

(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
2016年6月30日(30.06.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/104491 A1

- (51) 国際特許分類:
G02B 5/22 (2006.01) C08L 83/04 (2006.01)
C08K 3/00 (2006.01) C09K 3/00 (2006.01)
C08K 5/00 (2006.01) H01L 27/14 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/085808
- (22) 国際出願日: 2015年12月22日(22.12.2015)
- (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 2014-265729 2014年12月26日(26.12.2014) JP
- (71) 出願人: J S R 株式会社 (JSR CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目9番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 畠山 耕治 (HATAKEYAMA, Kouji); 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目9番2号 J S R 株式会社内 Tokyo (JP). 嶋田 遵生子 (SHIMADA, Mibuko); 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目9番2号 J S R 株式会社内 Tokyo (JP). 河

合 孝広 (KAWAI, Takahiro); 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目9番2号 J S R 株式会社内 Tokyo (JP). 若林 隆太郎 (WAKABAYASHI, Ryutarou); 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目9番2号 J S R 株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人アルガ特許事務所 (THE PATENT CORPORATE BODY ARUGA PATENT OFFICE); 〒1030013 東京都中央区日本橋人形町1丁目3番8号 沢の鶴人形町ビル Tokyo (JP).

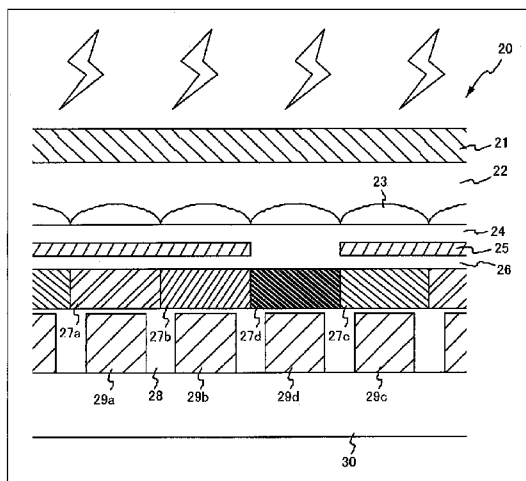
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

[続葉有]

(54) Title: INFRARED-BLOCKING COMPOSITION, CURED FILM, AND SOLID-STATE IMAGING DEVICE

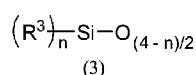
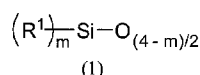
(54) 発明の名称: 赤外線遮蔽性組成物、硬化膜及び固体撮像装置

〔図3〕



(57) Abstract: An infrared-blocking composition comprising (A) an infrared-absorbing agent in which the wavelength of maximum absorption is within the range of 700-2000 nm, and (B) a siloxane polymer, wherein the (B) siloxane polymer includes a structural unit α represented by formula (1), and a structural unit β represented by formula (3), and the content ratio (α/β) of the structural unit α and the structural unit β is a molar ratio from 100/0 to 5/95. (In the formulas, R^1 represents an aromatic hydrocarbon group, R^3 represents a chain hydrocarbon group, and m and n each independently represents an integer from 1 to 3.)

(57) 要約: (A) 波長700~2000nmの範囲内に極大吸収波長を有する赤外線吸収剤、及び(B)シロキサンポリマーを含む赤外線遮蔽性組成物であって、(B)シロキサンポリマーが下記式(1)で表わされる構造単位 α と下記式(3)で表わされる構造単位 β とを有し、構造単位 α と構造単位 β との含有割合 $[\alpha/\beta]$ がモル比で100/0~5/95である、赤外線遮蔽性組成物。〔式中、 R^1 は芳香族炭化水素基を示し、 R^3 は鎖状炭化水素基を示し、 m 及び n は相互に独立に1~3の整数を示す。〕





(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, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,

SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：赤外線遮蔽性組成物、硬化膜及び固体撮像装置

技術分野

[0001] 本発明は、赤外線遮蔽性組成物、硬化膜及び固体撮像装置に関わり、より詳しくは赤外線カットフィルタ等に用いられる硬化膜の形成に好適な赤外線遮蔽性組成物、該赤外線遮蔽性組成物を用いて形成された硬化膜、及び該硬化膜を具備する固体撮像装置に関する。

背景技術

[0002] デジタルカメラ等の撮像装置には、ＣＣＤイメージセンサやＣＭＯＳイメージセンサ等の半導体固体撮像素子が搭載されている。これらの固体撮像素子の感度は、可視領域から赤外線領域にわたるため、撮像装置においては、撮像レンズと固体撮像素子との間に赤外線を遮断するための赤外線カットフィルタが設けられている。この赤外線カットフィルタにより、固体撮像素子の感度を人間の視感度に近づくように補正することができる。

[0003] 赤外線カットフィルタとしては、例えば、金属酸化物やジインモニウム色素等の赤外線吸収剤と、アルカリ可溶性のバインダー樹脂と、（メタ）アクリル系モノマー等の重合性化合物を含有する赤外線吸収性組成物を膜状に硬化させたものが知られている（特許文献１、２）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献１：特開２０１３－１３７３３７号公報

特許文献２：特開２０１３－１５１６７５号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 現在、赤外線カットフィルタは、前記従来技術に記載のように、素材として炭化水素系ポリマーを用いたものが主流である。本発明者らは新たな素材としてシロキサンポリマーに着目し、それを用いた赤外線カットフィルタの

開発を検討したところ、シロキサンポリマー含有赤外線カットフィルタはクラックが生じやすいという炭化水素系ポリマー含有赤外線カットフィルタには存在しない特有の課題が存在することが判明した。

したがって、本発明の課題は、耐クラック性に優れる硬化膜を形成可能なシロキサンポリマー含有赤外線遮蔽性組成物を提供することにある。本発明はまた、当該赤外線遮蔽性組成物を用いて形成された硬化膜、及び該硬化膜を具備する固体撮像装置を提供することにある。ここで、本明細書において「赤外線遮蔽」とは、赤外線を吸収又は反射することをいう。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者らは、鋭意検討の結果、波長700～2000nmの範囲内に極大吸収波長を有する赤外線遮蔽剤に、特定構造を有するシロキサンポリマーを含有させることにより、上記課題を解決できることを見出した。

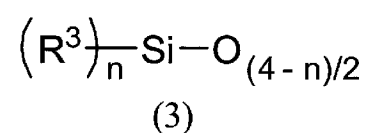
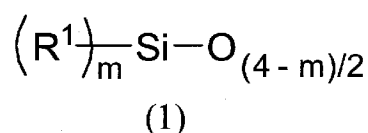
[0007] 即ち、本発明は、(A) 波長700～2000nmの範囲内に極大吸収波長を有する赤外線遮蔽剤、及び(B) シロキサンポリマーを含む赤外線遮蔽性組成物であって、

(B) シロキサンポリマーが芳香族炭化水素基を有するものである、赤外線遮蔽性組成物を提供するものである。

[0008] また、本発明は、(A) 波長700～2000nmの範囲内に極大吸収波長を有する赤外線遮蔽剤、及び(B) シロキサンポリマーを含み、

(B) シロキサンポリマーが下記式(1)で表わされる構造単位 α と下記式(3)で表わされる構造単位 β とを有し、構造単位 α と構造単位 β との含有割合 $[\alpha/\beta]$ がモル比で100/0～5/95である、赤外線遮蔽性組成物を提供するものである。

[0009] [化1]



[0010] [式中、 R^1 は、芳香族炭化水素基を示し、 R^3 は、鎖状炭化水素基を示し、 m

及び n は、相互に独立に、1～3の整数を示す。]

[0011] 本発明はまた、前記赤外線遮蔽性組成物を用いて形成される硬化膜、該硬化膜を具備する固体撮像装置を提供するものである。

[0012] 本発明は更に、可視光及び赤外光の少なくとも一部を透過する第1光学層と、赤外光の少なくとも一部を吸収する第2光学層とを備えた固体撮像装置であって、

前記第2光学層は可視光及び赤外光を透過する開口部を有し、かつ前記赤外線遮蔽性組成物を用いて形成された硬化膜からなる、固体撮像装置を提供するものである。

より好適な態様として、可視光及び赤外光の少なくとも一部を透過する第1光学層と、赤外光の少なくとも一部を吸収する第2光学層と、前記第1光学層及び前記第2光学層を透過した前記可視光を検出する第1受光素子、並びに、前記第1光学層を透過した前記赤外光を検出する第2受光素子を含む画素アレイとを備えた固体撮像装置であって、

前記第2光学層は、前記第2受光素子に対応する部分に開口部を有し、前記第2光学層が前記赤外線遮蔽性組成物を用いて形成された硬化膜からなる、固体撮像装置を提供するものである。

[0013] 更に、本発明は、可視光及び赤外光の少なくとも一部を透過する第1光学層と、

赤外光の少なくとも一部を吸収する第2光学層とを備えた固体撮像装置であって、

第2光学層は可視光及び赤外光を透過する開口部を有し、下記の成分（A）及び（B）を含む赤外線遮蔽性組成物を用いて形成された硬化膜からなる、固体撮像装置を提供するものである。

（A）波長700～2000nmの範囲内に極大吸収波長を有する赤外線遮蔽剤

（B）芳香族炭化水素基を有するシロキサンポリマー

発明の効果

[0014] 本発明の赤外線遮蔽性組成物は、原料としてシロキサンポリマーを用いているにも拘わらず、耐クラック性に優れ、しかも赤外領域における光の遮蔽性が高いものである。したがって、本発明の赤外線遮蔽性組成物を用いて形成された硬化膜は赤外線カットフィルタとして好適に使用することが可能であり、固体撮像装置の作製に極めて有用である。

図面の簡単な説明

[0015] [図1]本発明の一実施形態に係る固体撮像装置の概略図である。

[図2]本発明の一実施形態に係る固体撮像装置の平面図である。

[図3]本発明の一実施形態に係る固体撮像装置の概略を示す断面図である。

[図4]本発明の一実施形態に係る固体撮像装置に用いる第1光学層の透過スペクトルを示す図である。

[図5]本発明の一実施形態に係る固体撮像装置に用いる第2光学層の透過スペクトルを示す図である。

[図6]本発明の一実施形態に係る固体撮像装置に用いる赤外光パスフィルタの透過スペクトルを示す図である。

[図7]実施例5で得られた赤外線遮蔽性組成物を用いて形成される硬化膜（赤外線カットフィルタ）の透過スペクトルを示す図である。

[図8]本発明の第2実施形態に係る固体撮像装置の概略を示す断面図である。

[図9]本発明の第3実施形態に係る固体撮像装置の概略を示す断面図である。

発明を実施するための形態

[0016] 赤外線遮蔽性組成物

本発明の赤外線遮蔽性組成物は、(A)成分及び(B)成分を含有するものである。以下、本発明の赤外線遮蔽性組成物の構成成分について詳細に説明する。

[0017] ー (A) 赤外線遮蔽剤 ー

(A)成分は、波長700～2000nmの範囲内に極大吸収波長を有する赤外線遮蔽剤である。

(A)成分としては、波長700～2000nmの範囲内に極大吸収波長

を有するものであれば特に限定されないが、例えば、ジイミニウム系化合物、スクアリリウム系化合物、シアニン系化合物、フタロシアニン系化合物、ナフタロシアニン系化合物、クアテリレン系化合物、アミニウム系化合物、イミニウム系化合物、アゾ系化合物、アントラキノン系化合物、ポルフィリン系化合物、ピロロピロール系化合物、オキソノール系化合物、クロコニウム系化合物、ヘキサフィリン系化合物、金属ジチオール系化合物、銅化合物、タングステン化合物、金属ホウ化物等を挙げることができる。(A)成分は、単独で又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

[0018] 中でも、ジイミニウム系化合物、スクアリリウム系化合物、シアニン系化合物、フタロシアニン系化合物、ナフタロシアニン系化合物、クアテリレン系化合物、アミニウム系化合物、イミニウム系化合物、ピロロピロール系化合物、クロコニウム系化合物、金属ジチオール系化合物、銅化合物及びタングステン化合物よりなる群から選ばれる少なくとも1種を含むことが好ましい。更に好ましくは、ジイミニウム系化合物、スクアリリウム系化合物、シアニン系化合物、フタロシアニン系化合物、ナフタロシアニン系化合物、クアテリレン系化合物、アミニウム系化合物、イミニウム系化合物、ピロロピロール系化合物、クロコニウム系化合物、金属ジチオール系化合物及び銅化合物よりなる群から選ばれる少なくとも1種とタングステン化合物との組み合わせを含むか、あるいはジイミニウム系化合物、スクアリリウム系化合物、シアニン系化合物、フタロシアニン系化合物、ナフタロシアニン系化合物、クアテリレン系化合物、アミニウム系化合物、イミニウム系化合物、ピロロピロール系化合物、クロコニウム系化合物、金属ジチオール系化合物及び銅化合物よりなる群から選ばれる2種以上を含むことが好ましい。このような態様により、受光素子に入射する赤外線をより効率的に遮断することができる。

[0019] (A)成分として用いることのできる化合物を以下に例示する。

ジイミニウム(ジインモニウム)系化合物の具体例としては、例えば、特開平1-113482号公報、特開平10-180922号公報、国際公開

第2003/5076号、国際公開第2004/48480号、国際公開第2005/44782号、国際公開第2006/120888号、特開2007-246464号公報、国際公開第2007/148595号、特開2011-038007号公報、国際公開第2011/118171号の段落[0118]等に記載の化合物等が挙げられる。市販品としては、例えば、E P O L I G H T 1 1 7 8等のE P O L I G H Tシリーズ（E p o l i n社製）、C I R - 1 0 8 5等のC I R - 1 0 8 Xシリーズ及びC I R - 9 6 Xシリーズ（日本カーリット社製）、I R G 0 2 2、I R G 0 2 3、P D C - 2 2 0（日本化薬社製）等を挙げることができる。

[0020] スクアリリウム系化合物の具体例としては、例えば、特許第3094037号明細書、特開昭60-228448号公報、特開平1-146846号明細書、特開平1-228960号公報、特開2012-215806号公報の段落[0178]等に記載の化合物が挙げられる。

[0021] シアニン系化合物の具体例としては、例えば、特開2007-271745号公報の段落[0041]～[0042]、特開2007-334325号公報の段落[0016]～[0018]、特開2009-108267号公報、特開2009-185161号公報、特開2009-191213号公報、特開2012-215806号公報の段落[0160]、特開2013-155353号公報の段落[0047]～[0049]等に記載の化合物が挙げられる。市販品としては、例えば、D a i t o c h m i x 1 3 7 1 F（ダイトケミックス社製）、N K - 3 2 1 2、N K - 5 0 6 0等のN Kシリーズ（林原生物化学研究所製）等を挙げることができる。

[0022] フタロシアニン系化合物の具体例としては、例えば、特開昭60-224589号公報、特表2005-537319号公報、特開平4-23868号公報、特開平4-39361号公報、特開平5-78364号公報、特開平5-222047号公報、特開平5-222301号公報、特開平5-222302号公報、特開平5-345861号公報、特開平6-25548号公報、特開平6-107663号公報、特開平6-192584号公報、

特開平6-228533号公報、特開平7-118551号公報、特開平7-118552号公報、特開平8-120186号公報、特開平8-225751号公報、特開平9-202860号公報、特開平10-120927号公報、特開平10-182995号公報、特開平11-35838号公報、特開2000-26748号公報、特開2000-63691号公報、特開2001-106689号公報、特開2004-18561号公報、特開2005-220060号公報、特開2007-169343号公報、特開2013-195480号公報の段落[0026]～[0027]等に記載の化合物等が挙げられる。市販品としては、例えば、FB-22、24等のFBシリーズ(山田化学工業社製)、Excolorシリーズ、Excolor TX-EX 720、同708K(日本触媒製)、Lumogen IR788(BASF製)、ABS643、ABS654、ABS667、ABS670T、IRA693N、IRA735(Exciton製)、SDA3598、SDA6075、SDA8030、SDA8303、SDA8470、SDA3039、SDA3040、SDA3922、SDA7257(H. W. SANDS製)、TAP-15、IR-706(山田化学工業製)等を挙げることができる。

[0023] ナフトロシアニン系化合物の具体例としては、例えば、特開平11-152413号公報、特開平11-152414号公報、特開平11-152415号公報、特開2009-215542号公報の段落[0046]～[0049]等に記載の化合物が挙げられる。

クアテリレン系化合物の具体例としては、例えば、特開2008-009206号公報の段落[0021]等に記載の化合物等が挙げられる。市販品としては、例えば、Lumogen IR765(BASF社製)等を挙げることができる。

アミニウム系化合物の具体例としては、例えば、特開平08-027371号公報の段落[0018]、特開2007-039343号公報等に記載の化合物が挙げられる。市販品としては、例えばIRG002、IRG003

(日本化薬社製)等を挙げることができる。

イミニウム系化合物の具体例としては、例えば、国際公開第2011/18171号の段落[0116]等に記載の化合物が挙げられる。

アゾ系化合物の具体例としては、例えば、特開2012-215806号公報の段落[0114]～[0117]等に記載の化合物が挙げられる。

アントラキノ系化合物の具体例としては、例えば、特開2012-215806号公報の段落[0128]及び[0129]等に記載の化合物が挙げられる。

[0024] ポルフィリン系化合物の具体例としては、例えば、特許第3834479号明細書の式(1)で表される化合物が挙げられる。

ピロロピロール系化合物の具体例としては、例えば、特開2011-068731号公報、特開2014-130343号公報の段落[0014]～[0027]等に記載の化合物が挙げられる。

オキソノール系化合物の具体例としては、例えば、特開2007-271745号公報の段落[0046]等に記載の化合物が挙げられる。

クロコニウム系化合物の具体例としては、例えば、特開2007-271745号公報の段落[0049]、特開2007-31644号公報、特開2007-169315号公報等に記載の化合物が挙げられる。

ヘキサフィリン系化合物の具体例としては、例えば、国際公開第2002/016144号の式(1)で表される化合物が挙げられる。

[0025] 金属ジチオール系化合物の具体例としては、例えば、特開平1-114801号公報、特開昭64-74272号公報、特開昭62-39682号公報、特開昭61-80106号公報、特開昭61-42585号公報、特開昭61-32003号公報等に記載の化合物が挙げられる。

銅化合物としては銅錯体が好ましく、具体例としては、例えば、特開2013-253224号公報、特開2014-032380号公報、特開2014-026070号公報、特開2014-026178号公報、特開2014-139616号公報、特開2014-139617号公報等に記載の

化合物が挙げられる。

タングステン化合物としては酸化タングステン化合物が好ましく、セシウム酸化タングステン、ルビジウム酸化タングステンがより好ましく、セシウム酸化タングステンが更に好ましい。セシウム酸化タングステンの組成式としては $\text{Cs}_{0.33}\text{WO}_3$ 等が挙げられ、またルビジウム酸化タングステンの組成式としては $\text{Rb}_{0.33}\text{WO}_3$ 等を挙げることができる。酸化タングステン系化合物は、例えば、住友金属鉱山株式会社製の YMF-02A 等のタングステン微粒子の分散物としても、入手可能である。

