

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2015年2月19日(19.02.2015)



(10) 国際公開番号

WO 2015/022892 A1

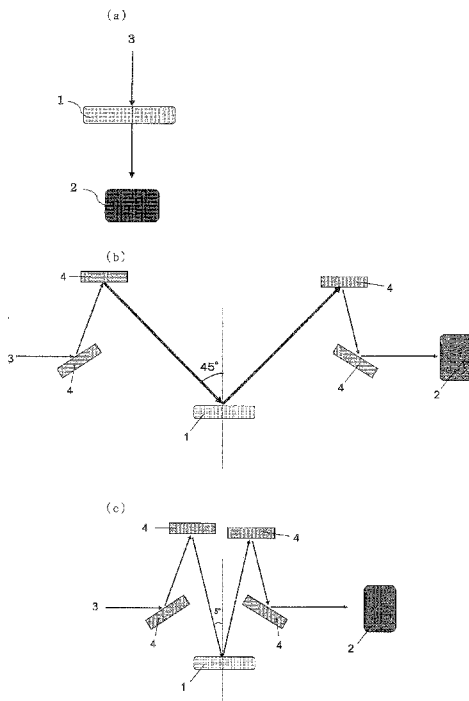
- (51) 国際特許分類:
G02B 5/26 (2006.01) G02B 5/22 (2006.01)
B32B 7/02 (2006.01) G02B 5/28 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/070706
- (22) 国際出願日: 2014年8月6日(06.08.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2013-168107 2013年8月13日(13.08.2013) JP
- (71) 出願人: J S R 株式会社 (JSR CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目9番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 田中 幸恵 (TANAKA, Yukie); 〒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 S S I N P A T (SSINPAT PATENT FIRM); 〒1410031 東京都品川区西五反田七丁目13番6号 五反田山崎ビル6階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI

[続葉有]

(54) Title: OPTICAL FILTER AND DEVICE USING OPTICAL FILTER

(54) 発明の名称: 光学フィルターおよび前記フィルターを用いた装置

【図1】



(57) Abstract: [Problem] To provide an optical filter having high visible light transmittance, and having, across a wide range of infrared wavelengths of 800 to 1200 nm, excellent light ray-cutting properties even against light rays with a high angle of incidence. [Solution] This optical filter has a transparent resin substrate and a near infrared reflecting film formed on at least one surface of the substrate, and satisfies conditions (A) and (B) below. (A) In a wavelength range of 430 to 580 nm, the average value of transmittance when measured perpendicular to the optical filter is at least 75%. (B) In a wavelength range of 800 to 1200 nm, the average value of reflectance when measured from one side of the optical filter at a 45° angle to the perpendicular of the optical filter is at least 70%.

(57) 要約: [課題] 高い可視光透過率を有し、且つ、波長800～1200nmという広範囲の赤外領域において、高入射角の光線に対しても高い光線カット特性を有する光学フィルターを提供する。[解決手段] 透明樹脂製基板と、前記基板の少なくとも一方の面上に形成された近赤外線反射膜とを有し、下記(A)～(B)の要件を満たす光学フィルター:
(A) 波長430～580nmの領域において、光学フィルターの垂直方向から測定した場合の透過率の平均値が75%以上。
(B) 波長800～1200nmの領域において、光学フィルターの垂直方向に対して45°の角度で、光学フィルター的一方の面側から測定した場合の反射率の平均値が70%以上。

WO 2015/022892 A1

WO 2015/022892 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：光学フィルターおよび前記フィルターを用いた装置
技術分野

[0001] 本発明は、光学フィルターおよび前記フィルターを用いた装置に関する。

背景技術

[0002] ビデオカメラ、デジタルスチルカメラ、カメラ機能付き携帯電話等の固体撮像装置には、カラー画像の固体撮像素子であるＣＣＤやＣＭＯＳイメージセンサーが使用されている。これらの固体撮像素子は、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。これらの固体撮像素子では、人間の目で見ても自然な色合いにさせる視感度補正を行うことが必要であり、特定の波長領域の光線を選択的に透過またはカットする光学フィルター（例えば近赤外線カットフィルター）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ーとしては、従来から、各種方法で製造されたものが使用されている。例えば、特許文献１には、透明樹脂からなる基板を用い、透明樹脂中に近赤外線吸収色素を含有させた近赤外線カットフィルターが記載されている。しかしながら、特許文献１に記載された近赤外線カットフィルターは、近赤外線吸収特性が必ずしも充分ではない場合があった。

[0004] 一方、当出願人は、特許文献２にて、ノルボルネン系樹脂製基板と近赤外線反射膜とを有する近赤外線カットフィルターを提案している。特許文献２に記載された近赤外線カットフィルターは、近赤外線カット特性、耐吸湿性および耐衝撃性に優れるが、広い視野角の値をとることはできなかった。

[0005] 当出願人は鋭意検討の結果、特定波長に吸収極大がある近赤外線吸収色素を含有する透明樹脂製基板を用いることで、入射角度を変化させても光学特性の変化が少ない近赤外線カットフィルターが得られることを見出し、特許文献３にて広い視野角および高い可視光透過率を兼ね備えた近赤外線カット

フィルターを提案している。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開平6－200113号公報

特許文献2：特開2005－338395号公報

特許文献3：特開2011－100084号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 近年ではモバイル機器等においてもカメラ画像に要求される画質レベルが非常に高くなってきており、ゴースト光の発生を抑制することが望まれる。

本発明者らの検討によれば、高画質化の要求を満たすため、特にゴースト光の発生を抑制するためには、光学フィルターにおいて、高い可視光透過率に加え、波長800～1200nmという広範囲の赤外領域において、高入射角の光線に対しても高い光線カット特性が必要となる。従来の光学フィルターでは、このような特性をバランスよく満足できない。本発明は、前記光線カット特性を有する光学フィルターを提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、下記（A）～（B）の要件を満たす光学フィルターにより前記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。本発明の態様の例を以下に示す。

[1] 透明樹脂製基板と、前記基板の少なくとも一方の面上に形成された近赤外線反射膜とを有し、下記（A）～（B）の要件を満たす光学フィルター：

（A）波長430～580nmの領域において、光学フィルターの垂直方向から測定した場合の透過率の平均値が75%以上。

（B）波長800～1200nmの領域において、光学フィルターの垂直方向に対して45°の角度で、光学フィルターの一方向の面側から測定した場合

の反射率の平均値が70%以上。

〔2〕前記透明樹脂製基板を構成する透明樹脂が、環状オレフィン系樹脂、芳香族ポリエーテル系樹脂、ポリイミド系樹脂、フルオレンポリカーボネート系樹脂、フルオレンポリエステル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリアリレート系樹脂、ポリサルホン系樹脂、ポリエーテルサルホン系樹脂、ポリパラフェニレン系樹脂、ポリアミドイミド系樹脂、ポリエチレンナフタレート系樹脂、フッ素化芳香族ポリマー系樹脂、（変性）アクリル系樹脂、エポキシ系樹脂、アリルエステル系樹脂およびシルセスキオキサン系樹脂からなる群より選ばれる少なくとも1種の樹脂である前記〔1〕に記載の光学フィルター。

〔3〕前記透明樹脂製基板が、近赤外線吸収色素を含有する前記〔1〕または〔2〕に記載の光学フィルター。

〔4〕前記透明樹脂製基板が、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、クロコニウム系化合物、ジチオール系化合物、ジイモニウム系化合物およびポルフィリン系化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の近赤外線吸収色素を含有する前記〔3〕に記載の光学フィルター。

〔5〕前記近赤外線吸収色素が、後述する式（I）で表されるスクアリリウム系化合物および後述する式（II）で表されるスクアリリウム系化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種を含む前記〔3〕または〔4〕に記載の光学フィルター。

〔6〕波長800～1200nmの領域において、光学フィルターの垂直方向に対して45°の角度から測定した場合の反射率の平均値が、光学フィルターのいずれの面側から測定した場合においても70%以上である前記〔1〕～〔5〕に記載の光学フィルター。

〔7〕前記透明樹脂製基板と、前記基板の両面上に形成された前記近赤外線反射膜とを有する前記〔1〕～〔6〕のいずれか1項に記載の光学フィルター。

〔８〕固体撮像装置用である前記〔１〕～〔７〕のいずれか１項に記載の光学フィルター。

〔９〕前記〔１〕～〔７〕のいずれか１項に記載の光学フィルターを具備する固体撮像装置。

〔１０〕前記〔１〕～〔７〕のいずれか１項に記載の光学フィルターを具備するカメラモジュール。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、高い可視光透過率を有し、且つ、波長８００～１２００nmという広範囲の赤外領域において、高入射角の光線に対しても高い光線カット特性を有する光学フィルターを提供することができる。このような光学フィルターを固体撮像素子用途に使用すると、モバイル機器のような小型のカメラモジュールにおいてもゴースト光の発生がなく画質が良好なカメラ画像を得ることができる。

図面の簡単な説明

[0010] [図１]図１（ａ）は、光学フィルターの垂直方向から測定した場合の透過率を測定する方法を示す概略図である。図１（ｂ）は、光学フィルターの垂直方向に対して４５°の角度から測定した場合の反射率を測定する方法を示す概略図である。図１（ｃ）は、光学フィルターの垂直方向に対して５°の角度から測定した場合の反射率を測定する方法を示す概略図である。

発明を実施するための形態

[0011] 以下、本発明について具体的に説明する。

〔光学フィルター〕

本発明の光学フィルターは、透明樹脂製基板と、前記基板の少なくとも一方の面上に形成された近赤外線反射膜とを有する。透明樹脂製基板の両面に近赤外線反射膜を有すると、片面のみに近赤外線反射膜を有する場合と比較して、光学フィルターの反りをさらに低減することができる。

[0012] 本発明の光学フィルターは、下記（Ａ）～（Ｂ）の要件を満たす。

（Ａ）波長４３０～５８０nmの領域において、光学フィルターの垂直方

向から測定した場合の透過率の平均値が75%以上であること。この平均値は、好ましくは78%以上、さらに好ましくは80%以上である。

[0013] 本発明では、例えば、後述する透明樹脂および前記波長領域に吸収極大波長を持たない吸収剤を用いることで、このような波長430～580nmの領域において、高い透過率を有する光学フィルターを得ることができる。なお、光学フィルターの垂直方向とは、フィルター面に対する垂直方向を意味する。

[0014] (B) 波長800～1200nmの領域において、光学フィルターの垂直方向に対して45°の角度で、光学フィルター的一方の面側から測定した場合の反射率の平均値が70%以上であること。この平均値は、好ましくは80%以上、さらに好ましくは90%以上である。光学フィルターの垂直方向に対して45°の角度から測定した場合の反射率を「45°反射率」ともいう。

[0015] 本発明では、光学フィルター的一方の面側から測定した上記45°反射率の平均値および他方の面側から測定した上記45°反射率の平均値がいずれも70%以上であることが好ましく、より好ましくは75%以上、さらに好ましくは85%以上である。

[0016] 光学フィルターが要件(B)を満たすことで、広範囲の赤外領域において、高入射角の光線、例えばフィルターの垂直方向に対して45°程度の入射角の光線に対しても、高い光線カット特性を実現することができる。したがって、広い視野角を確保することができ、カメラ画像においてゴースト光の発生を抑制することができる。

[0017] 本発明では、波長800～1200nmの領域における45°反射率の平均値が高い近赤外線反射膜を透明樹脂製基板上に形成することで、近赤外域の光線を有効にカットして、波長800～1200nmの領域において、十分に高い45°反射率を有する光学フィルターを得ることができる。これにより、ゴーストを低減することができ、得られるカメラ画像の画質が向上する。

[0018] 本発明では、可視域の反射防止効果と近赤外域の光線カット効果を両立できるように、後述する条件、例えば高屈折率材料、低屈折率材料、各高屈折率材料および低屈折率材料を積層させる順番、各層の厚さ、層数等を最適化した近赤外線反射膜を、透明樹脂製基板上に設けることができる。これにより、波長800～1200nmの領域において、光学フィルターの垂直方向に対して45°の入射角の光線に対しても、十分な反射特性を有する光学フィルターを得ることができる。計算精度や時間短縮の観点から、近赤外線反射膜の最適化には、光学薄膜設計ソフト（例えば、Essential Macleod、Thin Film Center社製）を用いることができる。

[0019] そのほか、波長800～1200nmにおける透過率を低減させるために、前述の近赤外線反射膜の適用に加え、可視域の透過率などに悪影響を及ぼさない範囲で波長800～1200nmの領域に吸収を持つ色素や金属含有微粒子などをさらに透明樹脂製基板中へ添加することもできる。

[0020] 本発明では、例えば、透明樹脂製基板を使用し、かつ近赤外線反射膜の特性をコントロールすることで、要件（A）～（B）の全てをバランスよく満たす光学フィルターを得ることができる。本発明の光学フィルターは、要件（A）～（B）を全て満たすことから、従来の光学フィルターと比べて、特に固体撮像素子用途で使用する場合に満足な高画質を得ることができる。

[0021] 本発明の光学フィルターは、さらに要件（C）を満たすことが好ましい。なお、光学フィルターにおいて要件（B）が満たされる場合は、要件（C）も通常は満たされる。

（C）波長800～1200nmの領域において、光学フィルターの垂直方向に対して5°の角度で、光学フィルターの一方向の面側から測定した反射率の平均値が70%以上であること。この平均値は、好ましくは80%以上、さらに好ましくは90%以上である。光学フィルターの垂直方向に対して5°の角度から測定した場合の反射率を「5°反射率」ともいう。

[0022] 要件（B）と同様、光学フィルターの一方向の面側から測定した上記5°反

射率の平均値および他方の面側から測定した上記5° 反射率の平均値がいずれも70%以上であることが好ましく、より好ましくは80%以上、さらに好ましくは90%以上である。

