



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201728732 A

(43)公開日：中華民國 106 (2017) 年 08 月 16 日

(21)申請案號：106101077

(22)申請日：中華民國 106 (2017) 年 01 月 13 日

(51)Int. Cl. : *C09K3/00* (2006.01) *C08K5/36* (2006.01)
 C08K3/10 (2006.01) *G02B5/22* (2006.01)

(30)優先權：2016/01/20 日本 2016-008715

(71)申請人：富士軟片股份有限公司 (日本) FUJIFILM CORPORATION (JP)
 日本

(72)發明人：有村啓佑 ARIMURA, KEISUKE (JP)；川島敬史 KAWASHIMA, TAKASHI (JP)；
 大河原昂広 OKAWARA, TAKAHIRO (JP)；人見誠一 HITOMI, SEIICHI (JP)

(74)代理人：葉璟宗；卓俊傑

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：13 項 圖式數：4 共 99 頁

(54)名稱

近紅外線吸收組成物、近紅外線截止濾波器的製造方法、近紅外線截止濾波器、固體攝像元件、照相機模組及紅外線感測器

(57)摘要

本發明提供一種可製造保存穩定性優異且霧度得到抑制的硬化膜的近紅外線吸收組成物。另外，本發明提供一種近紅外線截止濾波器的製造方法、近紅外線截止濾波器、固體攝像元件、照相機模組及紅外線感測器。本發明的近紅外線吸收組成物包含：銅化合物、具有 M-X 所表示的部分結構的化合物、水、以及有機溶劑；近紅外線吸收組成物的水的含量為 0.01 質量%～20 質量%。M 為 Si 等，X 為烷氧基等。



201728732

申請日: 106/01/13

IPC分類:

【發明摘要】

【中文發明名稱】近紅外線吸收組成物、近紅外線截止濾波器的製造方法、近紅外線截止濾波器、固體攝像元件、照相機模組及紅外線感測器

G09K 3/00 (2006.01)**G08K 5/36** (2006.01)**G08K 3/10** (2006.01)**G02B 5/22** (2006.01)

【中文】

本發明提供一種可製造保存穩定性優異且霧度得到抑制的硬化膜的近紅外線吸收組成物。另外，本發明提供一種近紅外線截止濾波器的製造方法、近紅外線截止濾波器、固體攝像元件、照相機模組及紅外線感測器。本發明的近紅外線吸收組成物包含：銅化合物、具有 $M-X$ 所表示的部分結構的化合物、水、以及有機溶劑；近紅外線吸收組成物的水的含量為 0.01 質量%～20 質量%。M 為 Si 等，X 為烷氧基等。

【指定代表圖】無。

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】近紅外線吸收組成物、近紅外線截止濾波器的製造方法、近紅外線截止濾波器、固體攝像元件、照相機模組及紅外線感測器

【技術領域】

【0001】 本發明是有關於一種近紅外線吸收組成物、近紅外線截止濾波器的製造方法、近紅外線截止濾波器、固體攝像元件、照相機模組及紅外線感測器。

【先前技術】

【0002】 於攝影機 (video camera)、數位靜態照相機 (digital still camera)、帶有照相機功能的行動電話等中，一直使用作為彩色圖像的固體攝像元件的電荷耦合元件 (Charge-Coupled Device, CCD) 或 互 補 式 金 屬 氧 化 膜 半 導 體 (Complementary Metal-Oxide-Semiconductor, CMOS) 等。該些固體攝像元件於其受光部中使用對近紅外線具有感度的矽光電二極體 (silicon photodiode)，故必須進行視感度修正，大多情況下使用近紅外線截止濾波器。

【0003】 近紅外線截止濾波器有時使用包含紅外線吸收劑的組成物 (近紅外線吸收組成物) 來製造。已知於近紅外線吸收組成物中除紅外線吸收劑以外，亦調配有硬化性化合物。例如，於專利文獻 1、專利文獻 2 中記載有使用烷氧基矽烷化合物作為硬化性化合物。

另一方面，作為紅外線吸收劑，已知有銅化合物等（參照專利文獻 3）。

[現有技術文獻]

[專利文獻]

【0004】 [專利文獻 1]日本專利特開 2014-203044 號公報

[專利文獻 2]國際公開 2015/129563 號公報

[專利文獻 3]日本專利特開 2015-134893 號公報

【發明內容】

【0005】 [發明所欲解決之課題]

然而，根據本發明者等人的研究可知，包含烷氧基矽烷化合物等可藉由溶膠-凝膠法而硬化的硬化性化合物的近紅外線吸收性組成物的保存穩定性容易降低。進而可知，容易於所獲得的硬化膜產生霧度。另外，專利文獻 1、專利文獻 2 中所記載的近紅外線吸收性組成物中，保存穩定性差，容易於所獲得的硬化膜產生霧度。

【0006】 另一方面，專利文獻 3 中雖記載有使用銅化合物作為紅外線吸收劑，但並無關於含有烷氧基矽烷化合物等可藉由溶膠-凝膠法而硬化的硬化性化合物時的保存穩定性及霧度的研究或教示。

【0007】 因此，本發明的目的在於提供一種可製造保存穩定性優異且霧度得到抑制的硬化膜的近紅外線吸收組成物。另外，本發明的目的在於提供一種近紅外線截止濾波器的製造方法、近紅外線截止濾波器、固體攝像元件、照相機模組及紅外線感測器。

[解決課題之手段]

