18) が含まれる。具体例中の n は 2 以上の整数を表す。

[0191] [化53]

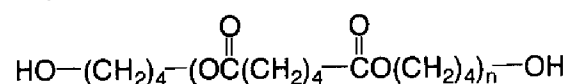
(No. 1)



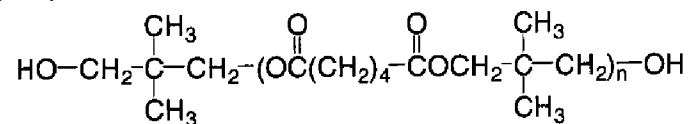
(No. 2)



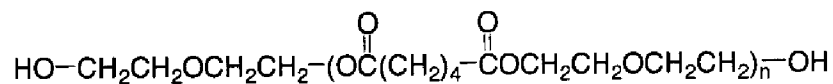
(No. 3)



(No. 4)



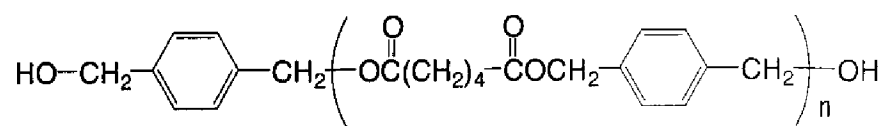
(No. 5)



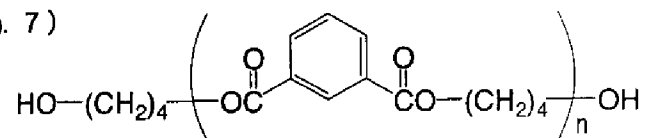
[0192]

[化54]

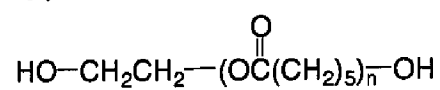
(No. 6)



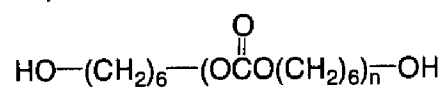
(No. 7)



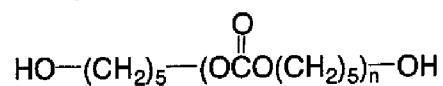
(No. 8)



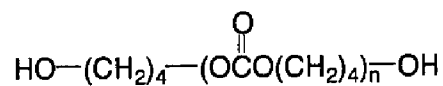
(No. 9)



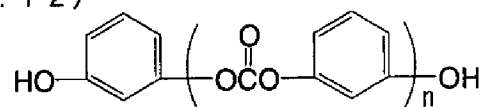
(No. 10)



(No. 11)



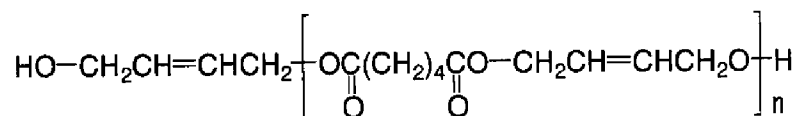
(No. 12)



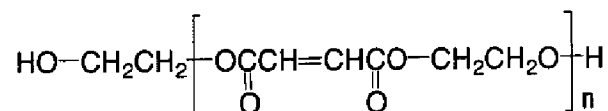
[0193]

[化55]

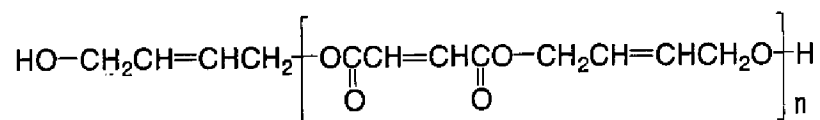
(No. 13)



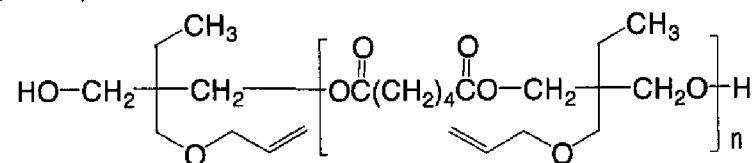
(No. 14)



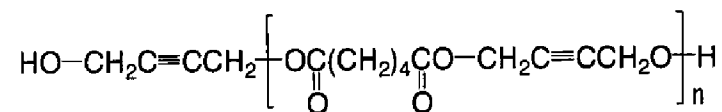
(No. 15)



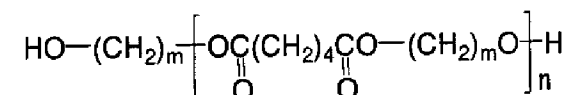
(No. 16)



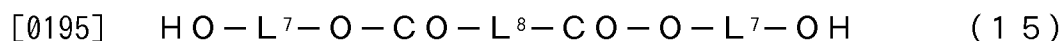
(No. 17)



(No. 18)

 $m = 2, 4$

[0194] 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。

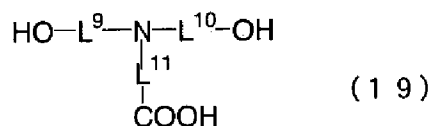
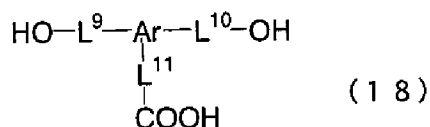
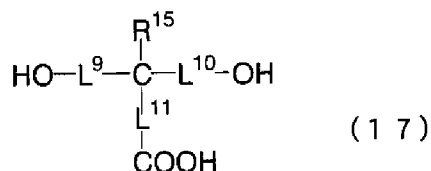


[0196] 式(15)、(16)中、 L^7 、 L^8 はそれぞれ同一でも相違していてもよく、置換基(例えば、アルキル基、アラルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリーロキシ基、 $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-I$ 等のハロゲン原子などの各基が含まれる。)を有していてもよい2価の脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基又は複素環基を表す。必要に応じ、 L^7 、 L^8 中にイソシアネート基と反応しない他の官能基、例えば、カルボニル基、エステル基、ウレタン基、アミド基、ウレイド基などを有していてもよい。なお L^7 、 L^8 で環を形成してもよい。

[0197] 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。

[0198] [化56]



[0199] 式(17)～(19)中、 R^{15} は水素原子、置換基(例えば、シアノ基、ニトロ基、 $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-I$ 等のハロゲン原子、 $-CONH_2$ 、 $-COOR^{16}$ 、 $-OR^{16}$ 、 $-NHCONHR^{16}$ 、 $-NHCOOR^{16}$ 、 $-NHCOR^{16}$ 、 $-OCONHR^{16}$ (ここで、 R^{16} は炭素数1～10のアルキル基、炭素数7～15のアラルキル基を表す。))などの各基が含まれる。)を有していてもよいアルキル基、アラルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリーロキシ基

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

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

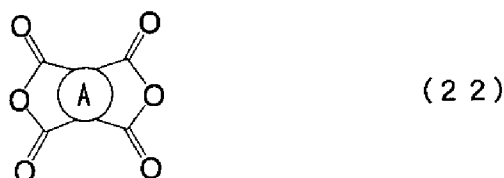
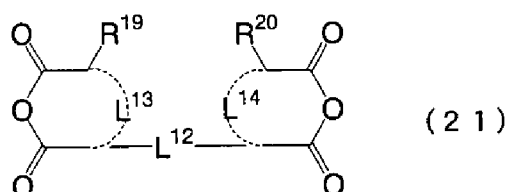
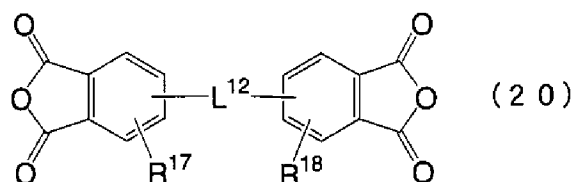
[0200] 上記式 (17) ～ (19) で表されるカルボキシル基を有するジオール化合物としては具体的には以下に示すものが含まれる。

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

[0201] このようなカルボキシル基の存在により、ポリウレタンポリマーに水素結合性とアルカリ可溶性といった特性を付与できるため好ましい。より具体的には、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り、より具体的には、側鎖にエチレン性不飽和結合基を 0.3 meq/g 以上有し、且つ、側鎖にカルボキシル基を 0.4 meq/g 以上有するポリウレタンポリマーが、バインダーポリマーとして特に好ましく用いられる。

[0202] 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。

[0203] [化57]



[0204] 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二価の脂肪族又は芳香族炭化水素基、 $-CO-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-O-$ 又は $S-$ を表し、好ましくは単結合、炭素数1～15個の二価の脂肪族炭化水素基、 $-CO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-O-$ 又は $S-$ を表す。 R^{17} 、 R^{18} は同一でも相違していてもよく、水素原子、アルキル基、アラルキル基、アリール基、アルコキシ基、又はハロゲノ基を表し、好ましくは、水素原子、炭素数1～8個のアルキル基、炭素数6～15個のアリール基、炭素数1～8個のアルコキシ基又はハロゲノ基を表す。また L^{12} 、 R^{17} 、 R^{18} のうちの2つが結合して環を形成してもよい。

[0205] 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、アリール基又はハロゲノ基を表し、好ましくは水素原子、炭素数1

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

[0206] 上記式(20)、(21)又は(22)で表される化合物としては、具体的には以下に示すものが含まれる。

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

[0207] ヒドロキノンジアセテートとトリメット酸無水物の付加体、ジアセチルジアミンとトリメット酸無水物の付加体などの芳香族テトラカルボン酸二無水物；5-(2,5-ジオキソテトラヒドロフリル)-3-メチル-3-シクロヘキセシー-1,2-ジカルボン酸無水物(大日本インキ化学工業(株)製、エピクロンB-4400)、1,2,3,4-シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、1,2,4,5-シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物、テトラヒドロフランテトラカルボン酸二無水物などの脂環族テトラカルボン酸二無水物；1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸二無水物、1,2,4,5-ペンタンテトラカルボン酸二無水物などの脂肪族テトラカルボン酸二無水物が挙げられる。

[0208] 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。

[0209] またこのとき開環反応に使用されるジオール化合物としては、具体的には以下に示すものが含まれる。

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

[0210] 本発明に用い得る特定ポリウレタンポリマーは、上記ジイソシアネート化合物及びジオール化合物を、非プロトン性溶剤中、それぞれの反応性に応じた活性の公知の触媒を添加し、加熱することにより合成される。合成に使用されるジイソシアネート及びジオール化合物のモル比 ($M_a : M_b$) は、1 : 1

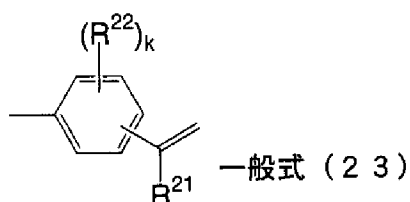
～1、2：1が好ましく、アルコール類又はアミン類等で処理することにより、分子量あるいは粘度といった所望の物性の生成物が、最終的にイソシアネート基が残存しない形で合成される。

[0211] 本発明に係る特定ポリウレタンポリマー中に含まれるエチレン性不飽和結合の導入量としては、当量で言えば、側鎖にエチレン性不飽和結合基を0.3 meq/g以上、さらには0.35～1.50 meq/g含有することが好ましい。

[0212] 本発明に係る特定ポリウレタンポリマーの分子量としては、好ましくは重量平均分子量で10,000以上であり、より好ましくは、40,000～20万の範囲である。

[0213] 本発明では、側鎖にエチレン性不飽和結合を有するスチレン系ポリマー（以下、「スチレン系ポリマー」ということがある）も好ましく、下記一般式（23）で表されるスチレン性二重結合（スチレンおよび α メチルスチレン系二重結合）、及び、下記一般式（24）で表されるビニルピリジニウム基のうち少なくとも一方を有するものがより好ましい。

[0214] [化58]

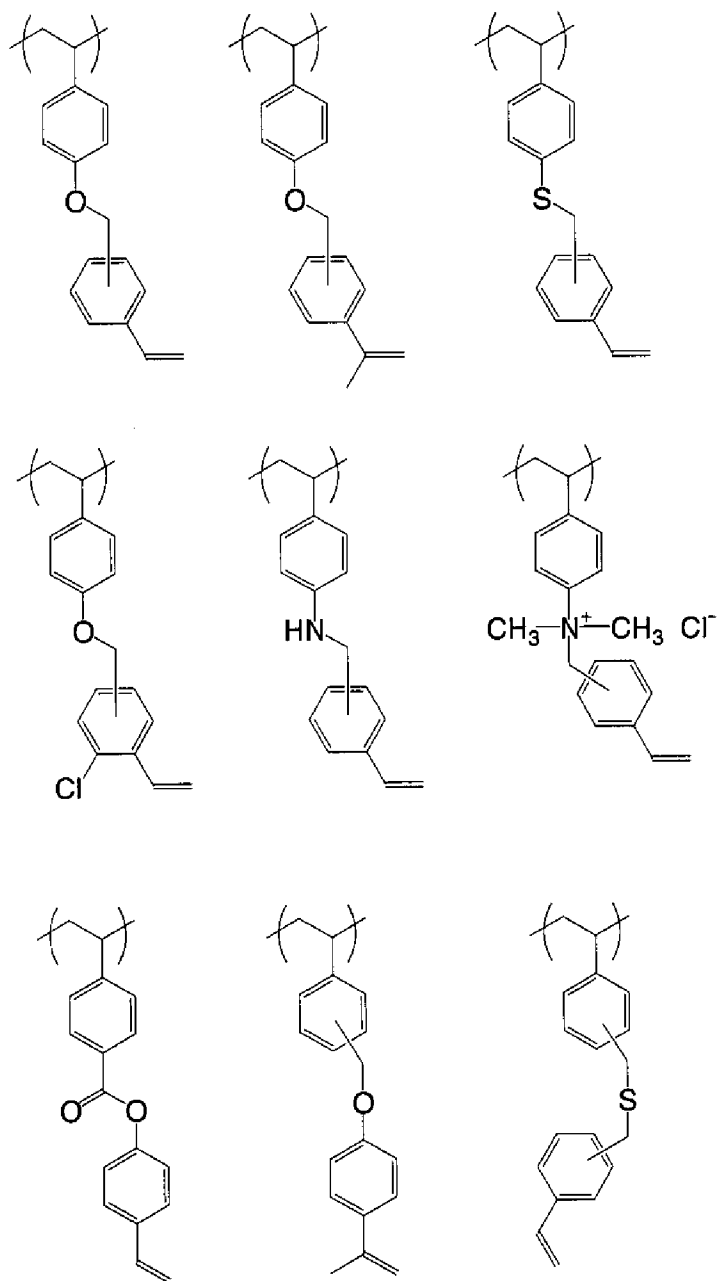


[0215] 一般式（23）中、 R^{21} は水素原子またはメチル基を表す。 R^{22} は置換可能な任意の原子または原子団を表す。 k は0～4の整数を表す。

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

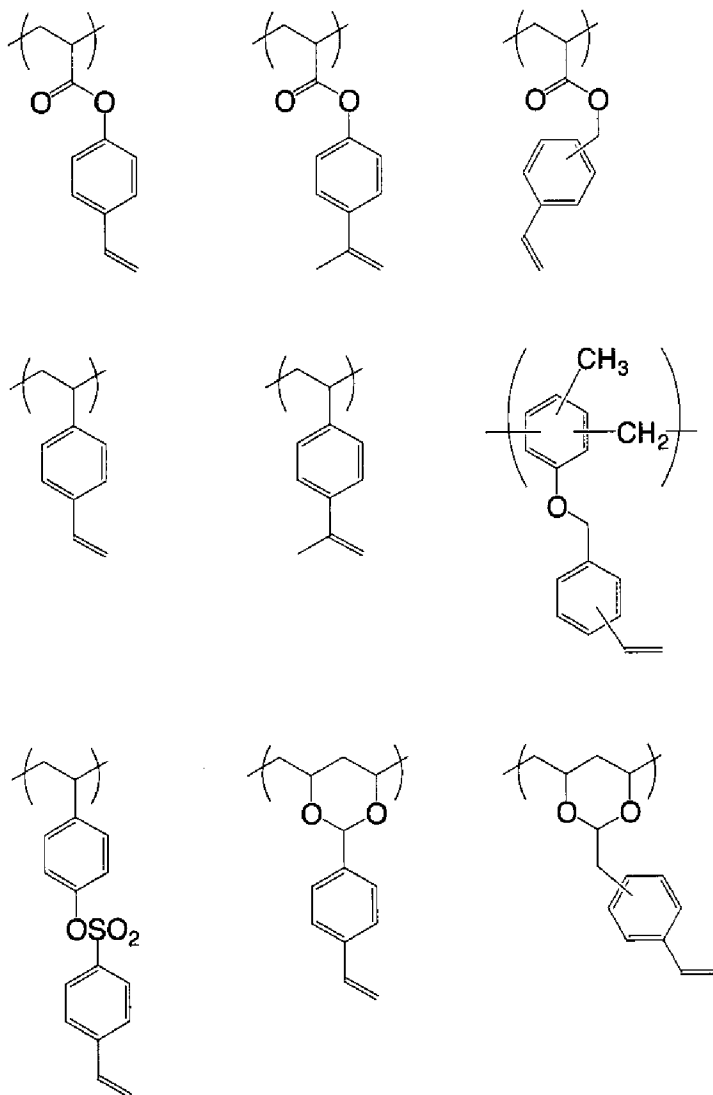
以下に、一般式（23）で表される官能基を有する高分子化合物の繰り返し単位として好ましい例を示すが、本発明はこれらの例に限定されるものではない。