[0023] 〔透明樹脂製基板〕

本発明の光学フィルターを構成する透明樹脂製基板（以下「樹脂製基板」ともいう。）は、好ましくは透明樹脂および近赤外線吸収色素を含有しており、より好ましくは吸収極大が波長600～800nmの範囲にある。前記基板の吸収極大波長がこの範囲にあれば、前記基板は近赤外線を選択的に効率よくカットすることができる。

[0024] 樹脂製基板は、単層であっても多層であってもよい。

樹脂製基板の厚さは、所望の用途に応じて適宜選択することができ、特に制限されないが、より好ましくは30～250μm、さらに好ましくは40～200μm、特に好ましくは50～150μmである。

[0025] 樹脂製基板の厚さが前記範囲にあると、前記基板を用いた光学フィルターを小型化および軽量化することができ、固体撮像装置等の様々な用途に好適に用いることができる。特に、前記フィルターをカメラモジュール等のレンズユニットに用いた場合には、レンズユニットの低背化を実現することができる。

[0026] ＜透明樹脂＞

樹脂製基板は、透明樹脂を用いて形成することができる。

透明樹脂としては、本発明の効果を損なわないものである限り特に制限されないが、例えば、熱安定性およびフィルムへの成形性を確保し、かつ、100℃以上の蒸着温度で行う高温蒸着により誘電体多層膜を形成しうるフィルムとするため、ガラス転移温度（T_g）が、好ましくは110～380℃、より好ましくは110～370℃、さらに好ましくは120～360℃である樹脂が挙げられる。また、前記樹脂のガラス転移温度が140℃以上であると、誘電体多層膜をより高温で蒸着形成しうるフィルムが得られるため、特に好ましい。

[0027] 透明樹脂としては、当該樹脂からなる厚さ0.1mmの樹脂板を形成した場合に、この樹脂板の全光線透過率（JIS K7105）が、好ましくは75～95%、さらに好ましくは78～95%、特に好ましくは80～95%となる樹脂を用いることができる。全光線透過率がこのような範囲となる樹脂を用いれば、得られる基板は光学フィルムとして良好な透明性を示す。

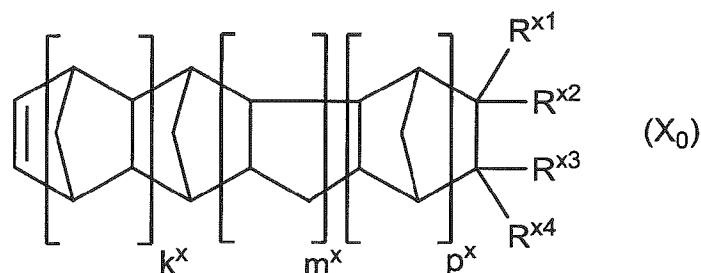
[0028] 透明樹脂のゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）法により測定される、ポリスチレン換算の重量平均分子量（ M_w ）は、通常15,000～350,000、好ましくは30,000～250,000であり；数平均分子量（ M_n ）は、通常10,000～150,000、好ましくは20,000～100,000である。

[0029] 透明樹脂としては、例えば、環状オレフィン系樹脂、芳香族ポリエーテル系樹脂、ポリイミド系樹脂、フルオレンポリカーボネート系樹脂、フルオレンポリエステル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリアミド（アラミド）系樹脂、ポリアリレート系樹脂、ポリサルホン系樹脂、ポリエーテルサルホン系樹脂、ポリパラフェニレン系樹脂、ポリアミドイミド系樹脂、ポリエチレンナフタレート（PEN）系樹脂、フッ素化芳香族ポリマー系樹脂、（変性）アクリル系樹脂、エポキシ系樹脂、アリルエステル系樹脂およびシルセスキオキサン系樹脂を挙げることができる。

[0030] （１）環状オレフィン系樹脂

環状オレフィン系樹脂としては、下記式（ X_0 ）で表される単量体および下記式（ Y_0 ）で表される単量体からなる群より選ばれる少なくとも１種の単量体から得られる樹脂、および当該樹脂を水素添加することで得られる樹脂が好ましい。

[0031] [化1]



[0032] 式 (X_0) 中、 $R^{x1} \sim R^{x4}$ は、それぞれ独立に下記 (i') ~ (ix') より選ばれる原子または基を表し、 k^x 、 m^x および p^x は、それぞれ独立に 0 または正の整数を表す。

(i') 水素原子

(ii') ハロゲン原子

(iii') トリアルキルシリル基

(iv') 酸素原子、硫黄原子、窒素原子またはケイ素原子を含む連結基を有する、置換または非置換の炭素数 1 ~ 30 の炭化水素基

(v') 置換または非置換の炭素数 1 ~ 30 の炭化水素基

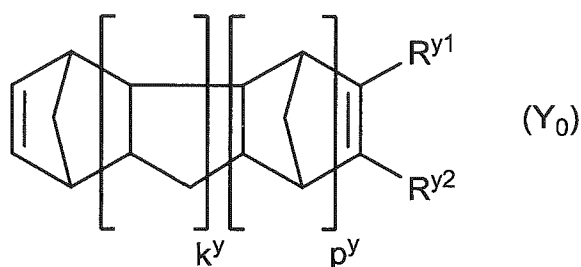
(vi') 極性基 (但し、(iv') を除く。)

(vii') R^{x1} と R^{x2} とが、または R^{x3} と R^{x4} とが、相互に結合して形成されたアルキリデン基 (但し、前記結合に関与しない $R^{x1} \sim R^{x4}$ は、それぞれ独立に前記 (i') ~ (vi') より選ばれる原子または基を表す。)

(viii') R^{x1} と R^{x2} とが、または R^{x3} と R^{x4} とが、相互に結合して形成された単環もしくは多環の炭化水素環または複素環 (但し、前記結合に関与しない $R^{x1} \sim R^{x4}$ は、それぞれ独立に前記 (i') ~ (vi') より選ばれる原子または基を表す。)

(ix') R^{x2} と R^{x3} とが、相互に結合して形成された単環の炭化水素環または複素環 (但し、前記結合に関与しない R^{x1} と R^{x4} は、それぞれ独立に前記 (i') ~ (vi') より選ばれる原子または基を表す。)

[0033] [化2]



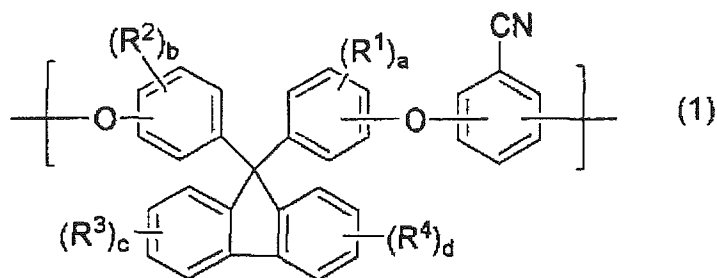
[0034] 式 (Y_0) 中、 R^{y1} および R^{y2} は、それぞれ独立に前記 (i') ~ (vi') より選ばれる原子または基を表すか、 R^{y1} と R^{y2} とが、相互に結合して形成された

単環もしくは多環の脂環式炭化水素、芳香族炭化水素または複素環を表し、
 k および p は、それぞれ独立に 0 または正の整数を表す。

[0035] (2) 芳香族ポリエーテル系樹脂

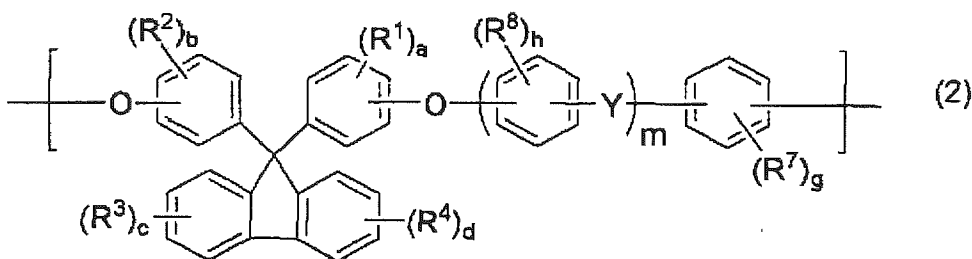
芳香族ポリエーテル系樹脂は、下記式 (1) で表される構造単位および下記式 (2) で表される構造単位からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の構造単位を有することが好ましい。

[0036] [化3]



[0037] 式 (1) 中、 $R^1 \sim R^4$ は、それぞれ独立に炭素数 1 ~ 12 の 1 価の有機基を示し、 $a \sim d$ は、それぞれ独立に 0 ~ 4 の整数を示す。

[0038] [化4]

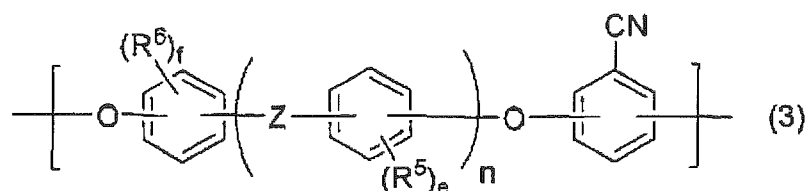


[0039] 式 (2) 中、 $R^1 \sim R^4$ および $a \sim d$ は、それぞれ独立に前記式 (1) 中の $R^1 \sim R^4$ および $a \sim d$ と同義であり、 Y は、単結合、 $-SO_2-$ または $>C=O$ を示し、 R^7 および R^8 は、それぞれ独立にハロゲン原子、炭素数 1 ~ 12 の 1 価の有機基またはニトロ基を示し、 g および h は、それぞれ独立に 0 ~ 4 の整数を示し、 m は 0 または 1 を示す。但し、 m が 0 のとき、 R^7 はシアノ基ではない。

[0040] また、前記芳香族ポリエーテル系樹脂は、さらに下記式 (3) で表される構造単位および下記式 (4) で表される構造単位からなる群より選ばれる少

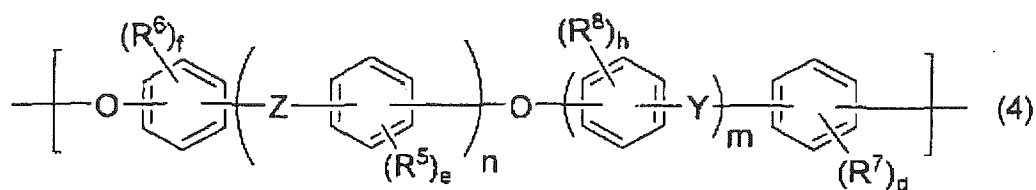
なくとも 1 種の構造単位を有することが好ましい。

[0041] [化5]



[0042] 式(3)中、 R^5 および R^6 は、それぞれ独立に炭素数1~12の1価の有機基を示し、Zは、単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $>\text{C}=\text{O}$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{COO}-$ または炭素数1~12の2価の有機基を示し、eおよびfは、それぞれ独立に0~4の整数を示し、nは0または1を示す。

[0043] [化6]



[0044] 式(4)中、 R^7 、 R^8 、Y、m、gおよびhは、それぞれ独立に前記式(2)中の R^7 、 R^8 、Y、m、gおよびhと同義であり、 R^5 、 R^6 、Z、n、eおよびfは、それぞれ独立に前記式(3)中の R^5 、 R^6 、Z、n、eおよびfと同義である。

[0045] (3) ポリイミド系樹脂

ポリイミド系樹脂としては、特に制限されず、繰り返し単位にイミド結合を含む高分子化合物であればよく、例えば特開2006-199945号公報や特開2008-163107号公報に記載されている方法で合成することができる。

[0046] (4) フルオレンポリカーボネート系樹脂

フルオレンポリカーボネート系樹脂としては、特に制限されず、フルオレン部位を含むポリカーボネート樹脂であればよく、例えば特開2008-163194号公報に記載されている方法で合成することができる。

[0047] (5) フルオレンポリエステル系樹脂

フルオレンポリエステル系樹脂としては、特に制限されず、フルオレン部位を含むポリエステル樹脂であればよく、例えば特開 2010-285505 号公報や特開 2011-197450 号公報に記載されている方法で合成することができる。

[0048] (6) フッ素化芳香族ポリマー系樹脂

フッ素化芳香族ポリマー系樹脂としては、特に制限されないが、少なくとも 1 つのフッ素を有する芳香族環と、エーテル結合、ケトン結合、スルホン結合、アミド結合、イミド結合およびエステル結合からなる群より選ばれる少なくとも 1 つの結合を含む繰り返し単位とを含有するポリマーであればよく、例えば特開 2008-181121 号公報に記載されている方法で合成することができる。

[0049] (7) 市販品

透明樹脂の市販品としては、以下の市販品等を挙げることができる。環状オレフィン系樹脂の市販品としては、JSR 株式会社製アートン、日本ゼオン株式会社製ゼオノア、三井化学株式会社製 APEL、ポリプラスチック株式会社製 TOPAS などを挙げることができる。ポリエーテルサルホン系樹脂の市販品としては、住友化学株式会社製スミカエクスル PES などを挙げることができる。ポリイミド系樹脂の市販品としては、三菱ガス化学株式会社製ネオプリム L などを挙げることができる。ポリカーボネート系樹脂の市販品としては、帝人株式会社製ピュアエースなどを挙げることができる。フルオレンポリカーボネート系樹脂の市販品としては、三菱ガス化学株式会社製ユピゼータ EP-5000 などを挙げることができる。フルオレンポリエステル系樹脂の市販品としては、大阪ガスケミカル株式会社製 OKP4HT などを挙げることができる。アクリル系樹脂の市販品としては、株式会社日本触媒製アクリピュアなどを挙げることができる。シルセスキオキサン系樹脂の市販品としては、新日鐵化学株式会社製シルプラスなどを挙げることができる。