【0008】 本發明者等人進行了努力研究，結果發現，藉由使用後述構成的近紅外線吸收組成物，可達成本發明的目的，從而完成了本發明。本發明提供以下內容。

<1> 一種近紅外線吸收組成物，其包含：銅化合物、具有 M-X 所表示的部分結構的化合物、水、以及有機溶劑；

近紅外線吸收組成物的水的含量為 0.01 質量%～20 質量%；

其中，M 為選自 Si、Ti、Zr 及 Al 中的原子，X 為選自羥基、烷氧基、醯氧基、磷醯氧基、磺醯氧基、胺基、肟基及 $O=C(R^a)(R^b)$ 中的一種， R^a 及 R^b 分別獨立地表示一價有機基，於 X 為 $O=C(R^a)(R^b)$ 的情況下，X 藉由羰基的氧原子的非共價電子對而與 M 鍵結。

<2> 如<1>所述的近紅外線吸收組成物，其中具有 M-X 所表示的部分結構的化合物的 M 為 Si。

<3> 如<1>或<2>所述的近紅外線吸收組成物，其中具有 M-X 所表示的部分結構的化合物的 X 為烷氧基。

<4> 如<1>至<3>中任一項所述的近紅外線吸收組成物，其中具有 M-X 所表示的部分結構的化合物為選自(甲基)丙烯酸樹脂及苯乙烯樹脂中的至少一種。

<5> 如<1>至<4>中任一項所述的近紅外線吸收組成物，其中具有 M-X 所表示的部分結構的化合物的重量平均分子量為 3000～100,000。

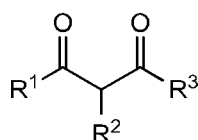
<6> 如<1>至<5>中任一項所述的近紅外線吸收組成

物，其進而包含二酮化合物。

< 7 > 如 < 6 > 所述的近紅外線吸收組成物，其中二酮化合物為下述式 (1) 所表示的化合物；

式 (1)

[化 1]



式中， $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ 分別獨立地表示氫原子或取代基。

< 8 > 一種近紅外線截止濾波器的製造方法，其包括使用如 < 1 > 至 < 7 > 中任一項所述的近紅外線吸收組成物而形成近紅外線吸收組成物層的步驟。

< 9 > 一種近紅外線截止濾波器，其使用如 < 1 > 至 < 7 > 中任一項所述的近紅外線吸收組成物。

< 10 > 如 < 9 > 所述的近紅外線截止濾波器，其進而具有選自介電體多層膜及紫外線吸收膜中的至少一種。

< 11 > 一種固體攝像元件，其具有如 < 9 > 或 < 10 > 所述的近紅外線截止濾波器。

< 12 > 一種照相機模組，其具有如 < 9 > 或 < 10 > 所述的近紅外線截止濾波器。

< 13 > 一種紅外線感測器，其具有如 < 9 > 或 < 10 > 所述的

近紅外線截止濾波器。

[發明的效果]

【0009】 根據本發明，能夠提供一種可製造保存穩定性優異且霧度得到抑制的硬化膜的近紅外線吸收組成物。另外，本發明能夠提供一種近紅外線截止濾波器的製造方法、近紅外線截止濾波器、固體攝像元件、照相機模組及紅外線感測器。

【圖式簡單說明】

【0010】

圖 1 為表示本發明的實施形態的具有近紅外線截止濾波器的照相機模組的構成的概略剖面圖。

圖 2 為表示照相機模組中的近紅外線截止濾波器周邊部分的一例的概略剖面圖。

圖 3 為表示照相機模組中的近紅外線截止濾波器周邊部分的一例的概略剖面圖。

圖 4 為表示照相機模組中的近紅外線截止濾波器周邊部分的一例的概略剖面圖。

【實施方式】

【0011】 以下，對本發明的內容進行詳細說明。再者，本說明書中，所謂「～」是以包含其前後所記載的數值作為下限值及上限值的含義而使用。

本說明書中，「(甲基)丙烯酸酯」表示丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯，「(甲基)烯丙基」表示烯丙基及甲基烯丙基，「(甲基)丙烯酸」

表示丙烯酸及甲基丙烯酸，「(甲基)丙烯醯基」表示丙烯醯基及甲基丙烯醯基。

本說明書的基（原子團）的表述中，未記載經取代及未經取代的表述包含不具有取代基的基（原子團），並且亦包含具有取代基的基（原子團）。

本說明書中，化學式中的 **Me** 表示甲基，**Et** 表示乙基，**Pr** 表示丙基，**Bu** 表示丁基，**Ph** 表示苯基。

本說明書中，所謂近紅外線，是指波長範圍為 700 nm～2500 nm 的光（電磁波）。

本說明書中，所謂總固體成分，是指自組成物的所有成分中去除溶劑的成分的總質量。

本說明書中，重量平均分子量及數量平均分子量可以藉由凝膠滲透層析法（Gel Permeation Chromatography，GPC）測定所得的聚苯乙烯換算值的形式來定義。

【0012】 <近紅外線吸收組成物>

本發明的近紅外線吸收組成物包含：銅化合物、具有 **M-X** 所表示的部分結構的化合物、水、以及有機溶劑；水的含量為 0.01 質量%～20 質量%。其中，**M** 為選自 **Si**、**Ti**、**Zr** 及 **Al** 中的原子，**X** 為選自羥基、烷氧基、醯氧基、磷醯氧基、磺醯氧基、胺基、肟基及 $\text{O}=\text{C}(\text{R}^a)(\text{R}^b)$ 中的一種，**R^a** 及 **R^b** 分別獨立地表示一價有機基，於 **X** 為 $\text{O}=\text{C}(\text{R}^a)(\text{R}^b)$ 的情況下，**X** 藉由羰基的氧原子的非共價電子對而與 **M** 鍵結。

【0013】 所述具有 M-X 所表示的部分結構的化合物（以下，亦稱為化合物 MX）為藉由水解及縮聚反應而硬化的化合物。另外，銅化合物由於紅外線遮蔽性及可見透明性優異，因此藉由將銅化合物用作紅外線吸收劑，可製造紅外線遮蔽性及可見透明性優異的硬化膜。