金属ホウ化物の具体例としては、例えば、特開 2012-068418 号公報の段落[0049]等に記載の化合物が挙げられる。中でも、ホウ化ランタンが好ましい。

[0026] なお、上記した (A) 成分が、後掲の (F) 有機溶媒に可溶である場合には、それをレーキ化して (F) 有機溶媒に不溶な赤外線遮蔽剤として用いることもできる。レーキ化する方法は公知の方法を採用することが可能であり、例えば、特開 2007-271745 号公報等を参照することができる。

[0027] また、(A) 成分が有機溶媒に不溶のものである場合には、(A) 成分の分散性、分散安定性の向上を目的として分散剤を含有することもできる。

分散剤としては、例えば、ウレタン系分散剤、ポリエチレンイミン系分散剤、ポリオキシエチレンアルキルエーテル系分散剤、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル系分散剤、ポリエチレングリコールジエステル系分散剤、ソルビタン脂肪酸エステル系分散剤、ポリエステル系分散剤、(メタ)アクリル系分散剤等が挙げられる。市販品として、例えば、Disperbyk-2000、Disperbyk-2001、BYK-LPN6919、BYK-LPN21116、BYK-LPN22102 (以上、ビックケミー (BYK) 社製) 等の (メタ) アクリル系分散剤、Disperbyk-161、Disperbyk-162、Disperbyk-165、Disperbyk-167、Disperbyk-170、Disperbyk-182 (以上、ビックケミー (BYK) 社製)、ソルスパス 76

500（ルーブリゾール（株）社製）等のウレタン系分散剤、ソルスパース24000（ルーブリゾール（株）社製）等のポリエチレンイミン系分散剤、アジスパーPB821、アジスパーPB822、アジスパーPB880、アジスパーPB881（以上、味の素ファインテクノ（株）社製）等のポリエステル系分散剤の他、BYK-LPN21324（ビッケミー（BYK）社製）を使用することができる。分散剤は、単独で又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

[0028] 分散剤の含有量は分散剤の種類により適宜選択可能であるが、（A）赤外線遮蔽剤100質量部に対して、好ましくは5～300質量部、より好ましくは10～200質量部である。

[0029] （A）成分の含有量は、本発明の赤外線遮蔽性組成物の固形分中に、好ましくは0.1～80質量%、より好ましくは1～70質量%、更に好ましくは3～60質量%である。

このような態様とすることで、赤外線を十分に遮蔽することができる。ここで、本明細書において「固形分」とは、後述する有機溶媒以外の成分である。

[0030] －（B）シロキサンポリマー－

本発明における（B）シロキサンポリマーは、芳香族炭化水素基を有するものである。ここで、本明細書において「芳香族炭化水素基」とは、環構造中に芳香環構造を有する炭化水素基をいい、単環式芳香族炭化水素基、ベンゼン環同士が縮合又はベンゼン環と他の炭化水素環とが縮合した縮合型芳香族炭化水素基、並びにベンゼン環及び縮合環のうちの2個以上が単結合で結合した多環式芳香族炭化水素基も包含する概念である。なお、芳香族炭化水素基は、環構造のみで構成されている必要はなく、環構造の一部が鎖状炭化水素基で置換されていてもよい。鎖状炭化水素基としては、例えば、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基が挙げられ、鎖状炭化水素基の炭素数は、好ましくは1～6、更に好ましくは1～4である。

芳香族炭化水素基の炭素数は特に限定されないが、6～20が好ましく、

6～14がより好ましく、6～10が更に好ましい。

[0031] 芳香族炭化水素基の具体例としては、例えば、フェニル基、トリル基、キシリル基、メシチル基、スチリル基、インデニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、フルオレニル基、ピレニル基、ナфтаアセナフテニル基、ビフェニル基、テルフェニル基等を挙げることができる。中でも、炭素数6～14の芳香族炭化水素基が好ましく、炭素数6～14のアリール基がより好ましく、フェニル基、トリル基、ナフチル基が更に好ましい。ここで、本明細書において「アリール基」とは、単環式から3環式の芳香族炭化水素基をいう。

[0032] また、芳香族炭化水素基は、置換基を有していてもよい。置換基としては、例えば、ハロゲン原子、水酸基、メルカプト基、アルコキシ基、アルコキシアルコキシ基、アルキルチオ基、アミノ基、ジアルキルアミノ基、アミド基、アルキルアミド基、アシルアミノ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、シアノ基、複素環基を有する基等を挙げることができる。ここで、本明細書において「複素環基」とは、ヘテロ環を構成するヘテロ原子として酸素原子、窒素原子、硫黄原子等を有する複素環基を意味し、飽和複素環基であっても、不飽和複素環基であってもよい。なお、置換基の位置及び数は任意であり、置換基を2以上有する場合、当該置換基は同一でも異なってもよい。

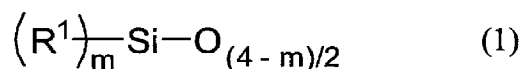
[0033] ハロゲン原子としては、フッ素原子、臭素原子、塩素原子、ヨウ素原子が挙げられ、またアルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*i*s*o*-プロポキシ基等のC₁₋₆アルコキシ基が挙げられる。アルコキシアルコキシ基としては、例えば、メトキシメトキシ基、メトキシエトキシ基、エトキシエトキシ基等のC₂₋₆アルコキシアルコキシ基が挙げられ、またアルキルチオ基としては、例えば、メチルチオ基、エチルチオ基等のC₁₋₆アルキルチオ基が挙げられる。ジアルキルアミノ基としては、例えば、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基等のジ(C₁₋₆アルキル)アミノ基が挙げられ、またアルキルアミド基としては、例えば、メチルアミド基、エチルア

ミド基等のC₁₋₆アルキルアミド基が挙げられる。アシルアミノ基としては、例えば、アセチルアミノ基、プロピオニルアミノ基等のC₂₋₆アシルアミノ基等が挙げられ、またアルコキシカルボニル基としては、例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等のC₂₋₆アルコキシカルボニル基が挙げられる。複素環基を有する基における含酸素複素環基としては、環を構成する原子数が3～7の環状エーテル基が好ましく、環状エーテル基としては、例えば、オキシラニル基、オキセタニル基、3,4-エポキシシクロヘキシル基、テトラヒドロフラニル基等を挙げることができる。含酸素複素環基を有する基としては、例えば、グリシジル基、グリシジロキシ基、エポキシアルコキシ基、3,4-エポキシシクロヘキシル基等が挙げられる。エポキシアルコキシ基としては、例えば、エポキシメトキシ基、エポキシエトキシ基等のエポキシ(C₁₋₆アルコキシ)基を挙げることができる。

[0034] 本発明における(B)シロキサンポリマーは、耐クラック性向上の観点から、芳香族炭化水素基の含有率がSi原子に対して5モル%以上であることが好ましく、20モル%以上がより好ましく、60モル%以上が更に好ましい。なお、かかる芳香族炭化水素基の含有率はSi原子に対して100モル%であっても構わないが、95モル%以下としてもよい。

[0035] また、(B)シロキサンポリマーとしては、耐クラック性向上の観点から、下記式(1)で表される構造単位を有するものが好ましい。

[0036] [化2]



[0037] [式(1)中、R¹は芳香族炭化水素基を示し、mは1～3の整数を示す。]

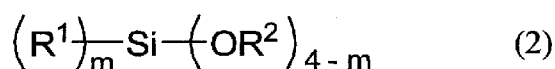
[0038] R¹における芳香族炭化水素基は置換基を有していてもよい。なお、芳香族炭化水素基及び置換基の具体的態様は上記において説明したとおりである。

[0039] 上記式(1)で表される構造単位を有する(B)シロキサンポリマーは、芳香族炭化水素基と加水分解性基とを有するシラン化合物及びその部分加水分解物から選択される少なくとも1種を加水分解縮合させて得ることができ

る。ここで、本明細書において「加水分解性基」とは、通常、無触媒、過剰の水の共存下、室温（約 25℃）～約 100℃の温度範囲内で加熱することにより、加水分解してシラノール基を生成することができる基、又はシロキサン縮合物を形成することができる基をいう。加水分解性基としては、例えば、ハロゲン原子、アルコキシ基が挙げられる。また、本明細書において「部分加水分解物」とは、シラン化合物の一部が加水分解し、シラノール基同士が縮合した加水分解縮合物を意味する。より具体的には、分子中に少なくとも 1 個、好ましくは 2 個以上の加水分解性基が残存するシロキサン化合物（ケイ素原子数が 2～100、好ましくは 2～30 のシロキサンオリゴマー）である。

[0040] 中でも、芳香族炭化水素基と加水分解性基とを有するシラン化合物としては、下記式（2）で表される化合物が好ましい。

[0041] [化3]



[0042] [式（2）中、R²は炭素数 1～6 のアルキル基を示し、R¹及び m は前記と同義である。]

[0043] R²における炭素数が 1～6 のアルキル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i s o-プロピル基、n-ブチル基等が挙げられる。中でも、加水分解の容易性の観点から、メチル基、エチル基が好ましい。

[0044] 上記式（2）で表されるシラン化合物には、m が 1 であるシラン化合物、m が 2 であるシラン化合物、m が 3 であるシラン化合物、又はそれらの 2 種以上の混合物がある。

[0045] m が 1 であるシラン化合物の具体例としては、例えば、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、トリルトリメトキシシラン、トリルトリエトキシシラン、キシリルトリメトキシシラン、キシリルトリエトキシシラン、メシチルトリメトキシシラン、メシチルトリエトキシシラン、エチルフェニルトリメトキシシラン、エチルフェニルトリエトキシシラン、

ビニルフェニルトリメトキシシラン、ビニルフェニルトリエトキシシラン、ヒドロキシフェニルトリメトキシシラン、ヒドロキシフェニルトリエトキシシラン、メトキシフェニルトリメトキシシラン、メトキシフェニルトリエトキシシラン、エトキシフェニルトリメトキシシラン、エトキシフェニルトリエトキシシラン、ジメトキシフェニルトリメトキシシラン、ジメトキシフェニルトリエトキシシラン、トリメトキシフェニルトリメトキシシラン、（２－メトキシ）エトキシフェニルトリメトキシシラン、アミノフェニルトリメトキシシラン、アミノフェニルトリエトキシシラン、ジアミノフェニルトリメトキシシラン、ジメチルアミノフェニルトリメトキシシラン、アセチルアミノフェニルトリメトキシシラン、カルボキシフェニルトリメトキシシラン、メトキシカルボニルフェニルトリメトキシシラン、アミドフェニルトリメトキシシラン、メルカプトフェニルトリメトキシシラン、メチルチオフェニルトリメトキシシラン、グリシジルフェニルトリメトキシシラン、グリシジルオキシフェニルトリメトキシシラン、グリシジルオキシフェニルトリエトキシシラン、（２－エポキシ）エトキシフェニルトリメトキシシラン、（２－エポキシ）エトキシフェニルトリエトキシシラン、シアノフェニルトリメトキシシラン、ナフチルトリメトキシシラン、ナフチルトリエトキシシラン、メチルナフチルトリメトキシシラン、メトキシナフチルトリメトキシシラン、ナフチルトリ－ n －プロポキシシラン、アントリルトリメトキシシラン、アントリルトリエトキシシラン、フェナントリルトリメトキシシラン、フェナントリルトリエトキシシラン、フルオレニルトリメトキシシラン、フルオレニルトリエトキシシラン、ピレニルトリメトキシシラン、ピレニルトリエトキシシラン、インデニルトリメトキシシラン、インデニルトリエトキシシラン、ナфтаアセナフテニルトリメトキシシラン、ナфтаアセナフテニルトリエトキシシラン等を挙げることができる。これらシラン化合物は単独で、あるいは２種以上を組み合わせ使用することができる。

[0046] m が２であるシラン化合物の具体例としては、例えば、ジフェニルジメトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、フェニルメチルジエトキシ

シラン、トリルメチルジメトキシシラン、トリルメチルジエトキシシラン、ナフチルメチルジメトキシシラン、ナフチルメチルジエトキシシラン、メチルフェニルメチルジメトキシシラン、メチルフェニルメチルジエトキシシラン、メトキシフェニルメチルジメトキシシラン、メトキシフェニルメチルジエトキシシラン等が挙げられる。これらシラン化合物は単独で、あるいは2種以上を組み合わせ使用することができる。

[0047] m が3であるシラン化合物の具体例としては、例えば、フェニルジメチルメトキシシラン、フェニルジメチルエトキシシラン、トリルジメチルメトキシシラン、トリルジメチルエトキシシラン、メトキシフェニルジメチルメトキシシラン、メトキシフェニルジメチルエトキシシラン、ナフチルジメチルメトキシシラン、ナフチルジメチルエトキシシランを挙げることができる。これらシラン化合物は単独で又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

[0048] 中でも、上記式(2)で表されるシラン化合物としては、加水分解縮合の促進、得られる硬化膜の耐クラック性向上の観点から、上記式(2)中の m が1であるシラン化合物が更に好ましい。なお、上記式(2)中の m が1であるシラン化合物を加水分解縮合することにより、上記式(1)中の m が1である構造単位を有する(B)シロキサンポリマーが得られる。

[0049] また、(B)シロキサンポリマーは、上記式(1)で表される構造単位以外の他のシラン化合物由来の構造単位を有していても構わないが、得られる硬化膜の耐クラック性向上の観点から、上記式(1)で表わされる構造単位の含有割合が、(B)シロキサンポリマー中に5モル%以上であることが好ましく、20モル%以上であることがより好ましく、60モル%以上であることが更に好ましい。なお、(B)シロキサンポリマー中の上記式(1)で表わされる構造単位の含有割合は100モル%であってもよく、95モル%以下とすることもできる。

[0050] 上記式(1)で表される構造単位と、該構造単位以外の他の構造単位を有する(B)シロキサンポリマーは、例えば、上記式(2)で表されるシラン

化合物と、該シラン化合物以外のシラン化合物とを共加水分解縮合することにより得ることができる。なお、共加水分解縮合に使用するシラン化合物は、部分加水分解物であってもよい。

[0051] 上記式(1)で表される構造単位以外の他の構造単位を与えるシラン化合物としては、例えば、4個の加水分解性基を有するシラン化合物、6個の加水分解性基を有するジシロキサン化合物、鎖状炭化水素基若しくは脂環式炭化水素基と加水分解性基とを有するシラン化合物等を挙げることができる。加水分解性基としては、例えば、ハロゲン原子、アルコキシ基が挙げられる。鎖状炭化水素基及び脂環式炭化水素基は、置換基を有していてもよい。置換基としては、例えば、芳香族炭化水素基の置換基において例示したものその他、(メタ)アクリロイル基、(メタ)アクリロイルオキシ基、(メタ)アクリロイルオキシプロピル基等を挙げることができる。なお、置換基の位置及び数は任意であり、置換基を2以上有する場合、当該置換基は同一でも異なってもよい。

[0052] 鎖状炭化水素基は、直鎖でも分岐鎖でもよく、また飽和でも不飽和であってもよい。鎖状炭化水素基としては、例えば、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基が挙げられ、中でも、アルキル基、アルケニル基が好ましい。鎖状炭化水素基の炭素数は、好ましくは1~30、より好ましくは1~20、更に好ましくは1~10である。

アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、1-メチルデシル基、ドデシル基、1-メチルウンデシル基、1-エチルデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、*tert*-ドデシル基、ペンタデシル基、1-ヘプチルオクチル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基、ヘンエイコサン-1-イル基、ドコサン-1-イル基、トリコサン-1-イル基、テトラコサン-1-イル基等を挙げられる。また、アルケニル基としては、例えば、エテニル基、1-プロペニル基、2-プロペニル基、1-

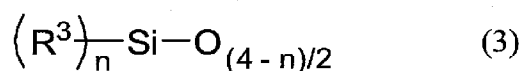
ブテニル基、2-ブテニル基、1,3-ブタジエニル基、1-ペンテニル基、2-ペンテニル基、1-ヘキセニル基、2-エチル-2-ブテニル基、2-オクテニル基、(4-エテニル)-5-ヘキセニル基、2-デセニル基等を挙げることができる。更に、アルキニル基としては、例えば、エチニル基、1-プロピニル基、1-ブチニル基、1-ペンチニル基、3-ペンチニル基、1-ヘキシニル基、2-エチル-2-ブチニル基、2-オクチニル基、(4-エチニル)-5-ヘキシニル基、2-デシニル基等が挙げられる。

[0053] 脂環式炭化水素基は、飽和でも不飽和でもよく、例えば、シクロアルキル基、シクロアルケニル基等を挙げることができる。脂環式炭化水素基の炭素数は、好ましくは3~30、より好ましくは3~20、更に好ましくは6~10である。

シクロアルキル基としては、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基等が挙げられる。また、シクロアルケニル基としては、シクロヘキセニル基等を挙げることができる。なお「脂環式炭化水素基」とは、環状構造を有さない脂肪族炭化水素基を除く概念である。

[0054] 上記式(1)で表される構造単位以外の他の構造単位としては、耐クラック性向上の観点から、下記式(3)で表される構造単位が好ましい。

[0055] [化4]



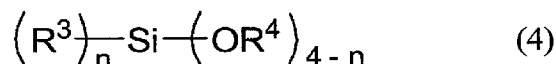
[0056] [式(3)中、R³は鎖状炭化水素基を示し、nは0~3の整数を示す。]

[0057] R³における鎖状炭化水素基は置換基を有していてもよい。なお、鎖状炭化水素基及び置換基の具体的態様は上記において説明したとおりである。

[0058] 上記式(3)で表される構造単位を与えるシラン化合物としては、下記式(4)で表されるシラン化合物が好ましい。

[0059]

[化5]



[0060] [式(4)中、 R^4 は炭素数1～6のアルキル基を示し、 R^3 及び n は前記と同義である。]

[0061] R^4 における炭素数が1～6のアルキル基としては、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、*i*s*o*-プロピル基、 n -ブチル基等が挙げられる。中でも、加水分解の容易性の観点から、メチル基、エチル基が好ましい。

[0062] 上記式(4)で表されるシラン化合物には、 n が0であるシラン化合物、 n が1であるシラン化合物、 n が2であるシラン化合物、 n が3であるシラン化合物、又はそれらの2以上の混合物がある。

[0063] n が0であるシラン化合物の具体例としては、例えば、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラブトキシシラン、テトラフェノキシシラン、テトラベンジロキシシラン、テトラ- n -プロポキシシラン、テトラ-*i*s*o*-プロポキシシラン等を挙げることができる。これらシラン化合物は単独で又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

[0064] n が1であるシラン化合物の具体例としては、例えば、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリー*i*-プロポキシシラン、メチルトリブトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリー*i*-プロポキシシラン、エチルトリブトキシシラン、ブチルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリー- n -プロポキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン等を挙げることができる。これらシラン化合物は単独で又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

。

[0065] n が 2 であるシラン化合物の具体例としては、例えば、ジメチルジメトキシシラン、ジブチルジメトキシシラン等が挙げられる。これらシラン化合物は単独で又は 2 種以上を組み合わせ使用することができる。

[0066] n が 3 であるシラン化合物の具体例としては、例えば、トリブチルメトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、トリブチルエトキシシラン等を挙げることができる。これらシラン化合物は単独で又は 2 種以上を組み合わせ使用することができる。