[0050] <近赤外線吸収色素>

光学フィルターに上述の近赤外線反射特性に加えて近赤外線吸収特性を付与し、より優れた近赤外線カット特性を実現する観点から、樹脂製基板は、近赤外線吸収色素を含有することが好ましい。

[0051] 近赤外線吸収色素は、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、クロコニウム系化合物、ジチオール系化合物、ジイモニウム系化合物およびポルフィリン系化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。近赤外線吸収色素は、スクアリリウム系化合物を少なくとも含むことがより好ましい。近赤外線吸収色素は、スクアリリウム系化合物とその他の近赤外線吸収色素とを含むことがさらに好ましい。

[0052] スクアリリウム系化合物の吸収極大波長は、好ましくは600nm以上、さらに好ましくは620nm以上、特に好ましくは650nm以上であり、かつ、好ましくは800nm未満、さらに好ましくは760nm以下、特に好ましくは740nm以下である。吸収極大波長がこのような波長範囲にあると、十分な近赤外線吸収特性と可視光透過率とを両立することができる。

[0053] スクアリリウム系化合物とその他の近赤外線吸収色素とを組み合わせで使用する場合、その他の近赤外線吸収色素の少なくとも1種の吸収極大波長は、好ましくは600nm超、さらに好ましくは640nm以上、特に好ましくは670nm以上であり、かつ、好ましくは800nm以下、さらに好ましくは780nm以下、特に好ましくは760nm以下である。その他の近赤外線吸収色素の吸収極大波長がこのような波長範囲にあると、十分な近赤外線吸収特性と可視光透過率とを両立することができるとともに、スクアリリウム系化合物とその他の近赤外線吸収色素とを併用した場合、スクアリリウム系化合物から発生した蛍光をその他の近赤外線吸収色素が効果的に吸収することができ、光学フィルターの散乱光強度を抑制することができる。

[0054] その他の近赤外線吸収色素は、具体的には、シアニン系化合物およびフタロ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種を含むことが好ましく、フタロシアニン系化合物を含むことが特に好ましい。スクアリリウ

ム系化合物と前記化合物とを併用することで、散乱光が少なくカメラ画質がより良好な光学フィルターを得ることができる。

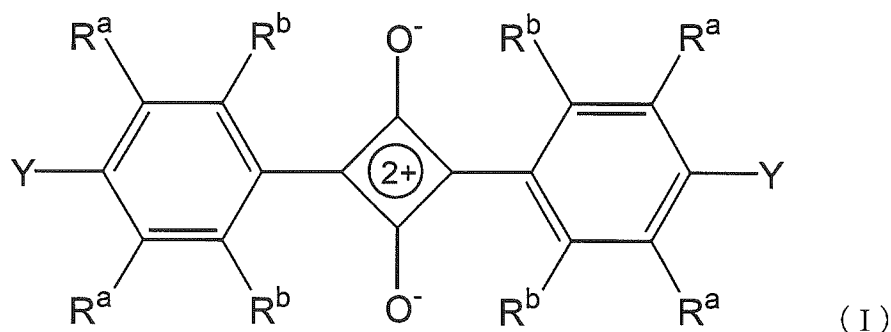
[0055] 近赤外線吸収色素全体を100重量%とした場合、スクアリリウム系化合物の含有割合は、好ましくは20～95重量%、より好ましくは25～85重量%、特に好ましくは30～80重量%である。スクアリリウム系化合物の含有割合が前記範囲内にあると、良好な可視光透過率と散乱光低減効果とを両立させることができる。また、スクアリリウム系化合物とその他の近赤外線吸収色素は、それぞれの化合物について2種以上を使用してもよい。

[0056] 樹脂製基板において、近赤外線吸収色素の含有量は、樹脂製基板製造時に用いる透明樹脂100重量部に対して、好ましくは0.01～5.0重量部、より好ましくは0.02～3.5重量部、特に好ましくは0.03～2.5重量部である。近赤外線吸収色素の含有量が前記範囲内にあると、良好な近赤外線吸収特性と高い可視光透過率を両立させることができる。

[0057] 《スクアリリウム系化合物》

スクアリリウム系化合物としては、式(I)で表されるスクアリリウム系化合物および式(II)で表されるスクアリリウム系化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種を含むことが好ましい。以下、それぞれ「化合物(I)」および「化合物(II)」ともいう。

[0058] [化7]



[0059] 式(I)中、 R^a 、 R^b およびYは、下記(i)または(ii)の条件を満たす。

条件(i)

複数ある R^a は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、スルホ基、水酸基、シアノ基、ニトロ基、カルボキシ基、リン酸基、 $-L^1$ または $-NR^eR^f$ 基を表す。 R^e および R^f は、それぞれ独立に水素原子、 $-L^a$ 、 $-L^b$ 、 $-L^c$ 、 $-L^d$ または $-L^e$ を表す。

[0060] 複数ある R^b は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、スルホ基、水酸基、シアノ基、ニトロ基、カルボキシ基、リン酸基、 $-L^1$ または $-NR^gR^h$ 基を表す。 R^g および R^h は、それぞれ独立に水素原子、 $-L^a$ 、 $-L^b$ 、 $-L^c$ 、 $-L^d$ 、 $-L^e$ または $-C(O)R^i$ 基 (R^i は、 $-L^a$ 、 $-L^b$ 、 $-L^c$ 、 $-L^d$ または $-L^e$ を表す。) を表す。

[0061] 複数ある Y は、それぞれ独立に $-NR^jR^k$ 基を表す。 R^j および R^k は、それぞれ独立に水素原子、 $-L^a$ 、 $-L^b$ 、 $-L^c$ 、 $-L^d$ または $-L^e$ を表す。

L^1 は、 L^a 、 L^b 、 L^c 、 L^d 、 L^e 、 L^f 、 L^g または L^h である。

[0062] 前記 $L^a \sim L^h$ は、

- (L^a) 炭素数 1 ～ 9 の脂肪族炭化水素基、
- (L^b) 炭素数 1 ～ 9 のハロゲン置換アルキル基、
- (L^c) 炭素数 3 ～ 14 の脂環式炭化水素基、
- (L^d) 炭素数 6 ～ 14 の芳香族炭化水素基、
- (L^e) 炭素数 3 ～ 14 の複素環基、
- (L^f) 炭素数 1 ～ 9 のアルコキシ基、
- (L^g) 炭素数 1 ～ 9 のアシル基、または
- (L^h) 炭素数 1 ～ 9 のアルコキシカルボニル基

を表し、前記 $L^a \sim L^h$ は、置換基 L を有していてもよい。

[0063] 置換基 L は、炭素数 1 ～ 9 の脂肪族炭化水素基、炭素数 1 ～ 9 のハロゲン置換アルキル基、炭素数 3 ～ 14 の脂環式炭化水素基、炭素数 6 ～ 14 の芳香族炭化水素基および炭素数 3 ～ 14 の複素環基からなる群より選ばれる少なくとも 1 種である。

[0064] 前記 $L^a \sim L^h$ は、さらにハロゲン原子、スルホ基、水酸基、シアノ基、ニトロ基、カルボキシ基、リン酸基およびアミノ基からなる群より選ばれる少な

くとも1種の原子または基を有していてもよい。

[0065] 前記 $L^a \sim L^h$ は、置換基を含めた炭素数の合計が、それぞれ50以下であることが好ましく、炭素数40以下であることが更に好ましく、炭素数30以下であることが特に好ましい。炭素数がこの範囲よりも多いと、色素の合成が困難となる場合があるとともに、単位重量あたりの吸収強度が小さくなってしまう傾向がある。

[0066] 条件 (ii)

1つのベンゼン環上の2つの R^a のうちの少なくとも1つが、同じベンゼン環上のYと相互に結合して、窒素原子を少なくとも1つ含む構成原子数5または6の複素環を形成し、前記複素環は置換基を有していてもよく、 R^b および前記複素環の形成に関与しない R^a は、それぞれ独立に前記(i)の R^b および R^a と同義である。

[0067] 前記条件(i)における R^a としては、好ましくは水素原子、塩素原子、フッ素原子、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、シクロヘキシル基、フェニル基、水酸基、アミノ基、ジメチルアミノ基、ニトロ基であり、より好ましくは水素原子、塩素原子、フッ素原子、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、水酸基である。

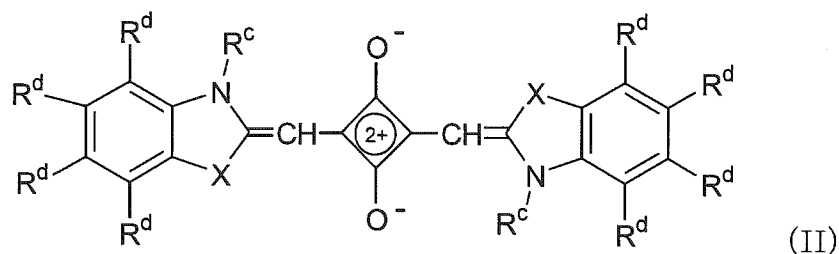
[0068] 前記条件(i)における R^b としては、好ましくは水素原子、塩素原子、フッ素原子、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、シクロヘキシル基、フェニル基、水酸基、アミノ基、ジメチルアミノ基、シアノ基、ニトロ基、アセチルアミノ基、プロピオニルアミノ基、N-メチルアセチルアミノ基、トリフルオロメタノイルアミノ基、ペンタフルオロエタノイルアミノ基、t-ブタノイルアミノ基、シクロヘキシノイルアミノ基であり、より好ましくは水素原子、塩素原子、フッ素原子、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、水酸基、ジメチルアミノ基、ニトロ基、アセチルアミノ基、プロピオニルアミノ基、トリフルオロメタノイルアミノ基、ペンタフルオロエタノイ

ルアミノ基、*t*-ブタノイルアミノ基、シクロヘキシノイルアミノ基である。

[0069] 前記Yとしては、好ましくはアミノ基、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジ-*n*-プロピルアミノ基、ジイソプロピルアミノ基、ジ-*n*-ブチルアミノ基、ジ-*t*-ブチルアミノ基、*N*-エチル-*N*-メチルアミノ基、*N*-シクロヘキシル-*N*-メチルアミノ基であり、より好ましくはジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジ-*n*-プロピルアミノ基、ジイソプロピルアミノ基、ジ-*n*-ブチルアミノ基、ジ-*t*-ブチルアミノ基である。

[0070] 前記式(Ⅰ)の条件(ii)における、1つのベンゼン環上の2つのR^aのうちの少なくとも1つが、同じベンゼン環上のYと相互に結合して形成される、窒素原子を少なくとも1つ含む構成原子数5または6の複素環としては、例えば、ピロリジン、ピロール、イミダゾール、ピラゾール、ピペリジン、ピリジン、ピペラジン、ピリダジン、ピリミジンおよびピラジン等を挙げることができる。これらの複素環のうち、当該複素環を構成し、かつ、前記ベンゼン環を構成する炭素原子の隣の1つの原子が窒素原子である複素環が好ましく、ピロリジンがさらに好ましい。複素環が有してもよい置換基としては、例えば、置換基L^aが挙げられ、好ましくは炭素数1～9の脂肪族炭化水素基である。

[0071] [化8]



[0072] 式(Ⅱ)中、Xは、-O-、-S-、-Se-、>N-R^cまたは>C R₂を表し；複数あるR^cは、それぞれ独立に水素原子、-L^a、-L^b、-L^c、-L^dまたは-L^eを表し；複数あるR^dは、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子

、スルホ基、水酸基、シアノ基、ニトロ基、カルボキシ基、リン酸基、 $-L^1$ または $-NR^eR^f$ 基を表し、隣り合う R^d 同士は連結して置換基を有していてもよい環を形成してもよく； $L^a \sim L^e$ 、 L^1 、 R^e および R^f は、前記式（I）において定義した $L^a \sim L^e$ 、 L^1 、 R^e および R^f と同義である。

[0073] 前記式（II）中の R^c としては、好ましくは水素原子、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、 sec -ブチル基、 $tert$ -ブチル基、 n -ペンチル基、 n -ヘキシル基、シクロヘキシル基、フェニル基、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基であり、より好ましくは水素原子、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基である。