另一方面，根據本發明者等人的研究可知，銅化合物有作為促進化合物 MX 的硬化反應的觸媒發揮功能的情況。因此，若併用銅化合物與化合物 MX，則保存穩定性會降低。進而可知，所獲得的硬化膜的霧度容易變大。

然而，根據本發明，於包含銅化合物與化合物 MX 的近紅外線吸收組成物中，藉由將水的含量設為 0.01 質量%～20 質量%，可獲得具有優異的保存穩定性且霧度小的硬化膜。作為該理由，推測是由以下引起。推測，藉由將近紅外線吸收組成物的水的含量設為 0.01 質量%～20 質量%，近紅外線吸收組成物中的銅化合物與其他成分的相容性適度降低而銅化合物容易存在於化合物 MX 的反應體系外，相對於化合物 MX 的觸媒作用降低，因此保存穩定性提高。且推測，若近紅外線吸收組成物的水的含量多，則於保管時進行化合物 MX 的水解及縮聚反應，從而保存穩定性會降低，藉由將水的含量設為 20 質量%以下，可抑制保管時的化合物 MX 的反應。另外，若近紅外線吸收組成物的水的含量過多，則近紅外線吸收組成物中的銅化合物與其他成分的相容性降低而銅化合物容易析出，所獲得的硬化膜的霧度會增加，藉由將水的

含量設為 20 質量%以下，可抑制銅化合物的析出，從而可製造霧度小的硬化膜。

【0014】 另外，根據本發明者等人的研究可知，銅化合物作為自由基聚合性化合物的自由基聚合反應的聚合抑制劑發揮作用。因此，於包含銅化合物的近紅外線吸收組成物中，於使用自由基聚合性化合物作為硬化性化合物的情況下，自由基聚合反應有時未充分進行，從而有所獲得的硬化膜的耐久性（例如，耐溶劑性、耐熱性等）不充分的情況。另一方面，化合物 MX 於銅化合物的存在下亦充分地進行硬化反應，因此亦可製造耐久性優異的硬化膜。因此，根據本發明，可製造耐久性優異的硬化膜。

【0015】 本發明的近紅外線吸收組成物的水的含量為 0.01 質量%～20 質量%，較佳為 0.01 質量%～10 質量%，更佳為 0.1 質量%～1 質量%。

另外，相對於銅化合物的 100 質量份，較佳為含有 0.04 質量份～80 質量份的水，更佳為 0.04 質量份～40 質量份，進而佳為 0.4 質量份～4 質量份。

另外，相對於化合物 MX 的 100 質量份，較佳為含有 0.04 質量份～80 質量份的水，更佳為 0.04 質量份～40 質量份，進而佳為 0.4 質量份～4 質量份。

另外，相對於有機溶劑的 100 質量份，較佳為含有 0.02 質量份～40 質量份的水，更佳為 0.02 質量份～20 質量份，進而佳為 0.2 質量份～2 質量份。

再者，本發明中，近紅外線吸收組成物中的水的含量為藉由卡爾費歇爾（Kcal Fischer）法而測定的值。具體而言，使用卡爾費歇爾水分計（三菱化學控股（Mitsubishi Chemical Holdings）公司製造，KF-06）而對測定試樣的水分量進行測定，並設為水分量/測定試樣的質量×100 來測定水的含量。

【0016】 以下，對本發明的近紅外線吸收組成物的各成分進行說明。

【0017】 $\ll$ 具有 M-X 所表示的部分結構的化合物（化合物 MX） $\gg$

本發明的近紅外線吸收組成物含有具有 M-X 所表示的部分結構的化合物。

M 為選自 Si、Ti、Zr 及 Al 中的原子，較佳為 Si、Ti、Zr，更佳為 Si。

X 為選自羥基、烷氧基、醯氧基、磷醯氧基、磺醯氧基、胺基、肟基及 $O=C(R^a)(R^b)$ 中的一種，較佳為烷氧基、醯氧基及肟基，更佳為烷氧基。再者，於 X 為 $O=C(R^a)(R^b)$ 的情況下，X 藉由羰基（-CO-）的氧原子的非共價電子對而與 M 鍵結。R^a 及 R^b 分別獨立地表示一價有機基。

尤其，M-X 所表示的部分結構較佳為 M 為 Si、X 為烷氧基的組合。藉由該組合，具有適度的反應性，因此近紅外線吸收組成物的保存穩定性變得良好。進而容易形成耐熱性更優異的膜。

【0018】 烷氧基的碳數較佳為 1～20，更佳為 1～10，進而佳為 1

～5，尤佳為 1～2。烷氧基可為直鏈、分支、環狀的任一種，較佳為直鏈或分支，更佳為直鏈。烷氧基可未經取代，亦可具有取代基，較佳為未經取代。作為取代基，可列舉：鹵素原子（較佳為氟原子）、聚合性基（例如，乙烯基、(甲基)丙烯醯基、苯乙烯基、環氧基、氧雜環丁烷基等）、胺基、異氰酸酯基、異三聚氰酸酯基、脲基、巯基、硫醚基、磺基、羧基、羥基等。

作為醯氧基，例如可列舉：碳數 2～30 的經取代或未經取代的烷基羧氧基、碳數 6～30 的經取代或未經取代的芳基羧氧基等。作為取代基，可列舉所述者。

肟基的碳數較佳為 1～20，更佳為 1～10，進而佳為 1～5。例如可列舉乙基甲基酮肟基等。

作為胺基，可列舉：胺基、碳數 1～30 的經取代或未經取代的烷基胺基、碳數 6～30 的經取代或未經取代的芳基胺基、碳數 0～30 的雜環胺基等。作為具體例，可列舉：胺基、甲基胺基、二甲基胺基、苯胺基、N-甲基-苯胺基、二苯基胺基、N-1,3,5-三嗪-2-基胺基等。作為取代基，可列舉所述者。