[0067] 上記式 (4) で表されるシラン化合物のうち、 n が 0 であるシラン化合物、 n が 1 であるシラン化合物が好ましく、 n が 1 であるシラン化合物が更に好ましい。

[0068] 中でも、本発明に用いる (B) シロキサンポリマーは、上記式 (1) で表わされる構造単位 α と上記式 (3) で表わされる構造単位 β とを有し、構造単位 α と構造単位 β との含有割合 [α/β] がモル比で 100/0 ~ 5/95 であることが望ましい。このような態様とすることにより、耐クラック性に優れるだけでなく、赤外領域における光を効果的に遮蔽しつつ、ヘイズが低減され、現像残渣の発生を抑制することができる。

また、(B) シロキサンポリマーは、耐クラック性、赤外線遮蔽性のより一層の向上、ヘイズの低減及び現像残渣の発生をより高水準で抑制する観点から、(B) シロキサンポリマー中の構造単位 α と構造単位 β との含有割合 [α/β] が、100/0 ~ 10/90 であることが好ましく、85/15 ~ 20/80 がより好ましく、75/25 ~ 25/75 が更に好ましく、75/25 ~ 30/70 がより更に好ましい。

[0069] このような (B) シロキサンポリマーは、適宜の方法により製造することが可能である。加水分解縮合の条件は、上記式 (2) で表されるシラン化合物、必要により用いられる上記式 (4) で表されるシラン化合物の少なくとも一部を加水分解して、加水分解性基をシラノール基に変換し、縮合反応を起こさせるものである限り、特に限定されるものではない。例えば、以下の

条件を挙げることができる。

[0070] 加水分解縮合に用いられる水は、逆浸透膜処理、イオン交換処理、蒸留等の方法により精製された水を使用することが好ましい。このような精製水を用いることによって、副反応を抑制し、加水分解の反応性を向上させることができる。水の使用量は、上記式（２）で表されるシラン化合物の加水分解性基、必要により用いられる上記式（４）で表されるシラン化合物の加水分解性基の合計量１モルに対して、好ましくは０．１～３モル、より好ましくは０．３～２モル、更に好ましくは０．５～１．５モルである。このような量の水を用いることによって、加水分解縮合の反応速度を最適化することができる。

[0071] 加水分解縮合には溶剤を使用してもよく、溶剤としては、加水分解縮合を妨げるものでなければ特に限定されるものではないが、例えば、エチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート、ジエチレングリコールジアルキルエーテル、プロピレングリコールモノアルキルエーテル、プロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート、プロピオン酸エステル等が挙げられる。中でも、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、３－メトキシプロピオン酸メチルが好ましい。

[0072] 加水分解縮合反応は、好ましくは酸触媒（例えば、塩酸、硫酸、硝酸、蟻酸、シュウ酸、マレイン酸、無水マレイン酸、酢酸、トリフルオロ酢酸、トリフルオロメタンスルホン酸、リン酸、酸性イオン交換樹脂、各種ルイス酸）、塩基触媒（例えば、アンモニア、１級アミン類、２級アミン類、３級アミン類、ピリジンなどの含窒素化合物；塩基性イオン交換樹脂；水酸化ナトリウムなどの水酸化物；炭酸カリウムなどの炭酸塩；酢酸ナトリウムなどのカルボン酸塩；各種ルイス塩基）、又は、アルコキシド（例えば、ジルコニウムアルコキシド、チタニウムアルコキシド、アルミニウムアルコキシド）等の触媒の存在下で行われる。例えば、３級アミンとしてはトリエチルアミ

ン、アルミニウムアルコキシドとしてはテトラ－i s o－プロポキシアルミニウムを用いることができる。中でも、シュウ酸、マレイン酸、無水マレイン酸等の二塩基酸又はその無水物が好ましい。触媒の使用量としては、加水分解縮合反応の促進の観点から、上記式（２）で表されるシラン化合物、必要により用いられる上記式（４）で表されるシラン化合物の合計１モルに対して、好ましくは０．２モル以下、より好ましくは０．００００１～０．１モルである。

[0073] 加水分解縮合における反応温度及び反応時間はシラン化合物の種類により適宜選択可能であるが、例えば、下記の条件を採用できる。反応温度は、好ましくは４０～２００℃、より好ましくは５０～１５０℃である。反応時間は、好ましくは３０分～２４時間、より好ましくは１～１２時間である。このような反応温度及び反応時間とすることによって、加水分解・縮合反応を最も効率的に行うことができる。この加水分解・縮合においては、反応系内に加水分解性シラン化合物、水及び触媒を一度に添加して反応を一段階で行ってもよく、あるいは、加水分解性シラン化合物、水及び触媒を、数回に分けて反応系内に添加することによって、加水分解及び縮合反応を多段階で行ってもよい。なお、加水分解・縮合反応の後には、必要により脱水剤を加え、エバポレーションにかけることによって、水及び生成したアルコールを反応系外に除去することができる。脱水剤は、一般的に、過剰の水を吸着又は包接して脱水能が完全に消滅するか、又はエバポレーションにより除去される。

[0074] 本発明における（Ｂ）成分は、重量平均分子量（ M_w ）が、好ましくは５００～１００００、より好ましくは７００～５０００である。また、（Ｂ）成分の重量平均分子量（ M_w ）と、数平均分子量（ M_n ）との比（ M_w/M_n ）は、好ましくは１．０～５．０、より好ましくは１．０～３．０である。このような態様とすることで、硬化性、耐クラック性をより一層高めることができる。なお、ここでいう、 M_w 、 M_n は、それぞれゲルパーミエーションクロマトグラフィー（以下、GPCと略す。）（溶出溶媒：テトラヒドロ

フラン)で測定したポリスチレン換算の重量平均分子量、数平均分子量である。

[0075] 本発明において (B) 成分は、単独で又は 2 種以上を組み合わせ使用することができる。

[0076] (B) 成分の含有量は、硬化性、耐クラック性の向上の観点から、赤外線遮蔽性組成物の固形分中に、好ましくは 10～98 質量%、より好ましくは 10～95 質量%、更に好ましくは 15～95 質量%である。ここで固形分とは、後述する有機溶媒以外の成分である。

[0077] — (C) 感光剤 —

本発明の赤外線遮蔽性組成物は、(C) 感光剤を含有することができる。ここで、本明細書において「感光剤」とは、光照射により赤外線遮蔽性組成物から得られる硬化膜の、溶媒に対する溶解性を変化させる性質を有する化合物をいう。このような化合物としては、例えば、光重合開始剤、光酸発生剤等を挙げることができる。(C) 成分は、単独で又は 2 種以上を組み合わせ使用することができる。

[0078] 光重合開始剤としては、光によりラジカルを発生できるものであれば特に限定されないが、例えば、チオキサントン系化合物、アセトフェノン系化合物、ビミダゾール系化合物、トリアジン系化合物、O-アシルオキシム系化合物、ベンゾイン系化合物、ベンゾフェノン系化合物、 α -ジケトン系化合物、多核キノン系化合物、ジアゾ系化合物、イミドスルホナート系化合物等を挙げることができる。光重合開始剤は、単独で又は 2 種以上を組み合わせ使用することができる。

中でも、光重合開始剤としては、ビミダゾール系化合物、チオキサントン系化合物、アセトフェノン系化合物、トリアジン系化合物、O-アシルオキシム系化合物の群から選ばれる少なくとも 1 種が好ましい。なお、ビミダゾール系化合物を用いる場合、2-メルカプトベンゾチアゾール等の水素供与体を併用してもよい。ここでいう「水素供与体」とは、露光によりビミダゾール系化合物から発生したラジカルに対して、水素原子を供与するこ

とができる化合物を意味する。また、ビミダゾール系化合物以外の光重合開始剤を用いる場合には、4-ジメチルアミノ安息香酸エチル等の増感剤を併用することもできる。

[0079] 光酸発生剤としては、光により酸を発生する化合物であれば特に限定されないが、スルホニウム塩、ベンゾチアゾリウム塩、アンモニウム塩、ホスホニウム塩等のオニウム塩、N-ヒドロキシイミドスルホネート化合物、オキシムスルホネート、o-ニトロベンジルスルホネート、キノンジアジド化合物等を挙げられる。酸発生剤は、単独で又は2種以上を組み合わせで使用することができる。中でも、スルホニウム塩、ベンゾチアゾリウム塩、オキシムスルホネート、キノンジアジド化合物が好ましい。スルホニウム塩、ベンゾチアゾリウム塩の具体例としては、例えば、4-アセトキシフェニルジメチルスルホニウムヘキサフルオロアルセネート、4-ヒドロキシフェニル・ベンジル・メチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、4-アセトキシフェニル・ベンジル・メチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、4-ヒドロキシフェニルジベンジルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、4-アセトキシフェニルジベンジルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、3-ベンジルベンゾチアゾリウムヘキサフルオロアンチモネート、1-(4,7-ジブトキシー-1-ナフタレニル)テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート等を挙げることができる。オキシムスルホネートの具体例としては、例えば、特開2014-115438号公報の段落[0122]~[0131]に記載の化合物を挙げることができる。

キノンジアジド化合物の具体例としては、例えば、特開2008-156393号公報の段落[0040]~[0048]に記載の化合物、特開2014-174406号公報の段落[0172]~[0186]に記載の化合物を挙げることができる。

[0080] (C) 成分の含有量は、赤外線遮蔽性組成物の固形分中に、好ましくは0.03~10質量%、より好ましくは0.1~8質量%、更に好ましくは0

、5～6質量%である。このような態様とすることで、硬化性、耐クラック性をより一層良好にすることができる。

[0081] ー (D) 重合性化合物 ー

本発明の赤外線遮蔽性組成物は、(D) 重合性化合物を含有することができる。これにより、赤外線遮蔽性組成物の硬化性が高められ、耐クラック性をより一層向上させることができる。ここで、本明細書において「重合性化合物」とは、2個以上の重合可能な基を有する化合物をいう。重合可能な基としては、例えば、エチレン性不飽和基、オキシラニル基、オキセタニル基、N-アルコキシメチルアミノ基等を挙げることができる。(D) 成分は、単独で又は2種以上を混合して使用することができる。中でも、(D) 成分としては、2個以上の(メタ)アクリロイル基を有する化合物、2個以上のN-アルコキシメチルアミノ基を有する化合物が好ましい。

[0082] 2個以上の(メタ)アクリロイル基を有する化合物の具体例としては、脂肪族ポリヒドロキシ化合物と(メタ)アクリル酸との反応物である多官能(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性された多官能(メタ)アクリレート、アルキレンオキサイド変性された多官能(メタ)アクリレート、水酸基を有する(メタ)アクリレートと多官能イソシアネートとの反応物である多官能ウレタン(メタ)アクリレート、水酸基を有する(メタ)アクリレートと酸無水物との反応物であるカルボキシル基を有する多官能(メタ)アクリレート等を挙げることができる。

[0083] 脂肪族ポリヒドロキシ化合物としては、例えば、エチレングリコール、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の如き2価の脂肪族ポリヒドロキシ化合物；グリセリン、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の如き3価以上の脂肪族ポリヒドロキシ化合物を挙げることができる。

水酸基を有する(メタ)アクリレートとしては、例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(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、ジペンタエリスリ

トールペンタ（メタ）アクリレート、グリセロールジメタクリレート等を挙げることができる。

多官能イソシアネートとしては、例えば、トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ジフェニルメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート等を挙げることができる。酸無水物としては、例えば、無水こはく酸、無水マレイン酸、無水グルタル酸、無水イタコン酸、無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸の如き二塩基酸の無水物、無水ピロメリット酸、ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物の如き四塩基酸二無水物を挙げることができる。

[0084] また、カプロラクトン変性された多官能（メタ）アクリレートとしては、例えば、特開平 1 1 - 4 4 9 5 5 号公報の段落[0 0 1 5]～[0 0 1 8]に記載されている化合物を挙げることができる。

アルキレンオキサイド変性された多官能（メタ）アクリレートとしては、エチレンオキサイド及びプロピレンオキサイドから選ばれる少なくとも 1 種により変性されたビスフェノール A ジ（メタ）アクリレート、エチレンオキサイド及びプロピレンオキサイドから選ばれる少なくとも 1 種により変性されたイソシアヌル酸トリ（メタ）アクリレート、エチレンオキサイド及びプロピレンオキサイドから選ばれる少なくとも 1 種により変性されたトリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、エチレンオキサイド及びプロピレンオキサイドから選ばれる少なくとも 1 種により変性されたペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、エチレンオキサイド及びプロピレンオキサイドから選ばれる少なくとも 1 種により変性されたペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、エチレンオキサイド及びプロピレンオキサイドから選ばれる少なくとも 1 種により変性されたジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、エチレンオキサイド及びプロピレンオキサイドから選ばれる少なくとも 1 種により変性されたジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート等を挙げることができる。

[0085] また、2 個以上の N - アルコキシメチルアミノ基を有する化合物としては

、例えば、メラミン構造、ベンゾグアナミン構造、ウレア構造を有する化合物等を挙げることができる。なお、メラミン構造、ベンゾグアナミン構造とは、1以上のトリアジン環又はフェニル置換トリアジン環を基本骨格として有する化学構造をいい、メラミン、ベンゾグアナミン又はそれらの縮合物をも含む概念である。2個以上のN-アルコキシメチルアミノ基を有する化合物の具体例としては、N, N, N', N', N'', N''-ヘキサ（アルコキシメチル）メラミン、N, N, N', N'-テトラ（アルコキシメチル）ベンゾグアナミン、N, N, N', N'-テトラ（アルコキシメチル）グリコールウリル等を挙げることができる。

[0086] これらの重合性化合物のうち、3価以上の脂肪族ポリヒドロキシ化合物と（メタ）アクリル酸との反応物である多官能（メタ）アクリレート、カプロラクトン変性された多官能（メタ）アクリレート、多官能ウレタン（メタ）アクリレート、カルボキシル基を有する多官能（メタ）アクリレート、N, N, N', N', N'', N''-ヘキサ（アルコキシメチル）メラミン、N, N, N', N'-テトラ（アルコキシメチル）ベンゾグアナミンが好ましい。3価以上の脂肪族ポリヒドロキシ化合物と（メタ）アクリル酸との反応物である多官能（メタ）アクリレートの中では、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートが好ましく、カルボキシル基を有する多官能（メタ）アクリレートの中では、ペンタエリスリトールトリアクリレートと無水こはく酸との反応物である化合物、ジペンタエリスリトールペンタアクリレートと無水こはく酸との反応物である化合物が好ましい。

[0087] （D）成分の含有量は、赤外線遮蔽性組成物の固形分中に、好ましくは0.1～90質量%、より好ましくは1～80質量%、更に好ましくは2～70質量%である。このような態様とすることで、硬化性、耐クラック性をより一層良好にすることができる。

[0088] -（E）バインダー樹脂-

本発明の赤外線遮蔽性組成物は、（E）バインダー樹脂（前記（B）シロキサンポリマーを除く。）を含有することができる。（E）成分は、アルカリ可溶性であることが好ましく、例えば、酸性基を有する樹脂を挙げることができる。酸性基としては、例えば、カルボキシル基、フェノール性水酸基、スルホ基等が挙げられる。酸性基を有する樹脂は、1分子中に1個以上の酸性基を有する重合体であれば特に限定されるものではないが、好適な態様として、例えば、カルボキシル基を有する重合体（以下、「カルボキシル基含有重合体」とも称する。）が好ましく、例えば、1個以上のカルボキシル基を有するエチレン性不飽和単量体（以下、「不飽和単量体（e 1）」とも称する。）と他の共重合可能なエチレン性不飽和単量体（以下、「不飽和単量体（e 2）」とも称する。）との共重合体を挙げることができる。（E）成分は、単独で又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

[0089] 不飽和単量体（e 1）としては、例えば、（メタ）アクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、こはく酸モノ〔2-（メタ）アクリロイロキシエチル〕、 ω -カルボキシポリカプロラクトンモノ（メタ）アクリレート、p-ビニル安息香酸等を挙げることができる。

不飽和単量体（e 1）は、単独で又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

[0090] また、不飽和単量体（e 2）としては、例えば、

N-フェニルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミドの如きN-置換マレイミド；スチレン、 α -メチルスチレン、p-ヒドロキシスチレン、p-ヒドロキシー α -メチルスチレン、p-ビニルベンジルグリシジルエーテル、アセナフチレンの如き芳香族ビニル化合物；

[0091] メチル（メタ）アクリレート、n-ブチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、アリル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコール（重合度2～10）メチルエーテル（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコール（重合度2～10）メチルエーテル（メタ）

アクリレート、ポリエチレングリコール（重合度2～10）モノ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコール（重合度2～10）モノ（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、トリシクロ〔5.2.1.0^{2,6}〕デカン-8-イル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニル（メタ）アクリレート、グリセロールモノ（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシフェニル（メタ）アクリレート、パラミルフェノールのエチレンオキサイド変性（メタ）アクリレート、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、3-〔（メタ）アクリロイルオキシメチル〕オキセタン、3-〔（メタ）アクリロイルオキシメチル〕-3-エチルオキセタンの如き（メタ）アクリル酸エステル；

[0092] シクロヘキシルビニルエーテル、イソボルニルビニルエーテル、トリシクロ〔5.2.1.0^{2,6}〕デカン-8-イルビニルエーテル、ペンタシクロペンタデカニルビニルエーテル、3-（ビニルオキシメチル）-3-エチルオキセタンの如きビニルエーテル；ポリスチレン、ポリメチル（メタ）アクリレート、ポリ-n-ブチル（メタ）アクリレート、ポリシロキサンの如き重合体分子鎖の末端にモノ（メタ）アクリロイル基を有するマクロモノマー等を挙げることができる。

不飽和単量体（e2）は、単独で又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

[0093] 不飽和単量体（e1）と不飽和単量体（e2）の共重合体において、該共重合体中の不飽和単量体（e1）の共重合割合は、好ましくは5～50質量％、更に好ましくは10～40質量％である。このような範囲で不飽和単量体（e1）を共重合させることにより、硬化性、耐クラック性に優れた赤外線遮蔽性組成物とすることができる。

[0094] 不飽和単量体（e1）と不飽和単量体（e2）の共重合体の具体例としては、例えば、特開平7-140654号公報、特開平8-259876号公報、特開平10-31308号公報、特開平10-300922号公報、特

開平 11-174224 号公報、特開平 11-258415 号公報、特開 2000-56118 号公報、特開 2004-101728 号公報等に掲載されている共重合体を挙げることができる。

[0095] また、本発明においては、例えば、特開平 5-19467 号公報、特開平 6-230212 号公報、特開平 7-207211 号公報、特開平 9-325494 号公報、特開平 11-140144 号公報、特開 2008-181095 号公報等に掲載されているように、側鎖に（メタ）アクリロイル基等の重合性不飽和結合を有するカルボキシル基含有重合体を使用することもできる。

[0096] 本発明における（E）成分は、重量平均分子量（ M_w ）が、通常 1,000～100,000、好ましくは 3,000～50,000 である。また、（E）成分の重量平均分子量（ M_w ）と、数平均分子量（ M_n ）との比（ M_w/M_n ）は、好ましくは 1.0～5.0、より好ましくは 1.0～3.0 である。このような態様とすることで、硬化性、耐クラック性をより一層高めることができる。なお、ここでいう、 M_w 、 M_n は、それぞれ GPC（溶出溶媒：テトラヒドロフラン）で測定したポリスチレン換算の重量平均分子量、数平均分子量である。