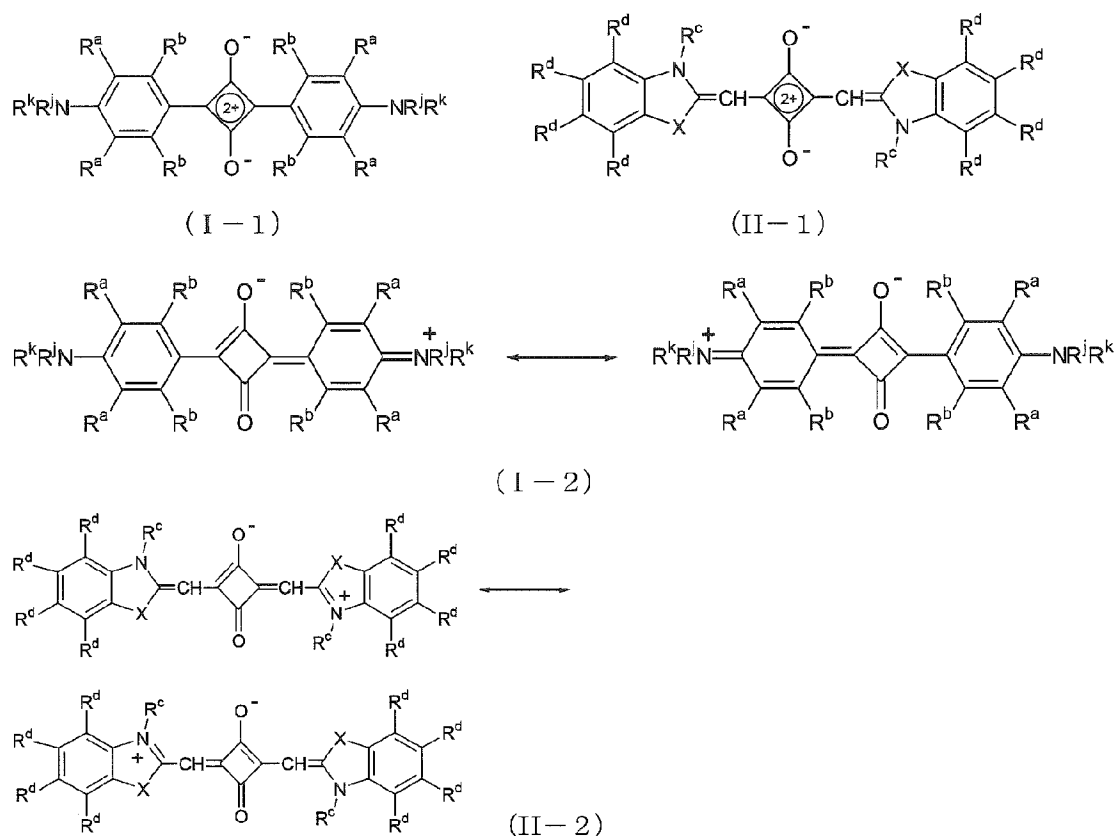
[0074] 前記式（II）中の R^d としては、好ましくは水素原子、塩素原子、フッ素原子、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、 sec -ブチル基、 $tert$ -ブチル基、 n -ペンチル基、 n -ヘキシル基、シクロヘキシル基、フェニル基、メトキシ基、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、4-アミノシクロヘキシル基であり、より好ましくは水素原子、塩素原子、フッ素原子、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基である。

[0075] 前記Xとしては、好ましくは $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-Se-$ 、 $>N-Me$ 、 $>N-Et$ 、 $>CH_2$ 、 $>C(Me)_2$ 、 $>C(Et)_2$ であり、より好ましくは $-S-$ 、 $>C(Me)_2$ 、 $>C(Et)_2$ である。 Me および Et は、それぞれメチル基およびエチル基を示す。

[0076] 前記式（II）において、隣り合う R^d 同士は連結して環を形成してもよい。このような、式（II）において R^c および R^d 結合している環に、隣り合う R^d 同士が連結して形成された環が付加された構造としては、例えば、ベンゾインドレニン環、 α -ナフトイミダゾール環、 β -ナフトイミダゾール環、 α -ナフトオキサゾール環、 β -ナフトオキサゾール環、 α -ナフトチアゾール環、 β -ナフトチアゾール環、 α -ナフトセレナゾール環、 β -ナフトセレナゾール環を挙げることができる。

[0077] 化合物（I）および化合物（II）は、下記式（I-1）および下記式（II-1）のような記載方法に加え、下記式（I-2）および下記式（II-2）のように共鳴構造を取るような記載方法でも構造を表すことができる。つまり、下記式（I-1）と下記式（I-2）の違い、および下記式（II-1）と下記式（II-2）の違いは構造の記載方法のみであり、化合物としてはどちらも同一のものを表す。本発明中では特に断りのない限り、下記式（I-1）および下記式（II-1）のような記載方法にてスクアリリウム系化合物の構造を表すものとする。

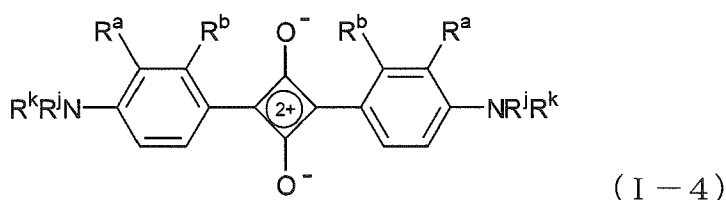
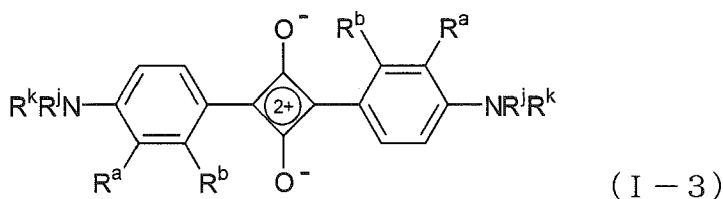
[0078] [化9]



[0079] 化合物（I）および化合物（II）は、それぞれ上記式（I）および上記式（II）の要件を満たせば特に構造は限定されないが、例えば上記式（I-1）および上記式（II-1）のように構造を表した場合、中央の四員環に結合している左右の置換基は同一であっても異なってもよいが、同一であった方が合成上容易であるため好ましい。なお、例えば、下記式（I-3）で

表される化合物と下記式（I-4）で表される化合物は、同一の化合物であると見なすことができる。

[0080] [化10]



[0081] 化合物（I）および化合物（II）は、一般的に知られている方法で合成すればよく、例えば、特開平1-228960号公報、特開2001-40234号公報、特許第3196383号公報等に記載されている方法等を参照して合成することができる。

[0082] <近紫外線吸収剤>

樹脂製基板は、近赤外線吸収色素に加え、さらに、近紫外線吸収剤を含有することができる。近紫外線吸収剤としては、例えば、アゾメチン系化合物、インドール系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物およびトリアジン系化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種が挙げられる。近紫外線吸収剤は、波長300～420nmに少なくとも一つの吸収極大を持つことが好ましい。このような樹脂製基板を用いることにより、近紫外線波長領域においても、視野角の広い光学フィルターを得ることができる。

[0083] 以上のスクアリリウム系化合物、フタロシアニン系化合物、シアニン系化合物、近紫外線吸収剤およびその他の色素は、一般的に知られている方法で合成することができ、例えば、特許第3366697号公報、特許第2846091号公報、特許第2864475号公報、特許第3703869号公報、特開昭60-228448号公報、特開平1-146846号公報、特開平1-228960号公報、特許第4081149号公報、特開昭63-

124054号公報、「フタロシアニン —化学と機能—」（アイピーシー、1997年）、特開2007-169315号公報、特開2009-108267号公報、特開2010-241873号公報、特許第3699464号公報、特許第4740631号公報等に記載されている方法を参照して合成することができる。

[0084] ＜その他成分＞

樹脂製基板は、本発明の効果を損なわない範囲において、さらに、酸化防止剤、近紫外線吸収剤以外の紫外線吸収剤、蛍光消光剤および金属錯体系化合物等の添加剤を含有してもよい。また、後述するキャスト成形により樹脂製基板を製造する場合には、レベリング剤や消泡剤を添加することで樹脂製基板の製造を容易にすることができる。これらのその他成分は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0085] 酸化防止剤としては、例えば、2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール、2, 2'-ジオキシ-3, 3'-ジ-*t*-ブチル-5, 5'-ジメチルジフェニルメタン、およびテトラキス〔メチレン-3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕メタンが挙げられる。

[0086] なお、これらの添加剤は、樹脂製基板を製造する際に、透明樹脂などとともに混合してもよいし、透明樹脂を製造する際に添加してもよい。また、添加剤の添加量は、所望の特性に応じて適宜選択されるものであるが、透明樹脂100重量部に対して、通常0.01～5.0重量部、好ましくは0.05～2.0重量部である。

[0087] ＜樹脂製基板の製造方法＞

樹脂製基板は、例えば、溶融成形またはキャスト成形により形成することができ、必要により、成形後に、反射防止剤、ハードコート剤および帯電防止剤等を1種または2種以上含むコーティング剤をコーティングする方法により製造することができる。なお、以下では、近赤外線吸収色素を配合する例をもとに説明する。

[0088] （1）溶融成形

樹脂製基板は、例えば、透明樹脂と近赤外線吸収色素とを溶融混練りして得られたペレットを溶融成形する方法；透明樹脂と近赤外線吸収色素とを含有する樹脂組成物を溶融成形する方法；透明樹脂、近赤外線吸収色素および溶媒を含有する樹脂組成物から溶媒を除去して得られたペレットを溶融成形する方法により製造することができる。溶融成形方法としては、例えば、射出成形、溶融押出成形、ブロー成形が挙げられる。

[0089] (2) キャスト成形

樹脂製基板は、例えば、透明樹脂、近赤外線吸収色素および溶媒を含有する樹脂組成物を適当な基材の上に塗布して溶媒を除去する方法；近赤外線吸収色素を含有する硬化性樹脂組成物を適当な基材の上に塗布して乾燥および硬化させる方法により製造することもできる。

[0090] 前記基材としては、例えば、ガラス板、スチールベルト、スチールドラムおよび透明樹脂フィルム（例えば、ポリエステルフィルム、環状オレフィン系樹脂フィルム）が挙げられる。

[0091] 樹脂製基板は、基材から剥離することにより得ることができ、また、本発明の効果を損なわない限り、基材から剥離せずに基材と塗膜との積層体を樹脂製基板としてもよい。

さらに、ガラス板、石英製部品または透明プラスチック製部品等の光学部品に、前記樹脂組成物をコーティングして溶媒を乾燥させる方法、または、前記硬化性樹脂組成物をコーティングして乾燥および硬化させる方法等により、光学部品上に直接樹脂製基板を形成することもできる。

[0092] 前記溶媒としては通常有機合成などに用いられる溶媒であれば特に限定されないが、例えば、ヘキサン、シクロヘキサンなどの炭化水素類；メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、オクタノール等のアルコール類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類；酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸エチル、 γ -ブチロラクトン、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等のエステル類；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ブチルエーテル等のエーテル類；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素などのハロゲン化炭化水素類；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等のアミド類を挙げることができる。これらの溶媒は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0093] 前記方法で得られた樹脂製基板中の残留溶媒量は可能な限り少ない方がよい。具体的には、前記残留溶媒量は、樹脂製基板の重さに対して、好ましくは3重量%以下、より好ましくは1重量%以下、さらに好ましくは0.5重量%以下である。残留溶媒量が前記範囲にあると、変形や特性が変化しにくい、所望の機能を容易に発揮できる樹脂製基板が得られる。

[0094] 〔近赤外線反射膜〕

本発明の光学フィルターを構成する近赤外線反射膜は、近赤外線を反射する能力を有する膜である。本発明では、近赤外線反射膜は樹脂製基板の片面に設けてもよいし、両面に設けてもよい。片面に設ける場合、製造コストや製造容易性に優れ、両面に設ける場合、高い強度を有し、反りの生じにくい光学フィルターを得ることができる。光学フィルターを固体撮像素子用途に使用する場合は、カメラモジュールへの実装工程の容易さなどの観点から光学フィルターの反りが小さいことが好ましいため、近赤外線反射膜を樹脂製基板の両側に有することがより好ましい。

[0095] 近赤外線反射膜としては、例えば、アルミ蒸着膜、貴金属薄膜、酸化インジウムを主成分とし酸化錫を少量含有させた金属酸化物微粒子を分散させた樹脂膜、高屈折率材料層と低屈折率材料層とを交互に積層した誘電体多層膜が挙げられる。近赤外線反射膜の中では、高屈折率材料層と低屈折率材料層とを交互に積層した誘電体多層膜がより好ましい。

[0096] 高屈折率材料層を構成する材料としては、屈折率が1.7より大きい材料を用いることができ、屈折率が通常は1.7を超えて2.5以下の材料が選択される。このような材料としては、例えば、酸化チタン、酸化ジルコニウ

ム、五酸化タンタル、五酸化ニオブ、酸化ランタン、酸化イットリウム、酸化亜鉛、硫化亜鉛、または、酸化インジウム等を主成分とし、酸化チタン、酸化錫および／または酸化セリウム等を少量（例えば、主成分に対して0～10重量％）含有させたものが挙げられる。

[0097] 低屈折率材料層を構成する材料としては、屈折率が1.7以下の材料を用いることができ、屈折率が通常は1.2～1.7の材料が選択される。このような材料としては、例えば、シリカ、アルミナ、フッ化ランタン、フッ化マグネシウムおよび六フッ化アルミニウムナトリウムが挙げられる。

[0098] 誘電体多層膜は、屈折率が1.7を超えて2.5以下である高屈折率材料層と屈折率が1.2以上1.7以下である低屈折率材料層とが交互に積層された多層膜であることが好ましい。

[0099] 上記屈折率は、波長550nmの光における屈折率である。屈折率は、例えば以下の様にして測定することができる。ガラス基板上に屈折率を測定する対象層をそれぞれ単層で蒸着成膜したサンプルを作製し、株式会社日立ハイテクノロジーズ製の分光光度計（U-4100）を用いて、作製したサンプルの透過率および反射率を測定する（透過率および反射率はサンプル面の垂直方向に対して5°の角度から測定を行う）。得られた透過率、反射率データを光学薄膜設計ソフト（Essential Macleod、Thin Film Center社製）に入力し、関数フィッティングを行うことで各対象層の波長550nmの光に対する屈折率を求める。

[0100] 高屈折率材料層と低屈折率材料層とを積層する方法については、これらの材料層を積層した誘電体多層膜が形成される限り特に制限はない。例えば、樹脂製基板上に、直接、CVD法、スパッタ法、真空蒸着法、イオンアシスト蒸着法またはイオンプレーティング法等により、高屈折率材料層と低屈折率材料層とを交互に積層した誘電体多層膜を形成することができる。

[0101] 高屈折率材料層および低屈折率材料層の各層の厚さは、通常、遮断しようとする近赤外線波長を λ （nm）とすると、 $0.1\lambda \sim 0.5\lambda$ の厚さが好ましい。 λ （nm）の値としては、例えば700～1400nm、好ましく