[0216] [化59]



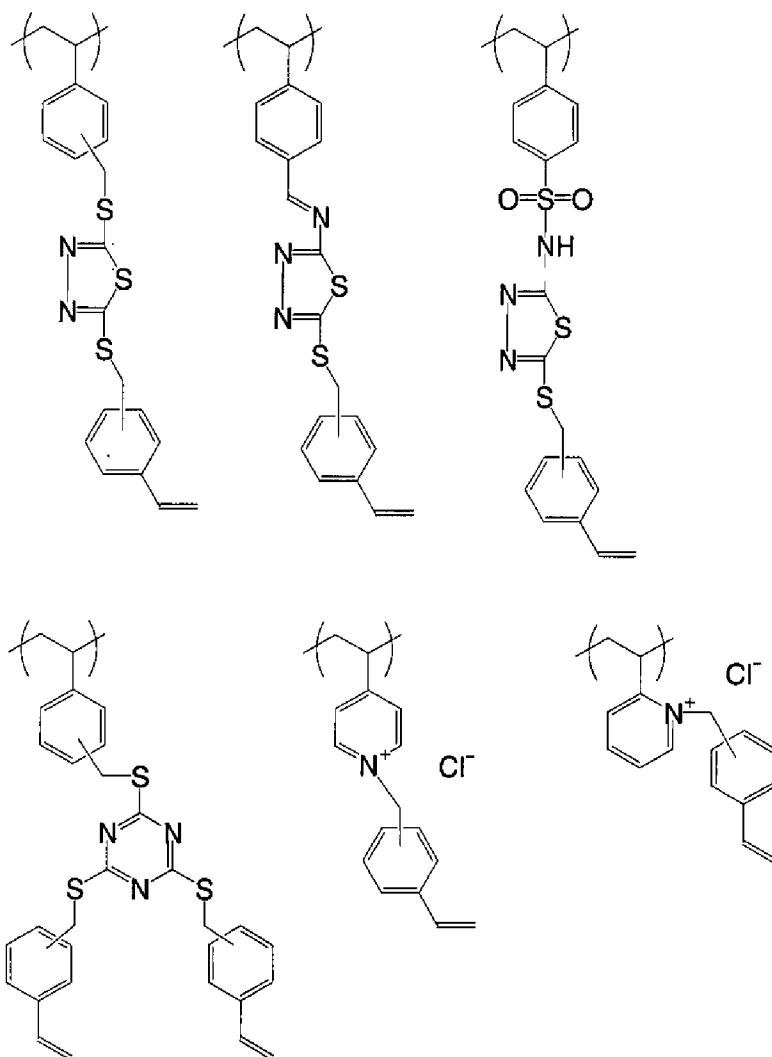
[0217]

[化60]

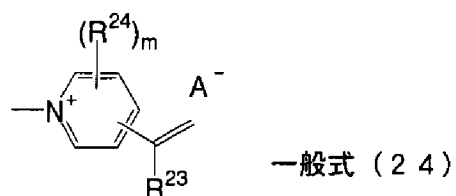


[0218]

[化61]



[0219] [化62]

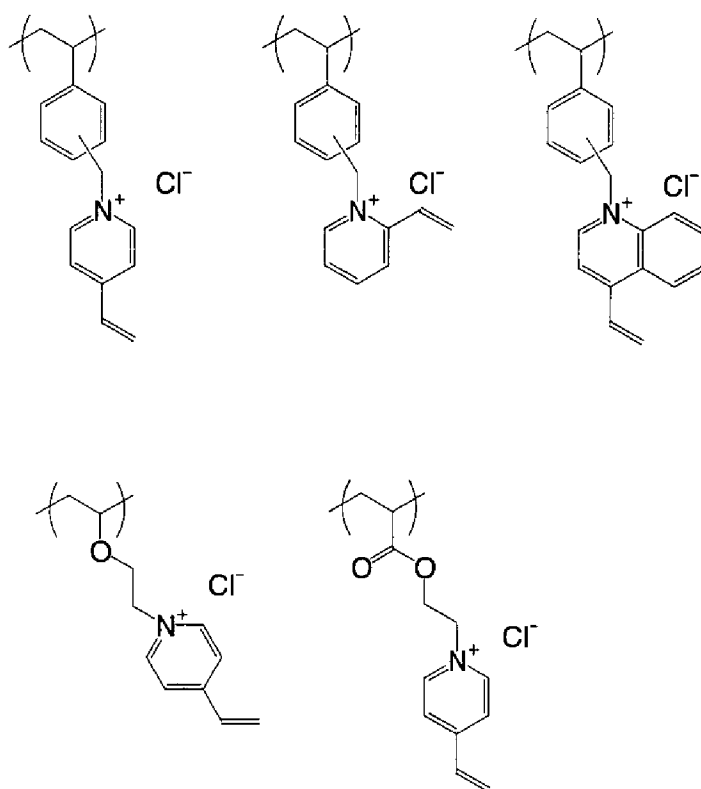


[0220] 一般式 (24) 中、 R^{23} は水素原子またはメチル基を表す。 R^{24} は置換可能な任意の原子または原子団を表す。 m は0～4の整数を表す。 A^- はアニオンを表す。また、ピリジニウム環は置換基としてベンゼン環を縮合したベンゾピリジニウムの形をとっても良く、この場合に於いてはキノリウム基およびイソキノリウム基を含む。

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

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

[0221] [化63]



[0222] 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）又は（２４）で表される官能基を有し、且つ、他の共重合成分と共重合可能な官能基を有するモノマー同士を公知の共重合法を用いて共重合する方法が挙げられる。ここで、スチレン系ポリマーは、一般式（２３）および（２４）で表される官能基のうち、いずれか一方のうち１種類のみを有するホモポリマーであっても良いし、いずれか一方、又は、双方の官能基のうちそれぞれ２種類以上を有する共重合体であってもよい。

[0223] 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。

[0224] カルボキシ基を有するモノマー以外にも共重合体中に他のモノマー成分を導入して（多元）共重合体として合成、使用することも好ましく行うことが出来る。こうした場合に共重合体中に組み込むことが出来るモノマーとして、スチレン、4-メチルスチレン、4-ヒドロキシスチレン、4-アセトキシスチレン、4-カルボキシスチレン、4-アミノスチレン、クロロメチルスチレン、4-メトキシスチレン等のスチレン誘導体、ビニルホスホン酸、ビニルスルホン酸およびその塩、スチレンスルホン酸およびその塩、4-ビニルピリジン、2-ビニルピリジン、N-ビニルイミダゾール、N-ビニルカルバゾール、4-ビニルベンジルトリメチルアンモニウムクロライド、N-ビニルイミダゾールのメチルクロライドによる4級化物、4-ビニルベンジルピリジニウムクロライド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、フェニルマレイミド、ヒドロキシフェニルマレイミド、酢酸ビニル、クロロ酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、ステアリン酸ビニル、安息香酸ビニル等のビニルエステル類、メチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル等のビニルエーテル類、N-ビニルピロリドン、アクリロイルモルホリン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、アリルアルコール、ビニルトリメトキシシラン等各種モノマーを適宜共重合モノマーとして使用する。

[0225] スチレン系ポリマーとして上記のような共重合体を使用する場合、全共重合体組成中に占める一般式（23）及び／又は一般式（24）で表される官能基を有する繰り返し単位の割合としては、20質量%以上であることが好ましく、40質量%以上であることがより好ましい。この範囲において、本

発明の効果に優れ、高感度な架橋系を与える。

[0226] スチレン系ポリマーの分子量としては、好ましくは重量平均分子量で10000～300000の範囲であり、より好ましくは、15000～200000の範囲であり、最も好ましくは、20000～150000の範囲である。

[0227] その他の側鎖にエチレン性不飽和結合を有するポリマーとしては、側鎖にエチレン性不飽和基を有するノボラックポリマーとしては、例えば、特開平9-269596号公報に記載のポリマーに、特開2002-62648公報に記載の方法を用いて、側鎖にエチレン性不飽和結合を導入したポリマー等が挙げられる。

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

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

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

[0228] <<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、2個以上（多官能）の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態様である。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。

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。市販品としては、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂としては、JER827、JER828、JER834、JER1001、JER1002、JER1003、JER1055、JER1007、JER1009、JER1010（以上、ジャパンエポキシレジン（株）製）、EPICLON860、EPICLON1050、EPICLON1051、EPICLON1055（以上、DIC（株）製）等であり、ビスフェノールF型エポキシ樹脂としては、JER806、JER807、JER4004、JER4005、JER4007、JER4010（以上、ジャパンエポキシレジン（株）製）、EPICLON830、EPICLON835（以上、DIC（株）製）、LCE-21、RE-602S（以上、日本化薬（株）製）等であり、フェノールノボラック型エポキシ樹脂としては、JER152、JER154、JER157S70、JER157S65、（以上、ジャパンエポキシレジン（株）製）、EPICLON N-740、EPICLON N-740、EPICLON N-770、EPICLON N-775（以上、DIC（株）製）等であり、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂としては、EPICLON N-660、EPICLON N-665、EPICLON N-670、EPICLON N-673、EPICLON N-680、EPICLON N-690、EPICLON N-695（以上、DIC（株）製）、EOC N-1020（以上、日本化薬（株）製）等であり、脂肪族エポキシ樹脂としては、ADEKA RESIN EP-4080S、同EP-4085S、同EP-4088S（以上、（株）ADEKA製）セロキサイド2021P、セロキサイド2081、セロキサイド2083、セロキサイド2085、EHPE3150、EPOLEAD PB 3600、同PB 4700

(以上、ダイセル化学工業(株)製)、デナコール EX-212L、EX-214L、EX-216L、EX-321L、EX-850L (以上、ナガセケムテックス(株)製) 等である。その他にも、ADEKA RESIN EP-4000S、同EP-4003S、同EP-4010S、同EP-4011S (以上、(株)ADEKA製)、NC-2000、NC-3000、NC-7300、XD-1000、EPPN-501、EPPN-502 (以上、(株)ADEKA製)、JER1031S (ジャパンエポキシレジン(株)製) 等が挙げられる。

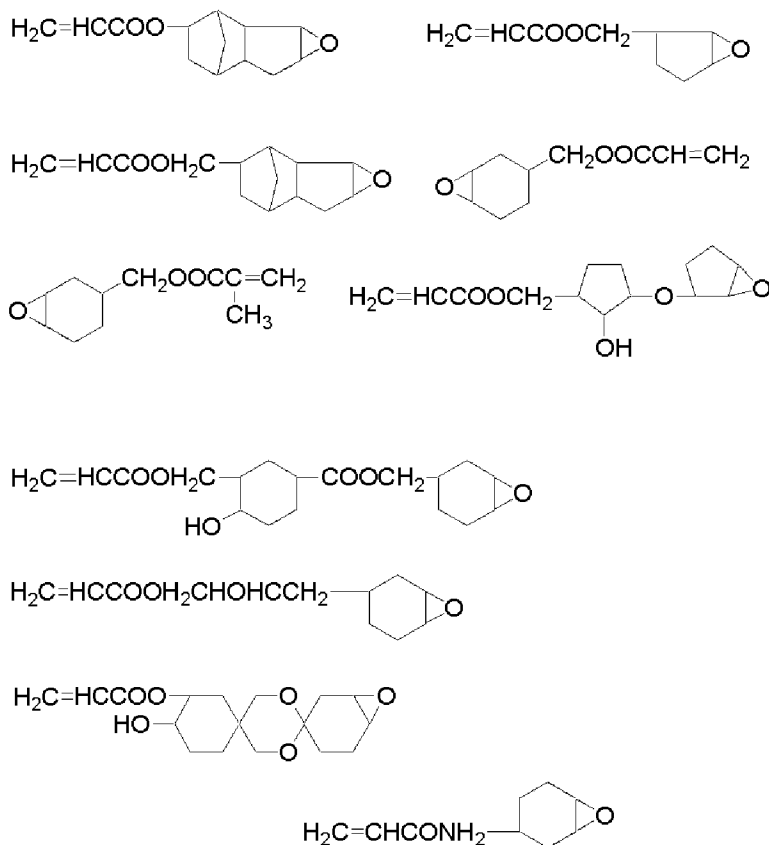
[0229] 側鎖にオキセタニル基を有するポリマー、および上述の分子内に2個以上のオキセタニル基を有する重合性モノマーまたはオリゴマーの具体例としては、アロンオキセタン OXT-121、OXT-221、OX-SQ、PN OX (以上、東亜合成(株)製) を用いることができる。

[0230] 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5～200 KOH・mg/gを満たす範囲になるように制御すると好ましい。また、分子量は重量平均で500～5000000、更には1000～500000の範囲が好ましい。

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

[0231]

[化64]



[0232] これらの重合性化合物について、その構造、単独使用か併用か、添加量等の使用方法の詳細は、近赤外線吸収性組成物の最終的な性能設計にあわせて任意に設定できる。例えば、感度の観点では、1分子あたりの不飽和基含量が多い構造が好ましい。また、近赤外線カットフィルタの強度を高める観点では、3官能以上のものがよく、更に、異なる官能数・異なる重合性基（例えばアクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、スチレン系化合物、ビニルエーテル系化合物）のものを併用することで、感度と強度の両方を調節する方法も有効である。また、近赤外線吸収性組成物に含有される他の成分（例えば、金属酸化物、色素、重合開始剤）との相溶性、分散性に対しても、重合性化合物の選択・使用法は重要な要因であり、例えば、低純度化合物の使用や2種以上の併用により相溶性を向上させうることがある。また、支持体などの硬質表面との密着性を向上させる観点で特定の構造を選択することもあり得る。

[0233] 本発明の組成物は、単官能の重合性化合物を含んでいてもよいが、全固形分の5質量%以下であることが好ましく、3質量%以下であることがより好ましく、実質的に含まない方がさらに好ましい。このような構成とすることにより、本発明の効果がより効果的に発揮される傾向にある。ここで、実質的に含まないとは、本発明の効果が影響を与えるレベルで添加しないことをいう。

単官能の重合性化合物としては、例えば、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）アクリレート等が挙げられる。

[0234] 本発明の組成物へ多官能重合性化合物の添加量は、溶剤を除いた全固形分に対して1～80質量%、より好ましくは15～70質量%、特に好ましくは20～60質量%の範囲で添加するのが好ましい。

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

[0235] <溶剤>

本発明の組成物は、溶剤を含む。溶剤は1種類のみでも、2種類以上でもよく、2種類以上の場合、合計量が上記範囲となる。溶剤は、組成物に対し10～65質量%の割合で含むことが好ましく、組成物に対し20～60質量%含まれることがより好ましく、20～55質量%含まれることが特に好ましい。

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、例えば、

アルコール類として、例えば、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、sec-ブタノール、n-ヘキサノール等、並びに、

ケトン類として、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、2-ヘプタノン、3-

ヘプタノン等、並びに、

エステル類として、例えば、酢酸エチル、酢酸－*n*－ブチル、酢酸－*n*－アミル、酢酸イソブチル、ギ酸アミル、酢酸イソアミル、酢酸イソブチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸ブチル、酪酸イソプロピル、酪酸エチル、酪酸ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、フタル酸ジメチル、安息香酸エチル、硫酸メチル、オキシ酢酸アルキル（例：オキシ酢酸メチル、オキシ酢酸エチル、オキシ酢酸ブチル（例えば、メトキシ酢酸メチル、メトキシ酢酸エチル、メトキシ酢酸ブチル、エトキシ酢酸メチル、エトキシ酢酸エチル等））、3－オキシプロピオン酸アルキルエステル類（例：3－オキシプロピオン酸メチル、3－オキシプロピオン酸エチル等（例えば、3－メトキシプロピオン酸メチル、3－メトキシプロピオン酸エチル、3－エトキシプロピオン酸メチル、3－エトキシプロピオン酸エチル等））、2－オキシプロピオン酸アルキルエステル類（例：2－オキシプロピオン酸メチル、2－オキシプロピオン酸エチル、2－オキシプロピオン酸プロピル等（例えば、2－メトキシプロピオン酸メチル、2－メトキシプロピオン酸エチル、2－メトキシプロピオン酸プロピル、2－エトキシプロピオン酸メチル、2－エトキシプロピオン酸エチル））、2－オキシ－2－メチルプロピオン酸メチル及び2－オキシ－2－メチルプロピオン酸エチル（例えば、2－メトキシ－2－メチルプロピオン酸メチル、2－エトキシ－2－メチルプロピオン酸エチル等）、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、ピルビン酸プロピル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、2－オキソブタン酸メチル、2－オキソブタン酸エチル等、並びに、

エーテル類として、例えば、ジエチレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロ

ピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート等、並びに、

芳香族炭化水素類として、例えば、トルエン、キシレン、ベンゼン、エチルベンゼン等、並びに、

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

ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホオキサイド、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。この場合、特に好ましくは、上記の3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、エチルセロソルブアセテート、乳酸エチル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、酢酸ブチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、2-ヘプタノン、シクロヘキサノン、エチルカルビトールアセテート、ブチルカルビトールアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、及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である。