[0097] 本発明における（E）成分は、公知の方法により製造することができるが、例えば、特開 2003-222717 号公報、特開 2006-259680 号公報、国際公開第 2007/029871 号等に掲載されている方法により、その構造や M_w 、 M_w/M_n を制御することもできる。

[0098] （E）成分の含有量は、赤外線遮蔽性組成物の固形分中に、好ましくは 1～40 質量%、より好ましくは 2～30 質量%、更に好ましくは 3～25 質量% である。また、（B）シロキサンポリマー 100 質量部に対する（E）成分の含有量は、好ましくは 10～1000 質量部、より好ましくは 20～500 質量部、更に好ましくは 30～200 質量部である。このような態様とすることで、アルカリ可溶性をより一層良好にし、耐クラック性に優れた硬化膜を形成することができる。

[0099] − (F) 有機溶媒 −

本発明の赤外線遮蔽性組成物は、(A)成分及び(B)成分、並びに任意的に加えられる他の成分を含有するものであるが、通常、有機溶媒を配合して液状組成物として調製される。

(F)成分としては、赤外線遮蔽性組成物を構成する(A)成分及び(B)成分や他の成分を分散又は溶解し、かつこれらの成分と反応せず、適度の揮発性を有するものである限り、適宜選択して使用することができる。(F)成分は、単独で又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

[0100] (F) 有機溶媒としては、例えば、

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−*n*−プロピルエーテル、エチレングリコールモノ−*n*−ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノ−*n*−プロピルエーテル、ジエチレングリコールモノ−*n*−ブチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノ−*n*−プロピルエーテル、プロピレングリコールモノ−*n*−ブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノ−*n*−プロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノ−*n*−ブチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノエチルエーテル等の(ポリ)アルキレングリコールモノアルキルエーテル；

[0101] 乳酸メチル、乳酸エチル等の乳酸アルキルエステル；

メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、イソプロパノール、イソブタノール、*t*−ブタノール、オクタノール、2−エチルヘキサノール、シクロヘキサノール等の(シクロ)アルキルアルコール；

ジアセトンアルコール等のケトアルコール；

[0102] エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチ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、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート等の（ポリ）アルキレングリコールモノアルキルエーテルアセテート；

ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のグリコールエーテル；

メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン等のケトン；

[0103] プロピレングリコールジアセテート、1, 3-ブチレングリコールジアセテート、1, 6-ヘキサンジオールジアセテート等のジアセテート；

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、エトキシ酢酸エチル、3-メチル-3-メトキシブチルプロピオネート等のアルコキシカルボン酸エステル；

酢酸エチル、酢酸n-プロピル、酢酸i-プロピル、酢酸n-ブチル、酢酸i-ブチル、酪酸n-アミル、酢酸i-アミル、プロピオン酸n-ブチル、酪酸エチル、酪酸n-プロピル、酪酸i-プロピル、酪酸n-ブチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、ピルビン酸n-プロピル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、2-オキソブタン酸エチル等の脂肪酸アルキルエステル；

トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素；

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のハロゲン化炭化水素；

N，N－ジメチルホルムアミド、N，N－ジメチルアセトアミド、N－メチルピロリドン等のアミド、又はラクタム等を挙げることができる。

[0104] これらの有機溶媒のうち、溶解性、分散性、塗布性等の観点から、（ポリ）アルキレングリコールモノアルキルエーテル、乳酸アルキルエステル、（ポリ）アルキレングリコールモノアルキルエーテルアセテート、グリコールエーテル、ケトン、ジアセテート、アルコキシカルボン酸エステル、脂肪酸アルキルエステルが好ましい。

[0105] （F）成分の含有量は特に限定されるものではないが、赤外線遮蔽性組成物中の有機溶媒を除いた各成分の合計濃度が、5～50質量％となる量が好ましく、10～30質量％となる量がより好ましい。このような態様とすることにより、分散性、安定性、塗布性の良好な赤外線遮蔽性組成物とすることができる。

[0106] ー添加剤ー

本発明の赤外線遮蔽性組成物は、必要に応じて種々の添加剤を含有することができる。

添加剤としては、例えば、シリカ、アルミナ、アクリル系微粒子等の充填剤；ポリビニルアルコール、ポリ（フロオロアルキルアクリレート）類等の高分子化合物；ノニオン系界面活性剤、フッ素系界面活性剤、シリコーン系界面活性剤等の界面活性剤；ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス（2－メトキシエトキシ）シラン、N－（2－アミノエチル）－3－アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N－（2－アミノエチル）－3－アミノプロピルトリメトキシシラン、3－アミノプロピルトリエトキシシラン、3－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3－グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、2－（3，4－エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、3－クロロプロピルメチルジメトキシシラン、3－クロロプロピルトリメトキシシラン、3－メタクリロイロキシプロピルトリメトキシシラン、3－メルカプトプロピルトリメトキシシラン等の密着促進剤；2，2－チオビス（4－メチル－6－t－ブチルフ

エノール)、2,6-ジ-tert-ブチルフェノール、ペンタエリスリトールテトラキス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、3,9-ビス[2-[3-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)-プロピオニルオキシ]-1,1-ジメチルエチル]-2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5・5]ウンデカン、チオジエチレンビス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]等の酸化防止剤;2-(3-tert-ブチル-5-メチル-2-ヒドロキシフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、アルコキシベンゾフェノン類等の紫外線吸収剤;ポリアクリル酸ナトリウム等の凝集防止剤;マロン酸、アジピン酸、イタコン酸、シトラコン酸、フマル酸、メサコン酸、2-アミノエタノール、3-アミノ-1-プロパノール、5-アミノ-1-ペンタノール、3-アミノ-1,2-プロパンジオール、2-アミノ-1,3-プロパンジオール、4-アミノ-1,2-ブタンジオール等の残渣改善剤;こはく酸モノ[2-(メタ)アクリロイロキシエチル]、フタル酸モノ[2-(メタ)アクリロイロキシエチル]、 ω -カルボキシポリカプロラクトンモノ(メタ)アクリレート等の現像性改善剤;1-(4,7-ジブトキシ-1-ナフタレニル)テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホナート等の熱酸発生剤や2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)等の熱ラジカル発生剤の感熱剤を挙げることができる。

これら添加剤の含有量は、本発明の目的を損なわない範囲内で適宜選択することができる。

[0107] 本発明の赤外線遮蔽性組成物は、適宜の方法により調製することが可能であるが、例えば、(F)有機溶剤中で、(A)成分及び(B)成分を、任意的に加えられる他の成分と共に、混合することにより調製することができる。

[0108] 硬化膜及びその形成方法

本発明の硬化膜は、本発明の赤外線遮蔽性組成物を用いて形成されるため、赤外領域(波長700nm付近の近赤外領域も含む)における遮光性(赤

外線遮蔽性)が高く、耐クラック性にも優れる。したがって、本発明の硬化膜は、赤外線遮蔽性硬化膜、例えば、赤外線カットフィルタとして好適に使用することができる。

[0109] また、本発明の硬化膜は、膜厚 $0.5\mu\text{m}$ において、波長 $500\sim600\text{nm}$ の帯域における光の最小透過率が 90% 以上であり、かつ波長 850nm における光の透過率が 40% 以下であるという特性を有することが好ましい。このような態様とすることで、分光光度計に測定される透過スペクトルにおいて、可視領域の低波長側においても可視光が十分に透過され、かつ赤外領域における光を十分に遮蔽することができるため、可視領域の光の透過及び赤外領域の光の遮蔽を高水準で達成することができる。かかる観点から、波長 $500\sim600\text{nm}$ の帯域における光の最小透過率は、 92% 以上が好ましく、 95% 以上が更に好ましく、また波長 850nm における光の透過率は、 35% 以下が好ましく、 30% 以下が更に好ましい。ここで、本明細書において「波長 $500\sim600\text{nm}$ の帯域における光の最小透過率」とは、分光光度計に測定される透過スペクトルにおいて、波長 $500\sim600\text{nm}$ における光の透過率の最小値をいう。また、「波長 850nm における光の透過率が 40% 以下」とは、分光光度計に測定される透過スペクトルにおいて、波長 850nm における光の透過率が 40% 以下の値を示すことをいう。

[0110] 本発明の硬化膜は適宜の方法で形成することが可能であるが、例えば、本発明の赤外線遮蔽性組成物を用いて以下の工程(1)及び(2)を含む工程により形成することができる。

(1) 本発明の赤外線遮蔽性組成物を基板上に塗布し、乾燥して塗膜を形成する工程

(2) 前記塗膜を硬化させる工程

[0111] ー工程(1)ー

工程(1)は、基板上に本発明の赤外線遮蔽性組成物を塗布し、乾燥して塗膜を形成する工程である。基板としては特に限定されず、ガラス、石英、

シリコン、樹脂等が挙げられ、適宜選択することができる。樹脂の材質としては、例えば、ポリカーボネート、ポリエステル、芳香族ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリイミド、シクロオレフィンポリマーを挙げられる。なお、基板は、所望により、シランカップリング剤等による薬品処理、プラズマ処理、イオンプレーティング、スパッタリング、気相反応法、真空蒸着等の適宜の前処理を施しておくこともできる。なお、後述する固体撮像装置に本発明の赤外線遮蔽性組成物を適用する場合、可視光パスフィルタ（カラーフィルタ）やフォトダイオード等の受光素子の受光面に塗布してもよい。可視光パスフィルタ（カラーフィルタ）やフォトダイオード等の受光素子の受光面に本発明の赤外線遮蔽性組成物を塗布することにより、フォトダイオードに入射する赤外線を効率的に遮光することができる点で好ましい。

[0112] 赤外線遮蔽性組成物の塗布方法としては特に限定されず、例えば、スプレー法、ロールコート法、回転塗布法（スピンコート法）、スリットダイ塗布法、バー塗布法等の適宜の方法を採用することができる。中でも、特にスピンコート法が好ましい。

[0113] 乾燥する際には、必要により加熱処理することができる。加熱処理は、オーブン、ホットプレート等公知の加熱手段を用いることが可能であり、減圧乾燥と加熱乾燥を組み合わせてもよい。加熱条件は、各成分の種類、配合割合等によっても異なるが、例えば、温度60～250℃で30秒～15分程度とすることができる。

[0114] 乾燥後の塗膜の膜厚は、通常0.1～30μm、好ましくは0.2～10μm、更に好ましくは0.3～5μmである。

[0115] ー工程（2）ー

工程（2）は、工程（1）で形成された塗膜を硬化させる工程である。これにより、硬化膜の機械的強度、耐クラック性を高めることができる。

硬化処理は特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、露光処理、加熱処理等が挙げられる。ここで、本明細書において「露光」とは、各種波長の光のみならず、電子線、X線等の放射線照射をも包

含する概念である。

[0116] 露光処理の方法としては、例えば、形成された塗膜表面の一部又は全部を露光する方法が挙げられる。

露光は、放射線の照射により行うことが好ましく、放射線としては、電子線、KrF、ArF、g線、h線、i線等の紫外線や可視光が挙げられ、中でも、KrF、g線、h線、i線が好ましい。

露光方式としては、ステッパー露光やアライナー露光等が挙げられる。

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

露光装置としては特に制限はなく、公知の装置を適宜選択することができるが、例えば、超高圧水銀灯等のUV露光機が挙げられる。

[0117] また、加熱処理としては、形成された塗膜表面の一部又は全部を加熱する方法が挙げられる。

加熱温度は、 $120 \sim 250^\circ\text{C}$ が好ましく、 $160 \sim 230^\circ\text{C}$ がより好ましい。

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。

加熱装置としては特に制限はなく、公知の装置を適宜選択することができるが、例えば、ドライオーブン、ホットプレート、IRヒーター等が挙げられる。

[0118] このように形成された硬化膜の膜厚は、好ましくは $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.3 \sim 5 \mu\text{m}$ 、更に好ましくは $0.5 \sim 3 \mu\text{m}$ である。

[0119] 更に、必要に応じて、工程(2)で得られた硬化膜の一部又は工程(1)で得られた塗膜の一部を除去する工程(以下、「工程(3)」とも称する。)を含めてもよい。工程(3)により、後述する本発明の第1の実施の形態において、赤外光検出用画素に対応する部分に開口部を設けることができる。

具体的には、エッチング法、アルカリ現像法、溶剤現像法等がある。

[0120] エッチング法は、工程（２）で得られた硬化膜上にフォトレジスト層を形成し、このフォトレジスト層をパターン状に除去してレジストパターンを形成し、このレジストパターンをエッチングマスクとしてドライエッチングによりエッチングし、エッチング後に残存するレジストパターンを除去することにより、工程（２）で得られた硬化膜の一部を除去することができる。より具体的な方法については、例えば、特開２００８－２４１７４４号公報を参酌でき、この内容は本願明細書に組み込まれる。

[0121] アルカリ現像法は、工程（１）で得られた塗膜に、フォトマスクを介して露光したのち、アルカリ現像液を用いて現像して、塗膜の未露光部を溶解除去することにより、工程（１）で得られた塗膜の一部を除去することができる。アルカリ現像後にはポストベークを行うこともできる。

アルカリ現像液としては、例えば、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド、コリン、１，８－ジアザビシクロ－〔５．４．０〕－７－ウンデセン、１，５－ジアザビシクロ－〔４．３．０〕－５－ノネン等の水溶液が好ましい。

アルカリ現像液には、例えば、メタノール、エタノール等の水溶性有機溶剤や界面活性剤等を適量添加することもできる。なお、アルカリ現像後は、通常、水洗する。

現像処理法としては、シャワー現像法、スプレー現像法、ディップ（浸漬）現像法、パドル（液盛り）現像法等を適用することができる。現像条件は、常温で５～３００秒が好ましい。

[0122] 以上の如き工程を経ることによって、本発明の硬化膜を形成することができる。

[0123] 固体撮像装置

本発明の固体撮像装置は、本発明の硬化膜を具備するものであり、本発明の固体撮像装置は適宜の構造を採ることができる。例えば、１つの実施の形態として、本発明の赤外線遮蔽性組成物を用いて、ＣＭＯＳ基板などの半導

体基板上に、前述と同様の操作により硬化膜を形成することにより、特に可視光の検出精度に優れた固体撮像装置を作製することができる。

以下、本発明の一実施形態に係る固体撮像装置について、図面を参照しながら詳細に説明する。以下に示す実施形態は本発明の実施形態の一例であって、本発明はここで説明する実施形態に限定されるものではない。

[0124] なお、本実施形態で参照する図面において、同一部分又は同様な機能を有する部分には同一の符号又は類似の符号（数字の後に a、bなどを付しただけの符号）を付し、その繰り返しの説明は省略する場合がある。また、図面の寸法比率は、図示の便宜上実際の比率と必ずしも一致せず、構成の一部を図面から省略する場合がある。

[0125] また、本明細書中において「上」とは、支持基板の主面（固体撮像素子を配置する面）を基準とした相対的な位置を指し、支持基板の主面から離れる方向が「上」である。本願図面では、紙面に向かって上方が「上」となっている。また、「上」には、物体の上に接する場合（つまり「on」の場合）と、物体の上方に位置する場合（つまり「over」の場合）とが含まれる。逆に、「下」とは、支持基板の主面を基準とした相対的な位置を指し、支持基板の主面に近づく方向が「下」である。本願図面では、紙面に向かって下方が「下」となっている。

[0126] （第1の実施の形態）

図1は、本発明の一実施形態に係る固体撮像装置の応用例である。具体的には、本実施形態の固体撮像装置をTOF（Time Of Flight）方式の撮像装置（例えば距離画像カメラ）に応用した例を示している。なお、ここで説明する撮像装置はあくまで概略図であり、他の要素が追加若しくは削除されることを妨げるものではない。

[0127] 図1において、撮像機器（カメラ）10は、基本的な構成要素として、光源11、固体撮像装置（イメージセンサ）12、信号処理部13、主制御部14を備えている。主制御部14は、光源11、固体撮像装置12及び信号処理部13と接続され、それぞれの動作を制御する役割を果たす。固体撮像

装置 1 2 は、更に信号処理部 1 3 とともに接続され、固体撮像装置 1 2 で生成された電気信号を信号処理部 1 3 に伝達する。

[0128] 光源 1 1 としては、赤外光を出力する公知の LED (Light Emitting Diode) を用いることができる。光源 1 1 から出力された赤外光は、撮像対象物 1 5 に当たって反射され、その反射光が固体撮像装置 1 2 に入射する。このとき、光源 1 1 から出力された赤外光と撮像対象物 1 5 から戻ってきた赤外光との間には、撮像対象物 1 5 の立体形状に応じた位相差が生じることとなる。

[0129] 固体撮像装置 1 2 としては、CMOS イメージセンサや CCD イメージセンサを用いることができる。CMOS イメージセンサとしては、表面照射型と裏面照射型のいずれのタイプを用いることも可能であるが、本実施形態では、高感度な裏面照射型 CMOS イメージセンサを用いることとする。

[0130] 撮像対象物 1 5 で反射した外界の可視光と光源 1 1 から出力された赤外光は、固体撮像装置 1 2 内の固体撮像素子（光電変換素子やセンサ素子とも呼ばれる）に入射し、光量に応じた電気信号に変換される。変換された電気信号は、固体撮像装置 1 2 内に設けられた AD 変換回路によってデジタル化され、デジタル信号として信号処理部 1 3 へ出力される。固体撮像装置 1 2 の具体的な構造については後述する。

[0131] 信号処理部 1 3 は、固体撮像装置 1 2 から出力されたデジタル信号を受信して信号処理を行い、撮像対象物 1 5 に基づく画像を形成する。その際、可視光に基づくデジタル信号は、撮像対象物 1 5 の色彩や形状を再現する情報として用いられ、赤外光に基づくデジタル信号は、撮像対象物 1 5 までの距離を認識するための情報として用いられる。これらのデジタル信号により撮像対象物 1 5 を立体的に把握することが可能となる。

[0132] 主制御部 1 4 は、CPU を中心とする演算処理部であり、光源 1 1、固体撮像装置 1 2 及び信号処理部 1 3 を制御するとともに、信号処理部 1 3 から得られた情報に基づいて、図示しない他の処理部をも制御する。

[0133] 図 2 は、固体撮像装置 1 2 の概略を説明するための平面図である。パッケ

ージ 16 には、画素部 17 及び端子部 18 が配置される。画素部 17 と端子部 18 との間には、AD 変換回路が設けられていてもよい。拡大部 19 は、画素部 17 の一部を拡大した様子を示している。拡大部 19 に示されるように、画素部 17 には、複数の画素 20 がマトリクス状に配置されている。

[0134] 図 2 には、画素部 17 と端子部 18 というように単純な構造しか示していないが、本実施形態の固体撮像装置は、これに限定されるものではない。例えば、図 2 に示した固体撮像装置 12 に対し、図 1 に示した信号処理部 13 としての機能を内蔵させることも可能である。さらには、図 1 に示した主制御部 14 と同等の演算処理能力をも内蔵させ、ワンチップで撮像機能と演算機能を備えるシステム IC 回路としてよい。