は750～1300nmである。厚さがこの範囲であると、屈折率（ n ）と物理膜厚（ d ）との積（ $n \times d$ ）が $\lambda/4$ で算出される光学膜厚と高屈折率材料層および低屈折率材料層の各層の厚さとがほぼ同じ値となって、反射・屈折の光学的特性の関係から、特定波長の遮断・透過を容易にコントロールできる傾向にある。

[0102] 誘電体多層膜における高屈折率材料層と低屈折率材料層との合計の積層数は、光学フィルター全体として5～60層であることが好ましく、10～50層であることがより好ましく、30～50層であることがさらに好ましい。

[0103] 本発明では、例えば、高屈折率材料層および低屈折率材料層を構成する材料、高屈折率材料層および低屈折率材料層の各層の厚さ、積層の順番、積層数を適切に選択することで、例えば波長800～1200nmの領域において、フィルターの垂直方向に対して45°の入射角の光線に対しても、十分な反射特性を有する光学フィルターを得ることができる。

[0104] ここで、上記条件を最適化するには、上述したように、例えば光学薄膜設計ソフト（例えば、Essential Macleod、Thin Film Center社製）を用い、波長800～1200nmの領域の45°反射率が高くなるようにパラメーターを設定すればよい。上記ソフトの場合、例えば、波長800～1200nmの目標透過率を0%などとした上で、Incident Angleの値を45°にし、Target Toleranceの値を0.5以下などとするのが挙げられる。このようにして上記条件を最適化することで、45°反射率を高くすることができる。

[0105] 〔その他の機能膜〕

本発明の光学フィルターには、本発明の効果を損なわない範囲において、樹脂製基板と誘電体多層膜等の近赤外線反射膜との間などに、樹脂製基板や近赤外線反射膜の表面硬度の向上、耐薬品性の向上、帯電防止および傷消し等の目的で、反射防止膜、ハードコート膜および帯電防止膜等の機能膜を適宜設けることができる。

[0106] 樹脂製基板と機能膜および／または近赤外線反射膜との密着性や、機能膜と近赤外線反射膜との密着性を上げる目的で、樹脂製基板や機能膜の表面にコロナ処理やプラズマ処理等の表面処理をしてもよい。

[0107] 〔光学フィルターの特性等〕

本発明の光学フィルターは、前記透明樹脂製基板とその少なくとも片面に形成された前記近赤外線反射膜とを有する。このため、本発明の光学フィルターは、透過率特性と、近赤外線反射特性、特に波長800～1200nmという広範囲の赤外領域において高入射角の光線に対する光線反射特性とに優れる。このような光学フィルターを固体撮像素子用途に使用すると、高画質化を達成することができ、具体的にはゴーストなどが少ない良好なカメラ画像を得ることができる。

[0108] また、樹脂製基板に好ましくは配合される近赤外線吸収色素の少なくとも1種として、例えば波長600～800nmに吸収極大を有する色素を用いることで、近赤外光を効率的に吸収することができる。したがって、このような透明樹脂製基板と近赤外線反射膜と組み合わせることにより、優れた近赤外線吸収・反射特性を有する光学フィルターを得ることができる。

[0109] 〔光学フィルターの用途〕

本発明の光学フィルターは、上述したような優れた近赤外線カット特性等を有する。したがって、カメラモジュールのCCDやCMOSイメージセンサー等の固体撮像素子の視感度補正用として有用である。特に、デジタルスチルカメラ、携帯電話用カメラ、デジタルビデオカメラ、パーソナルコンピュータ用カメラ、監視カメラ、自動車用カメラ、テレビ、カーナビゲーションシステム用車載装置、携帯情報端末、ビデオゲーム機、携帯ゲーム機、指紋認証システム用装置、デジタルミュージックプレーヤー等に有用である。さらに、自動車や建物等のガラス板等に装着される熱線カットフィルターなどとしても有用である。

[0110] 〔固体撮像装置〕

本発明の固体撮像装置は、本発明の光学フィルターを具備する。ここで、

固体撮像装置とは、CCDやCMOSイメージセンサー等といった固体撮像素子を備えたイメージセンサーであり、具体的にはデジタルスチルカメラ、携帯電話用カメラ、デジタルビデオカメラ等である。例えば、本発明のカメラモジュールは、本発明の光学フィルターを具備する。

実施例

[0111] 以下、実施例に基づいて本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に何ら限定されるものではない。なお、「部」は、特に断りのない限り「重量部」を意味する。また、各物性値の測定方法および物性の評価方法は以下のとおりである。

[0112] <分子量>

樹脂の分子量は、各樹脂の溶媒への溶解性等を考慮し、下記（a）または（b）の方法にて測定を行った。なお、後述する樹脂合成例3で合成した樹脂については、これらの方法による分子量の測定ではなく、下記方法（c）による対数粘度の測定を行った。

[0113] （a）ウオターズ（WATERS）社製GPC装置（150C型、カラム：東ソー社製Hタイプカラム、展開溶媒：o-ジクロロベンゼン）を用い、標準ポリスチレン換算の重量平均分子量（Mw）および数平均分子量（Mn）を測定した。

[0114] （b）東ソー社製GPC装置（HLC-8220型、カラム：TSKGel α -M、展開溶媒：テトラヒドロフラン）を用い、標準ポリスチレン換算の重量平均分子量（Mw）および数平均分子量（Mn）を測定した。

[0115] （c）ポリイミド樹脂溶液の一部を無水メタノールに投入してポリイミド樹脂を析出させ、ろ過して未反応単量体から分離した。80℃で12時間真空乾燥して得られたポリイミド0.1gをN-メチル-2-ピロリドン20mLに溶解し、キャノン-フェンスケ粘度計を使用して、30℃における対数粘度（ μ ）を下記式により求めた。

[0116]
$$\mu = \{ \ln (t_s / t_0) \} / C$$

t_0 : 溶媒の流下時間

t_s : 希薄高分子溶液の流下時間

C : 0.5 g / dL

＜ガラス転移温度 (T_g)＞

樹脂のガラス転移温度 (T_g) は、エスアイアイ・ナノテクノロジーズ株式会社製の示差走査熱量計 (DSC 6200) を用いて、昇温速度 : 毎分 20℃、窒素気流下で測定した。

[0117] ＜分光透過率および反射率＞

樹脂製基板の吸収極大波長、ならびに光学フィルターの各波長領域における透過率および反射率は、株式会社日立ハイテクノロジーズ製の分光光度計 (U-4100) を用いて測定した。

[0118] ここで、光学フィルターの垂直方向から測定した場合の透過率では、図 1 (a) のようにフィルター面に対して垂直に透過した光を測定した。樹脂製基板の吸収極大波長を測定する場合も、同様にして当該基板の透過率を測定し、吸収極大波長を求めた。なお、これらの透過率は、光がフィルター面に対して垂直に入射する条件で、前記分光光度計を使用して測定したものである。

[0119] また、光学フィルターの垂直方向に対して 45° または 5° の角度から測定した場合の反射率では、図 1 (b) または (c) のような装置付属の治具に光学フィルターを設置して測定を行った。反射率は、樹脂製基板の両面に蒸着膜を成膜した場合は最初に蒸着膜を成膜した面 (1 面目) を A 面、2 番目に蒸着した面 (2 面目) を B 面とし、樹脂製基板の片面に蒸着膜を成膜した場合は蒸着膜を成膜していない面を A 面、蒸着膜を成膜した面を B 面とし、A 面側および B 面側から光が入射した場合の反射率を測定した。なお、これらの反射率は、光がフィルター面の垂直方向に対して 45° または 5° の角度で入射する条件で、前記分光光度計を使用して測定したものである。

[0120] ＜ゴースト＞

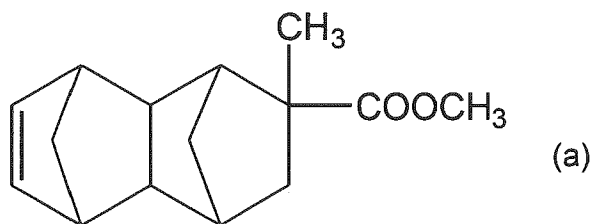
市販のデジタルカメラ (ソニー株式会社製 DSC-RX100) のセンサー上に配置されている光学フィルターを取り除いた後、実施例または比較

例で得られた光学フィルターを配置し、撮影を行った。撮影した画像を映し出し、ゴースト光の発生有無を目視で確認した。ゴースト光の発生が認められた場合をBB、ゴースト光の発生が認められなかった場合をAAとした。

[0121] <樹脂合成例 1>

下記式（a）で表される8-メチル-8-メトキシカルボニルテトラシクロ〔4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}〕ドデカ-3-エン（以下「DNM」ともいう。）100部、1-ヘキセン（分子量調節剤）18部およびトルエン（開環重合反応用溶媒）300部を、窒素置換した反応容器に仕込み、この溶液を80℃に加熱した。次いで、反応容器内の溶液に、重合触媒として、トリエチルアルミニウムのトルエン溶液（濃度0.6mol／リットル）0.2部と、メタノール変性の六塩化タングステンのトルエン溶液（濃度0.025mol／リットル）0.9部とを添加し、この溶液を80℃で3時間加熱攪拌することにより開環重合反応させて開環重合体溶液を得た。この重合反応における重合転化率は97％であった。

[0122] [化11]



[0123] このようにして得られた開環重合体溶液 1, 0 0 0 部をオートクレーブに仕込み、この開環重合体溶液に、 $\text{RuHCl}(\text{CO})[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_3$ を 0. 1 2 部添加し、水素ガス圧 1 0 0 kg/cm^2 、反応温度 1 6 5 $^{\circ}\text{C}$ の条件下で、3 時間加熱攪拌して水素添加反応を行った。

[0124] 得られた反応溶液（水素添加重合体溶液）を冷却した後、水素ガスを放圧した。この反応溶液を大量のメタノール中に注いで凝固物を分離回収し、これを乾燥して、水素添加重合体（以下「樹脂A」ともいう。）を得た。得られた樹脂Aは、数平均分子量（ M_n ）が32,000、重量平均分子量（ M_w ）が137,000であり、ガラス転移温度（ T_g ）が165℃であった。

。

[0125] <樹脂合成例2>

3 Lの4つ口フラスコに2, 6-ジフルオロベンゾニトリル35.12 g (0.253 mol)、9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン87.60 g (0.250 mol)、炭酸カリウム41.46 g (0.300 mol)、N, N-ジメチルアセトアミド(以下「DMAc」ともいう。)443 gおよびトルエン111 gを添加した。続いて、4つ口フラスコに温度計、攪拌機、窒素導入管付き三方コック、ディーンスターク管および冷却管を取り付けた。

[0126] 次いで、フラスコ内を窒素置換した後、得られた溶液を140℃で3時間反応させ、生成する水をディーンスターク管から随時取り除いた。水の生成が認められなくなったところで、徐々に温度を160℃まで上昇させ、そのままの温度で6時間反応させた。

[0127] 室温(25℃)まで冷却後、生成した塩をろ紙で除去し、ろ液をメタノールに投じて再沈殿させ、ろ別によりろ物(残渣)を単離した。得られたろ物を60℃で一晩真空乾燥し、白色粉末(以下「樹脂B」ともいう。)を得た(収率95%)。得られた樹脂Bは、数平均分子量(M_n)が75,000、重量平均分子量(M_w)が188,000であり、ガラス転移温度(T_g)が285℃であった。

[0128] <樹脂合成例3>

温度計、攪拌器、窒素導入管、側管付き滴下ロート、ディーンスターク管および冷却管を備えた500 mLの5つ口フラスコに、窒素気流下、1, 4-ビス(4-アミノ- α , α -ジメチルベンジル)ベンゼン27.66 g (0.08 mol)および4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル7.38 g (0.02 mol)を入れて、 γ -ブチロラクトン68.65 gおよびN, N-ジメチルアセトアミド17.16 gに溶解させた。得られた溶液を、氷水バスを用いて5℃に冷却し、同温に保ちながら1, 2, 4, 5-シクロヘキサントトラカルボン酸二無水物22.62 g (0.1 mol)および

イミド化触媒としてトリエチルアミン 0.50 g (0.005 モル) を一括添加した。添加終了後、180℃に昇温し、随時留出液を留去させながら、6時間還流させた。反応終了後、内温が100℃になるまで空冷した後、N,N-ジメチルアセトアミド 143.6 g を加えて希釈し、攪拌しながら冷却し、固形分濃度 20 重量%のポリイミド樹脂溶液 264.16 g を得た。このポリイミド樹脂溶液の一部を 1 L のメタノール中に注ぎいれてポリイミドを沈殿させた。濾別したポリイミドをメタノールで洗浄した後、100℃の真空乾燥機中で 24 時間乾燥させて白色粉末（以下「樹脂 C」ともいう。）を得た。得られた樹脂 C の IR スペクトルを測定したところ、イミド基に特有の 1704 cm^{-1} 、 1770 cm^{-1} の吸収が見られた。得られた樹脂 C は、ガラス転移温度 (T_g) が 310℃であり、対数粘度が 0.87 であった。