[0236] <バインダーポリマー>

本発明の組成物においては、皮膜特性向上などの目的で、非重合性の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は、本発明の組成物の全固形分の5質量%以下であることが好ましく、3質量%以下であることがより好ましく、実質的に含まない方がさらに好ましい。このような構成とすることにより、本発明の効果がより効果的に発揮される傾向にある。ここで、実質的に含まないとは、本発明の効果に影響を与えるレベルで添加しないことをいう。バインダーポリマーとしては、アルカリ可溶樹脂が好ましく用いられる。アルカリ可溶性樹脂を含有することにより、耐熱性などの向上や、塗布適正の微調整に効果がある。

[0237] アルカリ可溶性樹脂としては、線状有機高分子重合体であって、分子（好ましくは、アクリル系共重合体、スチレン系共重合体を主鎖とする分子）中に少なくとも1つのアルカリ可溶性を促進する基を有するアルカリ可溶性樹脂の中から適宜選択することができる。耐熱性の観点からは、ポリヒドロキシスチレン系樹脂、ポリシロキサン系樹脂、アクリル系樹脂、アクリルアミド系樹脂、アクリル／アクリルアミド共重合体樹脂が好ましく、アクリル系樹脂、アクリルアミド系樹脂、アクリル／アクリルアミド共重合体樹脂が好ましい。

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

前記重合後に酸基を付与しうるモノマーとしては、例えば、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート等の水酸基を有するモノマー、グリシジル（メタ）アクリレート等のエポキシ基を有するモノマー、2-イソシアナートエチル（メタ）アクリレート等のイソシアネート基を有するモノマー等が挙げられる。これら酸基を導入するための単量体は、1種のみであってもよいし、2種以上であってもよい。アルカリ可溶性バインダーに酸基を導入するには、例えば、酸基を有するモノマーおよび／または重合後に酸基を付与しうるモノマー（以下「酸基を導入するための単量体」と称することもある。）を、単量体成分として重合するようにすればよい。なお、重合後に酸基を付与しうるモノマーを単量体成分として酸基を導入する場合には、重合後に例えば後述するような酸基を付与するための処理が必要となる。

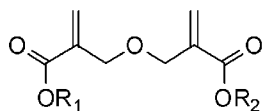
[0238] アルカリ可溶性樹脂の製造には、例えば、公知のラジカル重合法による方法を適用することができる。ラジカル重合法でアルカリ可溶性樹脂を製造する際の温度、圧力、ラジカル開始剤の種類及びその量、溶剤の種類等々の重合条件は、当業者において容易に設定可能であり、実験的に条件を定めるよ

うにすることもできる。

[0239] アルカリ可溶性樹脂として用いられる線状有機高分子重合体としては、側鎖にカルボン酸を有するポリマーが好ましく、メタクリル酸共重合体、アクリル酸共重合体、イタコン酸共重合体、クロトン酸共重合体、マレイン酸共重合体、部分エステル化マレイン酸共重合体、ノボラック型樹脂などのアルカリ可溶性フェノール樹脂等、並びに側鎖にカルボン酸を有する酸性セルロース誘導体、水酸基を有するポリマーに酸無水物を付加させたもの挙げられる。特に、(メタ)アクリル酸と、これと共重合可能な他の単量体との共重合体が、アルカリ可溶性樹脂として好適である。(メタ)アクリル酸と共重合可能な他の単量体としては、アルキル(メタ)アクリレート、アリール(メタ)アクリレート、ビニル化合物などが挙げられる。アルキル(メタ)アクリレート及びアリール(メタ)アクリレートとしては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、ペンチル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、フェニル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、トリル(メタ)アクリレート、ナフチル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート等、ビニル化合物としては、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、グリシジルメタクリレート、アクリロニトリル、ビニルアセテート、N-ビニルピロリドン、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、ポリスチレンマクロモノマー、ポリメチルメタクリレートマクロモノマー等、特開平10-300922号公報に記載のN位置換マレイミドモノマーとして、N-フェニルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド等を挙げることができる。なお、これらの(メタ)アクリル酸と共重合可能な他の単量体は1種のみであってもよいし、2種以上であってもよい。

[0240] アルカリ可溶性樹脂としては、下記一般式(E D)

[化65]



一般式 (ED)

(式 (ED) 中、 R^1 および R^2 は、それぞれ独立して、水素原子または置換基を有していてもよい炭素数 1 ～ 25 の炭化水素基を表す。) で示される化合物 (以下「エーテルダイマー」と称することもある。) を必須とする単量体成分を重合してなるポリマー (a) を、必須成分であるポリマー成分 (A) として含むことも好ましい。これにより、本発明の組成物は、耐熱性ととも透明性にも極めて優れた硬化塗膜を形成しうる。前記エーテルダイマーを示す前記一般式 (1) 中、 R^1 および R^2 で表される置換基を有していてもよい炭素数 1 ～ 25 の炭化水素基としては、特に制限はないが、例えば、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*t*-ブチル、*t*-アミル、ステアリル、ラウリル、2-エチルヘキシル等の直鎖状または分岐状のアルキル基；フェニル等のアリール基；シクロヘキシル、*t*-ブチルシクロヘキシル、ジシクロペンタジエニル、トリシクロデカニル、イソボルニル、アダマンチル、2-メチル-2-アダマンチル等の脂環式基；1-メトキシエチル、1-エトキシエチル等のアルコキシで置換されたアルキル基；ベンジル等のアリール基で置換されたアルキル基；等が挙げられる。これらの中でも特に、メチル、エチル、シクロヘキシル、ベンジル等のような酸や熱で脱離しにくい 1 級または 2 級炭素の置換基が耐熱性の点で好ましい。

[0241] 前記エーテルダイマーの具体例としては、例えば、ジメチル-2, 2'-[オキシビス (メチレン)] ビス-2-プロペノエート、ジエチル-2, 2'-[オキシビス (メチレン)] ビス-2-プロペノエート、ジ (*n*-プロピル)-2, 2'-[オキシビス (メチレン)] ビス-2-プロペノエート、ジ (イソプロピル)-2, 2'-[オキシビス (メチレン)] ビス-2-プロペノエート、ジ (*n*-ブチル)-2, 2'-[オキシビス (メチレン)] ビス-2

ープロペノエート、ジ（イソブチル）－2， 2'－[オキシビス（メチレン）]
] ビス－2－プロペノエート、ジ（*t*－ブチル）－2， 2'－[オキシビス（
メチレン）] ビス－2－プロペノエート、ジ（*t*－アミル）－2， 2'－[オ
キシビス（メチレン）] ビス－2－プロペノエート、ジ（ステアリル）－2
， 2'－[オキシビス（メチレン）] ビス－2－プロペノエート、ジ（ラウリ
ル）－2， 2'－[オキシビス（メチレン）] ビス－2－プロペノエート、ジ
（2－エチルヘキシル）－2， 2'－[オキシビス（メチレン）] ビス－2－
プロペノエート、ジ（1－メトキシエチル）－2， 2'－[オキシビス（メチ
レン）] ビス－2－プロペノエート、ジ（1－エトキシエチル）－2， 2'－
[オキシビス（メチレン）] ビス－2－プロペノエート、ジベンジル－2，
2'－[オキシビス（メチレン）] ビス－2－プロペノエート、ジフェニル－
2， 2'－[オキシビス（メチレン）] ビス－2－プロペノエート、ジシクロ
ヘキシル－2， 2'－[オキシビス（メチレン）] ビス－2－プロペノエート
、ジ（*t*－ブチルシクロヘキシル）－2， 2'－[オキシビス（メチレン）]
] ビス－2－プロペノエート、ジ（ジシクロペンタジエニル）－2， 2'－[オ
キシビス（メチレン）] ビス－2－プロペノエート、ジ（トリシクロデカニ
ル）－2， 2'－[オキシビス（メチレン）] ビス－2－プロペノエート、ジ
（イソボルニル）－2， 2'－[オキシビス（メチレン）] ビス－2－プロペ
ノエート、ジアダマンチル－2， 2'－[オキシビス（メチレン）] ビス－2
－プロペノエート、ジ（2－メチル－2－アダマンチル）－2， 2'－[オキ
シビス（メチレン）] ビス－2－プロペノエート等が挙げられる。これらの
中でも特に、ジメチル－2， 2'－[オキシビス（メチレン）] ビス－2－プ
ロペノエート、ジエチル－2， 2'－[オキシビス（メチレン）] ビス－2－
プロペノエート、ジシクロヘキシル－2， 2'－[オキシビス（メチレン）]
] ビス－2－プロペノエート、ジベンジル－2， 2'－[オキシビス（メチレン
）] ビス－2－プロペノエートが好ましい。これらエーテルダイマーは、1
種のみであってもよいし、2種以上であってもよい。前記一般式（ED）で
示される化合物由来の構造体は、その他の単量体を共重合させてもよい。

[0242] 本発明では、エーテルダイマー由来の構成単位が全体の1～50モル%であることが好ましく、1～20モル%であることがより好ましい。

[0243] エーテルダイマーと共に、その他の単量体を共重合させてもよい。

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

[0244] 酸基を導入するための単量体としては、例えば、（メタ）アクリル酸やイタコン酸等のカルボキシル基を有するモノマー、N-ヒドロキシフェニルマレイミド等のフェノール性水酸基を有するモノマー、無水マレイン酸、無水イタコン酸等のカルボン酸無水物基を有するモノマー等が挙げられる。これらの中でも特に、（メタ）アクリル酸が好ましい。

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

げられる。イソシアネート基を有する単量体を用いる場合であれば、例えば、2-ヒドロキシ酪酸等の水酸基と酸基を有する化合物を付加させる処理が挙げられる。

[0245] 一般式 (E D) で表される化合物を含む単量体成分を重合してなる重合体が、酸基を導入するための単量体を含む場合、その含有割合は、特に制限されないが、全単量体成分中、5～70質量%が好ましく、より好ましくは10～60質量%である。

[0246] ラジカル重合性二重結合を導入するための単量体としては、例えば、例えば、(メタ)アクリル酸、イタコン酸等のカルボキシル基を有するモノマー；無水マレイン酸、無水イタコン酸等のカルボン酸無水物基を有するモノマー；グリシジル(メタ)アクリレート、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル(メタ)アクリレート、o- (またはm-、またはp-) ビニルベンジルグリシジリエーテル等のエポキシ基を有するモノマー；等が挙げられる。ラジカル重合性二重結合を導入するための単量体を用いる場合、重合後にラジカル重合性二重結合を付与するための処理を行う必要がある。重合後にラジカル重合性二重結合を付与するための処理は、用いるラジカル重合性二重結合を付与しうるモノマーの種類によって異なり、例えば、次の処理が挙げられる。(メタ)アクリル酸やイタコン酸等のカルボキシル基を有するモノマーを用いる場合であれば、グリシジル(メタ)アクリレート、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル(メタ)アクリレート、o- (またはm-、またはp-) ビニルベンジルグリシジリエーテル等のエポキシ基とラジカル重合性二重結合とを有する化合物を付加させる処理が挙げられる。無水マレイン酸や無水イタコン酸等のカルボン酸無水物基を有するモノマーを用いる場合であれば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート等の水酸基とラジカル重合性二重結合とを有する化合物を付加させる処理が挙げられる。グリシジル(メタ)アクリレート、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル(メタ)アクリレート、o- (またはm-、またはp-) ビニルベンジルグリシジリエーテル等のエポキシ基を有するモノマーを用いる場合であれば、(メタ

）アクリル酸等の酸基とラジカル重合性二重結合とを有する化合物を付加させる処理が挙げられる。

[0247] 一般式（E D）で表される化合物を含む単量体成分を重合してなる重合体が、ラジカル重合性二重結合を導入するための単量体を含む場合、その含有割合は、特に制限されないが、全単量体成分中、5～70質量%が好ましく、より好ましくは10～60質量%である。

[0248] エポキシ基を導入するための単量体としては、例えば、グリシジル（メタ）アクリレート、3，4-エポキシシクロヘキシルメチル（メタ）アクリレート、o-（またはm-、またはp-）ビニルベンジルグリシジルエーテル等が挙げられる。

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

[0249] 他の共重合可能な単量体としては、例えば、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸n-プロピル、（メタ）アクリル酸イソプロピル、（メタ）アクリル酸n-ブチル、（メタ）アクリル酸イソブチル、（メタ）アクリル酸t-ブチル、（メタ）アクリル酸メチル2-エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸シクロヘキシル、（メタ）アクリル酸ベンジル、（メタ）アクリル酸2-ヒドロキシエチル等の（メタ）アクリル酸エステル類；スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン等の芳香族ビニル化合物；N-フェニルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド等のN-置換マレイミド類；ブタジエン、イソプレン等のブタジエンまたは置換ブタジエン化合物；エチレン、プロピレン、塩化ビニル、アクリロニトリル等のエチレンまたは置換エチレン化合物；酢酸ビニル等のビニルエステル類；等が挙げられる。これらの中でも、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸シクロヘキシル、（メタ）アクリル酸ベンジル、スチレンが、透明性が良好で、耐熱性を損ないにくい点で好ましい。

[0250] 一般式 (E D) で表される化合物を含む単量体成分を重合してなる重合体が、他の共重合可能な単量体を含む場合、その含有割合は特に制限されないが、95質量%以下が好ましく、85質量%以下であるのがより好ましい。

[0251] 一般式 (E D) で表される化合物を含む単量体成分を重合してなる重合体の重量平均分子量は、特に制限されないが、着色感放射線性組成物の粘度、及び該組成物により形成される塗膜の耐熱性の観点から、好ましくは2000～200000、より好ましくは5000～100000であり、更に好ましくは5000～20000である。

また、一般式 (E D) で表される化合物を含む単量体成分を重合してなる重合体が酸基を有する場合には、酸価が、好ましくは30～500mg KOH/g、より好ましくは50～400mg KOH/gであるのがよい。

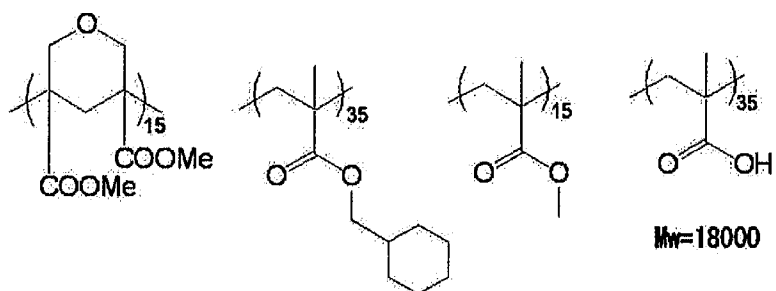
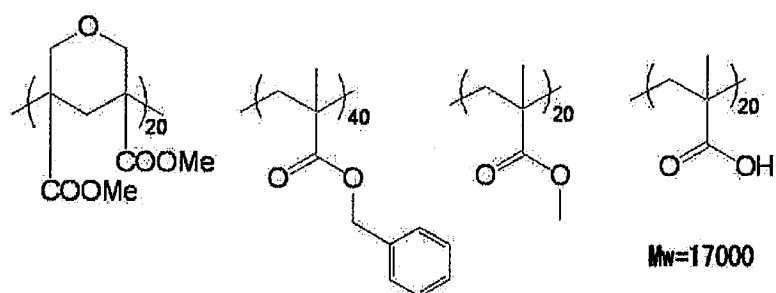
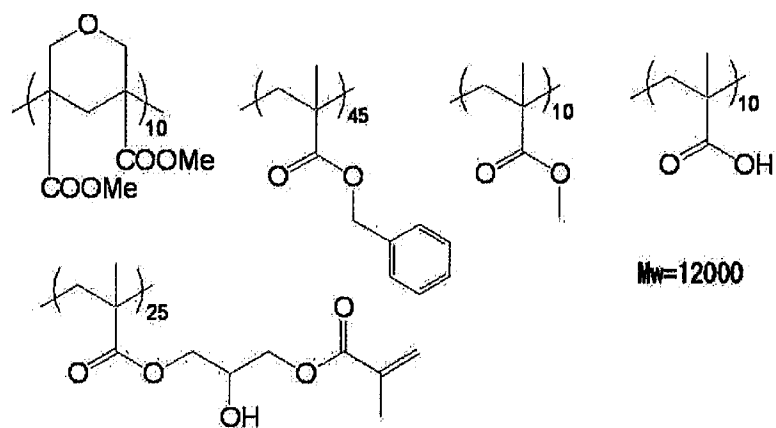
[0252] 一般式 (E D) で表される化合物を含む単量体成分を重合してなる重合体は、少なくとも、エーテルダイマーを必須とする前記の単量体を重合することにより、容易に得ることができる。このとき、重合と同時にエーテルダイマーの環化反応が進行してテトラヒドロピラン環構造が形成される。

一般式 (E D) で表される化合物を含む単量体成分を重合してなる重合体の合成に適用される重合方法としては、特に制限はなく、従来公知の各種重合方法を採用することができるが、特に、溶液重合法によることが好ましい。詳細には、例えば、特開204-300204号公報に記載されるポリマー (a) の合成方法に準じて、一般式 (E D) で表される化合物を含む単量体成分を重合してなる重合体を合成することができる

[0253] 以下、一般式 (E D) で表される化合物を含む単量体成分を重合してなる重合体の例示化合物を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。下記に示す例示化合物の組成比はモル%である。