[0135] 図 3 は、図 2 に示した画素 20 を III-III' で切断した断面図である。図 3 には、外光が入射する側から、第 1 光学層 21、第 1 間隙 22、マイクロレンズアレイ 23、第 2 間隙 24、第 2 光学層 25、第 3 間隙 26、可視光パスフィルタ（カラーフィルタ）27a～27c、赤外光パスフィルタ 27d、絶縁体 28、フォトダイオード 29a～29d、並びに、支持基板 30 が図示されている。第 1 間隙 22、第 2 間隙 24 及び第 3 間隙 26 は、空気や不活性ガスで充填された空間として確保されてもよいし、有機絶縁膜や無機絶縁膜で構成される絶縁体として確保されてもよい。また、第 1 間隙 22、第 2 間隙 24 又は第 3 間隙 26 は無くてもよく、例えば第 2 光学層 25 と可視光パスフィルタ 27a～27c とが接していてもよいし、マイクロレンズアレイ 23 と第 2 光学層 25 とが接していてもよい。

[0136] 本明細書中において、可視光パスフィルタ 27a～27c 及びそれらに対応して配置されたフォトダイオード 29a～29c で構成される画素を「可視光検出用画素」と呼び、赤外光パスフィルタ 27d 及びフォトダイオード 29d で構成される画素を「赤外光検出用画素」と呼ぶ。

[0137] ここで、第 1 光学層 21 は、可視光及び赤外光の少なくとも一部を透過する光学層であり、例えば波長 400～700nm の可視光と波長 750～2500nm の少なくとも一部（典型的には 750～950nm）の赤外光と

を透過する。勿論、透過する波長域はここで述べた範囲に限られず、R（赤）、G（緑）及びB（青）の光に対応する可視光と、後述する赤外光検出用画素で検出可能な波長域の赤外光とを透過できればよい。このように異なる2つの波長域を透過する光学特性を備えたフィルタは、一般的に2波長バンドパスフィルタと呼ばれる。

[0138] なお、本実施形態では、第1光学層21として、特定の光学特性を有する化合物を含む透明樹脂（透光性を有する樹脂）層を有する基材に誘電体多層膜を設けた光学層を用いる。特定の光学特性を有する化合物としては、例えば、赤外光の一部を吸収する化合物（以下「化合物（Z）」という）が挙げられる。具体的には、化合物（Z）として、本発明の赤外線遮蔽性組成物が含有する（A）成分と同様のものを挙げることができ、中でもスクアリウム系化合物、フタロシアニン系化合物、ナフタロシアニン系化合物、クロコニウム系化合物、ヘキサフィリン系化合物およびシアニン系化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物を好ましく用いることができる。

[0139] このように、赤外光の一部を吸収する化合物（Z）を含む透明樹脂層を有する基材に誘電体多層膜を設けることにより、可視光と赤外光の少なくとも一部とを透過する2波長バンドパスフィルタとすることができる。このとき、基材は、単層であっても多層であってもよい。単層であれば、透明樹脂層で構成される可撓性の基材とすることができる。多層の場合は、例えば、ガラス基板や樹脂基板など透明基板上に化合物（Z）および硬化性樹脂を含む透明樹脂層が積層された基材や、化合物（Z）を含む透明基板上に硬化性樹脂を含むオーバーコート層などの樹脂層が積層された基材を用いることができる。

[0140] マイクロレンズアレイ23は、個々のマイクロレンズの位置が各画素の位置に対応しており、各マイクロレンズで集光された入射光が、それぞれ対応する各画素（具体的には、各フォトダイオード）に受光される。マイクロレンズアレイ23は、樹脂材料を用いて形成することができるため、オンチップで形成することも可能である。例えば、第2間隙24として絶縁体を用い

、その上に塗布した樹脂材料を加工してマイクロレンズアレイ 23 を形成してもよい。また、第 2 間隙 24 として樹脂で構成された基材（フィルム）を用い、その上に塗布した樹脂材料を加工してマイクロレンズアレイ 23 を形成した後、その基材を貼り付ける形で固体撮像素子 12 に組み込んでもよい。

[0141] 第 2 光学層 25 は、赤外光の少なくとも一部を吸収する光学層であり、本発明の赤外線遮蔽性組成物を用いて好適に製造することができる。具体的には、波長 700～2000 nm の範囲内に極大吸収波長を有する赤外線遮蔽剤を含有することにより、赤外光の少なくとも一部を遮光する赤外光カットフィルタとして機能することができる。なお、本発明の第 1 の実施形態に係る固体撮像装置は、第 1 光学層 21 が特定の光学特性を有する化合物を含む透明樹脂（透光性を有する樹脂）層を有する基材に誘電体多層膜を設けた光学層（2 波長バンドパスフィルタ）であり、第 2 光学層 25 が本発明の赤外線遮蔽性組成物を用いて形成された硬化膜であることが好ましい。

[0142] 第 1 の実施形態において、第 2 光学層 25 は、赤外光検出用画素（具体的には、フォトダイオード 29 d）に対応する部分に開口部を有する。つまり、フォトダイオード 29 d に対してそのまま赤外光が到達するように、フォトダイオード 29 d の上方には開口部が設けられ、赤外光の入射を妨げない構造となっている。換言すれば、第 2 光学層 25 における「フォトダイオード 29 d に対応する部分」とは、フォトダイオード 29 d の上方、つまりフォトダイオード 29 d に向かう赤外光の光路と第 2 光学層 25 とが交差する部分を指す。開口部は、例えば、前述のエッチング法やアルカリ現像法により形成することが可能である。本発明の赤外線遮蔽性組成物は、エッチングやアルカリ現像法により開口部を形成することが可能であるため、第 1 の実施形態における第 2 光学層 25 の形成に特に好適である。

[0143] このように、第 1 の実施形態において第 2 光学層 25 は、赤外光検出用画素以外の部分（すなわち可視光検出用画素）の上方を覆うように配置される。これにより、可視光検出用画素に赤外光が到達することを極力抑えること

ができる。その結果、可視光検出用画素においてノイズ成分を低減することができ、可視光の検出精度を向上させることが可能である。

[0144] 第2光学層25の下方には、前述した可視光検出用画素と赤外光検出用画素とを含む画素群が配置される。前述のように、本実施形態では、各フォトダイオード29a～29cと可視光パスフィルタ27a～27cとがそれぞれ対応して可視光検出用画素を構成する。また、フォトダイオード29dと赤外光パスフィルタ27dとが対応して赤外光検出用画素を構成する。本明細書では、フォトダイオード29a～29cを「第1受光素子」と呼び、フォトダイオード29dを「第2受光素子」と呼ぶ。

[0145] なお、実際には、可視光パスフィルタ27a～27cは、それぞれ異なる波長の可視光を透過するパスフィルタで構成される。例えば、可視光パスフィルタは、緑色光を透過するパスフィルタ27a、赤色光を透過するパスフィルタ27b、及び、青色光を透過するパスフィルタ27cを含むことができる。したがって、それら個別の色に対応する画素をそれぞれ緑色光検出用画素、赤色光検出用画素、青色光検出用画素と呼んでもよい。

[0146] また、可視光パスフィルタ27a～27c及び赤外光パスフィルタ27dは、特定波長に吸収を有する色素（顔料や染料）を含有させた公知の樹脂材料を用いることができる。例えば、赤外光パスフィルタ27dは、可視光の波長域に吸収を持つ色素と硬化性成分とを含む硬化性組成物を用いて形成することができる。可視光の波長域に吸収を持つ色素は1つ以上含有させれば良いが、複数の色素を組み合わせてもよい。具体的には、例えば、特開2014-130332号公報に記載の感光性組成物を用いて赤外光パスフィルタを形成することができる。

[0147] 上述したフォトダイオード29a～29dは、支持基板30としてシリコン基板を用い、シリコン基板の表面に公知の半導体プロセスを用いて形成することができる。勿論、支持基板30としてガラス、セラミックス、樹脂等の基板を用い、公知の薄膜形成技術を用いてフォトダイオード29a～29dを形成することも可能である。

- [0148] 本実施形態では、フォトダイオード29aを波長520～560nmの緑色光を受光するための受光素子として用い、フォトダイオード29bを波長580～620nmの赤色光を受光するための受光素子として用い、フォトダイオード29cを波長430～470nmの青色光を受光するための受光素子として用いる。このように、本実施形態の固体撮像装置12では、これらのフォトダイオード29a～29cを用いて外部から入射した可視光を検出する。
- [0149] 他方、フォトダイオード29dは、波長750～2500nm（典型的には波長750～950nm）の赤外光を受光するための受光素子として機能し、フォトダイオード29dにより、外部から入射した赤外光が検出される。
- [0150] ここで、本実施形態の固体撮像装置12において使用する第1光学層21、第2光学層25及び赤外光パスフィルタ27dの光学特性を図4～6に示す。
- [0151] 図4は、本実施形態の固体撮像装置12に用いる第1光学層21の透過スペクトルを示す図である。図4において、横軸は入射光の波長を示し、縦軸は第1光学層21に対して垂直方向から測定した場合における透過率を示している。図4に示されるように、本実施形態で使用される第1光学層21は、波長400～700nmの可視光と波長750～950nmの赤外光とを透過する光学特性を有している。勿論、図4に示す光学特性は一例であり、本実施形態で用いる第1光学層21としては、可視光及び赤外光の少なくとも一部を透過する光学特性を有するものであれば、他の波長域を透過する2波長バンドパスフィルタであっても使用することができる。
- [0152] 図5は、本実施形態の固体撮像装置12に用いる第2光学層（赤外線カットフィルタ）25の透過スペクトルを示す図である。図5において、横軸は入射光の波長を示し、縦軸は第2光学層25に対して垂直方向から測定した場合における透過率を示している。なお、図5には、第2光学層（A）と第2光学層（B）の二種類について示したが、両者の透過スペクトルの差異は

、含有する（Ａ）赤外線遮蔽剤の違いによるものである。具体的には、第２光学層（Ａ）は、（Ａ）成分として、最大の吸収極大波長が８６５ｎｍのシアニン系化合物を含有し、第２光学層（Ｂ）は、（Ａ）成分として、最大の吸収極大波長が８６５ｎｍのシアニン系化合物と同波長が８１０ｎｍのシアニン系化合物を含有する。

[0153] 図５に示されるように、本実施形態で使用される赤外線カットフィルタ２５は、おおよそ波長６００～９５０ｎｍ、好ましくは波長７００～９００ｎｍの入射光をカットする機能を有している。勿論、図５に示す光学特性は一例であり、本実施形態で用いる第２光学層２５としては、波長７００～２０００ｎｍに吸収極大を有する赤外線遮蔽剤を含む光学層を用いればよい。

[0154] 図６は、本実施形態の固体撮像装置１２に用いる赤外光パスフィルタ２７ｄの透過スペクトルを示す図である。図６において、横軸は入射光の波長を示し、縦軸は赤外光パスフィルタ２７ｄに対して垂直方向から測定した場合における透過率を示している。図６に示されるように、本実施形態で使用される赤外光パスフィルタ２７ｄは、波長８００ｎｍ付近よりも長波長側の光を透過する特性を示す。勿論、本実施形態で使用可能な赤外光パスフィルタ２７ｄは、図６に示す透過スペクトル特性を持つものに限られず、吸収端がより長波長側もしくは短波長側にあってもよい。

[0155] 本実施形態における固体撮像装置１２は、まず、図４に示される光学特性を有する第１光学層２１により、外光をフィルタリングして、波長４００～７００ｎｍの可視光と波長７５０～２５００ｎｍの赤外光の少なくとも一部（具体的には、波長７５０～９５０ｎｍの赤外光）とを透過する。そして、第１光学層２１を透過した可視光と赤外光の一部は、第２光学層２５に入射する。

[0156] その際、フォトダイオード２９ｄの上方における第２光学層２５には開口部が設けられているため、第１光学層２１を透過した可視光と赤外光の一部は、そのまま赤外光パスフィルタ２７ｄへと入射する。赤外光パスフィルタ２７ｄでは、図６に示されるように、おおよそ波長７５０ｎｍ以下の可視光

が吸収（カット）され、波長750～950nmの赤外光がフォトダイオード29dに入射する。これにより、可視光に起因するノイズ等の影響を受けずに、精度良く撮像対象物15までの距離を把握することが可能となっている。

[0157] 他方、フォトダイオード29a～29cの上方（可視光パスフィルタ27a～27cの上方）には、第2光学層25が設けられているため、第1光学層21を透過した可視光と赤外光の一部は、第2光学層25へと入射する。第2光学層25では、図5に示されるように、おおよそ波長800～900nmの赤外光が吸収（カット）され、RGBの各成分光を含む可視光が可視光パスフィルタ27a～27cを介してフォトダイオード29a～29cに入射する。これにより、フォトダイオード29a～29cに入射する赤外光の光量を大幅に低減することができるため、赤外光に起因するノイズ等の影響を受けずに、精度良く撮像物15の色度や形状を把握することが可能となっている。

[0158] このように、本実施形態における固体撮像装置12では、第1光学層21と第2光学層25の光学特性を適切に調整することにより、最終的に可視光検出用画素に入射する赤外光を抑制する点に特徴がある。

[0159] これに対し、第1光学層21のみを設けた場合、第1光学層21を透過した赤外光はそのまま可視光検出用画素に入射するため、色再現性が悪化するおそれがある。

[0160] また、第2光学層25のみを設けた場合は、可視光検出用画素やフォトダイオード29dに不要となる赤外光を十分にカットすることができず、色再現性や赤外線センシング性能が悪化するおそれがある。例えば、一般的に、赤色用のカラーフィルタは波長600nm以上の光を透過する光学特性を有するため、赤外光が赤色光検出用画素に入射することとなる。また、一般的に、緑色用のカラーフィルタや青色用のカラーフィルタは、波長750nm付近から徐々に透過率が増加する光学特性を有するため、やはり赤外光が緑色光検出用画素や青色光検出用画素に入射することとなる。

[0161] (第2の実施の形態)

次に、本発明の第2の実施形態に係る固体撮像装置について説明する。

図8は、図2に示した画素20をIII-III'に沿って切断された、第2の実施形態に係る固体撮像装置の概略断面図である。第2の実施形態に係る固体撮像装置は、第1の実施形態に係る固体撮像装置と同様の基本構成を有するが、次の点で第1の実施形態に係る固体撮像装置と相違する。即ち、第2の実施形態に係る固体撮像装置は、第1光学層21、フォトダイオード29d及び赤外光パスフィルタ27dが存在せず、かつ第2光学層25がマイクロレンズアレイ23の下方に設置されている点で、第1の実施形態に係る固体撮像装置と相違する。第2光学層25は、第1の実施形態に係る第2光学層と同様に赤外光の少なくとも一部を吸収するものであり、第2光学層25を透過した透過光を検出する第1受光素子を備えた固体撮像装置であって、第2光学層が本発明の赤外線遮蔽性組成物を用いて形成された硬化膜からなる。

第1受光素子は、可視光パスフィルタ27a～cの下方に設けられるフォトダイオード29a～29cを指し、該フォトダイオードの上方に第2光学層が配置される。また可視光パスフィルタ27a～cは、緑色光を透過するパスフィルタ、赤色光を透過するパスフィルタ、及び、青色光を透過するパスフィルタを含むことができる。このように、第2の実施形態に係る固体撮像装置は、第2光学層25が可視光検出用画素の上方に設けられているため、可視光はフォトダイオード29a～cに入射する赤外光の光量を大幅に低減することができる。また、第1の実施形態に係る固体撮像装置においては第2光学層25の一部に開口部を形成する必要があるのに対し、第2の実施形態に係る固体撮像装置では第2光学層25に開口部を形成する必要がないため、固体撮像装置の製造が簡便になるという利点も有する。

[0162] (第3の実施の形態)

次に、本発明の第3の実施形態に係る固体撮像装置について説明する。

図9は、図2に示した画素20をIII-III'に沿って切断された、第3の実

施形態に係る固体撮像装置の概略断面図である。第3の実施形態に係る固体撮像装置は、第2の実施形態に係る固体撮像装置と同様の基本構成を有するが、次の点で第2の実施形態に係る固体撮像装置と相違する。即ち、第3の実施形態に係る固体撮像装置は、第2光学層25がマイクロレンズアレイ23の上方に設置されている点で、第2の実施形態に係る固体撮像装置と相違する。このように、第3の実施形態に係る固体撮像装置は、第2光学層25が可視光検出用画素の上方に設けられているため、可視光はフォトダイオード29a～cに入射する赤外光の光量を大幅に低減することができる。

- [0163] 第1、第2及び第3の実施形態に係る固体撮像装置は、第1受光素子に入射する赤外光の光量を大幅に低減することができるため、赤外光に起因するノイズ等の影響を受けずに、精度良く撮像物との距離を把握することが可能となる。従って、テレビのリモコンや自動ドアなどの遠隔制御装置、3次元形状測定装置、自動車の車間距離検出センサーなどの車載用デバイス、ジェスチャー入力コントローラなどに用いられる距離画像センサー、ファクシミリや複写機におけるイメージセンサー、液晶ディスプレイの色監視用や簡易色検出用に用いられるカラーセンサー、赤外線検出素子など適宜の光センサーに好適である。また、カメラ等の色認識センサーにも好適である。

実施例

- [0164] 以下、実施例を挙げて、本発明の実施の形態をさらに具体的に説明する。但し、本発明は、下記実施例に限定されるものではない。

[0165] 合成例1

無水マレイン酸10.00gをプロピレングリコールモノメチルエーテル（以下「PGME」とも称する）90.00gに加熱溶解させ、10%の無水マレイン酸のPGME溶液を調製した。続いて、10%の無水マレイン酸のPGME溶液1.8gと水72.41gを混合し、酸触媒溶液を調製した。

続いて、フラスコにメチルトリメトキシシランを182.66g、及びPGMEを43.13g加えて、冷却管及びあらかじめ調製した酸触媒溶液を

入れた滴下ロートをセットした。次いで、上記フラスコをオイルバスにて50℃に加熱した後、上記酸触媒溶液をゆっくり滴下し、滴下が完了してから60℃で3時間反応させた。反応終了後、反応溶液の入ったフラスコを放冷した。

次に、反応溶液を別のフラスコに移し、エバポレーターで固形分量が50%になるまで濃縮した後、固形分量が30%となるまでPGMEで希釈した。次いで、固形分量50%となるまで再度濃縮を行った後、固形分濃度35質量%となるようにPGMEで希釈する操作を行い、残存している水やメタノールを除去することで、固形分濃度35質量%のシロキサンポリマー（B-1）溶液を得た。シロキサンポリマー（B-1）のMwは2,480、Mnは1,200、Mw/Mnは2.1であった。

[0166] 合成例2

合成例1において、10%の無水マレイン酸のPGME溶液1.80g、水69.21gを混合した酸触媒溶液、シラン化合物としてメチルトリメトキシシラン165.86g、フェニルトリメトキシシラン12.71g、溶媒であるPGMEを50.43gへ変えた以外は、合成例1と同様にして、固形分濃度35質量%のシロキサンポリマー（B-2）溶液を得た。