[0129] <樹脂合成例 4>

9,9-ビス {4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル}フルオレン 9.167 kg (20.90 モル)、ビスフェノール A 4.585 kg (20.084 モル)、ジフェニルカーボネート 9.000 kg (42.01 モル)、および炭酸水素ナトリウム 0.02066 kg (2.459×10^{-4} モル) を、攪拌機および留出装置を備えた 50 L 反応器に入れ、窒素雰囲気下で 760 Torr の下、1 時間かけて 215℃に加熱・攪拌した。その後、15 分かけて減圧度を 150 Torr に調整し、215℃、150 Torr の条件下で 20 分間保持し、エステル交換反応を行った。さらに 37.5℃/Hr の速度で 240℃まで昇温し、240℃、150 Torr で 10 分間保持した。その後、10 分かけて 120 Torr に調整し、240℃、120 Torr で 70 分間保持した。その後、10 分かけて 100 Torr に調整し、240℃、100 Torr で 10 分間保持した。更に 40 分かけて 1 Torr 以下とし、240℃、1 Torr 以下の条件下で 10 分間攪拌して重合反応を行った。反応終了後、反応器内に窒素を導入し加圧にし、生成したポリカーボネート樹脂（以下「樹脂 D」ともいう。）をペレット化しながら抜

き出した。得られた樹脂Dは、重量平均分子量（M_w）が41,000であり、ガラス転移温度（T_g）が152℃であった。

[0130] <樹脂合成例5>

反応器に、9,9-ビス{4-(2-ヒドロキシエトキシ)-3,5-ジメチルフェニル}フルオレン0.8モル、エチレングリコール2.2モルおよびイソフタル酸ジメチル1.0モルを加え、攪拌しながら徐々に加熱溶解してエステル交換反応を行った後、酸化ゲルマニウム 20×10^{-4} モルを加え、290℃、1 Torr以下に到達するまで徐々に昇温および減圧を行いながらエチレングリコールを除去した。この後、内容物を反応器から取り出し、ポリエステル樹脂（以下「樹脂E」ともいう。）のペレットを得た。得られた樹脂Eは、数平均分子量（M_n）が40,000であり、ガラス転移温度（T_g）が145℃であった。

[0131] <樹脂合成例6>

温度計、冷却管、ガス導入管および攪拌機を備えた反応器に、4,4'-ビス(2,3,4,5,6-ペンタフルオロベンゾイル)ジフェニルエーテル（BPDE）16.74部、9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン（HF）10.5部、炭酸カリウム4.34部およびDMAc90部を仕込んだ。この混合物を80℃に加温し、8時間反応させた。反応終了後、反応溶液をブレンダーで激しく攪拌しながら、1%酢酸水溶液中に添加した。析出した反応物を濾別し、蒸留水およびメタノールで洗浄した後、減圧乾燥して、フッ素化ポリエーテルケトン（以下「樹脂F」ともいう。）を得た。得られた樹脂Fは、数平均分子量（M_n）が71,000であり、ガラス転移温度（T_g）が242℃であった。

[0132] [実施例1]

容器に、合成例1で得られた樹脂A 100部、後述する式（a-1）で表されるスクアリリウム系化合物（以下「化合物（a-1）」ともいう。）0.03部、後述する式（b-1）で表されるフタロシアニン系化合物（以下「化合物（b-1）」ともいう。）0.01部、さらに塩化メチレンを加え

ることで、樹脂濃度が20重量%の溶液を得た。

[0133] 次いで、得られた溶液を平滑なガラス板上にキャストし、20℃で8時間乾燥した後、塗膜をガラス板から剥離した。剥離した塗膜をさらに減圧下100℃で8時間乾燥して、厚さ0.1mm、縦60mm、横60mmの樹脂製基板を得た。この樹脂製基板の分光透過率を測定し、吸収極大波長を求めた。結果を表7に示す。吸収極大波長は698nmであった。

[0134] 続いて、得られた樹脂製基板の片面に近赤外線反射膜(I)を形成し、さらに樹脂製基板のもう一方の面に近赤外線反射膜(II)を形成し、厚さ0.106mmの光学フィルターを得た。

[0135] 近赤外線反射膜(I)は、蒸着温度100℃で形成され、シリカ(SiO_2)層と酸化チタン(TiO_2)層とが交互に積層されてなる(合計18層)。近赤外線反射膜(II)は、蒸着温度100℃で形成され、シリカ(SiO_2)層と酸化チタン(TiO_2)層とが交互に積層されてなる(合計18層)。

[0136] 近赤外線反射膜(I)および(II)のいずれにおいても、シリカ層および酸化チタン層は、樹脂製基板側から酸化チタン層、シリカ層、酸化チタン層、・・・シリカ層、酸化チタン層、シリカ層の順で交互に積層されており、光学フィルターの最外層をシリカ層とした。以下の他の実施例等においても、近赤外線反射膜のシリカ層および酸化チタン層の積層順は同様である。

[0137] 近赤外線反射膜(I)および(II)の設計は、以下のようにして行った。

各層の厚さについて、可視域の反射防止効果と近赤外域の光線カット効果を両立できるよう樹脂製基板や近赤外線吸収色素の特性に合わせて光学薄膜設計ソフト(Essential Macleod、Thin Film Center社製)を用いて最適化を行った。最適化を行う際、本実施例においてはソフトへの入力パラメーター(Target値)を下記表1の通りとした。また、最適化のため、各層の層数と、最終的に得られる光学フィルターの透過率および反射率(目標値;表7参照)とを、入力パラメーターとして設定した。

[0138]

[表1]

表1

近赤外線 反射膜	波長 (nm)	Target値			
		Incident Angle	Required Value	Target Tolerance	Type
I	390~685	45	100	0.5	Transmittance
	700~960	45	0	0.5	Transmittance
II	400~695	45	100	0.5	Transmittance
	950~1260	45	0	0.5	Transmittance

[0139] 最適化の結果、実施例1では、近赤外線反射膜(I)は、膜厚78~161nmのシリカ層と膜厚80~93nmの酸化チタン層とが交互に積層されてなる、積層数18の多層蒸着膜となり、近赤外線反射膜(II)は、膜厚38~198nmのシリカ層と膜厚11~115nmの酸化チタン層とが交互に積層されてなる、積層数18の多層蒸着膜となった。最適化を行った膜構成の一例を表2に示す。

[0140]

[表2]

表 2

近赤外線反射膜	層	膜材料	光学膜厚(nd)	物理膜厚(nm)
I	1	SiO ₂	0.207	78.68
	2	TiO ₂	0.399	88.59
	3	SiO ₂	0.414	157.62
	4	TiO ₂	0.384	85.20
	5	SiO ₂	0.395	150.21
	6	TiO ₂	0.376	83.50
	7	SiO ₂	0.390	148.35
	8	TiO ₂	0.369	81.95
	9	SiO ₂	0.392	149.17
	10	TiO ₂	0.364	80.81
	11	SiO ₂	0.392	149.22
	12	TiO ₂	0.367	81.53
	13	SiO ₂	0.388	147.66
	14	TiO ₂	0.376	83.49
	15	SiO ₂	0.389	148.10
	16	TiO ₂	0.382	84.82
	17	SiO ₂	0.423	161.08
	18	TiO ₂	0.416	92.42
樹脂製基板				
II	19	TiO ₂	0.053	11.67
	20	SiO ₂	0.101	38.60
	21	TiO ₂	0.517	114.70
	22	SiO ₂	0.504	191.77
	23	TiO ₂	0.498	110.54
	24	SiO ₂	0.517	196.92
	25	TiO ₂	0.509	113.10
	26	SiO ₂	0.517	196.73
	27	TiO ₂	0.506	112.44
	28	SiO ₂	0.519	197.60
	29	TiO ₂	0.509	112.95
	30	SiO ₂	0.517	196.84
	31	TiO ₂	0.507	112.55
	32	SiO ₂	0.517	196.89
	33	TiO ₂	0.502	111.46
	34	SiO ₂	0.507	192.98
	35	TiO ₂	0.487	108.18
	36	SiO ₂	0.250	95.05

[0141] この光学フィルターの分光透過率および反射率を測定し、各波長領域における光学特性を評価した。結果を表 7 に示す。波長 430～580 nm における、光学フィルターの近赤外線反射膜（I）側から測定した透過率の平均値は 87% であり、波長 800～1200 nm における、光学フィルターの近赤外線反射膜（I）側（A 面）から測定した 45° 反射率の平均値は 93

%であり、 5° 反射率の平均値は97%であり、光学フィルターの近赤外線反射膜(II)側(B面)から測定した 45° 反射率の平均値は92%であり、 5° 反射率の平均値は97%であった。また、ゴースト光の発生は認められなかった。

[0142] [実施例2]

実施例1で得られた、厚さ0.1mm、縦60mm、横60mmの樹脂製基板の片面に近赤外線反射膜(III)を形成し、さらに樹脂製基板のもう一方の面に近赤外線反射膜(IV)を形成し、厚さ0.105mmの光学フィルターを得た。

[0143] 近赤外線反射膜(III)は、蒸着温度 100°C で形成され、シリカ(SiO_2)層と酸化チタン(TiO_2)層とが交互に積層されてなる(合計26層)。近赤外線反射膜(IV)は、蒸着温度 100°C で形成され、シリカ(SiO_2)層と酸化チタン(TiO_2)層とが交互に積層されてなる(合計20層)。

[0144] 近赤外線反射膜(III)および(IV)の設計は、以下のようにして行った。

ソフトへの入力パラメーター(Target値、各層の層数、最終的に得られる光学フィルターの透過率および反射率)に基づき、実施例1と同様に最適化した結果、実施例2では、近赤外線反射膜(III)は、膜厚31~158nmのシリカ層と膜厚7~89nmの酸化チタン層とが交互に積層されてなる、積層数26の多層蒸着膜となり、近赤外線反射膜(IV)は、膜厚39~199nmのシリカ層と膜厚12~116nmの酸化チタン層とが交互に積層されてなる、積層数20の多層蒸着膜となった。最適化を行った膜構成の一例を表3に示す。

[0145]

[表3]

表3

近赤外線反射膜	層	膜材料	光学膜厚(nd)	物理膜厚(nm)
Ⅲ	1	SiO ₂	0.218	82.81
	2	TiO ₂	0.396	87.85
	3	SiO ₂	0.405	154.30
	4	TiO ₂	0.392	86.99
	5	SiO ₂	0.391	148.81
	6	TiO ₂	0.372	82.70
	7	SiO ₂	0.390	148.32
	8	TiO ₂	0.367	81.54
	9	SiO ₂	0.394	149.80
	10	TiO ₂	0.363	80.58
	11	SiO ₂	0.390	148.43
	12	TiO ₂	0.365	81.12
	13	SiO ₂	0.391	148.67
	14	TiO ₂	0.366	81.23
	15	SiO ₂	0.386	146.91
	16	TiO ₂	0.368	81.78
	17	SiO ₂	0.390	148.44
	18	TiO ₂	0.369	81.93
	19	SiO ₂	0.387	147.27
	20	TiO ₂	0.372	82.65
	21	SiO ₂	0.399	151.82
	22	TiO ₂	0.385	85.56
	23	SiO ₂	0.414	157.75
	24	TiO ₂	0.398	88.46
	25	SiO ₂	0.083	31.65
	26	TiO ₂	0.034	7.51
樹脂製基板				
Ⅳ	27	TiO ₂	0.055	12.23
	28	SiO ₂	0.103	39.06
	29	TiO ₂	0.521	115.74
	30	SiO ₂	0.505	192.38
	31	TiO ₂	0.499	110.71
	32	SiO ₂	0.518	197.19
	33	TiO ₂	0.511	113.52
	34	SiO ₂	0.520	197.77
	35	TiO ₂	0.509	113.00
	36	SiO ₂	0.522	198.55
	37	TiO ₂	0.512	113.80
	38	SiO ₂	0.521	198.24
	39	TiO ₂	0.510	113.15
	40	SiO ₂	0.521	198.15
	41	TiO ₂	0.510	113.25
	42	SiO ₂	0.517	196.96
	43	TiO ₂	0.502	111.49
	44	SiO ₂	0.510	194.00
	45	TiO ₂	0.492	109.31
	46	SiO ₂	0.253	96.47

[0146] 光学特性の評価結果を表7に示す。なお、本実施例においては、波長43

0～580nmにおける透過率は光学フィルターの近赤外線反射膜（III）側（A面）から、波長800～1200nmにおける反射率は光学フィルターの近赤外線反射膜（III）側（A面）および近赤外線反射膜（IV）側（B面）から測定した。

[0147] 〔実施例3〕

実施例1で得られた、厚さ0.1mm、縦60mm、横60mmの樹脂製基板の片面に近赤外線反射膜（V）を形成し、厚さ0.105mmの光学フィルターを得た。

[0148] 近赤外線反射膜（V）は、蒸着温度100℃で形成され、シリカ（SiO₂）層と酸化チタン（TiO₂）層とが交互に積層されてなる（合計40層）。

近赤外線反射膜（V）の設計は、ソフトへの入力パラメーター（Target値）を下記表4の通りとし、また、各層の層数と、最終的に得られる光学フィルターの透過率および反射率（目標値；表7参照）とを入力パラメーターとして設定したこと以外は実施例1と同様に最適化し、膜厚36～193nmのシリカ層と膜厚10～113nmの酸化チタン層とが交互に積層されてなる、積層数40の多層蒸着膜となった。最適化を行った膜構成の一例を表5に示す。

[0149] [表4]

表4

近赤外線 反射膜	波長 (nm)	Target値			
		Incident Angle	Required Value	Target Tolerance	Type
V	390～685	45	100	0.5	Transmittance
	700～1260	45	0	0.5	Transmittance

[0150]

[表5]