作為 R^a 及 R^b 所表示的一價有機基，可列舉：烷基、芳基、 $-R^{101}-COR^{102}$ 所表示的基等。

烷基的碳數較佳為 1～20，更佳為 1～10。烷基可為直鏈、分支、環狀的任一種。烷基可未經取代，亦可具有所述取代基。

芳基的碳數較佳為 6～20，更佳為 6～12。芳基可未經取代，亦可具有所述取代基。

$-R^{101}-COR^{102}$ 所表示的基中， R^{101} 表示伸烷基， R^{102} 表示烷基或芳基。

R^{101} 所表示的伸烷基的碳數較佳為 1~20，更佳為 1~10。伸烷基可為直鏈、分支、環狀的任一種。伸烷基可未經取代，亦可具有所述取代基。

R^{102} 所表示的烷基及芳基可列舉 R^a 、 R^b 中所說明者，較佳範圍亦相同。

【0019】 具有 $M-X$ 所表示的部分結構的化合物可為低分子化合物、聚合物的任一形態，就紅外線吸收組成物的保存穩定性的觀點而言，較佳為聚合物。

具有 $M-X$ 所表示的部分結構的化合物中，低分子化合物的分子量較佳為 100~1000。上限較佳為 800 以下，更佳為 700 以下。再者，分子量為根據結構式求出的理論值。

具有 $M-X$ 所表示的部分結構的化合物中，聚合物型化合物的重量平均分子量較佳為 500~300,000。下限較佳為 1000 以上，更佳為 2000 以上。上限較佳為 250,000 以下，更佳為 200,000 以下。

【0020】 $\langle \langle \langle \text{低分子化合物} \rangle \rangle \rangle$

具有 $M-X$ 所表示的部分結構的化合物中，作為低分子化合物，例如可列舉下述 ($MX1$) 所表示的化合物。



M 表示選自 Si、Ti、Zr 及 Al 中的原子， X^1 表示取代基或配位體，m 個 X^1 中，至少一個為選自羥基、烷氧基、醯氧基、磷醯氧基、磺醯氧基、胺基、肟基及 $O=C(R^a)(R^b)$ 中的一種， X^1 彼此可分別鍵結而形成環，m 表示 M 與 X^1 的結合鍵的個數。

【0021】 M 為選自 Si、Ti、Zr 及 Al 中的原子，較佳為 Si、Ti、Zr，更佳為 Si。

X^1 表示取代基或配位體，m 個 X^1 中，至少一個為選自羥基、烷氧基、醯氧基、磷醯氧基、磺醯氧基、胺基、肟基及 $O=C(R^a)(R^b)$ 中的一種，較佳為 m 個 X^1 中，至少一個為選自烷氧基、醯氧基及肟基中的一種，更佳為 m 個 X^1 中，至少一個為烷氧基，進而佳為 X^1 全部為烷氧基。

取代基及配位體中，羥基、烷氧基、醯氧基、磷醯氧基、磺醯氧基、胺基、肟基及 $O=C(R^a)(R^b)$ 的含義與所述者相同，較佳範圍亦相同。

作為羥基、烷氧基、醯氧基、磷醯氧基、磺醯氧基、胺基、肟基以外的取代基，較佳為烴基。作為烴基，可列舉：烷基、烯基、芳基等。

烷基可為直鏈狀、分支狀或環狀的任一種。直鏈狀烷基的碳數較佳為 1~20，更佳為 1~12，進而佳為 1~8。分支狀烷基的碳數較佳為 3~20，更佳為 3~12，進而佳為 3~8。環狀烷基可為單環、多環的任一種。環狀烷基的碳數較佳為 3~20，更佳為 4~10，進而佳為 6~10。

烯基的碳數較佳為 2~10，更佳為 2~8，進而佳為 2~4。

芳基的碳數較佳為 6~18，更佳為 6~14，進而佳為 6~10。

烴基亦可具有取代基，作為取代基，可列舉：烷基、鹵素原子（較佳為氟原子）、聚合性基（例如，乙烯基、(甲基)丙烯醯基、苯乙烯基、環氧基、氧雜環丁烷基等）、胺基、異氰酸酯基、異三聚氰酸酯基、脲基、巰基、硫醚基、磺基、羧基、羥基、烷氧基等。