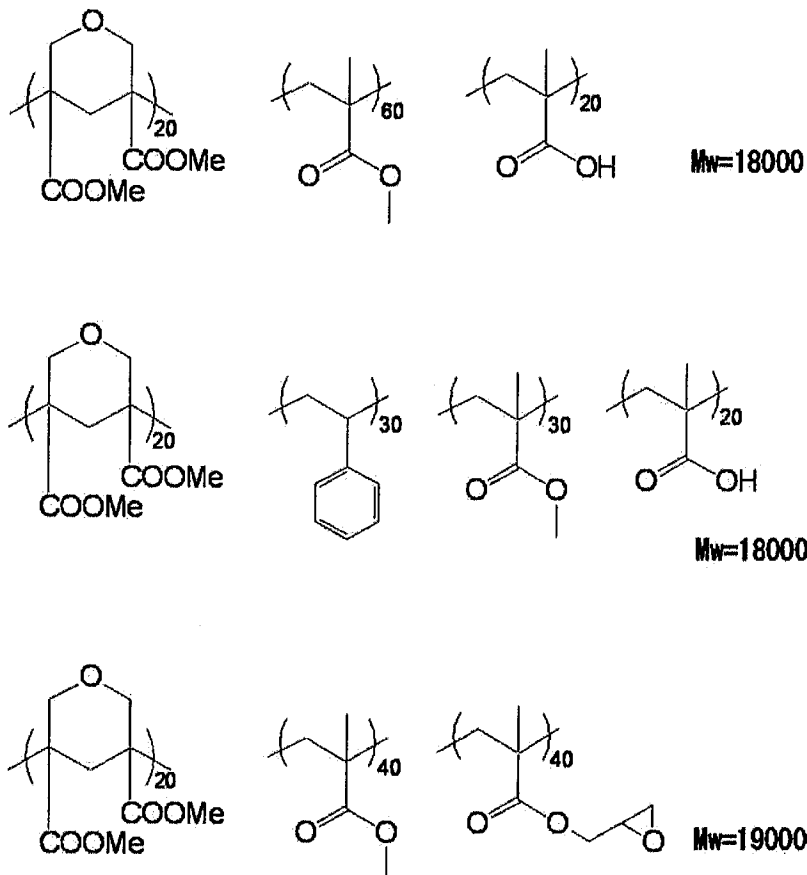
[0254]

[化66]



[0255]

[化67]



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

[0256] 本発明では、アルカリ可溶性フェノール樹脂も好ましく用いることができる。アルカリ可溶性フェノール樹脂としては、例えば、ノボラック樹脂、又はビニル重合体等が挙げられる。

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

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

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

[0257] 上記ノボラック樹脂の具体例としては、例えば、メタクレゾール、パラクレゾール又はこれらの混合物とホルマリンとの縮合生成物が挙げられる。

[0258] 上記ノボラック樹脂は分別等の手段を用いて分子量分布を調節してもよい。又、ビスフェノールCやビスフェノールA等のフェノール系水酸基を有する低分子量成分を上記ノボラック樹脂に混合してもよい。

[0259] アルカリ可溶性樹脂としては、特に、ベンジル（メタ）アクリレート／（メタ）アクリル酸共重合体やベンジル（メタ）アクリレート／（メタ）アクリル酸／他ノモノマーからなる多元共重合体が好適である。この他、2-ヒドロキシエチルメタクリレート／ポリスチレンマクロモノマー／ベンジルメタクリレート／メタクリル酸共重合体、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート／ポリメチルメタクリレートマクロモノマー／ベンジルメタクリレート／メタクリル酸共重合体、2-ヒドロキシエチルメタクリレート／ポリスチレンマクロモノマー／メチルメタクリレート／メタクリル酸共重合体、2-ヒドロキシエチルメタクリレート／ポリスチレンマクロモノマー／ベンジルメタクリレート／メタクリル酸共重合体などが挙げられる。

[0260] アルカリ可溶性樹脂の酸価としては好ましくは30mg KOH/g～20

0 mg KOH/g、より好ましくは50 mg KOH/g～150 mg KOH/gであることが好ましく、70～120 mg KOH/gであることが最も好ましい。

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

[0261] 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質量%～80質量%であることが好ましく、10質量%～70質量%であることがより好ましく、20～60質量%であることがさらに好ましい。

[0262] <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種類以上の場合は、合計量が上記範囲となる。0.01質量%～30質量%が好ましく、0.1質量%～20質量%がより好ましく、0.1質量%～15質量%が特に好ましい。

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

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

[0263] 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、ヘキサアリアルビイミダゾール化合物、トリハロメチル化合物、アゾ化合物、有機過酸化物、ジアゾニウム化合物、ヨードニウム化合物、

スルホニウム化合物、アジニウム化合物、ベンゾインエーテル系化合物、ケタール誘導体化合物、メタロセン化合物等のオニウム塩化合物、有機硼素塩化合物、ジスルホン化合物などが挙げられる。

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

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

[0264] アセトフェノン系化合物としては、具体的には、例えば、2, 2-ジエトキシアセトフェノン、p-ジメチルアミノアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、p-ジメチルアミノアセトフェノン、4'-イソプロピル-2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)ブタノン-1、2-トリル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)ブタノン-1、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパノン-1、2-メチル-1-(4-メチルチオフェニル)-2-モルフォリノプロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)ブタノン-1、2-(ジメチルアミノ)-2-[(4-メチルフェニル)メチル]-1-[4-(4-モルホリニル)フェニル]-1-ブタノン、及び、2-メチル-1-(4-メチルチオフェニル)-2-モルフォリノプロパン-1-オンなどが挙げられる。

[0265] トリハロメチル化合物として、より好適には、すくなくとも一つのモノ、ジ、又はトリハロゲン置換メチル基がs-トリアジン環に結合したs-トリアジン誘導体、具体的には、例えば、2, 4, 6-トリス(モノクロロメチル)-s-トリアジン、2, 4, 6-トリス(ジクロロメチル)-s-トリアジン、2, 4, 6-トリス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-

メチル-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-n-プロピル-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(α , α , β -トリクロロエチル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-フェニル-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(p-メトキシフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(3, 4-エポキシフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(p-クロロフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-[1-(p-メトキシフェニル)-2, 4-ブタジエニル]-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-スチリル-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(p-メトキシスチリル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(p-i-プロピルオキシスチリル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(p-トリル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4-ナトキシナフチル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-フェニルチオ-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-ベンジルチオ-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2, 4, 6-トリス(ジブロモメチル)-s-トリアジン、2, 4, 6-トリス(トリブロモメチル)-s-トリアジン、2-メチル-4, 6-ビス(トリブロモメチル)-s-トリアジン、2-メトキシ-4, 6-ビス(トリブロモメチル)-s-トリアジン等が挙げられる。

- [0266] ヘキサアリアルバイミダゾール化合物としては、例えば、特公平6-29285号公報、米国特許第3, 479, 185号、同第4, 311, 783号、同第4, 622, 286号等の各明細書に記載の種々の化合物、具体的には、2, 2'-ビス(o-クロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルバイミダゾール、2, 2'-ビス(o-ブロモフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルバイミダゾール、2, 2'-ビス(o, p-ジクロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルバイミダゾール

ル、2, 2'-ビス(オ-クロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラ(m-メトキシフェニル)ビイダゾール、2, 2'-ビス(オ, オ'-ジクロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルビイミダゾール、2, 2'-ビス(オ-ニトロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルビイミダゾール、2, 2'-ビス(オ-メチルフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルビイミダゾール、2, 2'-ビス(オ-トリフルオロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルビイミダゾール等が挙げられる。

[0267] オキシム化合物としては、J. C. S. Perkin II (1979) 1653-1660、J. C. S. Perkin II (1979) 156-162、Journal of Photopolymer Science and Technology (1995) 202-232、Journal of Applied Polymer Science (2012年) pp. 725-731、特開2000-66385号公報記載の化合物、特開2000-80068号公報、特表2004-534797号公報記載の化合物、BASFジャパン社製 IRGACURE OXE 01 (1, 2-オクタンジオン, 1-[4-(フェニルチオ)-, 2-(O-ベンゾイルオキシム)]、IRGACURE OXE 02 (エタノン, 1-[9-エチル-6-(2-メチルベンゾイル)-9H-カルバゾール-3-イル]-, 1-(O-アセチルオキシム)), 2-(アセチルオキシミノメチル)チオキサンテン-9-オン等が挙げられる。

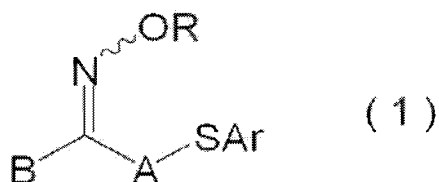
好ましくは更に、特開2007-231000公報、及び、特開2007-322744公報に記載される環状オキシム化合物に対しても好適に用いることができる。

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

具体的には、オキシム化合物としては、下記式(1)で表される化合物も

好ましい。なお、オキシムのN－O結合が（E）体のオキシム化合物であっても、（Z）体のオキシム化合物であっても、（E）体と（Z）体との混合物であってもよい。

[0268] [化68]



[0269] （式（1）中、R及びBは各々独立に一価の置換基を表し、Aは二価の有機基を表し、Arはアリール基を表す。）

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

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

[0270] 置換基を有していてもよいアルキル基としては、炭素数1～30のアルキル基が好ましく、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、オクタデシル基、イソプロピル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、1-エチルペンチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、トリフルオロメチル基、2-エチルヘキシル基、フェナシル基、1-ナフトイルメチル基、2-ナフトイルメチル基、4-メチルスルファニルフェナシル基、4-フェニルスルファニルフェナシル基、4-ジメチルアミノフェナシル基、4-シアノフェナシル基、4-メチルフェナシル基、2-メチルフェナシル基、3-フルオロフェナシル基、3-トリフルオロメチルフェナシル基、及び、3-ニト

ロフェナシル基が例示できる。

[0271] 置換基を有していてもよいアリール基としては、炭素数6～30のアリール基が好ましく、具体的には、フェニル基、ビフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、9-アンスリル基、9-フェナントリル基、1-ピレニル基、5-ナフタセニル基、1-インデニル基、2-アズレニル基、9-フルオレニル基、ターフェニル基、クォーターフェニル基、o-、m-及びp-トリル基、キシリル基、o-、m-及びp-クメニル基、メシチル基、ペントレニル基、ビナフタレニル基、ターナフタレニル基、クォーターナフタレニル基、ヘプタレニル基、ビフェニレニル基、インダセニル基、フルオランテニル基、アセナフチレニル基、アセアントリレニル基、フェナレニル基、フルオレニル基、アントリル基、ビアントラセニル基、ターアントラセニル基、クォーターアントラセニル基、アントラキノリル基、フェナントリル基、トリフェニレニル基、ピレニル基、クリセニル基、ナフタセニル基、プレイアデニル基、ピセニル基、ペリレニル基、ペンタフェニル基、ペンタセニル基、テトラフェニレニル基、ヘキサフェニル基、ヘキサセニル基、ルビセニル基、コロネニル基、トリナフチレニル基、ヘプタフェニル基、ヘプタセニル基、ピラントレニル基、並びに、オバレニル基が例示できる。

[0272] 置換基を有していてもよいアシル基としては、炭素数2～20のアシル基が好ましく、具体的には、アセチル基、プロパノイル基、ブタノイル基、トリフルオロアセチル基、ペンタノイル基、ベンゾイル基、1-ナフトイル基、2-ナフトイル基、4-メチルスルファニルベンゾイル基、4-フェニルスルファニルベンゾイル基、4-ジメチルアミノベンゾイル基、4-ジエチルアミノベンゾイル基、2-クロロベンゾイル基、2-メチルベンゾイル基、2-メトキシベンゾイル基、2-ブトキシベンゾイル基、3-クロロベンゾイル基、3-トリフルオロメチルベンゾイル基、3-シアノベンゾイル基、3-ニトロベンゾイル基、4-フルオロベンゾイル基、4-シアノベンゾイル基、及び、4-メトキシベンゾイル基が例示できる。

[0273] 置換基を有していてもよいアルコキシカルボニル基としては、炭素数2～

20のアルコキシカルボニル基が好ましく、具体的には、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基、ヘキシルオキシカルボニル基、オクチルオキシカルボニル基、デシルオキシカルボニル基、オクタデシルオキシカルボニル基、及び、トリフルオロメチルオキシカルボニル基が例示できる。

[0274] 置換基を有していてもよいアリールオキシカルボニル基として具体的には、フェノキシカルボニル基、1-ナフチルオキシカルボニル基、2-ナフチルオキシカルボニル基、4-メチルスルファニルフェニルオキシカルボニル基、4-フェニルスルファニルフェニルオキシカルボニル基、4-ジメチルアミノフェニルオキシカルボニル基、4-ジエチルアミノフェニルオキシカルボニル基、2-クロロフェニルオキシカルボニル基、2-メチルフェニルオキシカルボニル基、2-メトキシフェニルオキシカルボニル基、2-ブトキシフェニルオキシカルボニル基、3-クロロフェニルオキシカルボニル基、3-トリフルオロメチルフェニルオキシカルボニル基、3-シアノフェニルオキシカルボニル基、3-ニトロフェニルオキシカルボニル基、4-フルオロフェニルオキシカルボニル基、4-シアノフェニルオキシカルボニル基、及び、4-メトキシフェニルオキシカルボニル基が例示できる。

[0275] 置換基を有していてもよい複素環基としては、窒素原子、酸素原子、硫黄原子若しくはリン原子を含む、芳香族又は脂肪族の複素環が好ましい。

具体的には、チエニル基、ベンゾ[b]チエニル基、ナフト[2,3-b]チエニル基、チアントレニル基、フリル基、ピラニル基、イソベンゾフラニル基、クロメニル基、キサントニル基、フェノキサチニル基、2H-ピロリル基、ピロリル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、ピリジル基、ピラジニル基、ピリミジニル基、ピリダジニル基、インドリジニル基、イソインドリル基、3H-インドリル基、インドリル基、1H-インダゾリル基、プリニル基、4H-キノリジニル基、イソキノリル基、キノリル基、フタラジニル基、ナフチリジニル基、キノキサニル基、キナゾリニル基、シンノリニル基、プテリジニル基、4aH-カルバゾリル基、カルバゾリル基、 β -

カルボリニル基、フェナントリジニル基、アクリジニル基、ペリミジニル基、フェナントロリニル基、フェナジニル基、フェナルサジニル基、イソチアゾリル基、フェノチアジニル基、イソキサゾリル基、フラザニル基、フェノキサジニル基、イソクロマニル基、クロマニル基、ピロリジニル基、ピロリニル基、イミダゾリジニル基、イミダゾリニル基、ピラゾリジニル基、ピラゾリニル基、ピペリジル基、ピペラジニル基、インドリニル基、イソインドリニル基、キヌクリジニル基、モルホリニル基、及び、チオキサントリル基が例示できる。

[0276] 置換基を有していてもよいアルキルチオカルボニル基として具体的には、メチルチオカルボニル基、プロピルチオカルボニル基、ブチルチオカルボニル基、ヘキシルチオカルボニル基、オクチルチオカルボニル基、デシルチオカルボニル基、オクタデシルチオカルボニル基、及び、トリフルオロメチルチオカルボニル基が例示できる。

[0277] 置換基を有していてもよいアリールチオカルボニル基として具体的には、1-ナフチルチオカルボニル基、2-ナフチルチオカルボニル基、4-メチルスルファニルフェニルチオカルボニル基、4-フェニルスルファニルフェニルチオカルボニル基、4-ジメチルアミノフェニルチオカルボニル基、4-ジエチルアミノフェニルチオカルボニル基、2-クロロフェニルチオカルボニル基、2-メチルフェニルチオカルボニル基、2-メトキシフェニルチオカルボニル基、2-ブトキシフェニルチオカルボニル基、3-クロロフェニルチオカルボニル基、3-トリフルオロメチルフェニルチオカルボニル基、3-シアノフェニルチオカルボニル基、3-ニトロフェニルチオカルボニル基、4-フルオロフェニルチオカルボニル基、4-シアノフェニルチオカルボニル基、及び、4-メトキシフェニルチオカルボニル基が挙げられる。

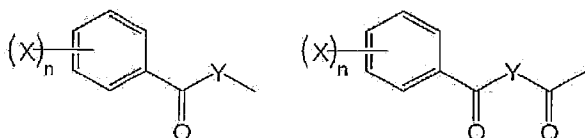
[0278] 前記Bで表される一価の置換基としては、アリール基、複素環基、アリールカルボニル基、又は、複素環カルボニル基を表す。また、これらの基は1以上の置換基を有していてもよい。置換基としては、前述した置換基が例示できる。また、前述した置換基は、更に他の置換基で置換されていてもよい。

。

[0279] 中でも、特に好ましくは以下に示す構造である。

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

[0280] [化69]



[0281] 前記Aで表される二価の有機基としては、炭素数1～12のアルキレン基、シクロヘキシレン基、アルキニレン基が挙げられる。また、これらの基は1以上の置換基を有していてもよい。置換基としては、前述した置換基が例示できる。また、前述した置換基は、更に他の置換基で置換されていてもよい。

中でも、Aとしては、感度を高め、加熱経時による着色を抑制する点から、無置換のアルキレン基、アルキル基（例えば、メチル基、エチル基、tert-ブチル基、ドデシル基）で置換されたアルキレン基、アルケニル基（例えば、ビニル基、アリル基）で置換されたアルキレン基、アリール基（例えば、フェニル基、p-トリル基、キシリル基、クメニル基、ナフチル基、アンスリル基、フェナントリル基、スチリル基）で置換されたアルキレン基が好ましい。