表 5

近赤外線反射膜	層	膜材料	光学膜厚(nd)	物理膜厚(nm)
V	1	SiO ₂	0.204	77.67
	2	TiO ₂	0.391	87.01
	3	SiO ₂	0.406	154.35
	4	TiO ₂	0.375	83.36
	5	SiO ₂	0.389	148.11
	6	TiO ₂	0.365	81.10
	7	SiO ₂	0.384	146.22
	8	TiO ₂	0.361	80.23
	9	SiO ₂	0.382	145.54
	10	TiO ₂	0.360	79.94
	11	SiO ₂	0.382	145.47
	12	TiO ₂	0.360	80.15
	13	SiO ₂	0.383	145.92
	14	TiO ₂	0.364	80.94
	15	SiO ₂	0.387	147.39
	16	TiO ₂	0.375	83.34
	17	SiO ₂	0.402	152.84
	18	TiO ₂	0.407	90.39
	19	SiO ₂	0.453	172.35
	20	TiO ₂	0.465	103.43
	21	SiO ₂	0.463	176.08
	22	TiO ₂	0.432	96.15
	23	SiO ₂	0.439	167.25
	24	TiO ₂	0.453	100.73
	25	SiO ₂	0.480	182.82
	26	TiO ₂	0.483	107.35
	27	SiO ₂	0.486	185.05
	28	TiO ₂	0.488	108.44
	29	SiO ₂	0.496	188.73
	30	TiO ₂	0.495	109.95
	31	SiO ₂	0.500	190.40
	32	TiO ₂	0.504	112.08
	33	SiO ₂	0.504	191.70
	34	TiO ₂	0.502	111.66
	35	SiO ₂	0.506	192.56
	36	TiO ₂	0.495	110.04
	37	SiO ₂	0.487	185.28
	38	TiO ₂	0.499	110.89
	39	SiO ₂	0.096	36.64
	40	TiO ₂	0.048	10.58
樹脂製基板				

[0151] [実施例4] ~ [実施例15]

表7に示す透明樹脂、近赤外線吸収色素、溶媒およびフィルム乾燥条件を採用して、実施例1と同様の手順にて樹脂製基板を製造し、さらにそれぞれ多層蒸着膜の各層の厚さについての最適化を行ったこと以外は実施例2と同

様にして、厚さ0.106mmの光学フィルターを得た。結果を表7に示す。なお、表7において、溶液の樹脂濃度はいずれも20重量%である。

[0152] 〔比較例1〕

表7に示す透明樹脂、近赤外線吸収色素、溶媒およびフィルム乾燥条件を採用して、実施例1と同様の手順にて樹脂製基板からなる光学フィルターを製造した。結果を表7に示す。

[0153] 〔比較例2〕

比較例1で得られた、厚さ0.1mm、縦60mm、横60mmの樹脂製基板の片面に近赤外線反射膜(VI)を形成し、さらに樹脂製基板のもう一方の面に近赤外線反射膜(VII)を形成し、厚さ1.01mmの光学フィルターを得た。

[0154] 近赤外線反射膜(VI)および(VII)は、実施例1のように光学薄膜設計ソフトを用いて最適化を行うのではなく、光学フィルターが表7記載の透過率および反射率を有するように特性を確認しながら膜厚および層数を設計した。近赤外線反射膜(VI)は、蒸着温度100℃で形成され、シリカ(SiO_2)層と酸化チタン(TiO_2)層とが交互に積層されてなる(合計6層)。近赤外線反射膜(VII)は、蒸着温度100℃で形成され、シリカ(SiO_2)層と酸化チタン(TiO_2)層とが交互に積層されてなる(合計4層)。

[0155] 近赤外線反射膜(VI)は、膜厚74~155nmのシリカ層と膜厚83~87nmの酸化チタン層とが交互に積層されてなる、積層数6の多層蒸着膜となった。近赤外線反射膜(VII)は、膜厚79~164nmのシリカ層と膜厚89~94nmの酸化チタン層とが交互に積層されてなる、積層数4の多層蒸着膜となった。膜構成の一例を表6に示す。

[0156]

[表6]

表 6

近赤外線反射膜	層	膜材料	光学膜厚(nd)	物理膜厚(nm)
VI	1	SiO ₂	0.196	74.76
	2	TiO ₂	0.374	83.01
	3	SiO ₂	0.399	151.79
	4	TiO ₂	0.385	85.53
	5	SiO ₂	0.407	154.86
	6	TiO ₂	0.389	86.37
樹脂製基板				
VII	7	TiO ₂	0.423	93.85
	8	SiO ₂	0.429	163.22
	9	TiO ₂	0.405	89.96
	10	SiO ₂	0.209	79.72

[0157] 実施例および比較例で使用了各種化合物は以下のとおりである。

樹脂 A : 環状オレフィン系樹脂 (樹脂合成例 1)

樹脂 B : 芳香族ポリエーテル系樹脂 (樹脂合成例 2)

樹脂 C : ポリイミド系樹脂 (樹脂合成例 3)

樹脂 D : フルオレンポリカーボネート系樹脂 (樹脂合成例 4)

樹脂 E : フルオレンポリエステル系樹脂 (樹脂合成例 5)

樹脂 F : フッ素化ポリエーテルケトン (樹脂合成例 6)

樹脂 G : 環状オレフィン系樹脂「ゼオノア 1420R」

(日本ゼオン (株) 製)

樹脂 H : 環状オレフィン系樹脂「APEL #6015」

(三井化学 (株) 製)

樹脂 I : ポリカーボネート系樹脂「ピュアエース」 (帝人 (株) 製)

樹脂 J : ポリエーテルサルホン系樹脂「スミライト FS-1300」

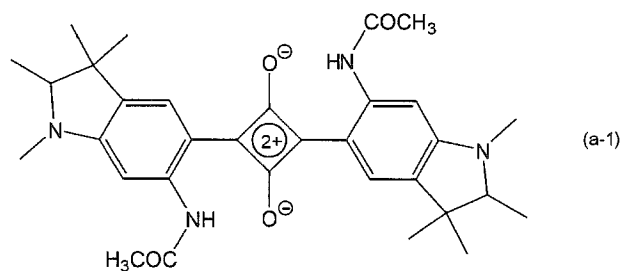
(住友ベークライト (株) 製)

樹脂 K : 耐熱アクリル系樹脂「アクリビュア」 ((株) 日本触媒製)

化合物 (a-1) : 下記式 (a-1) で表されるスクアリリウム系化合物

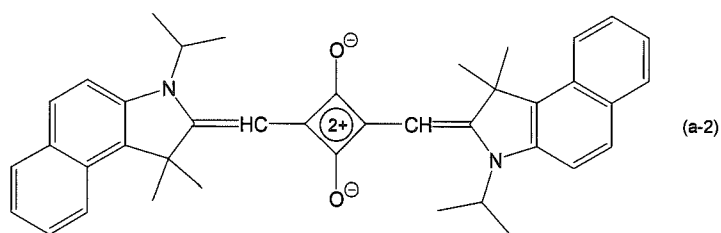
[0158]

[化12]



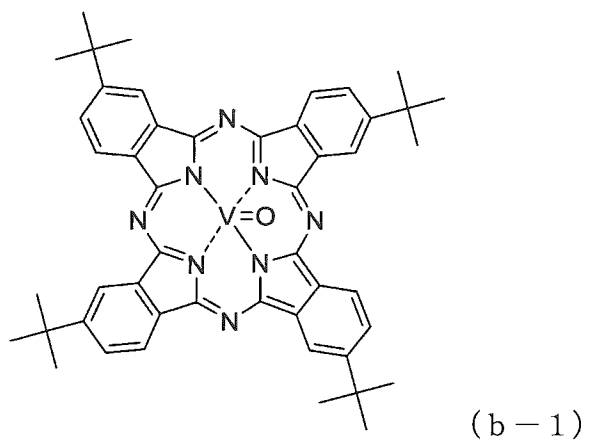
[0159] 化合物 (a-2) : 下記式 (a-2) で表されるスクアリリウム系化合物

[0160] [化13]



[0161] 化合物 (b-1) : 下記式 (b-1) で表されるフタロシアニン系化合物

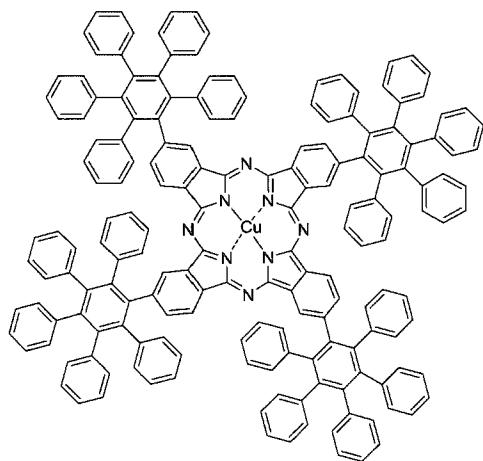
[0162] [化14]



[0163] 化合物 (b-2) : 下記式 (b-2) で表されるフタロシアニン系化合物

[0164]

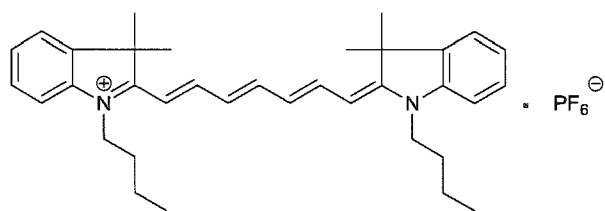
[化15]



(b-2)

[0165] 化合物 (c-1) : 下記式 (c-1) で表されるシアニン系化合物

[0166] [化16]



(c-1)

[0167] 溶媒 (1) : 塩化メチレン

溶媒 (2) : N, N-ジメチルアセトアミド

溶媒 (3) : 酢酸エチル/トルエン (重量比 : 5/5)

溶媒 (4) : シクロヘキサン/キシレン (重量比 : 7/3)

溶媒 (5) : シクロヘキサン/塩化メチレン (重量比 : 99/1)

溶媒 (6) : N-メチル-2-ピロリドン

また、表 7 における、実施例および比較例のフィルム乾燥条件は以下の通りである。

[0168] 条件 (1) : 20℃/8hr→減圧下 100℃/8hr

条件 (2) : 60℃/8hr→80℃/8hr→減圧下 140℃/8hr

条件 (3) : 60℃/8hr→80℃/8hr→減圧下 100℃/24hr

条件（４）：４０℃／４ｈｒ→６０℃／４ｈｒ→減圧下 １００℃／８
ｈ

なお、減圧乾燥前に、塗膜をガラス板から剥離した。

[0169]

[表7]

表 7		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12	実施例 13	実施例 14	実施例 15	比較例 1	比較例 2
樹脂 溶液組成	樹脂A	100	100	100	100	100	100										100	100
	樹脂B							100										
	樹脂C								100									
	樹脂D									100								
	樹脂E										100							
	樹脂F											100						
	樹脂G												100					
	樹脂H													100				
	樹脂I														100			
	樹脂J															100		
	樹脂K																	
	a-1	0.03	0.03	0.03		0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
近赤外線 吸収色素 (重量部)	a-2				0.03													
	b-1	0.01	0.01	0.01			0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01		
	b-2				0.02													
溶媒	c-1																	
	フィルム乾燥条件	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(2)	(1)	(1)	(3)	(4)	(5)	(1)	(6)	(1)	(1)	(1)
	樹脂製基板	698	698	698	676	701	706	708	705	707	706	697	699	706	712	697	698	698
多層蒸着膜	A面層数	18	26	0	26	26	26	26	26	26	26	26	26	26	26	26	0	6
	B面層数	18	20	40	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	0	4
光学 フィルタ—	波長430～580nm での透過率の平均値	87	87	84	86	87	84	83	83	84	83	86	86	83	83	87	86	86
	A面における波長800～1200nm mでの45°反射率の平均値	93	92	90	92	92	92	92	92	92	92	92	92	92	92	92	10	66
	B面における波長800～1200nm mでの45°反射率の平均値	92	92	90	92	92	92	91	91	92	92	91	92	91	91	91	10	66
	A面における波長800～1200nm mでの5°反射率の平均値	97	97	95	97	97	97	97	97	97	97	97	97	97	97	97	8	77
	B面における波長800～1200nm mでの5°反射率の平均値	97	96	95	97	97	97	96	96	97	97	96	97	96	96	96	8	77
	ゴースト光	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	BB	BB

※透過率および反射率の平均値の単位は%である。

[0170] 比較例 2 が示すように、 5° 反射率の平均値が 70%以上であっても、 45° 反射率の平均値が 70%未満であると、ゴースト光の発生が確認された。一方、各実施例が示すように、 45° 反射率の平均値が 70%以上であると、ゴースト光の発生は確認されなかった。

[0171] したがって、本発明の上記要件を満たす光学フィルターは、可視光透過率や近赤外線カット特性に優れている上にゴースト光の発生を抑えることができ、固体撮像素子用途として要求される様々な特性を同時にバランスよく満たすことが出来る。このため、本発明の光学フィルターは、従来の光学フィルターと比べて特に固体撮像素子用途に好適に用いることが出来る。

符号の説明

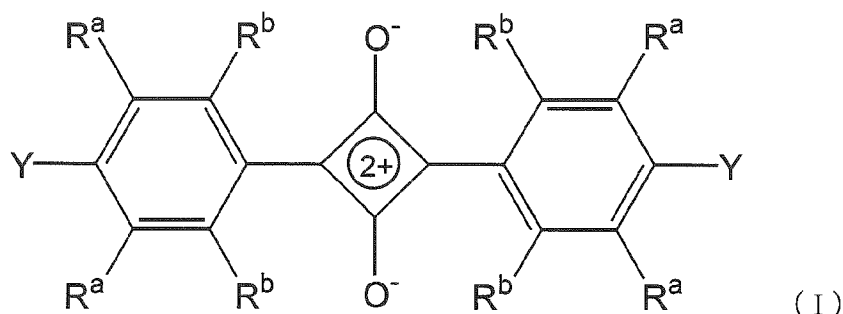
[0172] 1 : 光学フィルター
2 : 分光光度計
3 : 光
4 : 反射ミラー