[0167] 合成例3

合成例1において、10%の無水マレイン酸のPGME溶液1.80g、水63.59gを混合した酸触媒溶液、シラン化合物としてメチルトリメトキシシラン136.35g、フェニルトリメトキシシラン35.03g、溶媒であるPGMEを63.23gへ変えた以外は、合成例1と同様にして、固形分濃度35質量%のシロキサンポリマー（B-3）溶液を得た。

[0168] 合成例4

合成例1において、10%の無水マレイン酸のPGME溶液1.80g、水58.81gを混合した酸触媒溶液、シラン化合物としてメチルトリメトキシシラン111.27g、フェニルトリメトキシシラン53.99g、溶媒であるPGMEを74.13gへ変えた以外は、合成例1と同様にして、固

形分濃度 35 質量%のシロキサンポリマー (B-4) 溶液を得た。

[0169] 合成例 5

合成例 1 において、10%の無水マレイン酸の PGME 溶液 1.80 g、水 49.51 g を混合した酸触媒溶液、シラン化合物としてメチルトリメトキシシラン 62.45 g、フェニルトリメトキシシラン 90.91 g、溶媒である PGME を 95.32 g、反応温度を容器内が *Reflux* になるように変えた以外は、合成例 1 と同様にして、固形分濃度 35 質量%のシロキサンポリマー (B-5) 溶液を得た。

[0170] 合成例 6

合成例 1 において、10%の無水マレイン酸の PGME 溶液 1.80 g、水 43.95 g を混合した酸触媒溶液、シラン化合物としてメチルトリメトキシシラン 33.26 g、フェニルトリメトキシシラン 112.98 g、溶媒である PGME を 108.00 g へ変えた以外は合成例 1 と同様にして、固形分濃度 35 質量%のシロキサンポリマー (B-6) 溶液を得た。

[0171] 合成例 7

合成例 5 において、10%の無水マレイン酸の PGME 溶液 1.80 g、水 37.62 g を混合した酸触媒溶液、シラン化合物としてフェニルトリメトキシシラン 138.14 g、溶媒である PGME を 122.44 g へ変えた以外は合成例 5 と同様にして、固形分濃度 35 質量%のシロキサンポリマー (B-7) 溶液を得た。

[0172] 合成例 8

合成例 1 において、10%の無水マレイン酸の PGME 溶液 1.80 g、水 40.37 g を混合した酸触媒溶液、シラン化合物としてメチルトリメトキシシラン 30.55 g、トリルトリメトキシシラン 111.11 g、溶媒である PGME を 116.17 g へ変えた以外は合成例 1 と同様にして、固形分濃度 35 質量%のシロキサンポリマー (B-8) 溶液を得た。

[0173] 合成例 9

合成例 1 において、10%の無水マレイン酸の PGME 溶液 1.80 g、

水 43.95 g を混合した酸触媒溶液、シラン化合物としてメチルトリメトキシシラン 27.72 g、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン（商品名サイラエース S710、チッソ（株）製）10.11 g、フェニルトリメトキシシラン 112.98 g、溶媒である PGME を 108.00 g へ変えた以外は合成例 1 と同様にして、固形分濃度 35 質量%のシロキサンポリマー（B-9）溶液を得た。

[0174] 上記の合成例にて得られたシロキサンポリマー（B-2）～（B-9）について、ポリスチレン換算の分子量を GPC（溶出溶媒：テトラヒドロフラン）により測定した。その結果を表 1 に示す。

[0175]

[表1]

	シロキサンポリマー	シラン化合物の使用量(モル%)				重合温度	Mw	Mn	Mw/Mn
		MTMS	S710	PTMS	TTMS				
合成例1	B-1	100	0	0	0	60°C	2480	1200	2.1
合成例2	B-2	95	0	5	0	60°C	2300	1170	2.0
合成例3	B-3	85	0	15	0	60°C	2060	1160	1.8
合成例4	B-4	75	0	25	0	60°C	1790	1100	1.6
合成例5	B-5	50	0	50	0	reflux	1500	1180	1.3
合成例6	B-6	30	0	70	0	60°C	760	640	1.2
合成例7	B-7	0	0	100	0	reflux	700	670	1.0
合成例8	B-8	30	0	0	70	60°C	730	630	1.2
合成例9	B-9	25	5	70	0	60°C	750	650	1.2

[0176] 表1において、MTMSはメチルトリメトキシシランを、S710は3-

メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン（商品名サイラエース S 7 1 0、チッソ（株）製）を、PTMS はフェニルトリメトキシシランを、TTMS はトリルトリメトキシシランを、それぞれ意味する。

[0177] <（E）バインダー樹脂の合成>

合成例 1 0

冷却管と攪拌機を備えたフラスコに、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 1 0 0 質量部を仕込んで窒素置換した。8 0 °C に加熱して、同温度で、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 1 0 0 質量部、メタクリル酸 2 0 質量部、スチレン 1 0 質量部、ベンジルメタクリレート 5 質量部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート 1 5 質量部、2-エチルヘキシルメタクリレート 2 3 質量部、N-フェニルマレイミド 1 2 質量部、こはく酸モノ（2-アクリロイロキシエチル）1 5 質量部及び 2, 2'-アゾビス（2, 4-ジメチルバレロニトリル）6 質量部の混合溶液を 1 時間かけて滴下し、この温度を保持して 2 時間重合した。その後、反応溶液の温度を 1 0 0 °C に昇温させ、さらに 1 時間重合することにより、バインダー樹脂溶液（固形分濃度 3 3 質量%）を得た。得られたバインダー樹脂は、Mw が 1 2, 2 0 0、Mn が 6, 5 0 0 であった。このバインダー樹脂を「バインダー樹脂（E-1）」とする。

[0178] <下地膜形成用組成物の調製>

調製例 1

フラスコ内を窒素置換した後、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリルを 0. 6 質量部溶解したメチルー 3-メトキシプロピオネート溶液を 2 0 0 質量部仕込んだ。引き続き tert-ブチルメタクリレートを 3 7. 5 質量部、グリシジルメタクリレート 6 2. 5 質量部を仕込んだ後、攪拌し、7 0 °C にて 6 時間加熱した。冷却後、重合体を含有する樹脂溶液を得た。

次に、この樹脂溶液を 3 3. 3 質量部（重合体を 1 0 質量部含有）、メチルー 3-メトキシプロピオネートを 3 1. 9 質量部、プロピレングリコールモノメチルエーテルを 3. 4 質量部で希釈したのち、トリメリット酸を 0.

3質量部、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシランを0.5質量部、商品名「FC-4432」（住友スリーエム（株）製）0.005質量部を溶解し、下地膜形成用組成物を調製した。

[0179] <赤外線遮蔽性組成物の調製>

実施例1

（A）成分としてシアニン系化合物であるNK-5060（株式会社林原製、極大吸収波長865nm（膜））を2.53質量部、（B）成分としてシロキサンポリマー（B-2）溶液（固形分濃度35質量%）を100.00質量部、（C）感光剤として、酸発生剤である1-（4,7-ジブトキシ-1-ナフタレニル）テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホナートを1.63質量部、添加剤としてフッ素系界面活性剤であるフタージェントFTX-218（株式会社ネオス社製）0.07質量部並びにN-tert-ブトキシカルボニルジシクロヘキシルアミン0.16質量部、及び（F）有機溶媒としてシクロヘキサノン289.55質量部加えて混合することで、固形分濃度が10質量%の赤外線遮蔽性組成物（S-1）を得た。

[0180] <硬化膜の形成及び評価>

ガラス基板上に、自動塗布現像装置（東京エレクトロン（株）製クリーントラック、商品名「MARK-Vz」）を用いて、前記下地膜形成用組成物をスピンコート法にて塗布した後、250℃で2分間ベークを行い、膜厚0.6μmの下地膜を形成した。

この下地膜上に赤外線遮蔽性組成物（S-1）をスピンコート法にて塗布した後、100℃のホットプレートで2分間プレベークを行って、膜厚0.5μmの塗膜を形成した。その後、200℃のホットプレートで5分間ポストベークを行うことにより、硬化膜を有するガラス基板を作製した。

得られた基板を光学顕微鏡で観察し、クラックが全く無い場合を「◎」、1～3個のクラックがある場合を「○」、4～10個のクラックがある場合を「△」、11個以上である場合を「×」として評価した。結果を表2に示す。

次に、得られた基板のヘイズを、スガ試験機社製のヘイズメーターを用いて J I S K 7 1 3 6 に準じて測定し、ヘイズが 0.3%未満の場合を「◎」、0.3%以上 0.5%未満の場合を「○」、0.5%以上 1.0%未満の場合を「△」、1.0%以上の場合を「×」として評価した。結果を表 2 に示す。なおヘイズの測定は、硬化膜を形成していないガラス基板との対比で行った。

[0181] 実施例 2～8

実施例 1 において、シロキサンポリマーを (B-3)～(B-9)とした以外は、実施例 1 と同様にして赤外線遮蔽性組成物 (S-2)～(S-8)を調製し、硬化膜の形成と評価を行った。その結果を表 2 に示した。

また、実施例 5 で得られた硬化膜の透過スペクトルを図 7 に示す。但し、図 7 は、ガラス基板上に下地膜だけを形成した基板との対比である。

[0182] 比較例 1

実施例 1 において、シロキサンポリマーを (B-1)とした以外は、実施例 1 と同様にして 赤外線遮蔽性組成物 (S-9)を調製し、硬化膜の形成と評価を行った。その結果を表 2 に示した。

[0183]

[表2]

	赤外線遮蔽性組成物	(A) 赤外線遮蔽剤	シロキサンポリマー	芳香族炭化水素基 の含有割合(モル%)	耐クラック性	ヘイズ
実施例1	S-1	A-1	B-2	5	△	△
実施例2	S-2	A-1	B-3	15	△	○
実施例3	S-3	A-1	B-4	25	○	◎
実施例4	S-4	A-1	B-5	50	○	◎
実施例5	S-5	A-1	B-6	70	◎	○
実施例6	S-6	A-1	B-7	100	◎	△
実施例7	S-7	A-1	B-8	70	◎	○
実施例8	S-8	A-1	B-9	70	◎	○
比較例1	S-9	A-1	B-1	0	×	×

[0184] なお表2において、「A-1」はNK-5060（株式会社林原製、極大

吸収波長 865 nm (膜)) である。

[0185] 実施例 9

実施例 1 において、シロキサンポリマー (B-2) 溶液 (固形分濃度 35 質量%) 100.00 質量部に代えてシロキサンポリマー (B-2) 溶液 (固形分濃度 35 質量%) 50 質量部を用い、更に (E) 成分としてバインダー樹脂 (E-1) 溶液 (固形分濃度 33 質量%) 50 質量部を追加した以外は実施例 1 と同様にして赤外線遮蔽性組成物 (S-10) を調製し、硬化膜の形成と評価を行った。その結果を表 3 に示す。

[0186] 実施例 10 ~ 16

実施例 9 において、シロキサンポリマーの種類を (B-3) ~ (B-9) とした以外は、実施例 9 と同様にして赤外線遮蔽性組成物 (S-11) ~ (S-17) を調製し、硬化膜の形成と評価を行った。その結果を表 3 に示す。

[0187] 比較例 2

実施例 9 において、シロキサンポリマーの種類を (B-1) とした以外は、実施例 9 と同様にして 赤外線遮蔽性組成物 (S-18) を調製し、硬化膜の形成と評価を行った。その結果を表 3 に示す。

[0188]

[表3]

	赤外線遮蔽性組成物	(A)赤外線遮蔽剤	(E)バインダー樹脂	シロキサンポリマー	芳香族炭化水素基 の含有割合(モル%)	耐クラック性	ヘイズ
実施例9	S-10	A-1	E-1	B-2	5	△	○
実施例10	S-11	A-1	E-1	B-3	15	○	◎
実施例11	S-12	A-1	E-1	B-4	25	◎	◎
実施例12	S-13	A-1	E-1	B-5	50	◎	◎
実施例13	S-14	A-1	E-1	B-6	70	◎	◎
実施例14	S-15	A-1	E-1	B-7	100	◎	○
実施例15	S-16	A-1	E-1	B-8	70	◎	◎
実施例16	S-17	A-1	E-1	B-9	70	◎	◎
比較例2	S-18	A-1	E-1	B-1	0	x	△

[0189] 実施例17～33

実施例 4 において、NK-5060 に代えて、表 4 に記載の (A) 成分を用いた以外は実施例 4 と同様にして赤外線遮蔽性組成物 (S-19) ~ (S-35) を調製し、硬化膜の形成と評価を行った。その結果を表 4 に示す。なお、実施例 25 ~ 33 においては、2 種類の (A) 成分を表 4 に記載の質量比で混合して用いた。

[0190] 実施例 34 ~ 45

実施例 12 において、NK-5060 に代えて、表 4 に記載の (A) 成分を用いた以外は実施例 12 と同様にして赤外線遮蔽性組成物 (S-36) ~ (S-47) を調製し、硬化膜の形成と評価を行った。その結果を表 4 に示す。なお、実施例 39 ~ 45 においては、2 種類の (A) 成分を表 4 に記載の質量比で混合して用いた。

[0191]

[表4]

	赤外線遮蔽性組成物	(A)赤外線遮蔽剤	(E)バインダー樹脂	シロキサンポリマー	芳香族炭化水素基の含有割合(モル%)	耐クラック性	ヘイズ
実施例17	S-19	A-2	—	B-5	50	○	◎
実施例18	S-20	A-3	—	B-5	50	○	◎
実施例19	S-21	A-4	—	B-5	50	○	◎
実施例20	S-22	A-5	—	B-5	50	○	◎
実施例21	S-23	A-6	—	B-5	50	○	◎
実施例22	S-24	A-7	—	B-5	50	○	◎
実施例23	S-25	A-8	—	B-5	50	○	◎
実施例24	S-26	A-9	—	B-5	50	○	◎
実施例25	S-27	A-1/A-2=1/2	—	B-5	50	○	◎
実施例26	S-28	A-2/A-3=1/1	—	B-5	50	○	◎
実施例27	S-29	A-2/A-4=1/1	—	B-5	50	○	◎
実施例28	S-30	A-2/A-7=1/1	—	B-5	50	○	◎
実施例29	S-31	A-5/A-7=1/1	—	B-5	50	○	◎
実施例30	S-32	A-1/A-9=4/1	—	B-5	50	○	◎
実施例31	S-33	A-2/A-9=4/1	—	B-5	50	○	◎
実施例32	S-34	A-5/A-9=4/1	—	B-5	50	○	◎
実施例33	S-35	A-7/A-9=4/1	—	B-5	50	○	◎
実施例34	S-36	A-2	E-1	B-5	50	◎	◎
実施例35	S-37	A-3	E-1	B-5	50	◎	◎
実施例36	S-38	A-5	E-1	B-5	50	◎	◎
実施例37	S-39	A-7	E-1	B-5	50	◎	◎
実施例38	S-40	A-9	E-1	B-5	50	◎	◎
実施例39	S-41	A-1/A-2=1/2	E-1	B-5	50	◎	◎
実施例40	S-42	A-2/A-3=1/1	E-1	B-5	50	◎	◎
実施例41	S-43	A-2/A-7=1/1	E-1	B-5	50	◎	◎
実施例42	S-44	A-5/A-7=1/1	E-1	B-5	50	◎	◎
実施例43	S-45	A-2/A-9=4/1	E-1	B-5	50	◎	◎
実施例44	S-46	A-5/A-9=4/1	E-1	B-5	50	◎	◎
実施例45	S-47	A-7/A-9=4/1	E-1	B-5	50	◎	◎

[0192] なお表4において、「A-1」～「A-9」は次の通りである。

A-1：NK-5060（株式会社林原製。シアニン系化合物。極大吸収波長865nm（膜））

A-2：Excolor TX-EX 708K（日本触媒株式会社製。フタロシアニン系化合物。極大吸収波長755nm（膜））

A-3：特許第5046515号明細書の実施例1に従って合成したフタロ

シアニン系化合物（極大吸収波長 990 nm（膜））

A-4 : Lumogen IR 765（BASF 社製。クアテリレン系化合物。極大吸収波長 705 nm（膜））

A-5 : 特開 2014-139617 号公報の段落〔0263〕に記載の方法に従って合成したリン酸エステル銅錯体（銅化合物。極大吸収波長 868 nm（膜））

A-6 : 特開 2011-68731 号公報の合成例 2 に従って合成したピロロピロール系化合物（極大吸収波長 780 nm（膜））

A-7 : 特開昭 61-42585 号公報の化合物（1）（金属ジチオール系化合物。極大吸収波長 908 nm（膜））

A-8 : 特許第 4168031 号明細書の実施例 3 に従って合成したビス {ビス（トリフルオロメタンスルホン）イミド酸} N, N, N', N' -テトラキス（p-ジベンジルアミノフェニル）-p-フェニレンジイモニウム（ジイミニウム系化合物。極大吸収波長 1060 nm（膜））

A-9 : YMF-02（住友金属鉱山株式会社製。セシウム酸化タングステン化合物である $\text{Cs}_{0.33}\text{WO}_3$ （平均分散粒径 800 nm 以下、極大吸収波長 1550~1650 nm（膜））の 18.5 質量%分散液）

[0193] 実施例 46

2 枚のガラス基板上に、自動塗布現像装置（東京エレクトロン（株）製クリーントラック、商品名「MARK-Vz」）を用いて、前記下地膜形成用組成物をスピコート法にて塗布した後、250℃で2分間ベークを行い、膜厚 0.6 μm の下地膜をそれぞれ形成した。

1 枚目の基板に対して、下地膜上に、実施例 12 で得られた赤外線遮蔽性組成物（S-13）をスピコート法にて塗布した後、100℃のホットプレートで2分間プレベークを行って、膜厚 0.5 μm の塗膜を形成した。続いて、露光機（キャノン社の「MPA-600FA」（ghi 線混合））を用い、フォトマスクを介さずに、塗膜に対し 1,000 J/m² の露光量で露光した。次に 200℃のホットプレートで5分間ポストベークを行って、硬

化膜を有する基板を作製した。

得られた基板について実施例 1 と同様にして評価を行ったところ、耐クラック性は「◎」、ヘイズは「◎」であった。

2 枚目の基板に対して、下地膜上に、実施例 1 2 で得られた赤外線遮蔽性組成物 (S-13) をスピコート法にて塗布した後、100℃のホットプレートで2分間プレバークを行って、膜厚0.5 μmの塗膜を形成した。続いて、露光機 (キヤノン社の「MPA-600FA」(ghi線混合)) を用い、60 μmのライン・アンド・スペース (10対1) のパターンを有するマスクを介して、塗膜に対し1,000 J/m²の露光量で露光した。次いで、2.38質量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用いて、23℃において80秒間液盛り法で現像した。超純水で1分間流水洗浄を行い、スピン乾燥した後、200℃のホットプレートで5分間ポストバークを行ったところ、ライン・アンド・スペースを有する基板を作製することができた。

符号の説明

- [0194] 10 : 撮像機器 (カメラ)
- 11 : 光源
- 12 : 固体撮像装置 (イメージセンサ)
- 13 : 信号処理部
- 14 : 主制御部
- 15 : 撮像対象物
- 16 : パッケージ
- 17 : 画素部
- 18 : 端子部
- 19 : 拡大部
- 20 : 画素
- 21 : 第1光学層 (2波長バンドパスフィルタ)
- 22 : 第1間隙