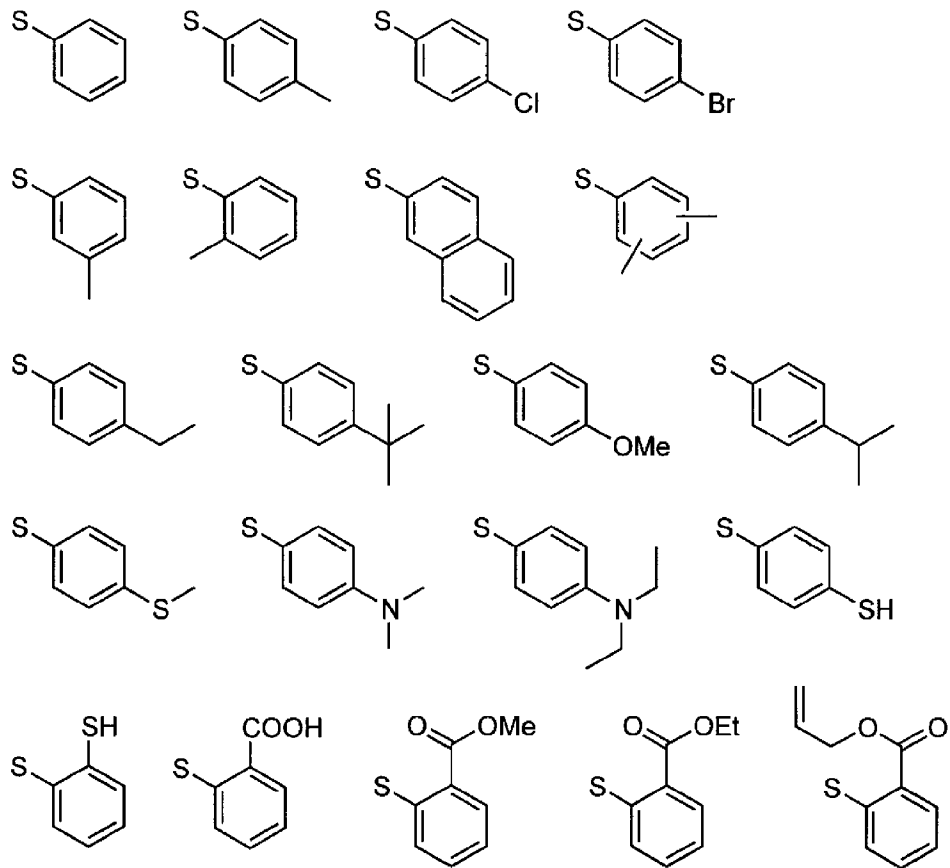
[0282] 前記Arで表されるアリール基としては、炭素数6～30のアリール基が好ましく、また、置換基を有していてもよい。置換基としては、先に置換基を有していてもよいアリール基の具体例として挙げた置換アリール基に導入された置換基と同様のものが例示できる。

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

[0283] 式(1)においては、前記Arと隣接するSとで形成される「SAr」の構造が、以下に示す構造であることが感度の点で好ましい。なお、Meはメ

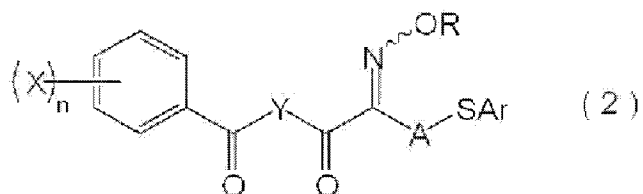
チル基を表し、Etはエチル基を表す。

[0284] [化70]



[0285] オキシム化合物は、下記式（２）で表される化合物であることも好ましい。

[0286] [化71]



[0287] （式（２）中、R及びXは各々独立に一価の置換基を表し、A及びYは各々独立に二価の有機基を表し、Arはアリール基を表し、nは0～5の整数である。）

式（２）におけるR、A、及びArは、前記式（１）におけるR、A、及びArと同義であり、好ましい例も同様である。

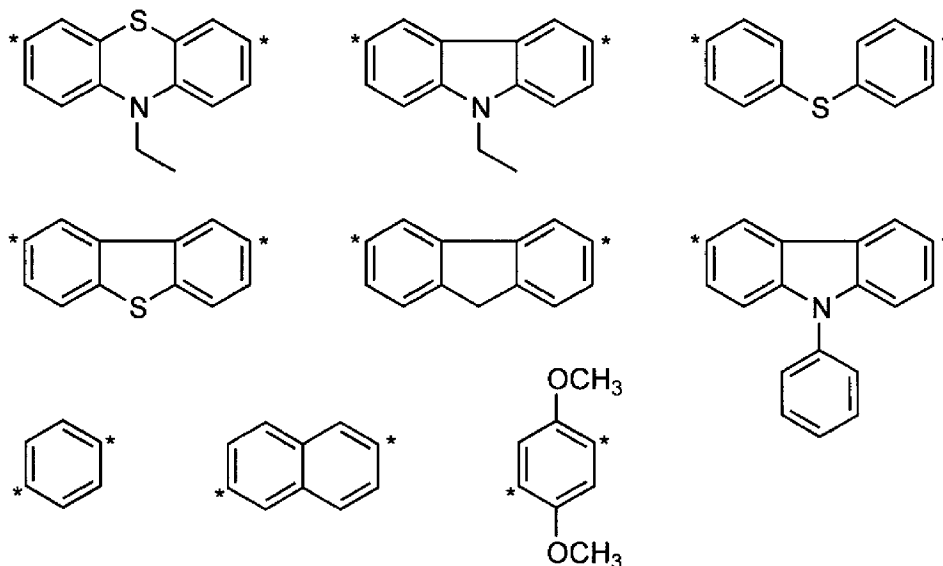
[0288] 前記Xで表される一価の置換基としては、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アミノ基、複素環基、ハロゲン原子が挙げられる。また、これらの基は1以上の置換基を有していてもよい。置換基としては、前述した置換基が例示できる。また、前述した置換基は、更に他の置換基で置換されていてもよい。

[0289] これらの中でも、Xとしては、溶剤溶解性と長波長領域の吸収効率向上の点から、アルキル基が好ましい。

また、式(2)におけるnは、0～5の整数を表し、0～2の整数が好ましい。

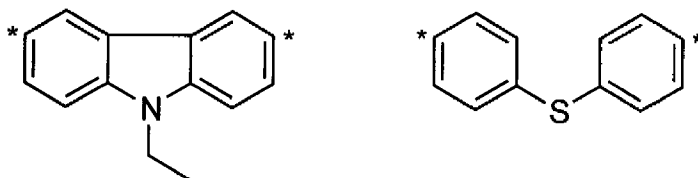
[0290] 前記Yで表される二価の有機基としては、以下に示す構造が挙げられる。なお、以下に示される基において、*は、前記式(2)において、Yと隣接する炭素原子との結合位置を示す。

[0291] [化72]



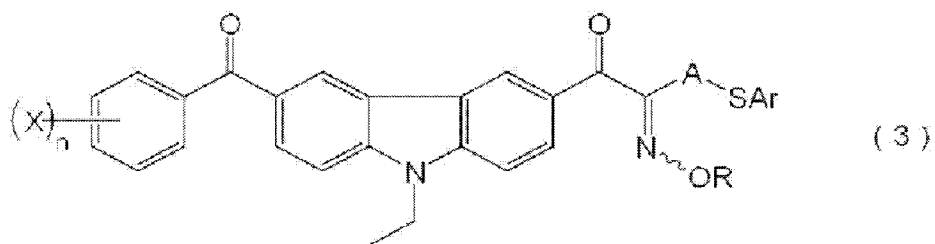
[0292] 中でも、高感度化の観点から、下記に示す構造が好ましい。

[0293] [化73]



[0294] 更にオキシム化合物は、下記式（３）で表される化合物であることも好ましい。

[0295] [化74]

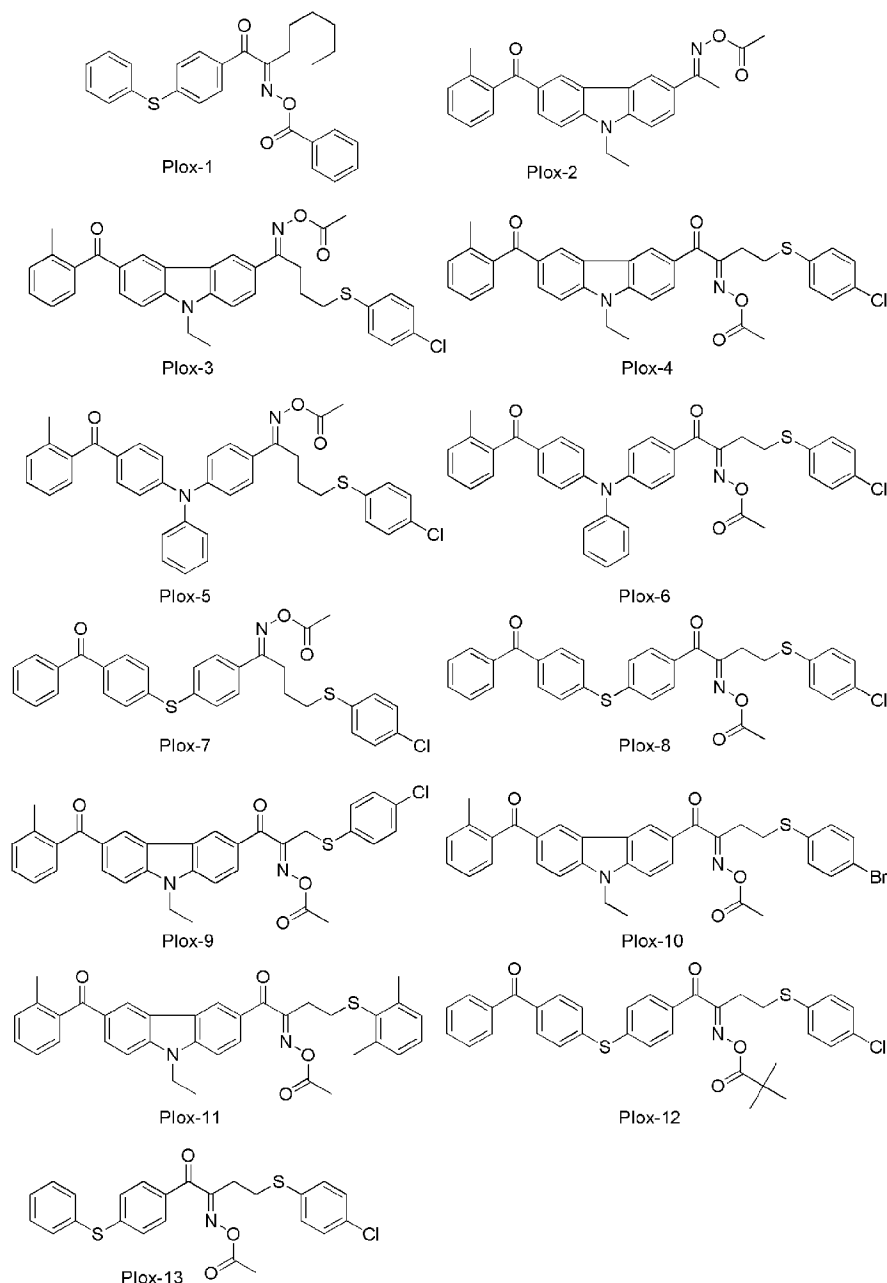


[0296] 式（３）におけるR、X、A、Ar、及び、nは、前記式（２）におけるR、X、A、Ar、及び、nとそれぞれ同義であり、好ましい例も同様である。

[0297] 以下、好適に用いられるオキシム化合物の具体例（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。

[0298]

[化75]



[0299] オキシム化合物は、350 nm～500 nmの波長領域に極大吸収波長を有するものであることが好ましく、360 nm～480 nmの波長領域に吸収波長を有するものであることがより好ましく、365 nm及び455 nmの吸光度が高いものが特に好ましい。

[0300] オキシム化合物は、365 nm又は405 nmにおけるモル吸光係数が、感度の観点から、3,000～300,000であることが好ましく、5,

000～300, 000であることがより好ましく、10, 000～200, 000であることが特に好ましい。

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

[0301] 光重合開始剤としては、オキシム化合物、アセトフェノン系化合物、及び、アシルホスフィン化合物からなる群より選択される化合物が更に好ましい。より具体的には、例えば、特開平10-291969号公報に記載のアミノアセトフェノン系開始剤、特許第4225898号公報に記載のアシルホスフィンオキシド系開始剤、及び、既述のオキシム系開始剤、更にオキシム系開始剤として、特開2001-233842号記載の化合物も用いることができる。

アセトフェノン系開始剤としては、市販品であるIRGACURE-907、IRGACURE-369、及び、IRGACURE-379（商品名：いずれもBASFジャパン社製）を用いることができる。またアシルホスフィン系開始剤としては市販品であるIRGACURE-819やDAROCUR-TPO（商品名：いずれもBASFジャパン社製）を用いることができる。

[0302] <界面活性剤>

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

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

[0303] 特に、本発明の組成物は、フッ素系界面活性剤を含有することで、塗布液として調製したときの液特性（特に、流動性）がより向上することから、塗布厚の均一性や省液性をより改善することができる。

即ち、フッ素系界面活性剤を含有する組成物を適用した塗布液を用いて膜形成する場合においては、被塗布面と塗布液との界面張力を低下させることにより、被塗布面への濡れ性が改善され、被塗布面への塗布性が向上する。このため、少量の液量で数 μm 程度の薄膜を形成した場合であっても、厚みムラの小さい均一厚の膜形成をより好適に行える点で有効である。

[0304] フッ素系界面活性剤中のフッ素含有率は、3質量%～40質量%が好適であり、より好ましくは5質量%～30質量%であり、特に好ましくは7質量%～25質量%である。フッ素含有率がこの範囲内であるフッ素系界面活性剤は、塗布膜の厚さの均一性や省液性の点で効果的であり、近赤外線吸収性組成物中における溶解性も良好である。

[0305] フッ素系界面活性剤としては、例えば、メガファックF171、同F172、同F173、同F176、同F177、同F141、同F142、同F143、同F144、同R30、同F437、同F475、同F479、同F482、同F554、同F780、同F781（以上、DIC（株）製）、フロラードFC430、同FC431、同FC171（以上、住友スリーエム（株）製）、サーフロンS-382、同SC-101、同SC-103、同SC-104、同SC-105、同SC1068、同SC-381、同SC-383、同S393、同KH-40（以上、旭硝子（株）製）、PF636、PF656、PF6320、PF6520、PF7002（OMNIVA社製）等が挙げられる。

[0306] ノニオン系界面活性剤として具体的には、グリセロール、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン並びにそれらのエトキシレート及びプロポキシレート（例えば、グリセロールプロポキシレート、グリセリンエトキシレート等）、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチ

レンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレート、ソルビタン脂肪酸エステル（BASF社製のプルロニックL10、L31、L61、L62、10R5、17R2、25R2、テトロニック304、701、704、901、904、150R1、ソルスパース20000（日本ルーブリゾール（株）製）等が挙げられる。

[0307] カチオン系界面活性剤として具体的には、フタロシアニン誘導体（商品名：EFKA-745、森下産業（株）製）、オルガノシロキサンポリマーKP341（信越化学工業（株）製）、（メタ）アクリル酸系（共）重合体ポリフロノ. 75、No. 90、No. 95（共栄社化学（株）製）、W001（裕商（株）製）等が挙げられる。

[0308] 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。

[0309] シリコン系界面活性剤としては、例えば、東レ・ダウコーニング（株）製「トーレシリコンDC3PA」、「トーレシリコンSH7PA」、「トーレシリコンDC11PA」、「トーレシリコンSH21PA」、「トーレシリコンSH28PA」、「トーレシリコンSH29PA」、「トーレシリコンSH30PA」、「トーレシリコンSH8400」、モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ社製「TSF-4440」、「TSF-4300」、「TSF-4445」、「TSF-4460」、「TSF-4452」、信越シリコン株式会社製「KP341」、「KF6001」、「KF6002」、ビックケミー社製「BYK307」、「BYK323」、「BYK330」等が挙げられる。

[0310] <酸化防止剤>

本発明の組成物は、酸化防止剤を含んでいてもよい。本発明では酸化防止剤を、リン酸銅エステル化合物と組み合わせて用いることにより、可視領域での耐熱性を高めることができる。さらに、エポキシ化合物と組み合わせて用いることにより、相溶性が高くなり、本近赤外線遮蔽性がさらに向上する

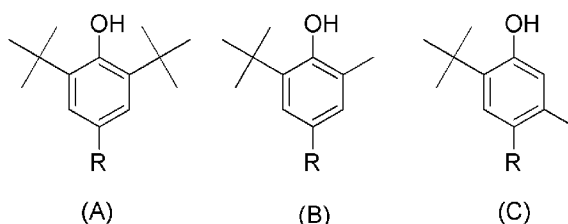
傾向にある。

本発明に用いる酸化防止剤としては、例えばフェノール系水酸基含有化合物類、N-オキシド化合物類、ピペリジン1-オキシルフリーラジカル化合物類、ピロリジン1-オキシルフリーラジカル化合物類、N-ニトロソフェニルヒドロキシルアミン類、ジアゾニウム化合物類、及びカチオン染料類、硫黄系化合物類、ニトロ基含有化合物類、リン系化合物類、ラクトン系化合物類、 FeCl_3 、 CuCl_2 等の遷移金属化合物類などが挙げられる。