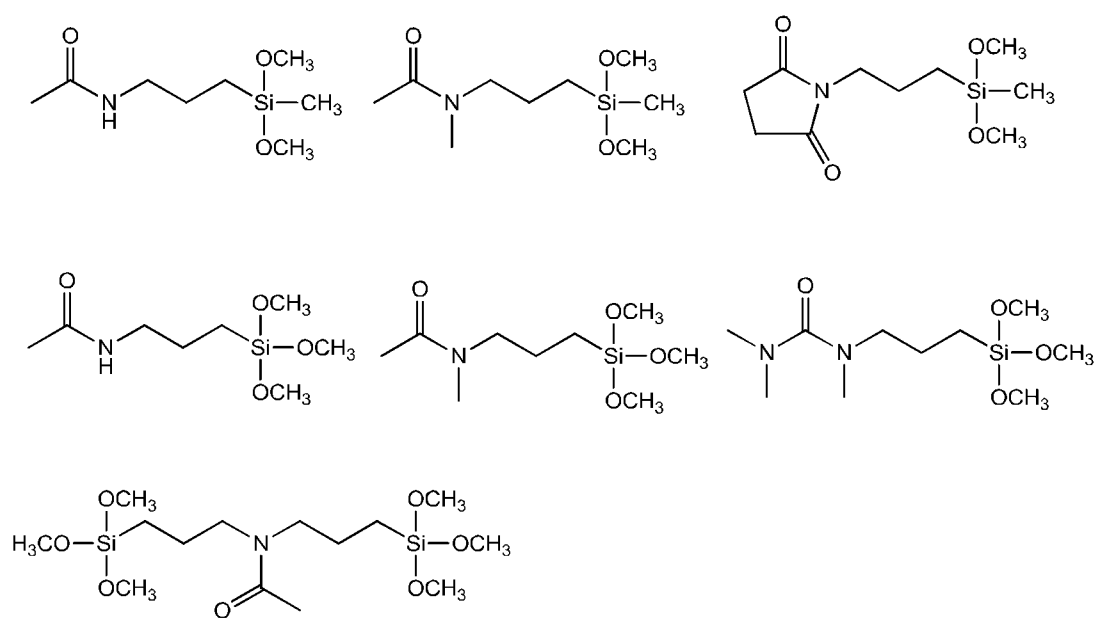
【0022】（MX1）所表示的化合物較佳為具有烷氧基矽烷基的化合物（ $M=Si$ 、 X^1 的至少一者為烷氧基的化合物）。烷氧基矽烷基中的烷氧基的碳數較佳為 1~5，更佳為 1~3，尤佳為 1 或 2。烷氧基矽烷基較佳為於一分子中具有兩個以上，更佳為具有兩個~三個。另外，具有烷氧基矽烷基的化合物可列舉：四烷氧基矽烷化合物、三烷氧基矽烷化合物（具有三烷氧基矽烷基的化合物）、二烷氧基矽烷化合物（具有二烷氧基矽烷基的化合物）、單烷氧基矽烷化合物（具有單烷氧基矽烷基的化合物）。較佳為三烷氧基矽烷化合物、二烷氧基矽烷化合物。另外，於使用四烷氧基矽烷化合物的情況下，較佳為併用四烷氧基矽烷化合物與選自三烷氧基矽烷化合物、二烷氧基矽烷化合物及單烷氧基矽烷化合物中的一種（較佳為三烷氧基矽烷化合物；更佳為具有芳基（較佳為苯基）的三烷氧基矽烷化合物）。根據該態樣，膜的柔軟性提高，不易產生龜裂等。另外，於併用四烷氧基矽烷化合物與三烷氧基矽烷化合物的情況下，質量比較佳為四烷氧基矽烷化合物：三烷氧基矽

烷化合物=50：50～80：20。

【0023】 作為 M 由 Si 表示的化合物，可列舉：四乙氧基矽烷、四甲氧基矽烷、甲基三甲氧基矽烷、乙基三甲氧基矽烷、正丙基三甲氧基矽烷、異丙基三甲氧基矽烷、丁基三甲氧基矽烷、異丁基三甲氧基矽烷、二甲基二甲氧基矽烷、苯基三甲氧基矽烷、甲基三乙氧基矽烷、二甲基二乙氧基矽烷、苯基三乙氧基矽烷、苯基三異丙氧基矽烷、苯基三正丙氧基矽烷、乙基三乙氧基矽烷、正丙基三乙氧基矽烷、異丙基三乙氧基矽烷、己基三甲氧基矽烷、己基三乙氧基矽烷、辛基三乙氧基矽烷、癸基三甲氧基矽烷、1,6-雙(三甲氧基矽烷基)己烷、三氟丙基三甲氧基矽烷、六甲基二矽氮烷、乙烯基三甲氧基矽烷、乙烯基三乙氧基矽烷、2-(3,4-環氧基環己基)乙基三甲氧基矽烷、3-縮水甘油氧基丙基甲基二甲氧基矽烷、3-縮水甘油氧基丙基三甲氧基矽烷、3-縮水甘油氧基丙基甲基二乙氧基矽烷、3-縮水甘油氧基丙基三乙氧基矽烷、對苯乙烯基三甲氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基甲基二乙氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基三乙氧基矽烷、3-丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、N-2-(胺基乙基)-3-胺基丙基甲基二甲氧基矽烷、N-2-(胺基乙基)-3-胺基丙基三甲氧基矽烷、3-胺基丙基三甲氧基矽烷、3-胺基丙基三乙氧基矽烷、3-三乙氧基矽烷基-N-(1,3-二甲基-亞丁基)丙基胺、N-苯基-3-胺基丙基三甲氧基矽烷、N-(乙烯基苄基)-2-胺基乙基-3-胺基丙基三甲氧基矽烷的鹽酸鹽、三-(3-三甲氧基矽烷基丙基)異三聚氰酸酯、3-脲基丙基三乙氧基矽烷、3-巰基丙基甲基二

甲氧基矽烷、3-巯基丙基三甲氧基矽烷、雙(三乙氧基矽烷基丙基)四硫醚、3-異氰酸酯基丙基三乙氧基矽烷等。另外，亦可使用下述化合物。

[化 2]



【0024】 作為市售品，可列舉：信越矽利光（Shinetsu silicone）公司製造的 KBM-13、KBM-22、KBM-103、KBE-13、KBE-22、KBE-103、KBM-3033、KBE-3033、KBM-3063、KBM-3066、KBM-3086、KBE-3063、KBE-3083、KBM-3103、KBM-7103、SZ-31、KPN-3504、KBM-1003、KBE-1003、KBM-303、KBM-402、KBM-403、KBE-402、KBE-403、KBM-1403、KBM-502、KBM-503、KBE-502、KBE-503、KBM-5103、KBM-602、KBM-603、KBM-903、KBE-903、KBE-9103、KBM-573、KBM-575、KBM-9659、KBE-585、KBM-802、KBM-803、KBE-846、KBE-9007、X-40-1053、

X-41-1059A、X-41-1056、X-41-1805、X-41-1818、X-41-1810、X-40-2651、X-40-2655A、KR-513、KC-89S、KR-500、X-40-9225、X-40-9246、X-40-9250、KR-401N、X-40-9227、X-40-9247、KR-510、KR-9218、KR-213、X-40-2308、X-40-9238 等。