23 : マイクロレンズアレイ

24 : 第2間隙

25 : 第2光学層（赤外線カットフィルタ）

26 : 第3間隙

27 a～27 c : 可視光パスフィルタ（カラーフィルタ）

27 d : 赤外光パスフィルタ

28 : 絶縁体

29 a～29 d : フォトダイオード

30 : 支持基板

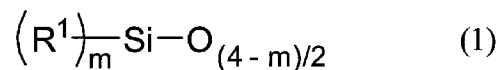
請求の範囲

[請求項1] (A) 波長700～2000nmの範囲内に極大吸収波長を有する赤外線遮蔽剤、及び

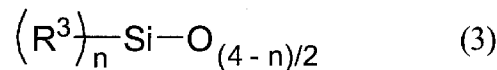
(B) シロキサンポリマーを含む赤外線遮蔽性組成物であって、

(B) シロキサンポリマーが下記式(1)で表わされる構造単位 α と下記式(3)で表わされる構造単位 β とを有し、構造単位 α と構造単位 β との含有割合[α/β]がモル比で100/0～5/95である、赤外線遮蔽性組成物。

[化1]



[化2]



[式中、

R^1 は、芳香族炭化水素基を示し、

R^3 は、鎖状炭化水素基を示し、

m 及び n は、相互に独立に、1～3の整数を示す。]

[請求項2] m 及び n が1である、請求項1に記載の赤外線遮蔽性組成物。

[請求項3] 構造単位 α と構造単位 β との含有割合[a/b]がモル比で100/0～10/90である、請求項1又は2に記載の赤外線遮蔽性組成物。

[請求項4] (A) 赤外線吸収剤がジイミニウム系化合物、スクアリリウム系化合物、シアニン系化合物、フタロシアニン系化合物、ナフタロシアニン系化合物、クアテリレン系化合物、アミニウム系化合物、イミニウム系化合物、アゾ系化合物、アントラキノン系化合物、ポルフィリン系化合物、ピロロピロール系化合物、オキソノール系化合物、クロコ

ニウム系化合物、ヘキサフィリン系化合物、金属ジチオール系化合物、銅化合物、タングステン化合物及び金属ホウ化物よりなる群から選ばれる少なくとも1種である、請求項1～3のいずれか1項に記載の赤外線遮蔽性組成物。

[請求項5] 更に(C)感光剤を含む、請求項1～4のいずれか1項に記載の赤外線遮蔽性組成物。

[請求項6] 更に感熱剤を含む、請求項1～4のいずれか1項に記載の赤外線遮蔽性組成物。

[請求項7] 請求項1～6のいずれか1項に記載の赤外線遮蔽性組成物を用いて形成された硬化膜。

[請求項8] 膜厚0.5 μm において、波長500～600 nmの帯域における光の最小透過率が90%以上であり、かつ波長850 nmにおける光の透過率が40%以下である、請求項7に記載の硬化膜。

[請求項9] 赤外線カットフィルタである、請求項7又は8に記載の硬化膜。

[請求項10] 請求項7～9のいずれか1項に記載の硬化膜を具備する固体撮像装置。

[請求項11] 可視光及び赤外光の少なくとも一部を透過する第1光学層と、
赤外光の少なくとも一部を吸収する第2光学層と
を備えた固体撮像装置であって、

前記第2光学層は可視光及び赤外光を透過する開口部を有し、下記の成分(A)及び(B)を含む赤外線遮蔽性組成物を用いて形成された硬化膜からなる、固体撮像装置。

(A) 波長700～2000 nmの範囲内に極大吸収波長を有する赤外線遮蔽剤

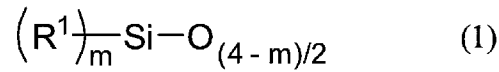
(B) 芳香族炭化水素基を有するシロキサンポリマー

[請求項12] シロキサンポリマーは、芳香族炭化水素基の含有率がSi原子に対して5モル%以上である、請求項11に記載の固体撮像装置。

[請求項13] シロキサンポリマーが下記式(1)で表わされる構造単位 α を有す

るものである、請求項 1 1 又は 1 2 に記載の固体撮像装置。

[化3]



[式 (1) 中、

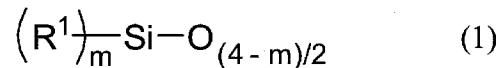
R¹は芳香族炭化水素基を示し、

mは1～3の整数を示す。]

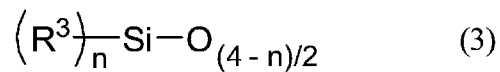
[請求項14] シロキサンポリマーは、構造単位 α の含有割合が5モル%以上である、請求項 1 3 に記載の固体撮像装置。

[請求項15] シロキサンポリマーは、下記式 (1) で表わされる構造単位 α と下記式 (3) で表わされる構造単位 β とを含み、構造単位 α と構造単位 β との含有割合[α/β]がモル比で100/0～5/95である、請求項 1 3 又は 1 4 に記載の固体撮像装置。

[化4]



[化5]



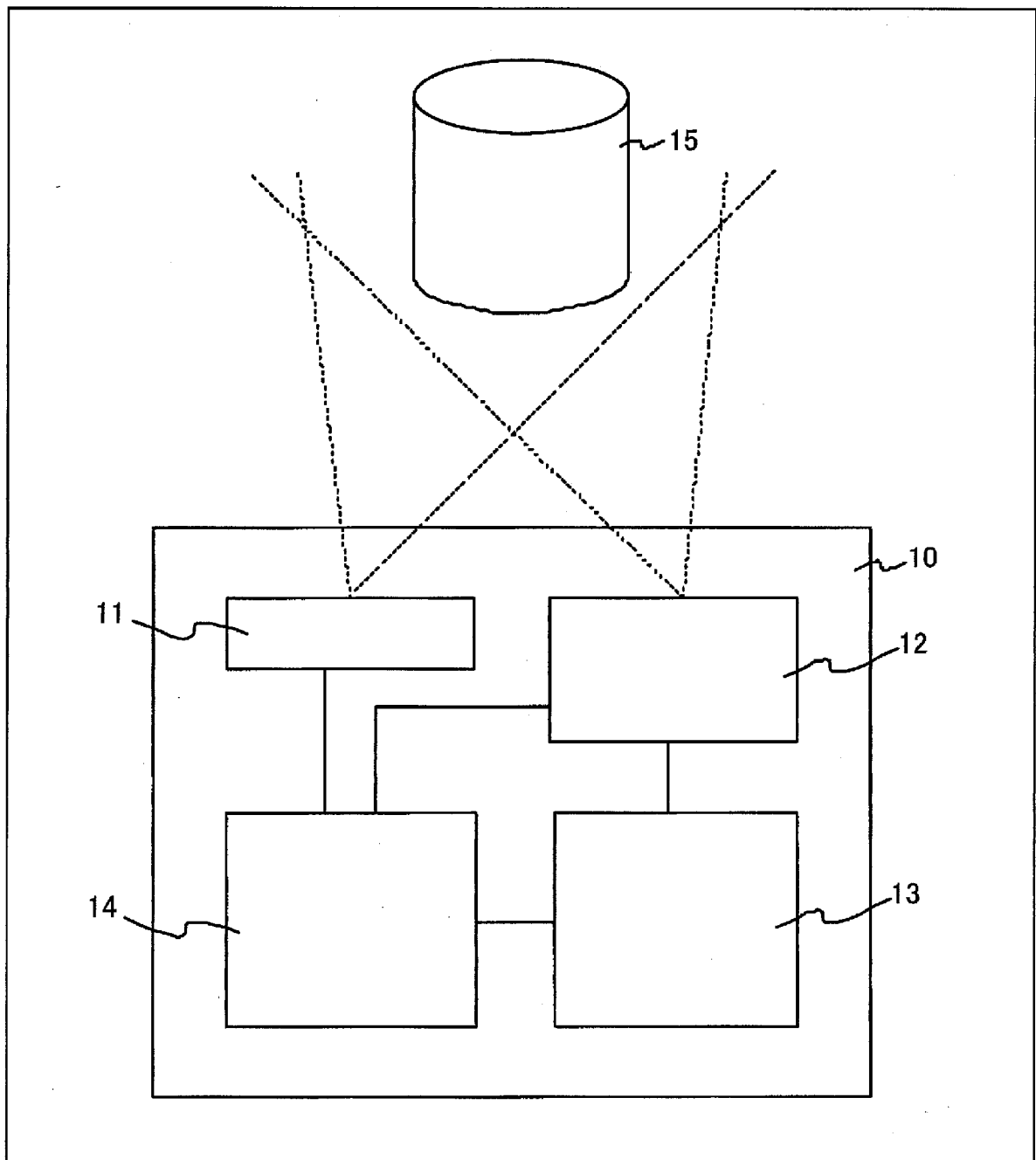
[式中、

R¹は、芳香族炭化水素基を示し、

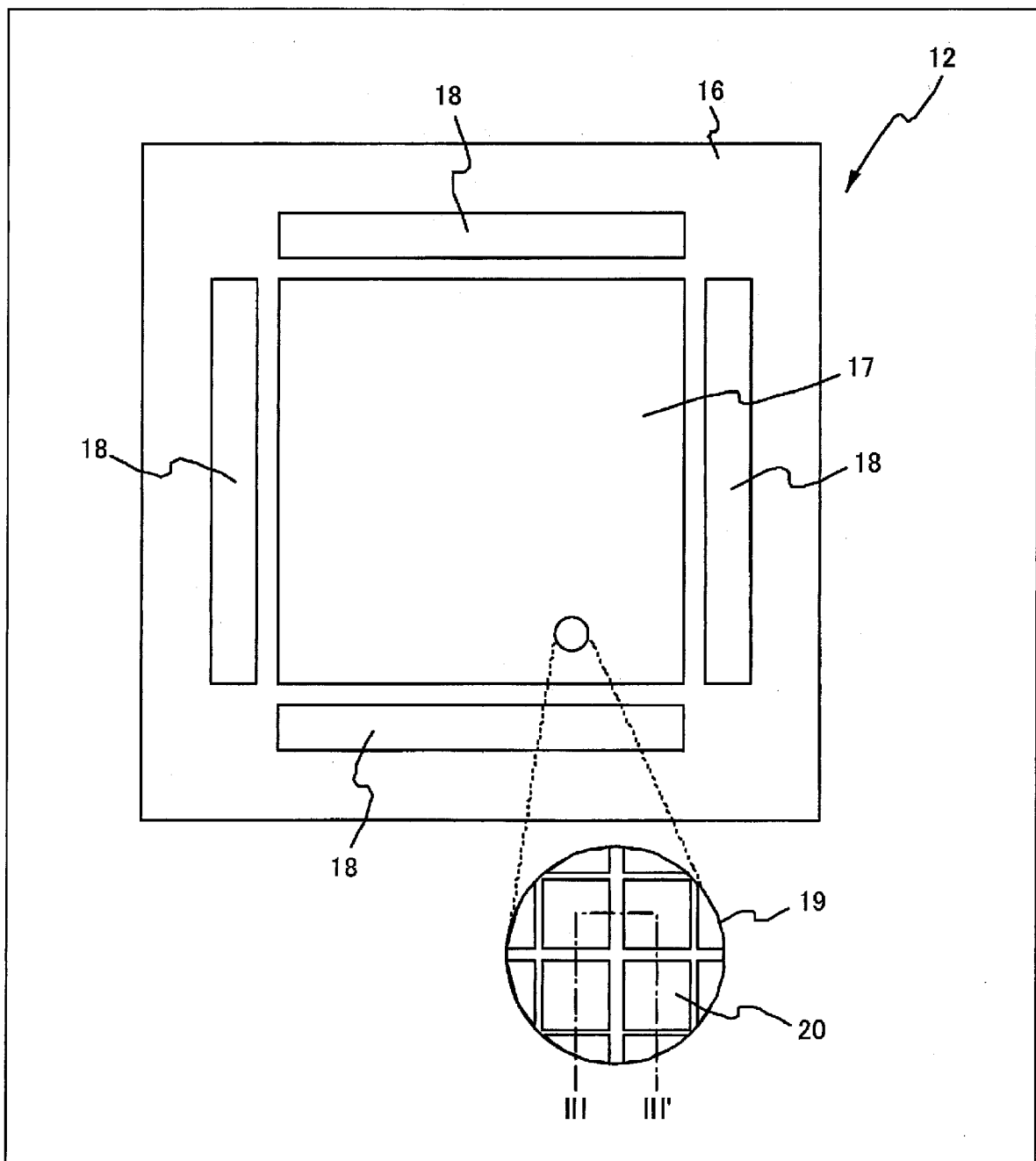
R³は、鎖状炭化水素基を示し、

m及びnは、相互に独立に、1～3の整数を示す。]

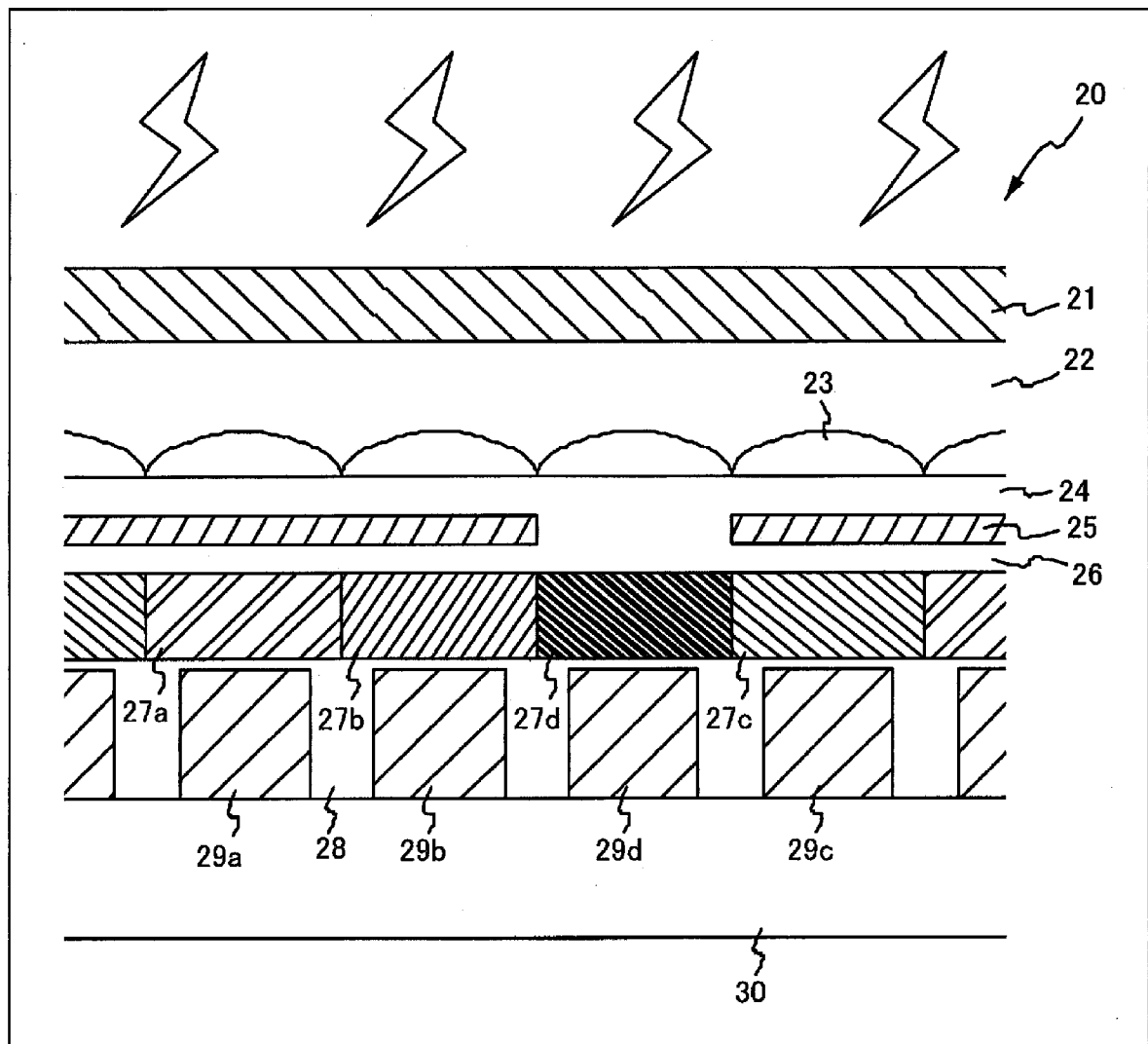
[図1]



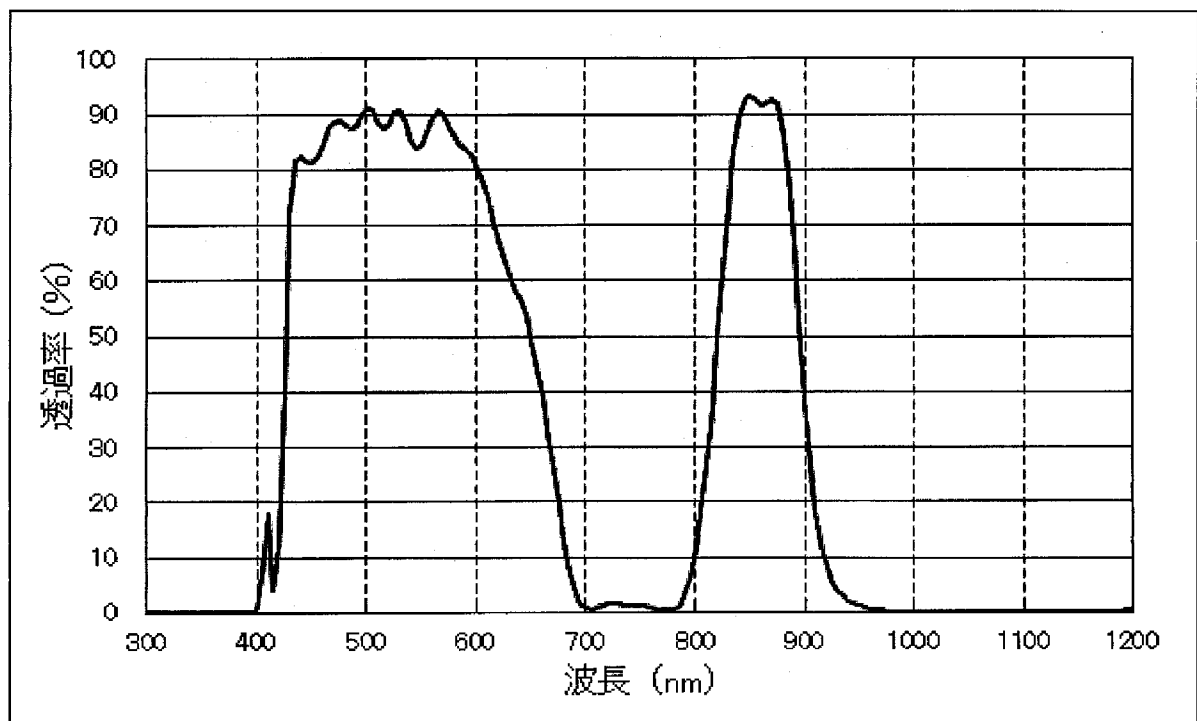
[図2]