また、これらの化合物類においては、フェノール骨格やリン含有骨格などの酸化防止機能を発現する構造が同一分子内に複数存在する複合系化合物であってもよい。例えば特開平10-46035号公報に記載の化合物なども好適に用いられる。

[0311] フェノール系水酸基含有化合物類としては、特に多置換フェノール系化合物が好適に用いられる。多置換フェノール系化合物には、安定なフェノキシラジカル生成に起因する捕捉するパーオキシラジカルへの反応性から、その置換位置および構造の違う大きく3種類：(A) ヒンダードタイプ (B) セミヒンダードタイプ (C) レスヒンダードタイプがある。

[化76]



酸化防止機能を発現する構造部分である上記式 (A) ~ (C) において、Rは置換基であり、水素原子、ハロゲン原子、置換基を有してもよいアミノ基、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいアリールオキシ基、置換基を有してもよいアルキルアミノ基、置換基を有してもよいアリールアミノ基、置換基を有してもよいアルキルスルホニル基、置換基を有してもよいアリールスルホニル基などが挙げられ、なかでも置換基を有してもよい

いアミノ基、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリアル基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいアリアルオキシ基、置換基を有してもよいアルキルアミノ基、置換基を有してもよいアリアルアミノ基が好ましい。

[0312] さらに好ましい形態は、上記式 (A) ~ (C) で表される酸化防止機能を発現する構造が同一分子内に複数存在する複合系酸化防止剤であり、具体的には上記式 (A) ~ (C) で表される酸化防止機能を発現する構造が同一分子内に 2 ~ 4 個存在する化合物が好ましい。

フェノール系水酸基含有化合物としては、例えば p-メトキシフェノール、ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、ピロガロール、tert-ブチルカテコール、4,4'-チオビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、フェノール樹脂類、及びクレゾール樹脂類からなる群より選択される化合物などが挙げられる。

市販品として入手できる代表例には、(A) としては Sumilizer BHT (住友化学製)、Irganox 1010、1222 (BASF 製)、アデカスタブ AO-20、AO-50、AO-60 (ADEKA 製) などがあり、(B) としては Sumilizer BBM-S (住友化学製)、Irganox 245 (BASF 製)、アデカスタブ AO-80 (ADEKA 製) などがあり、(C) としてはアデカスタブ AO-30、AO-40 (ADEKA 製) などがある。

[0313] N-オキシド化合物類としては、例えば 5,5-ジメチル-1-ピロリン N-オキシド、4-メチルモルホリン N-オキシド、ピリジン N-オキシド、4-ニトロピリジン N-オキシド、3-ヒドロキシピリジン N-オキシド、ピコリン酸 N-オキシド、ニコチン酸 N-オキシド、及びイソニコチン酸 N-オキシドからなる群より選択される化合物などが挙げられる。

[0314] ピペリジン 1-オキシルフリーラジカル化合物類としては、例えばピペリジン 1-オキシルフリーラジカル、2,2,6,6-テトラメチルピペリジン 1-オキシルフリーラジカル、4-オキソ-2,2,6,6-テトラメチル

ルピペリジン 1-オキシルフリーラジカル、4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン 1-オキシルフリーラジカル、4-アセトアミド-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン 1-オキシルフリーラジカル、4-マレイミド-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン 1-オキシルフリーラジカル、及び 4-ホスホノキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン 1-オキシルフリーラジカルからなる群より選択される化合物などが挙げられる。

[0315] ピロリジン 1-オキシルフリーラジカル化合物類としては、例えば 3-カルボキシプロキシルフリーラジカル（3-カルボキシ-2, 2, 5, 5-テトラメチルピロリジン 1-オキシルフリーラジカル）などが挙げられる。

[0316] N-ニトロソフェニルヒドロキシルアミン類としては、例えば N-ニトロソフェニルヒドロキシルアミン第一セリウム塩及び N-ニトロソフェニルヒドロキシルアミンアルミニウム塩からなる化合物群から選択される化合物などが挙げられる。

[0317] ジアゾニウム化合物類としては、例えば 4-ジアゾフェニルジメチルアミンの硫酸水素塩、4-ジアゾジフェニルアミンのテトラフルオロホウ酸塩、及び 3-メトキシ-4-ジアゾジフェニルアミンのヘキサフルオロリン酸塩からなる群より選択される化合物などが挙げられる。

[0318] リン系化合物類としては、市販品として入手できる代表例には、アデカスタブ 2112、PEP-8、PEP-24G、PEP-36、PEP-45、HP-10（ADEKA 製）、Irgafos 38、168、PEPQ（BASF 製）などが挙げられる。

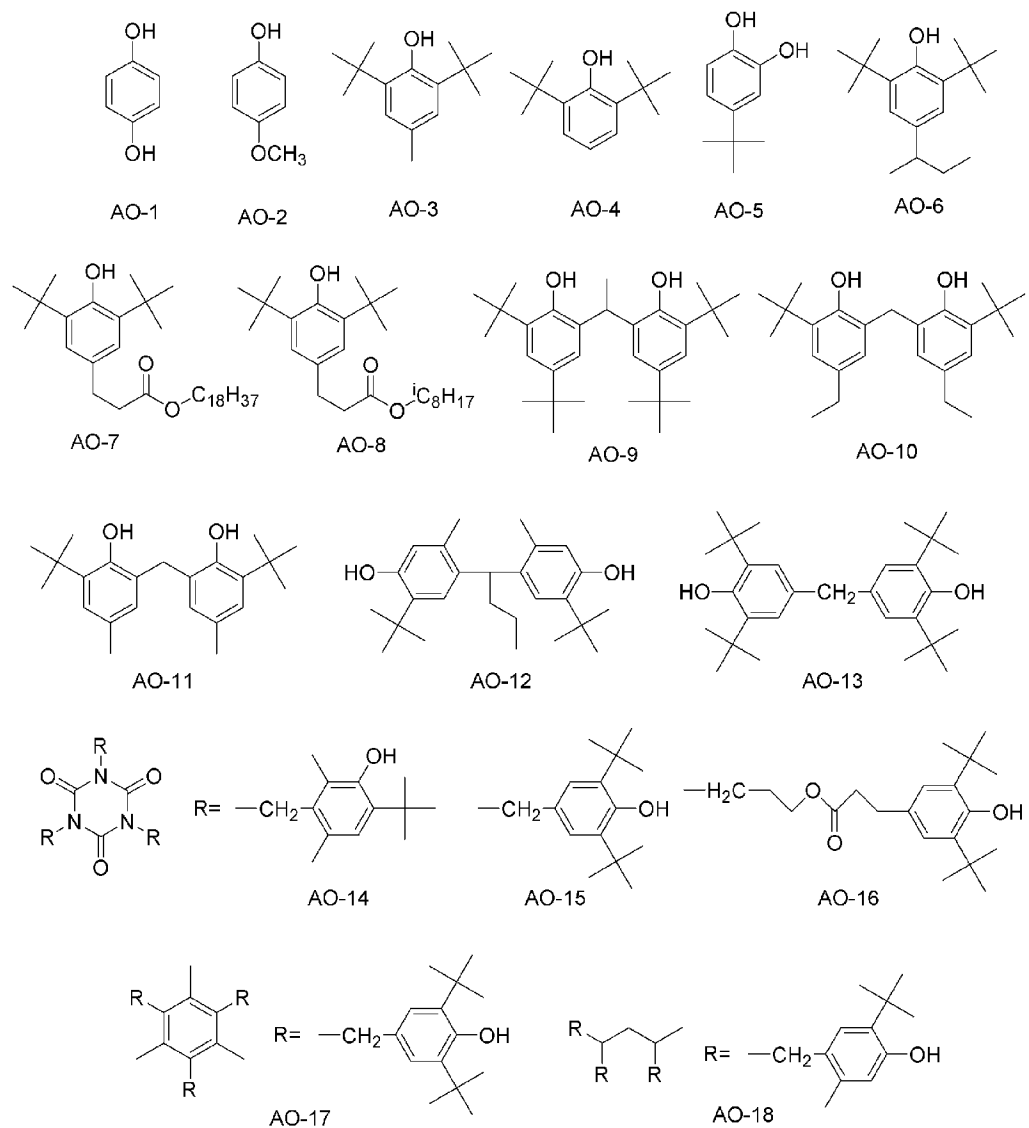
硫黄系化合物類としては、市販品として入手できる代表例には、Sumilizer MB（住友化学製）、アデカスタブ A0-412S（ADEKA 製）などが挙げられる。

[0319] 本発明に用いる酸化防止剤としては、好ましくはフェノール系水酸基含有化合物類、N-オキシド化合物類、ピペリジン 1-オキシルフリーラジカル化合物類、ピロリジン 1-オキシルフリーラジカル化合物類、硫黄系化

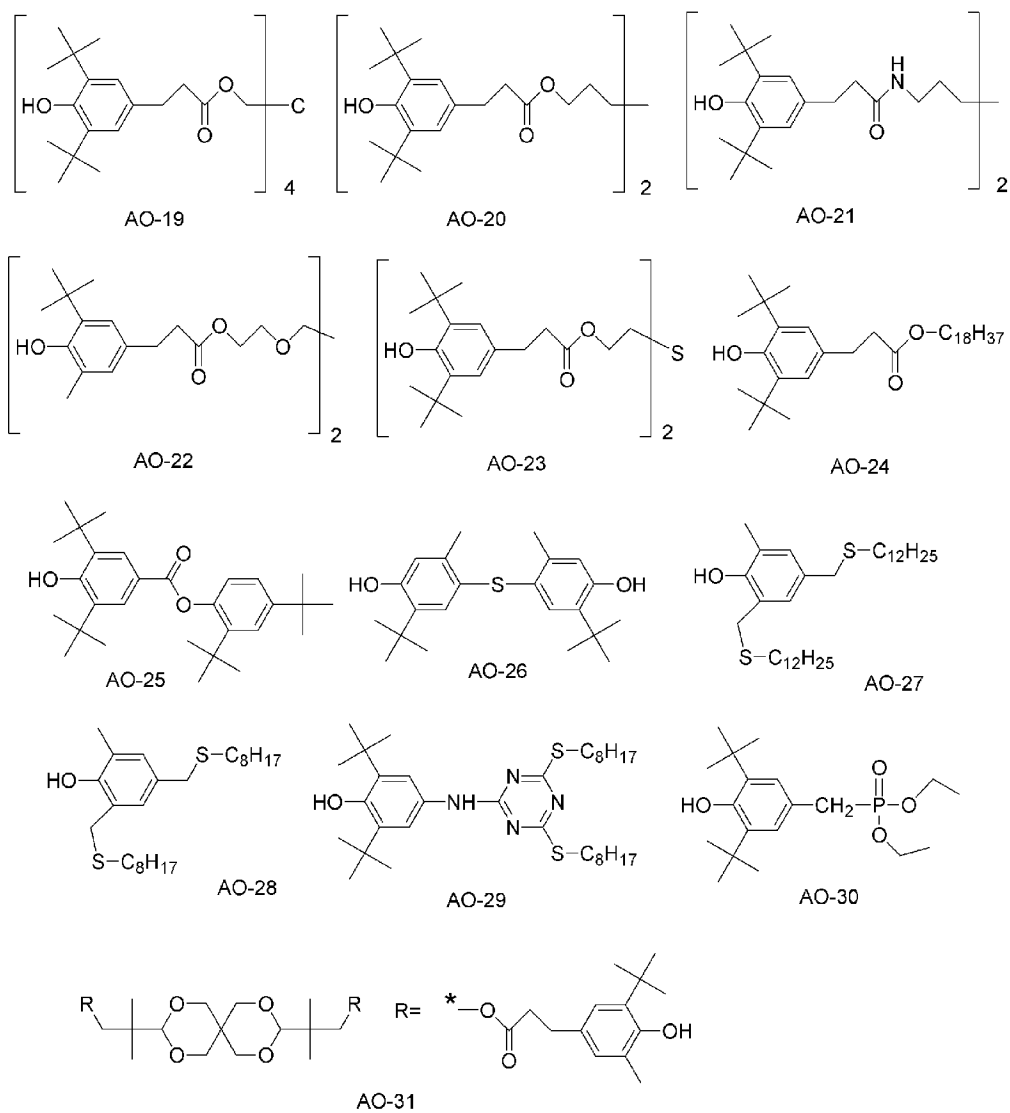
物類、リン系化合物類、であり、さらに好ましくはフェノール系水酸基含有化合物類、硫黄系化合物類、リン系化合物類、である。また、これらの化合物類においては、酸化防止機能を発現する構造が同一分子内に複数存在する複合系化合物であることが特に好ましい。

[0320] 本発明に使用しうる酸化防止剤を以下に例示するが、本発明はこれらに制限されるものではない。

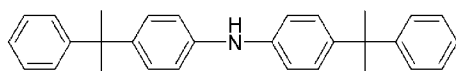
[化77]



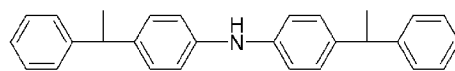
[化78]



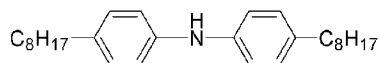
[化79]



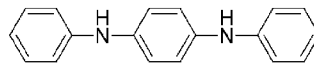
AO-32



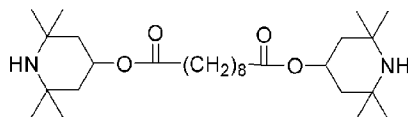
AO-33



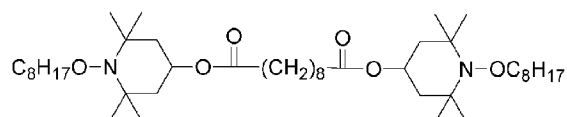
AO-34



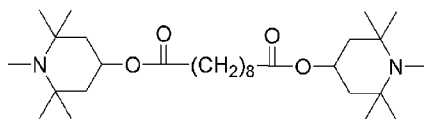
AO-35



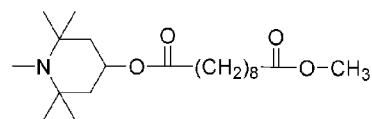
AO-36



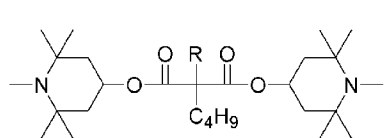
AO-37



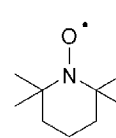
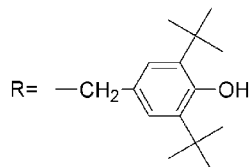
AO-38



AO-39

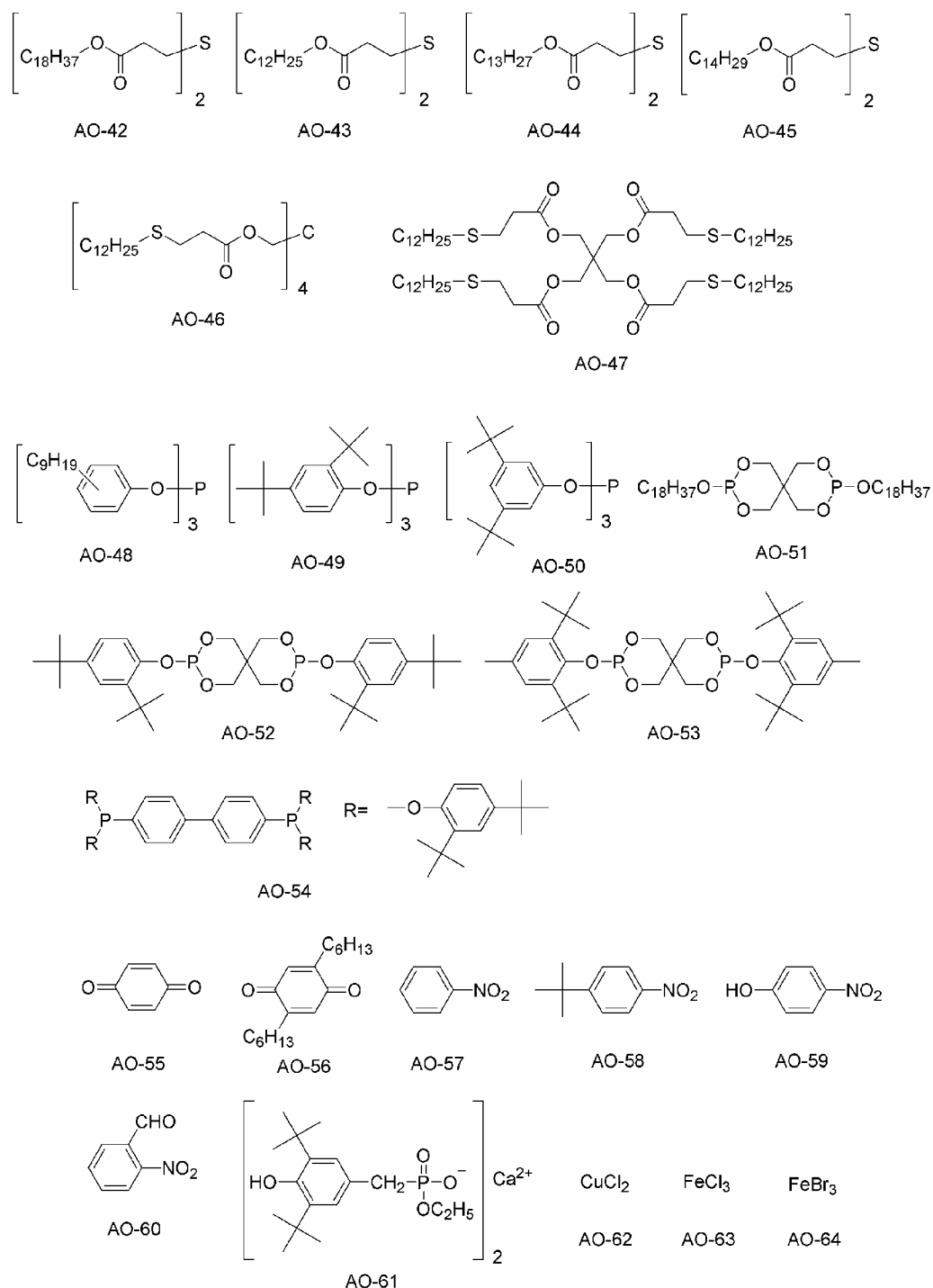


AO-40



AO-41

[化80]