【0025】 作為 M 由 Ti 表示的化合物，可列舉：四異丙基鈦酸酯、四正丁基鈦酸酯、丁基鈦酸酯二聚物、四辛基鈦酸酯、雙(乙醯丙酮)二異丙氧基鈦酸酯、四乙醯丙酮鈦、雙(乙醯乙酸乙酯)二異丙氧基鈦酸酯、磷酸鈦化合物、二-2-乙基己氧基雙(2-乙基-3-羥基六氧化物)鈦、乳酸鈦銨鹽、乳酸鈦、雙(三乙醇胺)二異丙氧基鈦酸酯、第三戊基鈦酸酯、四-第三丁基鈦酸酯、四硬脂基鈦酸酯、鈦-1,3-丙二氧基雙(乙醯乙酸乙酯)、十二烷基苯磺酸鈦化合物、異硬脂酸鈦、二乙醇胺鈦酸酯、胺乙基胺基乙醇鈦等。作為市售品，可列舉：松本精細化工 (Matsumoto Fine Chemical) 公司製造的歐卡帝庫 (Orgatix) 系列 (例如，TA-10、TA-21、TA-23、TA-30、TC-100、TC-401、TC-710、TC-1040、TC-201、TC-750、TC-300、TC-310、TC-315、TC-400、TA-60、TA-80、TA-90、TC-120、TC-220、TC-730、TC-810、TC-800、TC-500、TC-510 等)，味之素精細化學 (Ajinomoto Fine-Techno) 公司製造的普蘭埃克特 (Plenact) 系列 (例如，TTS、46B、55、41B、38S、138S、238S、338X、44、9SA、ET 等)。

【0026】 作為 M 由 Zr 表示的化合物，可列舉：四正丙醇鋯、四正丁醇鋯、四乙醯丙酮鋯、三丁氧基單乙醯丙酮鋯、二丁氧基雙(乙

醯乙酸乙酯)鋇等。作為市售品，可列舉：松本精細化工(Matsumoto Fine Chemical)公司製造的歐卡帝庫(Orgatix)系列(例如，ZA-45、ZA-65、ZC-150、ZC-540、ZC-700、ZC-580、ZC-200、ZC-320、ZC-126、ZC-300 等)。

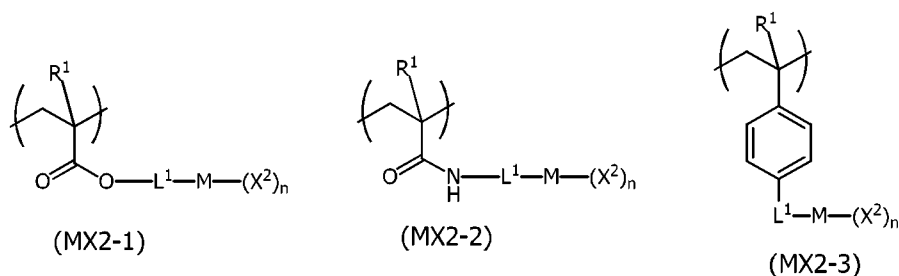
【0027】 作為 M 由 Al 表示的化合物，可列舉乙醯乙酸烷基酯二異丙醇鋁等。作為市售品，可列舉味之素精細化學(Ajinomoto Fine-Techno)公司製造的普蘭埃克特(Plenact) AL-M 等。

【0028】 <<< 聚合物型化合物 >>>

具有 M-X 所表示的部分結構的化合物中，作為聚合物型化合物，例如可列舉：(甲基)丙烯酸樹脂、苯乙烯樹脂、聚矽氧烷等。作為(甲基)丙烯酸樹脂，可列舉(甲基)丙烯酸樹脂、(甲基)丙烯醯胺樹脂等。就保存穩定性、皮膜性的提高、塗佈液黏度調整的容易性這一理由而言，聚合物型化合物較佳為選自(甲基)丙烯酸樹脂(較佳為(甲基)丙烯酸樹脂、(甲基)丙烯醯胺樹脂)、及苯乙烯樹脂中的至少一種。

作為聚合物型化合物的具體例，例如可列舉具有選自下述(MX2-1)所表示的重複單元、下述(MX2-2)所表示的重複單元及下述(MX2-3)所表示的重複單元中的一種的聚合物等。

【0029】 [化 3]



【0030】 M 表示選自 Si、Ti、Zr 及 Al 中的原子， X^2 表示取代基或配位體， n 個 X^2 中，至少一個為選自羥基、烷氧基、醯氧基、磷醯氧基、磺醯氧基、胺基、肟基及 $\text{O}=\text{C}(\text{R}^a)(\text{R}^b)$ 中的一種， X^2 彼此可分別鍵結而形成環， R^1 表示氫原子或烷基， L^1 表示單鍵或二價連結基， n 表示 M 與 X^2 的結合鍵的個數。

【0031】 M 及 X^2 的含義分別與 (MX1) 的 M 及 X^1 相同，較佳範圍亦相同。

R^1 表示氫原子或烷基。烷基的碳數較佳為 1~5，更佳為 1~3，尤佳為 1。烷基較佳為直鏈、分支的任一種，更佳為直鏈。烷基的氫原子的一部分或全部可經鹵素原子（較佳為氟原子）取代。

L^1 表示單鍵或二價連結基。作為二價連結基，可列舉：伸烷基、伸芳基、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{NR}^{10}-$ （ R^{10} 表示氫原子或烷基，較佳為氫原子）、或包含該些的組合的基，較佳為伸烷基、包含伸芳基及伸烷基的至少一個與 $-\text{O}-$ 的組合的基。

伸烷基的碳數較佳為 1~30，更佳為 1~15，進而佳為 1~10。伸烷基可具有取代基，較佳為未經取代。伸烷基可為直鏈、分支、環狀的任一種。另外，環狀伸烷基可為單環、多環的任一種。