請求の範囲

- [請求項1] 透明樹脂製基板と、
前記基板の少なくとも一方の面上に形成された近赤外線反射膜とを有し、
下記（A）～（B）の要件を満たす光学フィルター：
（A）波長430～580nmの領域において、光学フィルターの垂直方向から測定した場合の透過率の平均値が75%以上。
（B）波長800～1200nmの領域において、光学フィルターの垂直方向に対して45°の角度で、光学フィルターの一側の面側から測定した場合の反射率の平均値が70%以上。
- [請求項2] 前記透明樹脂製基板を構成する透明樹脂が、環状オレフィン系樹脂、芳香族ポリエーテル系樹脂、ポリイミド系樹脂、フルオレンポリカーボネート系樹脂、フルオレンポリエステル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリアリレート系樹脂、ポリサルホン系樹脂、ポリエーテルサルホン系樹脂、ポリパラフェニレン系樹脂、ポリアミドイミド系樹脂、ポリエチレンナフタレート系樹脂、フッ素化芳香族ポリマー系樹脂、（変性）アクリル系樹脂、エポキシ系樹脂、アリルエステル系樹脂およびシルセスキオキサン系樹脂からなる群より選ばれる少なくとも1種の樹脂である請求項1に記載の光学フィルター。
- [請求項3] 前記透明樹脂製基板が、近赤外線吸収色素を含有する請求項1または2に記載の光学フィルター。
- [請求項4] 前記透明樹脂製基板が、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、クロコニウム系化合物、ジチオール系化合物、ジイモニウム系化合物およびポルフィリン系化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の近赤外線吸収色素を含有する請求項3に記載の光学フィルター。
- [請求項5] 前記近赤外線吸収色素が、式（1）で表されるスクアリリウム系化

化合物および式 (II) で表されるスクアリリウム系化合物からなる群より選ばれる少なくとも 1 種を含む請求項 3 または 4 に記載の光学フィルター。

[化1]



[式 (I) 中、 R^a 、 R^b および Y は、下記 (i) または (ii) の条件を満たす：

(i) 複数ある R^a は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、スルホ基、水酸基、シアノ基、ニトロ基、カルボキシ基、リン酸基、 $-L^1$ または $-NR^eR^f$ 基を表し、ここで R^e および R^f は、それぞれ独立に水素原子、 $-L^a$ 、 $-L^b$ 、 $-L^c$ 、 $-L^d$ または $-L^e$ を表し；

複数ある R^b は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、スルホ基、水酸基、シアノ基、ニトロ基、カルボキシ基、リン酸基、 $-L^1$ または $-NR^gR^h$ 基を表し、ここで R^g および R^h は、それぞれ独立に水素原子、 $-L^a$ 、 $-L^b$ 、 $-L^c$ 、 $-L^d$ 、 $-L^e$ または $-C(O)R^i$ 基 (R^i は、 $-L^a$ 、 $-L^b$ 、 $-L^c$ 、 $-L^d$ または $-L^e$ を表す。) を表し；

複数ある Y は、それぞれ独立に $-NR^jR^k$ 基を表し、ここで R^j および R^k は、それぞれ独立に水素原子、 $-L^a$ 、 $-L^b$ 、 $-L^c$ 、 $-L^d$ または $-L^e$ を表し；

L^1 は、 L^a 、 L^b 、 L^c 、 L^d 、 L^e 、 L^f 、 L^g または L^h であり；

前記 $L^a \sim L^h$ は、

(L^a) 炭素数 1 ～ 9 の脂肪族炭化水素基、

(L^b) 炭素数 1 ～ 9 のハロゲン置換アルキル基、

(L^c) 炭素数 3 ～ 14 の脂環式炭化水素基、

(L^d) 炭素数 6 ～ 14 の芳香族炭化水素基、

(L^e) 炭素数 3 ～ 14 の複素環基、

(L^f) 炭素数 1 ～ 9 のアルコキシ基、

(L^g) 炭素数 1 ～ 9 のアシル基、または

(L^h) 炭素数 1 ～ 9 のアルコシカルボニル基

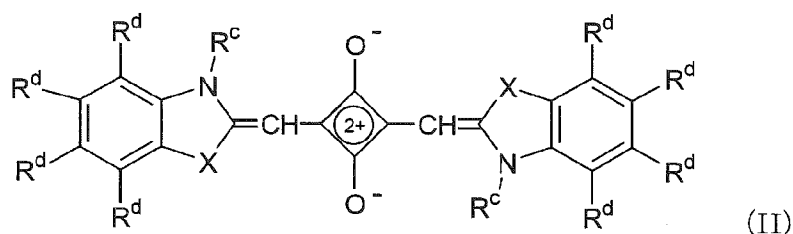
を表し、前記 L^a ～ L^h は、置換基 L を有していてもよく；

置換基 L は、炭素数 1 ～ 9 の脂肪族炭化水素基、炭素数 1 ～ 9 のハロゲン置換アルキル基、炭素数 3 ～ 14 の脂環式炭化水素基、炭素数 6 ～ 14 の芳香族炭化水素基および炭素数 3 ～ 14 の複素環基からなる群より選ばれる少なくとも 1 種であり；

前記 L^a ～ L^h は、さらにハロゲン原子、スルホ基、水酸基、シアノ基、ニトロ基、カルボキシ基、リン酸基およびアミノ基からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の原子または基を有していてもよく；

(ii) 1 つのベンゼン環上の 2 つの R^a のうちの少なくとも 1 つが、同じベンゼン環上の Y と相互に結合して、窒素原子を少なくとも 1 つ含む構成原子数 5 または 6 の複素環を形成し、前記複素環は置換基を有していてもよく、R^b および前記複素環の形成に関与しない R^a は、それぞれ独立に前記 (i) の R^b および R^a と同義である。]

[化2]

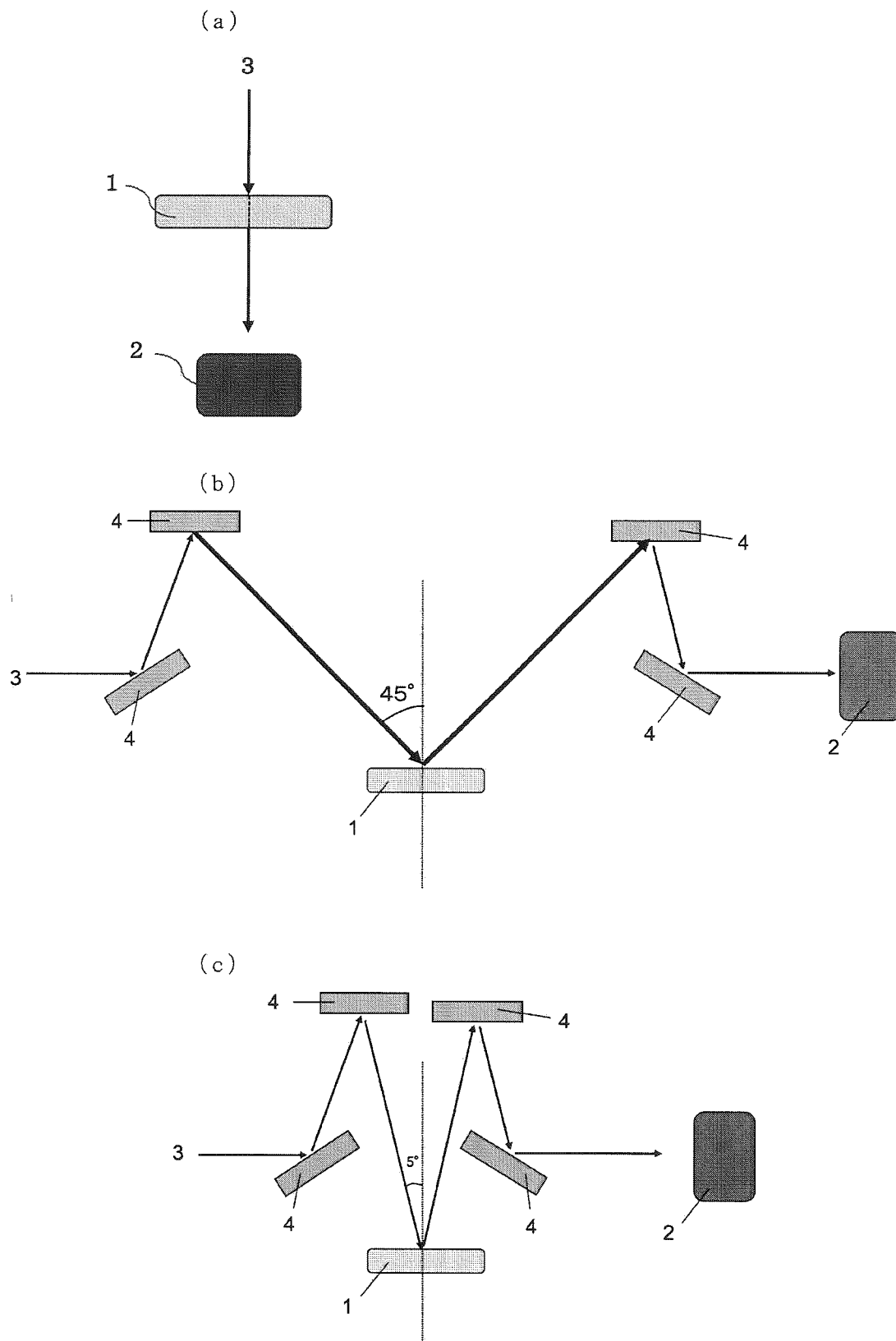


[式 (II) 中、X は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-Se-$ 、 $>N-R^c$ または $>C R^{d_2}$ を表し；複数ある R^c は、それぞれ独立に水素原子、 $-L^a$ 、 $-L^b$ 、 $-L^c$ 、 $-L^d$ または $-L^e$ を表し；複数ある R^d は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、スルホ基、水酸基、シアノ基、ニトロ

基、カルボキシ基、リン酸基、 $-L^1$ または $-NR^eR^f$ 基を表し、隣り合う R^d 同士は連結して置換基を有していてもよい環を形成してもよく； $L^a \sim L^e$ 、 L^1 、 R^e および R^f は、前記式（I）において定義した $L^a \sim L^e$ 、 L^1 、 R^e および R^f と同義である。]

- [請求項6] 波長800～1200nmの領域において、光学フィルターの垂直方向に対して45°の角度から測定した場合の反射率の平均値が、光学フィルターのいずれの面側から測定した場合においても70%以上である請求項1～5のいずれか1項に記載の光学フィルター。
- [請求項7] 前記透明樹脂製基板と、
前記基板の両面上に形成された前記近赤外線反射膜と
を有する請求項1～6のいずれか1項に記載の光学フィルター。
- [請求項8] 固体撮像装置用である請求項1～7のいずれか1項に記載の光学フィルター。
- [請求項9] 請求項1～7のいずれか1項に記載の光学フィルターを具備する固体撮像装置。
- [請求項10] 請求項1～7のいずれか1項に記載の光学フィルターを具備するカメラモジュール。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/070706

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G02B5/26(2006.01)i, B32B7/02(2006.01)i, G02B5/22(2006.01)i, G02B5/28(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)

G02B5/26, B32B7/02, G02B5/22, G02B5/28

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2013/054864 A1 (JSR Corp.), 18 April 2013 (18.04.2013), claims; paragraphs [0041] to [0087], [0094] to [0117], [0195] to [0203], [0249], [0257] to [0258] & TW 201321438 A	1-10
X	JP 2012-008532 A (JSR Corp.), 12 January 2012 (12.01.2012), claims; paragraphs [0035] to [0070], [0182] to [0193], [0213], [0232], [0260] to [0292] & CN 102262254 A & KR 10-2011-0129832 A & TW 201211125 A	1-10

☒ 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
24 October, 2014 (24.10.14)

Date of mailing of the international search report
04 November, 2014 (04.11.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/070706

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2013/038938 A1 (JSR Corp.), 21 March 2013 (21.03.2013), claims; paragraphs [0038] to [0065], [0147] to [0160], [0214] to [0235]; fig. 3 to 6 & TW 201329530 A	1-10
A	WO 2012/169447 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 13 December 2012 (13.12.2012), paragraphs [0073] to [0075], [0143] to [0159], [0165] to [0168], [0244] to [0251]; fig. 1(b) & US 2014/0091419 A1 & CA 2838581 A & KR 10-2014-0041528 A	1-10

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. G02B5/26(2006.01)i, B32B7/02(2006.01)i, G02B5/22(2006.01)i, G02B5/28(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. G02B5/26, B32B7/02, G02B5/22, G02B5/28

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

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

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

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	WO 2013/054864 A1（J S R株式会社）2013.04.18, [請求の範囲], 段落[0041]-[0087], [0094]-[0117], [0195]-[0203], [0249], [0257]-[0258] & TW 201321438 A	1-10
X	JP 2012-008532 A（J S R株式会社）2012.01.12, [特許請求の範囲], 段落[0035]-[0070], [0182]-[0193], [0213], [0232], [0260]-[0292] & CN 102262254 A & KR 10-2011-0129832 A & TW 201211125 A	1-10

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

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 4 . 1 0 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

0 4 . 1 1 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

横川 美穂

2 0

4 7 4 9

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

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	WO 2013/038938 A1 (J S R株式会社) 2013. 03. 21, [特許請求の範囲], 段落[0038]-[0065], [0147]-[0160], [0214]-[0235], [図 3]-[図 6] & TW 201329530 A	1-10
A	WO 2012/169447 A1 (旭硝子株式会社) 2012. 12. 13, 段落[0073]-[0075], [0143]-[0159], [0165]-[0168], [0244]-[0251], [図 1] (b) & US 2014/0091419 A1 & CA 2838581 A & KR 10-2014-0041528 A	1-10