[0321] 上記のAO-1～AO-64のうち、本発明に使用しうる酸化防止剤として、好ましくはAO-3、AO-7、AO-8、AO-12、AO-15、AO-17、AO-19～AO-31、AO-36～AO-41、AO-47、AO-49～AO-54、AO-61であり、より好ましくはAO-3

、AO-7、AO-8、AO-12、AO-15、AO-19～AO-24、AO-27、AO-30、AO-31、AO-37～AO-41、AO-47、AO-49～AO-54であり、特に好ましくはAO-3、AO-8、AO-12、AO-15、AO-19、AO-20、AO-23、AO-24、AO-27、AO-31、AO-37～AO-41、AO-47、AO-50、AO-51、AO-53、AO-54であり、最も好ましくはAO-3、AO-19、AO-41、AO-47、AO-53である。

[0322] 上記の酸化防止剤を用いる場合、重合性化合物は（メタ）アクリル樹脂、（メタ）アクリレートモノマー、エポキシ樹脂、エポキシ系モノマーが好ましく、その中でも、2官能以上の（メタ）アクリレートモノマー、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、2官能以上のエポキシ系モノマーがより好ましい。

このような組み合わせを採用することにより、可視領域における耐熱性がより向上する傾向にある。

[0323] 酸化防止剤の添加量は、全組成物の固形分の質量に対して、0.01～5質量%が好ましく、0.02～3質量%がより好ましい。

また、酸化防止剤は単独でも、2種以上を併用してもよく、2種類以上併用する場合は、合計量が上記範囲となる。

[0324] <その他の成分>

本発明の近赤外線吸収性組成物には、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及びその他の助剤類（例えば、導電性粒子、充填剤、消泡剤、難燃剤、レベリング剤、剥離促進剤、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。

[0325] 本発明の組成物は、組成物の固形分の割合が35～90質量%であり、好ましくは60～90質量%含有し、より好ましくは60～80質量%含有する。

[0326] 本発明の近赤外線吸収性組成物は、液状とすることができるため、例えば、スピン塗布することにより膜を形成するという簡単な工程によって、近赤外線カットフィルタを容易に製造でき、上記した従来の近赤外線カットフィルタにおける不十分な製造適性を改善することができる。

[0327] 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、本発明では、固体撮像素子用イメージセンサ上に塗膜形成して好ましく用いられる。

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る場合、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。

[0328] 本発明は、上記した本発明の近赤外線吸収性組成物を用いて得られる近赤外線カットフィルタにも関する。このような近赤外線カットフィルタは、本発明の近赤外線吸収性組成物より形成されているので、近赤外領域における遮光性（近赤外線遮蔽性）が高く、可視光領域における透光性（可視光線透過性）が高く、かつ、耐光性及び耐湿性等の耐候性に優れる近赤外線カットフィルタである。特に、本発明では、 $700\sim 2500\text{ nm}$ の波長領域の近赤外線カットフィルタとして有益である。

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

[0329] 近赤外線カットフィルタを形成するには、まず、前記本発明の近赤外線吸収性組成物により膜を形成する。膜は、前記近赤外線吸収性組成物を含んで形成される膜であれば、特に制限はなく、膜厚、積層構造などについては、目的に応じて適宜選択することができる。

[0330] 前記膜の形成方法としては、支持体上に、本発明の近赤外線吸収性組成物（組成物における固形分が上記溶剤に溶解、乳化又は分散させてなる塗布液）を直接適用（好ましくは塗布）し、乾燥させることにより形成する方法が挙げられる。

[0331] 支持体は、固体撮像素子基板であっても、固体撮像素子基板の受光側に設けられた別の基板（例えば後述のガラス基板30）であっても、固体撮像素子基板の受光側に設けられた平坦化層等の層であっても良い。

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

。

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

[0332] 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が、例えば、1μm～300μmが好ましく、20μm～200μmがより好ましく、30μm～160μmが特に好ましい。

[0333] 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いても良い。

[0334] 前記その他の工程としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、基材の表面処理工程、前加熱工程（プリベーク工程）、硬化処理工程、後加熱工程（ポストベーク工程）などが挙げられる。

[0335] <前加熱工程・後加熱工程>

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

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

[0336] <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。好ましくは、KrF、g線、

h線、i線が好ましい。

露光方式としては、ステッパー露光や、高圧水銀灯による露光などが挙げられる。

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

[0337] 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、上記組成物より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。

[0338] 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、 $120^\circ\text{C} \sim 250^\circ\text{C}$ が好ましく、 $120^\circ\text{C} \sim 250^\circ\text{C}$ がより好ましい。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。

[0339] 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。

[0340] 以下、本発明の実施形態に係るカメラモジュールを、図１及び図２を参照しながら説明するが、本発明は以下の具体例によって限定されることはない。

なお、図１及び図２にわたり、共通する部分には共通する符号を付す。

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

[0341] 図１は、固体撮像素子を備えたカメラモジュールの構成を示す概略断面図である。

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

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

よって、本実施形態に係るカメラモジュールにおいては、例えば、平坦化層４６の上に、本発明の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を形成する。塗布することにより膜を形成し、近赤外線カットフィルタを製造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１１が、撮像レンズ４０、ガラス基板３０、近赤外線カットフィルタ４２、平坦化層４６を順次透過した後、固体撮像素子基板１００の撮像素子部に到達するようになっている。

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

[0342] 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、及び素子面電極２７を備えて構成されている。

但し、ソルダレジスト層２４は省略されていてもよい。

[0343] まず、固体撮像素子基板１００の第１の主面側の構成を中心に説明する。

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

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

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

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

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

[0344] また、第 1 の主面側の撮像素子部の周辺は、周辺回路（不図示）及び内部電極 26 が設けられており、内部電極 26 は、周辺回路を介して撮像素子 12 と電氣的に接続されている。

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

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

[0345] 以上が固体撮像素子基板 100 の第 1 の主面側の構成であるが、平坦化層 46 の上に近赤外線カットフィルタ 42 が設けられる代わりに、ベース層 14 とカラーフィルタ 15 との間、あるいは、カラーフィルタ 15 とオーバーコート 16 との間に、近赤外線カットフィルタが設けられる形態であってもよい。

固体撮像素子基板 100 の第 1 の主面側において、撮像素子部の周辺には接着剤 20 が設けられ、この接着剤 20 を介し、固体撮像素子基板 100 とガラス基板 30 とが接着される。

[0346] また、シリコン基板 10 は、該シリコン基板 10 を貫通する貫通孔を有しており、貫通孔内には、金属電極 23 の一部である貫通電極が備えられている。この貫通電極により、撮像素子部と回路基板 70 とが電氣的に接続され

ている。

[0347] 次に、固体撮像素子基板 100 の第 2 の主面側の構成を中心に説明する。

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

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

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

[0348] 更に、第 2 の主面側には、金属電極 23 が形成された第 2 の主面上を覆い、かつ、該金属電極 23 上の 1 部を露出する開口部を有するソルダレジスト層 24（保護絶縁膜）が設けられている。

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

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

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

[0349] 露出された金属電極 23 上には、接続部材としてのハンダボール 60 が設けられ、このハンダボール 60 を介し、固体撮像素子基板 100 の金属電極 23 と、回路基板 70 の不図示の接続用電極と、が電氣的に接続される。

[0350] 以上、固体撮像素子基板 100 の構成について説明したが、特開 2009-158863 号公報中段落 0033～0068 に記載の方法や、特開 20

09-99591号公報中段落0036~0065に記載の方法など、公知の方法により形成できる。

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

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

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

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

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

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

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

金属電極23は、例えば、スパッタ、フォトリソグラフィー、エッチング、及び電解めっきにより、Cu、Au、Al、Ni、W、Pt、Mo、Cu化合物、W化合物、Mo化合物等の金属電極として形成する。金属電極23は、単層構成でも2層以上からなる積層構成であってもよい。金属電極23の膜厚は、例えば、0.1 μ m~20 μ m (好ましくは0.1 μ m~10 μ m) とする。シリコン基板10としては特に限定されないが、基板裏面を削

ることによって薄くしたシリコン基板を用いることができる。基板の厚さは限定されないが、例えば、厚み $20\mu\text{m}\sim 200\mu\text{m}$ （好ましくは $30\sim 150\mu\text{m}$ ）のシリコンウエハーを用いる。

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

[0351] 以上、カメラモジュールの一実施形態について図1及び図2を参照して説明したが、前記一実施形態は図1及び図2の形態に限られるものではない。

実施例

[0352] 以下に実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り、適宜、変更することができる。従って、本発明の範囲は以下に示す具体例に限定されるものではない。なお、特に断りのない限り、「部」、「%」は質量基準である。

[0353] 本実施例において、以下の略号を採用した。

重合性化合物MO-A： アクリル樹脂（アクリキュアRD-F8、日本触媒製）

重合性化合物MO-B： ジペンタエリスリトールペンタアクリレートとジペンタエリスリトールヘキサアクリレートとの混合物（KARAYAD DPHA、日本化薬社製）

重合性化合物MO-C： ペンタエリスリトールトリアクリレートとペンタエリスリトールテトラアクリレートとの混合物（アロニックスM-305、東亜合成社製）

重合性化合物MO-D： EO変性ペンタエリスリトールテトラアクリレート（KAYARAD RP-1040、日本化薬社製）

重合性化合物MO-E： EO変性ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート（A-DPH-12E、日本化薬社製）

重合性化合物MO-F： （メタ）アクリロイルオキシ基を側鎖に複数含むポリマー（KSレジストー106、大阪有機化学工業（株）製）

E-A: エポキシ樹脂 (JER1031S、ジャパンエポキシレジン社製)

E-B: エポキシ樹脂 (EHPE3150、ダイセル化学工業社製)

E-C: エポキシ樹脂 (JER157S65、ジャパンエポキシレジン社製)

PGMEA: プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

CyHx: シクロヘキサノン

重合開始剤: オキシム化合物 (IRGACURE OXE 01、BASF社製)

界面活性剤: フッ素系界面活性剤 (メガファックF781、DIC(株)製)

酸化防止剤: フェノール系水酸基含有化合物 (Irganox1010、BASF製)

[0354] (銅錯体Aとその調整方法)

無水安息香酸銅 (関東化学(株)製) 5g、およびメタクリロイルオキシエチルホスフェート (城北化学工業社製) 7gをアセトン25ml中に溶解し、室温で3時間攪拌しながら反応を進行させた。得られた反応生成物を、ヘキサソル剤中に滴下し、沈殿物を濾過により抽出、乾燥することで銅錯体Aを得た。

[0355] (銅錯体Bとその調整方法)

銅錯体Aの調整方法において、メタクリロイルオキシエチルホスフェートの代わりに、ビス(2-メタクリロイルオキシエチル)ホスフェート (城北化学工業社製) を用いた以外は同様にして銅錯体Bを得た。

[0356] (銅錯体Cとその調整方法)

銅錯体Aの調整方法において、メタクリロイルオキシエチルホスフェートの代わりに、ホスマーPP (ユニケミカル社製) を用いた以外は同様にして銅錯体Cを得た。

[0357] (銅錯体Dとその調整方法)

銅錯体 A の調整方法において、メタクリロイルオキシエチルホスフェートの代わりに、キノリン-2-カルボン酸 5.7 g を用い、目的物の銅錯体 D を得た。

[0358] (銅錯体 E とその調整方法)

銅錯体 A の調整方法において、メタクリロイルオキシエチルホスフェートの代わりに、ヒドロキシメチルスルホン酸 3.67 g を用い、目的物の銅錯体 E を得た。

[0359] (実施例 1)

下記の化合物を混合して、実施例 1 の近赤外線吸収性組成物を調製した。

- ・ 銅錯体 A 85 質量部
- ・ 重合性化合物 MO-A (多官能重合性化合物) 15 質量部
- ・ プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (溶剤) 50 質量部

[0360] 銅錯体、多官能重合性化合物、溶剤、酸化防止剤、重合開始剤および界面活性剤の種類を下記表のようにした以外は、実施例 1 と同様の組成とすることで、各実施例、各比較例の近赤外線吸収性組成物を調製した。下表の欄における「-」は、素材を使用しないことを意味する。

[0361] 得られた近赤外線吸収性組成物について、以下の評価を行った。

[0362] <近赤外線吸収性組成物の評価>

(近赤外線カットフィルタの作製)

実施例および比較例の近赤外線吸収性組成物の各々を、スピン塗布法 (MIKASA Co., LTD 製の MIKASA SPINCOATER 1H-D7 を使用; 340 rpm) を用いて、ガラス基板上にスピン塗布し、100℃、120 秒間の前加熱 (プリベーク) を行った。次に、表に示すように、一部のサンプルについては、i 線ステッパーを用い、2000 mJ/cm² で全面露光を行った。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を実施し近赤外線カットフィルタを得た。

[0363] <可視領域 (550 nm) における透過率の評価>

近赤外線カットフィルタの波長 550 nm における吸光度を分光光度計 U-4100（日立ハイテクノロジーズ社製）を用いて測定し、以下の基準で可視光線透過率を評価した。

A : 550 nm における透過率 $\geq 93\%$

B : $93\% > 550 \text{ nm}$ における透過率 $\geq 88\%$

C : $88\% > 550 \text{ nm}$ における透過率 $\geq 80\%$

D : $80\% > 550 \text{ nm}$ における透過率

[0364] <ポストバーク後の可視領域の透過率の評価>

得られた近赤外線カットフィルタを、ホットプレートで、220℃、3分間、加熱処理し、近赤外線カットフィルタの波長 550 nm における吸光度を分光光度計 U-4100（日立ハイテクノロジーズ社製）を用いて測定し、以下の基準で評価した。

A : 550 nm における透過率 $\geq 90\%$

B : $90\% > 550 \text{ nm}$ における透過率 $\geq 85\%$

C : $85\% > 550 \text{ nm}$ における透過率 $\geq 75\%$

D : $75\% > 550 \text{ nm}$ における透過率

[0365] <近赤外線遮蔽性能の評価>

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 900 nm の透過率を分光光度計 U-4100（日立ハイテクノロジーズ社製）を用いて測定した。

[0366] <耐熱性の評価>

得られた近赤外線カットフィルタを、ホットプレートで、220℃、3分間、加熱処理した。耐熱性試験前と耐熱性試験後において、近赤外線カットフィルタの波長 400 nm ~ 700 nm における吸光度を分光光度計 U-4100（日立ハイテクノロジーズ社製）を用いて測定し、それぞれの吸光度の積分変化率を求めた。

|（試験前における吸光度面積 400 nm ~ 700 nm - 試験後における吸光度面積 400 nm ~ 700 nm） / 試験前における吸光度面積 400

$nm \sim 700 nm \times 100 \mid (\%)$

で表される吸光度面積変化率は以下の基準で評価した。

A : 吸光度面積変化率 $\leq 2\%$

B : $2\% < \text{吸光度面積変化率} \leq 4\%$

C : $4\% < \text{吸光度面積変化率} \leq 7\%$

D : $7\% < \text{吸光度面積変化率}$

[0367] <総合評価>

上記評価を元に総合的に、A、B、C、D、E、Fの6段階で評価した。

Aが最もよい。

[0368]

[表34]