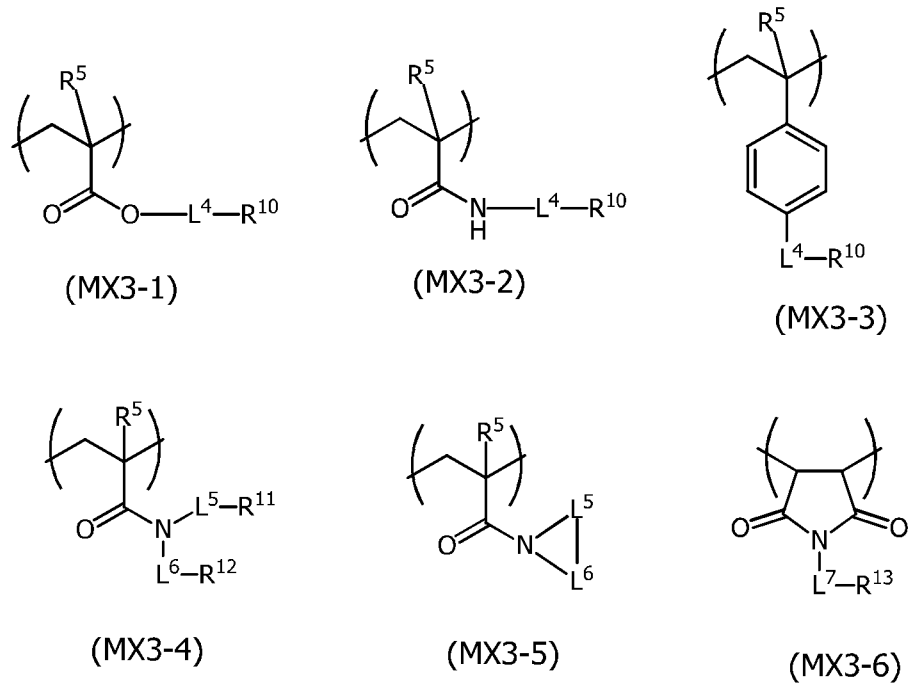
伸芳基的碳數較佳為 6～18，更佳為 6～14，進而佳為 6～10，尤佳為伸苯基。

【0032】 除式 (MX2-1)、式 (MX2-2)、式 (MX2-3) 所表示的重複單元以外，所述聚合物型化合物亦可含有其他重複單元。

作為構成其他重複單元的成分，可參考日本專利特開 2010-106268 號公報的段落編號 0068～段落編號 0075（相對應的美國專利申請公開第 2011/0124824 號說明書的[0112]～[0118]）中揭示的共聚合成分的記載，將該些內容併入至本說明書中。

作為較佳的其他重複單元，可列舉下述式 (MX3-1) ～式 (MX3-6) 所表示的重複單元。

【0033】 [化 4]



式 (MX3-1) ～式 (MX3-6) 中，R⁵ 表示氫原子或烷基，L⁴

～ L^7 分別獨立地表示單鍵或二價連結基， $R^{10} \sim R^{13}$ 分別獨立地表示烷基或芳基。

【0034】 R^5 的含義與式 (MX2-1) ～式 (MX2-3) 的 R^1 相同，較佳範圍亦相同。

$L^4 \sim L^7$ 的含義與式 (MX2-1) ～式 (MX2-3) 的 L^1 相同，較佳範圍亦相同。

【0035】 R^{10} 所表示的烷基可為直鏈狀、分支狀或環狀的任一種，較佳為環狀。烷基的碳數較佳為 1～30，更佳為 1～20，進而佳為 1～10。烷基可具有取代基，作為取代基，可列舉所述者。

R^{10} 所表示的芳基可為單環，亦可為多環，較佳為單環。芳基的碳數較佳為 6～18，更佳為 6～12，進而佳為 6。

R^{10} 較佳為環狀烷基或環狀芳基。

【0036】 R^{11} 、 R^{12} 所表示的烷基可為直鏈狀、分支狀或環狀的任一種，較佳為直鏈狀或分支狀。烷基可具有取代基，作為取代基，可列舉所述者。烷基的碳數較佳為 1～12，更佳為 1～6，進而佳為 1～4。

R^{11} 、 R^{12} 所表示的芳基可為單環，亦可為多環，較佳為單環。芳基的碳數較佳為 6～18，更佳為 6～12，進而佳為 6。

R^{11} 、 R^{12} 較佳為直鏈狀烷基或分支狀烷基。

【0037】 R^{13} 所表示的烷基可為直鏈狀、分支狀或環狀的任一種，較佳為直鏈狀或分支狀。烷基可具有取代基，作為取代基，可列舉所述者。烷基的碳數較佳為 1～12，更佳為 1～6，進而佳為 1

～4。

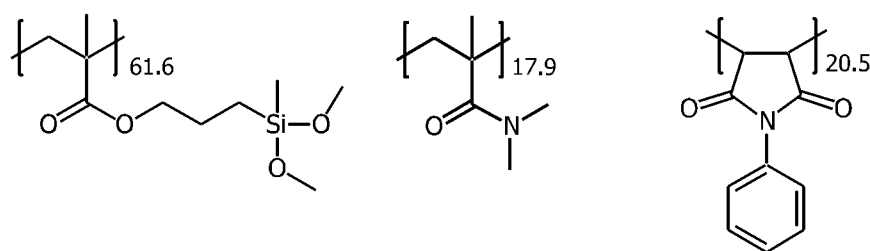
R^{13} 所表示的芳基可為單環，亦可為多環，較佳為單環。芳基的碳數較佳為 6～18，更佳為 6～12，進而佳為 6。