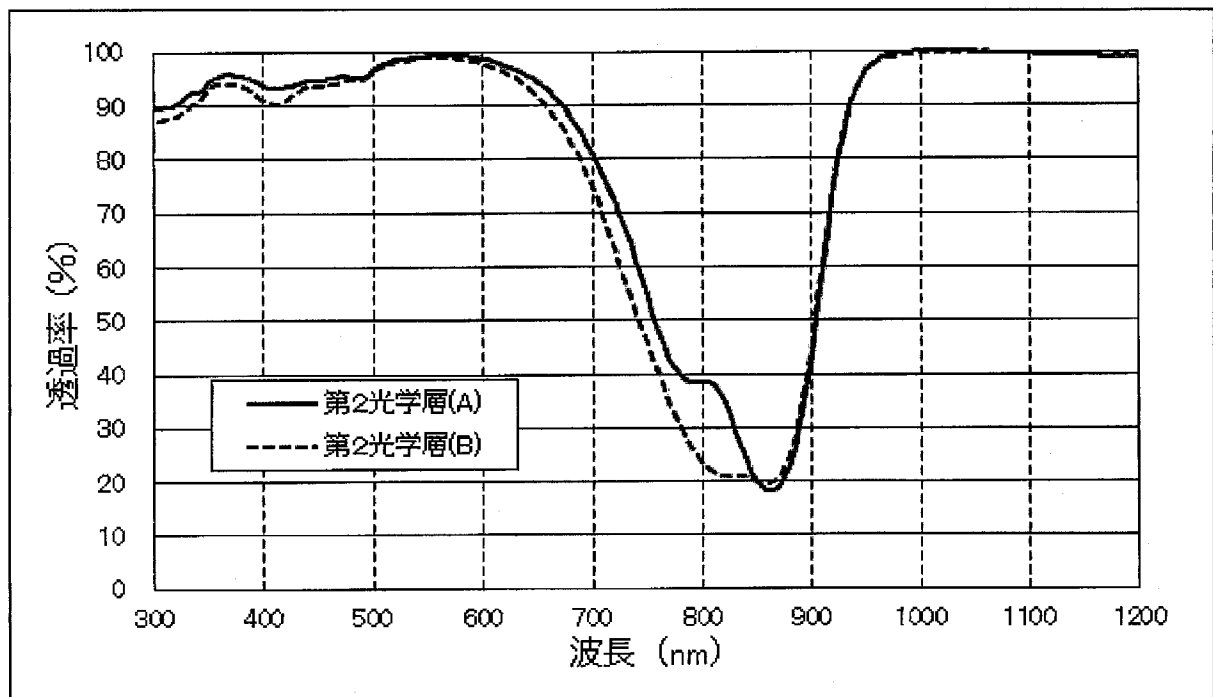
[図3]



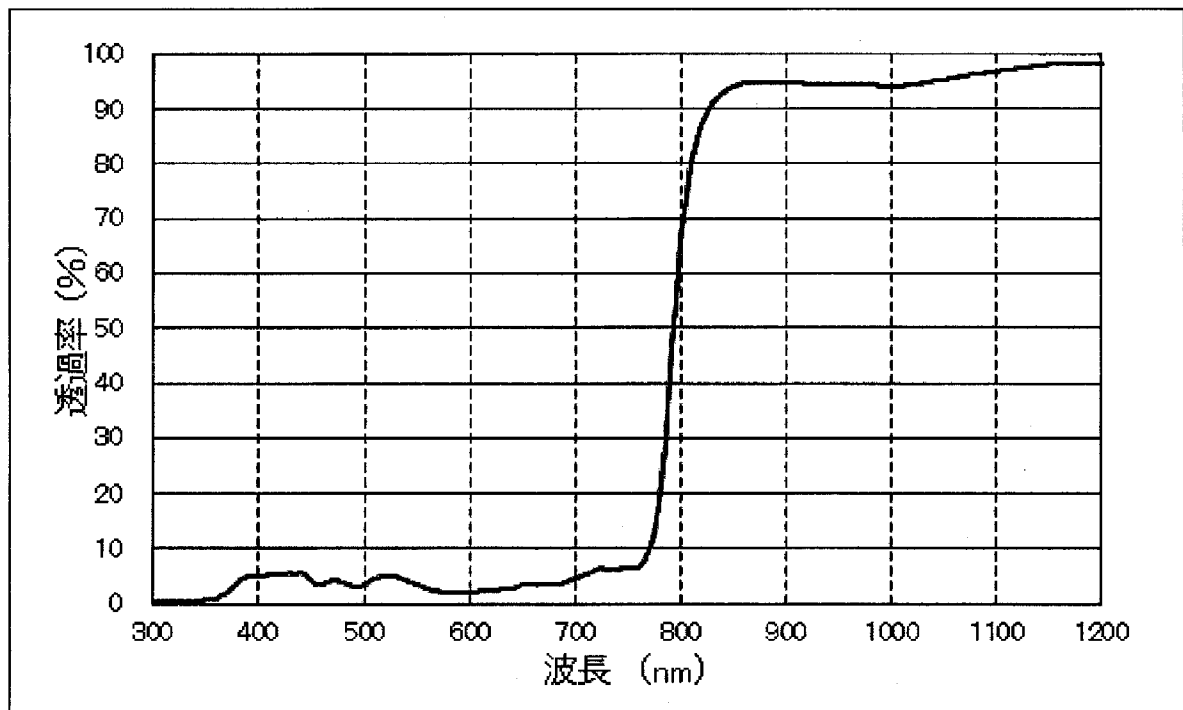
[図4]



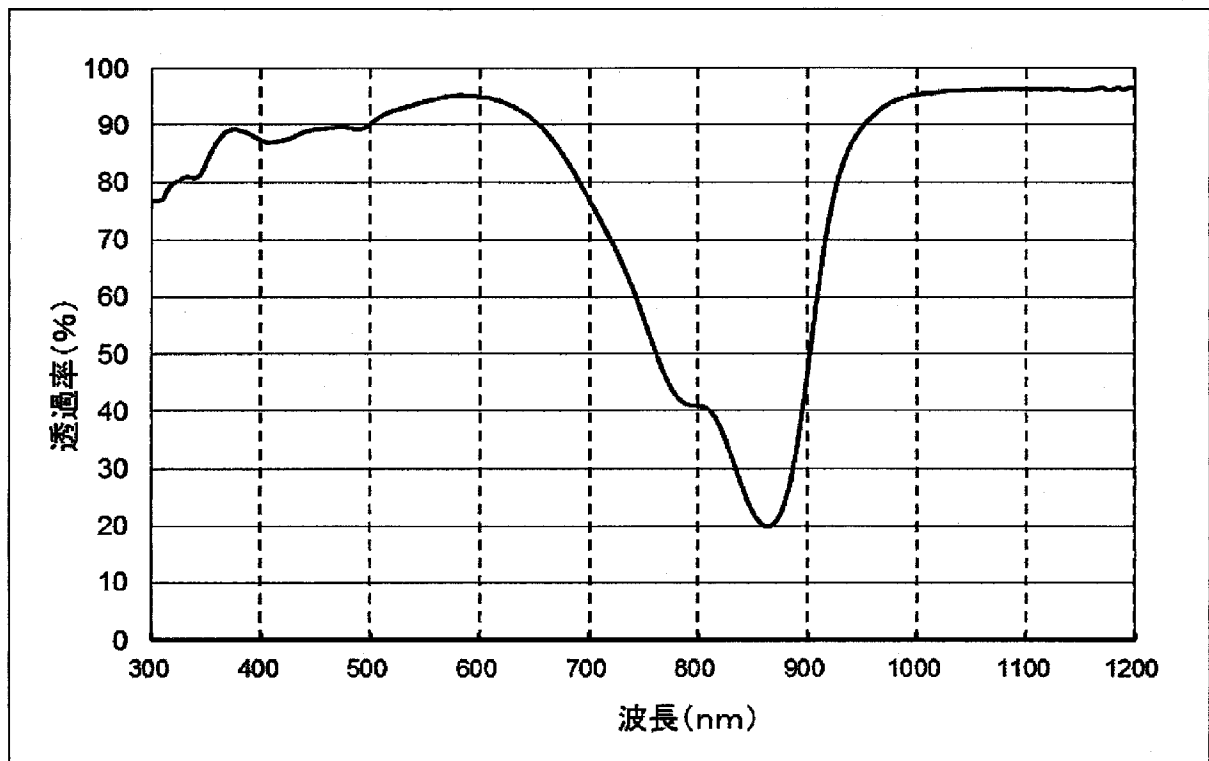
[図5]



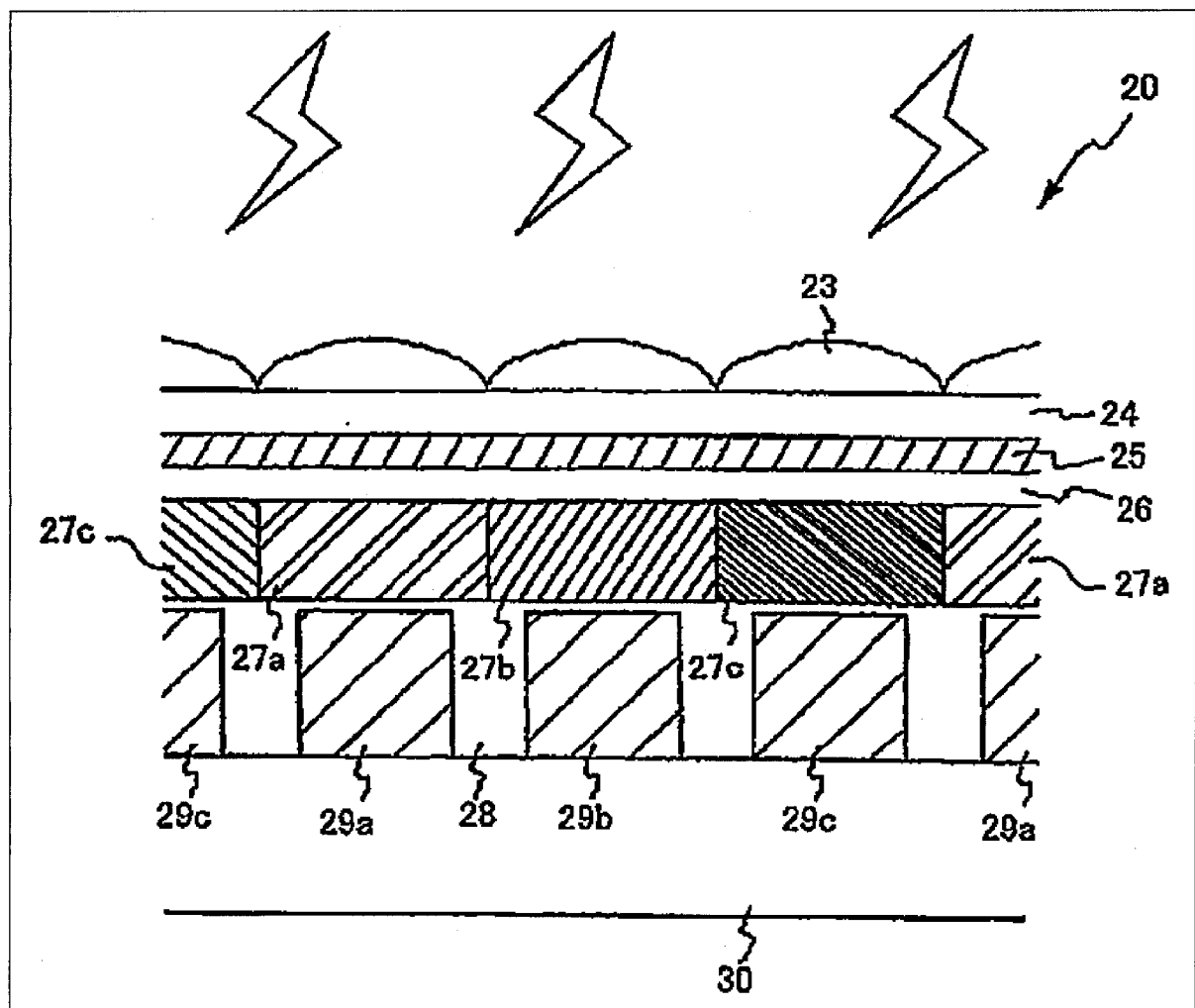
[図6]



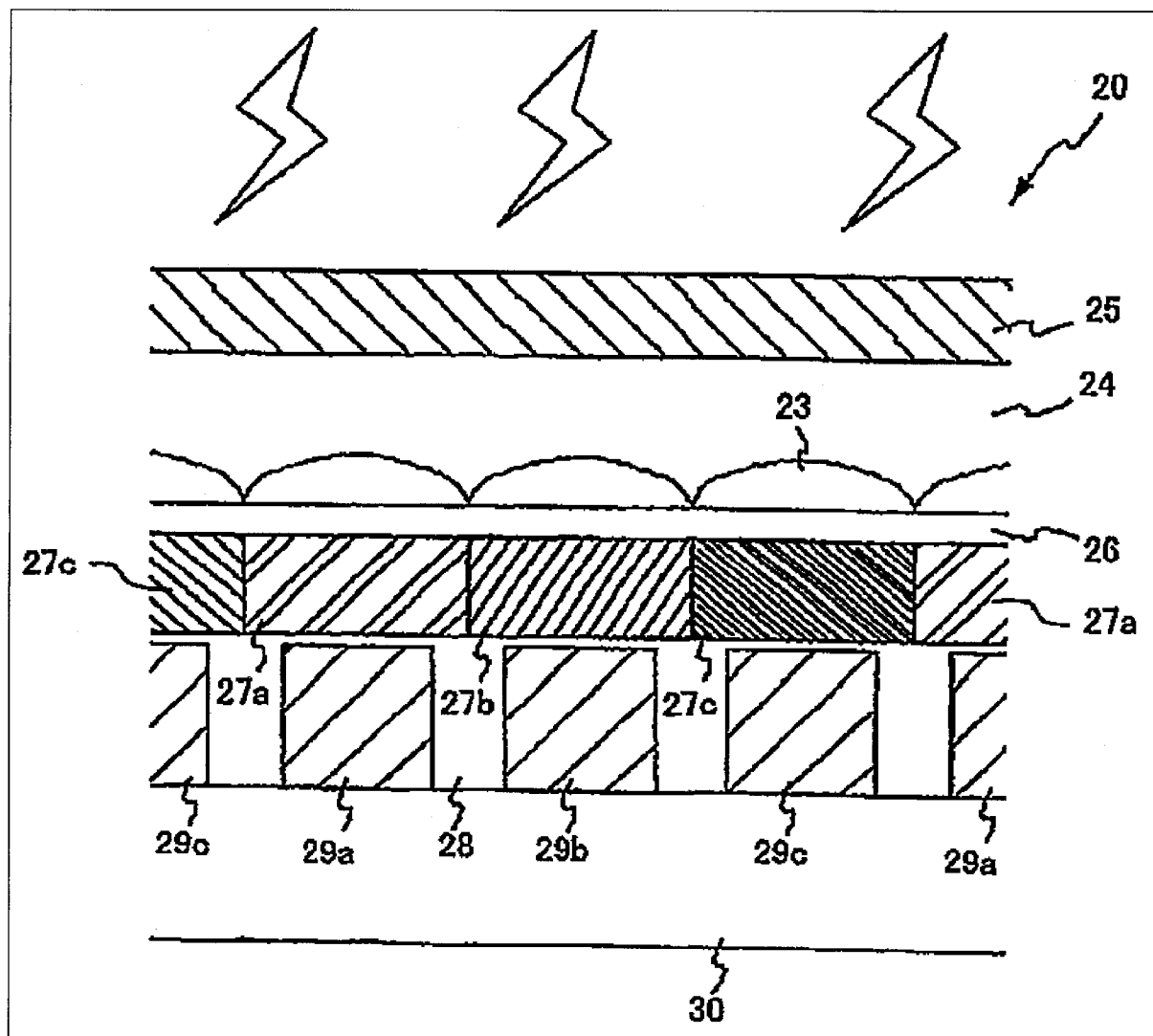
[図7]



[図8]



[図9]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/085808

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G02B5/22(2006.01)i, C08K3/00(2006.01)i, C08K5/00(2006.01)i, C08L83/04(2006.01)i, C09K3/00(2006.01)i, H01L27/14(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G02B5/22, C08K3/00, C08K5/00, C08L83/04, C09K3/00, H01L27/14

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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

CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2014-214262 A (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 17 November 2014 (17.11.2014), claims; paragraphs [0121], [0128], [0146] to [0149] (Family: none)	1-15
Y	JP 2011-191391 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 29 September 2011 (29.09.2011), paragraph [0060] (Family: none)	1-15

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

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
15 March 2016 (15.03.16)

Date of mailing of the international search report
29 March 2016 (29.03.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/085808

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2014-103657 A (VisEra Technologies Co., Ltd.), 05 June 2014 (05.06.2014), paragraph [0034]; fig. 4A to 4B & US 2014/0138519 A1 paragraph [0040]; fig. 4A to 4B & CN 103839952 A & TW 201421993 A	11-15
Y	JP 2014-203044 A (Nippon Sheet Glass Co., Ltd.), 27 October 2014 (27.10.2014), claims; paragraphs [0043] to [0046] & US 2014/0300956 A1 paragraphs [0105] to [0108]; claims & CN 104101930 A & TW 201447392 A	11-15
Y	JP 2013-137337 A (Fujifilm Corp.), 11 July 2013 (11.07.2013), claims; paragraphs [0207], [0216] (Family: none)	11-15

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. G02B5/22(2006.01)i, C08K3/00(2006.01)i, C08K5/00(2006.01)i, C08L83/04(2006.01)i, C09K3/00(2006.01)i, H01L27/14(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. G02B5/22, C08K3/00, C08K5/00, C08L83/04, C09K3/00, H01L27/14

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016年

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

CAplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2014-214262 A（日本化薬株式会社）2014.11.17, [特許請求の範囲], 段落[0121], [0128], [0146]-[0149] (ファミリーなし)	1-15
Y	JP 2011-191391 A（住友化学株式会社）2011.09.29, 段落[0060] (ファミリーなし)	1-15
Y	JP 2014-103657 A (采▲ぎょく▼科技股▲ふん▼有限公司) 2014.06.05,	11-15

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「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

15.03.2016

国際調査報告の発送日

29.03.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/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）

横川 美穂

20

4749

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
	段落[0034], [図 4A]-[図 4B] & US 2014/0138519 A1 [0040], Figs. 4A-4B & CN 103839952 A & TW 201421993 A	
Y	JP 2014-203044 A (日本板硝子株式会社) 2014. 10. 27, [特許請求の範囲], 段落[0043]-[0046] & US 2014/0300956 A1 [0105]-[0108], Claims & CN 104101930 A & TW 201447392 A	11-15
Y	JP 2013-137337 A (富士フイルム株式会社) 2013. 07. 11, [特許請求の範囲], 段落[0207], [0216] (ファミリーなし)	11-15