	銅錯体		溶剤		多官能重合性化合物		重合開始剤 (質量部)	界面活性剤 (質量部)	酸化防止剤 (質量部)	露光の有無	近赤外線 遮蔽性	耐熱性	可視光線 透過率 (550nm)	ポストベーク後の 可視光線 透過率 (550nm)	総合評価
	種類	含有量 (質量部)	種類	含有量 (質量部)	種類	含有量 (質量部)									
実施例1	A	85	PGMEA	50	MO-A	15	-	-	-	-	<5%	C	A	B	D
実施例2	B	75	PGMEA	50	MO-A	24.7	0.25	0.05	0.025	有	<5%	B	A	A	C
実施例3	C	90	PGMEA	20	MO-A	10	-	-	-	-	<5%	B	A	A	C
実施例4	A	85	CyHx	42.6	MO-A	49.4	-	-	-	有	<5%	A	B	B	C
実施例5	A	75	PGMEA	33.3	MO-B	25	-	0.05	-	-	<5%	B	A	B	D
実施例6	A	75	PGMEA	39	MO-C	49.9	-	0.1	-	-	<5%	A	B	B	C
実施例7	A	75	PGMEA	28.6	E-B	49.5	0.5	-	-	有	<3%	B	A	A	C
実施例8	B	75	CyHx	44.4	E-B	49.9	-	0.1	-	-	<3%	C	B	B	D
実施例9	B	75	PGMEA	50	E-C	24.7	0.25	0.05	-	有	<3%	B	A	A	C
実施例10	A	85	PGMEA	42.6	E-C	49.9	-	0.1	-	-	<3%	B	B	B	C
実施例11	C	75	PGMEA	50	E-B/E-C	25	-	0.05	-	-	<5%	B	A	A	C
実施例12	C	75	PGMEA	50	E-B/E-C	25	0.25	-	-	有	<5%	B	A	A	C
比較例1	A	50	PGMEA	200	MO-D	49.9	-	0.1	-	有	<5%	C	D	D	F
比較例2	B	50	PGMEA	200	MO-E	49.4	0.5	0.1	0.05	-	<5%	B	C	C	E
比較例3	B	20	PGMEA	200	MO-E	79	0.8	0.16	-	有	<5%	B	C	C	E
実施例13	A	75	PGMEA	33.3	E-A/MO-B	25	-	0.05	-	-	<3%	A	A	A	A
実施例14	B	75	PGMEA	33.3	E-B/MO-B	20/5	-	-	-	-	<3%	A	A	A	A
実施例15	C	75	PGMEA	33.3	E-C/MO-B	14.8/9.9	0.25	0.05	0.025	-	<3%	A	A	A	A
実施例16	A	75	PGMEA	33.3	MO-A/MO-B	25	-	-	-	-	<3%	B	B	B	D
実施例17	A	75	PGMEA	33.3	E-B/MO-C	5/20	-	-	-	-	<5%	A	B	B	B
実施例18	A	75	PGMEA	33.3	E-A/MO-C	5/20	-	-	-	-	<5%	A	B	B	B
実施例19	A	75	PGMEA	33.3	E-C/MO-A	5/20	-	-	-	-	<5%	A	B	B	B
比較例4	A	85	CyHx/PGMEA	54.1	-	-	-	0.05	-	-	<5%	D	A	C	E
比較例5	A	85	CyHx/PGMEA	54.1	-	-	-	-	-	-	<5%	D	A	C	E
実施例20	A	85	CyHx/PGMEA	50	E-C/MO-B	15	-	-	0.015	-	<3%	A	A	A	A
実施例21	A	85	CyHx/PGMEA	50	E-A/MO-B	15	-	-	-	-	<3%	A	A	A	A
実施例22	A	85	CyHx/PGMEA	50	E-B/MO-B	15	-	-	-	-	<3%	A	A	A	A
実施例23	A	85	CyHx/PGMEA	50	E-B/MO-B	14.8	0.25	-	0.025	-	<3%	A	A	A	A
実施例24	A	85	CyHx/PGMEA	50	E-B/MO-B	14.8	-	0.05	0.025	-	<3%	A	A	A	A
実施例25	A	75	PGMEA	33.3	E-A	25	-	0.05	-	-	<3%	A	A	B	B
実施例26	A	75	CyHx	33.3	MO-F	25	-	0.05	-	-	<3%	A	B	B	B
実施例27	D	75	PGMEA	33.3	E-A/MO-B	25	-	0.05	-	-	<5%	B	A	A	B
実施例28	E	75	PGMEA	33.3	E-A/MO-B	25	-	0.05	-	-	<5%	B	A	A	B

上記表における露光の有無は、近赤外線カットフィルタ作製の際の露光の有無をいう。

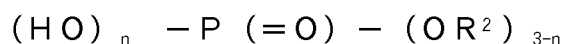
[0369] 上記表から明らかなとおり、本発明の組成物を用いた場合、赤外線カット層を薄膜化しても、可視光線の透過率が高く、赤外線遮蔽性が高く、耐熱性も高く、ポストバーク後の透過率も高かった。すなわち、総合的に優れた赤外線カット層が得られた。

これに対し、比較例の組成物では、上記いずれかの性能に劣っていた。

請求の範囲

- [請求項1] 銅錯体、多官能重合性化合物および溶剤を含有する近赤外線吸収性組成物であって、前記近赤外線吸収性組成物の固形分が35～90質量％である、近赤外線吸収性組成物。
- [請求項2] 多官能重合性化合物が、3官能以上のラジカル重合性化合物、ならびに／または、多官能のエポキシ基および／もしくは多官能のオキシタニル基を有する化合物である、請求項1に記載の近赤外線吸収性組成物。
- [請求項3] 多官能重合性化合物が、3官能以上のラジカル重合性化合物、および多官能のエポキシ基を有する化合物である、請求項1に記載の近赤外線吸収性組成物。
- [請求項4] 3官能以上のラジカル重合性化合物が、多官能（メタ）アクリレートである、請求項2または3に記載の近赤外線吸収性組成物。
- [請求項5] 前記銅錯体の配合量が、前記近赤外線吸収性組成物の固形分の30～99質量％である、請求項1～4のいずれか1項に記載の近赤外線吸収性組成物。
- [請求項6] さらに、酸化防止剤を含むことを特徴とする、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。
- [請求項7] さらに、重合開始剤を含むことを特徴とする、請求項1～6のいずれか1項に記載の近赤外線吸収性組成物。
- [請求項8] 銅錯体が、リン酸エステル銅化合物である、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] リン酸エステル銅化合物が、下記式（1）で表される化合物を用いて形成されたものである、請求項8に記載の近赤外線吸収性組成物。

式（1）

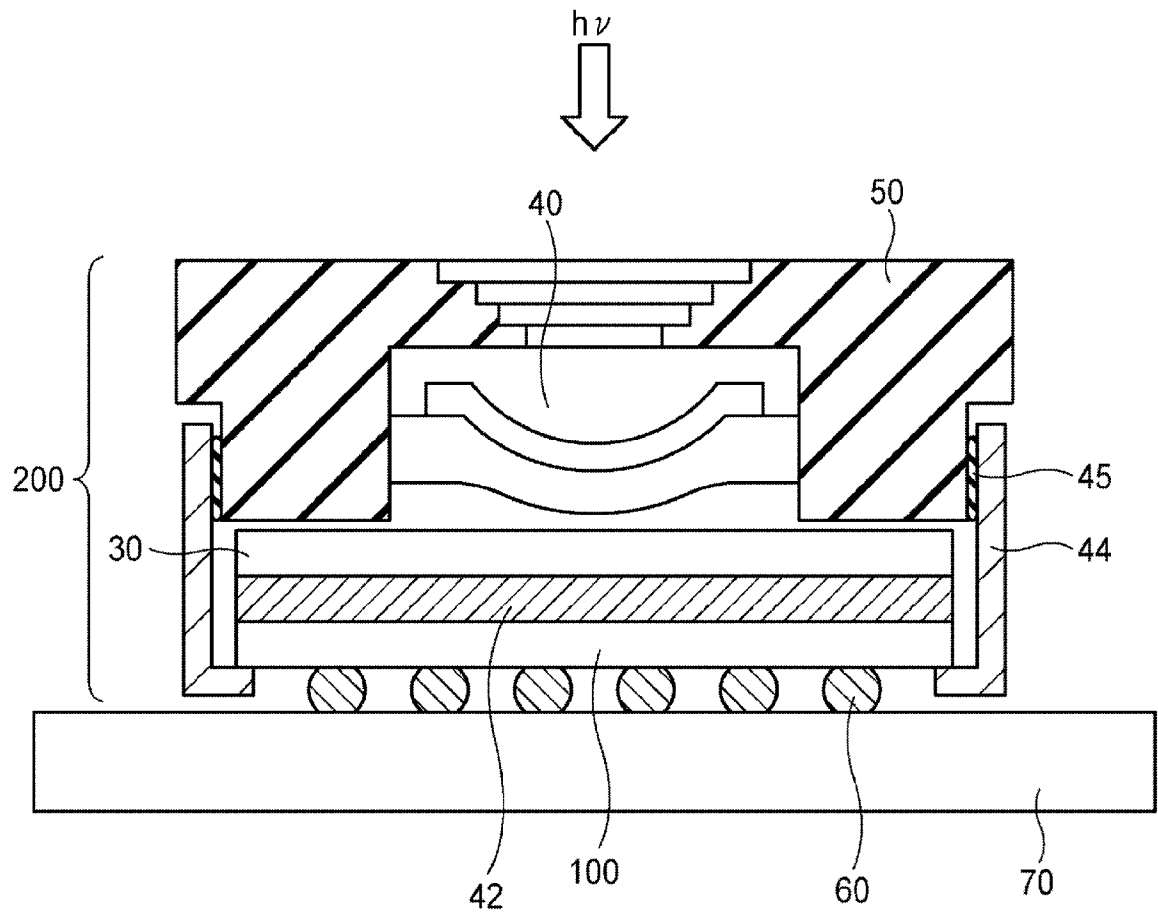


（式中、R²は炭素数1～18のアルキル基、炭素数6～18のアリール基、炭素数1～18のアラルキル基、または炭素数1～18のア

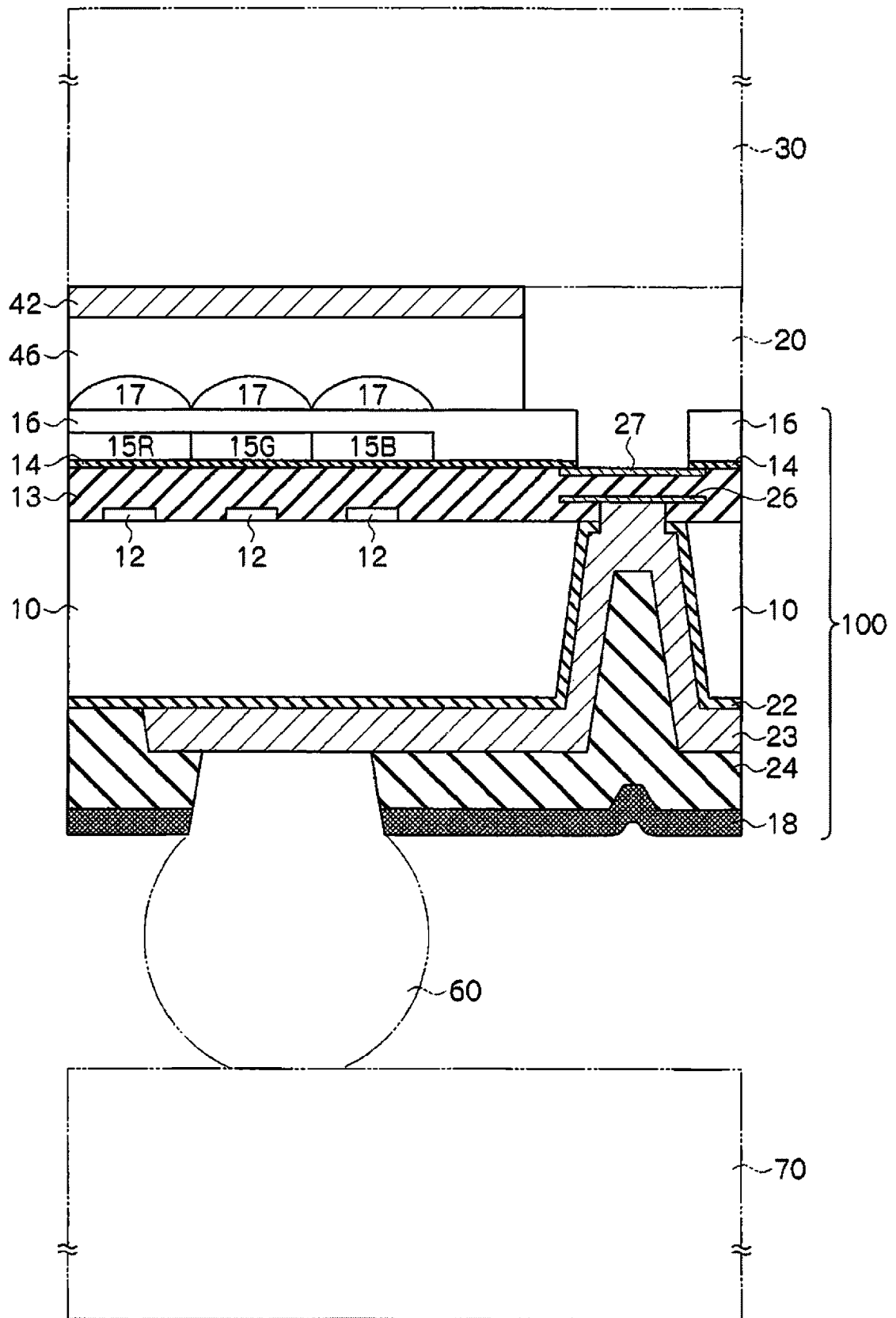
ルケニル基を表すか、 $-OR^2$ が、炭素数4～100のポリオキシアルキル基、炭素数4～100の（メタ）アクリロイルオキシアルキル基、または、炭素数4～100の（メタ）アクリロイルポリオキシアルキル基を表し、 n は1または2を表す。）

- [請求項10] 式（1）において、 $-OR^2$ が、炭素数4～100の（メタ）アクリロイルオキシアルキル基、または、炭素数4～100の（メタ）アクリロイルポリオキシアルキル基を表す、請求項9に記載の近赤外線吸収性組成物。
- [請求項11] 固体撮像素子用イメージセンサ上に塗膜形成して用いられる、請求項1～10のいずれか1項に記載の近赤外線吸収性組成物。
- [請求項12] 請求項1～11のいずれか1項に記載の近赤外線吸収性組成物を用いて作製された近赤外線カットフィルタ。
- [請求項13] 固体撮像素子基板と、前記固体撮像素子基板の受光側に配置された請求項12に記載の近赤外線カットフィルタとを有するカメラモジュール。
- [請求項14] 固体撮像素子基板と、前記固体撮像素子基板の受光側に配置された近赤外線カットフィルタとを有するカメラモジュールの製造方法であって、固体撮像素子基板の受光側において、請求項1～11のいずれか1項に記載の近赤外線吸収性組成物を適用することにより膜を形成する工程を有する、カメラモジュールの製造方法。
- [請求項15] 前記近赤外線吸収性組成物を適用することにより形成された膜に照射して硬化させることを含む、請求項14に記載のカメラモジュールの製造方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/068814

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G02B5/22(2006.01)i, C09K3/00(2006.01)i, C09B57/10(2006.01)n

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, C09B57/10

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 11-052127 A (Kyoritsu Chemical & Co., Ltd.), 26 February 1999 (26.02.1999), paragraphs [0002], [0004], [0015] to [0023], [0038] to [0043], [0053]; paragraphs [0058] to [0059], (example 3); paragraph [0076], (example 8); fig. 8 (Family: none)	1, 5, 7-15 2-4, 6
Y	JP 2012-103340 A (JSR Corp.), 31 May 2012 (31.05.2012), paragraph [0090] (Family: none)	2-4

☒ 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
05 August, 2013 (05.08.13)

Date of mailing of the international search report
13 August, 2013 (13.08.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/068814

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2011/071052 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 16 June 2011 (16.06.2011), paragraphs [0078], [0146] to [0169]; fig. 3 & JP 2011-118255 A & JP 2011-133532 A & JP 2011-159800 A & JP 2011-164583 A & US 2012/0243077 A1	6
A	JP 2008-268267 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 06 November 2008 (06.11.2008), paragraph [0029] (Family: none)	1-15
A	JP 2010-026074 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 04 February 2010 (04.02.2010), paragraphs [0039] to [0047] (Family: none)	1-15
A	JP 2010-222503 A (JSR Corp.), 07 October 2010 (07.10.2010), paragraphs [0041] to [0042] & KR 10-2010-0106925 A & TW 201037006 A	1-15

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, C09B57/10(2006.01)n

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, C09B57/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 11-052127 A（協立化学産業株式会社）1999.02.26, [0002], [0004], [0015]-[0023], [0038]-[0043], [0053], [0058]- [0059]（実施例3）, [0076]（実施例8）, 図8 （ファミリーなし）	1, 5, 7-15 2-4, 6
Y	JP 2012-103340 A（J S R株式会社）2012.05.31, [0090] （ファミリーなし）	2-4

☒ 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	の日の後に公表された文献
「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	「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
「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	「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
「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）	「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
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日
 0 5 . 0 8 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日
 1 3 . 0 8 . 2 0 1 3

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

特許庁審査官（権限のある職員）	20	4081
小西 隆		
電話番号 03-3581-1101 内線 3271		

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	WO 2011/071052 A1 (旭硝子株式会社) 2011.06.16, [0078], [0146]-[0169], 図3 & JP 2011-118255 A & JP 2011-133532 A & JP 2011-159800 A & JP 2011-164583 A & US 2012/0243077 A1	6
A	JP 2008-268267 A (株式会社日本触媒) 2008.11.06, [0029] (ファミリーなし)	1-15
A	JP 2010-026074 A (大日本印刷株式会社) 2010.02.04, [0039]-[0047] (ファミリーなし)	1-15
A	JP 2010-222503 A (J S R株式会社) 2010.10.07, [0041]-[0042] & KR 10-2010-0106925 A & TW 201037006 A	1-15