R^{13} 較佳為直鏈狀或分支狀的烷基、或芳基。

【0038】 於所述聚合物型化合物包含其他重複單元（較佳為式（MX3-1）～式（MX3-6）所表示的重複單元）的情況下，式（MX2-1）～式（MX2-3）所表示的重複單元的合計與其他重複單元的合計的莫耳比較佳為 95：5～20：80，更佳為 90：10～40：60。藉由於所述範圍內提高式（MX2-1）～式（MX2-3）所表示的重複單元的含有率，存在耐濕性及耐溶劑性進一步提高的傾向。另外，藉由於所述範圍內降低式（MX2-1）～式（MX2-3）所表示的重複單元的含有率，存在耐熱性進一步提高的傾向。

【0039】 作為 M 為 Si 的聚合物型化合物，例如可列舉下述結構。再者，重複單元中記載的數值為莫耳比。

【0040】 [化 5]



【0041】 本發明中，作為具有 M-X 所表示的部分結構的聚合物型化合物，亦可使用聚矽氧烷。作為聚矽氧烷，可列舉：信越矽利

光公司製造的 KC-89S、KR-500、X-40-9225、X-40-9246、X-40-9250（均為具有甲氧基的甲基系矽酮烷氧基寡聚物），KR-9218、KR-213、KR-510、X-40-9227、X-40-9247（均為具有甲氧基的甲基苯基系矽酮烷氧基寡聚物），X-41-1053、X-41-1059A、X-41-1056、X-41-1805、X-41-1818、X-41-1810、KR-513、X-40-2672B、X-40-9272B、X-40-2651、X-40-2308、X-40-9238（矽酮烷氧基寡聚物）等。

【0042】 本發明的近紅外線吸收組成物較佳為相對於近紅外線吸收組成物的總固體成分而含有 15 質量%以上的具有 M-X 所表示的部分結構的化合物，更佳為含有 20 質量%以上，進而佳為含有 25 質量%以上。上限並無特別限定，較佳為 99 質量%以下，更佳為 90 質量%以下，進而佳為 80 質量%以下，進一步佳為 70 質量%以下。若具有 M-X 所表示的部分結構的化合物的含量為所述範圍內，則容易形成耐熱性優異的膜。

另外，具有 M-X 所表示的部分結構的化合物與銅化合物的質量比較佳為具有 M-X 所表示的部分結構的化合物：銅化合物=15：85～90：10，更佳為 20：80～80：20，進而佳為 25：75～70：30。若兩者的比為所述範圍內，則容易形成維持高近紅外線遮蔽性且耐熱性優異的膜。

【0043】 本發明中，亦可設為具有 M-X 所表示的部分結構的化合物實質上是由選自所述低分子化合物及聚合物型化合物中的一種構成的態樣。再者，所謂「實質上是由選自低分子化合物及聚合

物型化合物中的一種構成」，例如於低分子化合物及聚合物型化合物中，較佳為目標型化合物以外的含量於具有 M-X 所表示的部分結構的化合物的總量中為 1 質量%以下，更佳為 0.5 質量%以下，進而佳為不含有。例如於目標型化合物為聚合物型化合物的情況下，低分子化合物相當於除目標型化合物以外的化合物。

另外，本發明中，具有 M-X 所表示的部分結構的化合物亦可組合使用選自低分子化合物中的一種以上與選自聚合物型化合物中的一種以上。低分子化合物的合計與聚合物型化合物的合計的質量比較佳為 1：9～5：5，更佳為 1：9～4：6，尤佳為 1：9～3：7。

【0044】 <<銅化合物>>

本發明的近紅外線吸收組成物含有銅化合物。銅化合物較佳為紅外線吸收劑。作為紅外線吸收劑的銅化合物較佳為於紅外範圍的波長範圍（較佳為波長 700 nm～1200 nm 的範圍）具有吸收、並透過可見範圍（較佳為波長 400 nm～650 nm 的範圍）的波長的光的化合物。

【0045】 本發明中，用作紅外線吸收劑的銅化合物較佳為銅錯合物。銅錯合物較佳為銅與具有相對於銅的配位部位的化合物（配位體）的錯合物。作為相對於銅的配位部位，可列舉以陰離子進行配位的配位部位、以非共價電子對進行配位的配位原子。銅錯合物亦可具有兩個以上的配位體。於具有兩個以上的配位體的情況下，各個配位體可相同亦可不同。銅錯合物可例示 4 配位、5

配位及 6 配位，較佳為 4 配位及 5 配位，更佳為 5 配位。另外，銅錯合物較佳為藉由銅與配位體而形成 5 員環及/或 6 員環。此種銅錯合物的形狀穩定，錯合物穩定性優異。

【0046】 本發明中，銅錯合物亦較佳為酞菁銅錯合物以外的銅錯合物。此處，所謂酞菁銅錯合物，為將具有酞菁骨架的化合物作為配位體的銅錯合物。具有酞菁骨架的化合物於分子整體中 π 電子共軛系擴展，並採取平面結構。酞菁銅錯合物藉由 π - π^* 躍遷 (π - π^* transition) 吸收光。為了藉由 π - π^* 躍遷吸收紅外範圍的光，需要形成配位體的化合物採取長的共軛結構。然而，若加長配位體的共軛結構，則有可見光透過性降低的傾向。因此，有時酞菁銅錯合物的可見光透過性不充分。

另外，銅錯合物亦較佳為將於 400 nm ~ 600 nm 的波長範圍不具有最大吸收波長的化合物作為配位體的銅錯合物。將於 400 nm ~ 600 nm 的波長範圍具有最大吸收波長的化合物作為配位體的銅錯合物於可見範圍(例如 400 nm ~ 600 nm 的波長範圍)具有吸收，因此有時可見光透過性不充分。作為於 400 nm ~ 600 nm 的波長範圍具有最大吸收波長的化合物，可列舉具有長的共軛結構且 π - π^* 躍遷的光的吸收大的化合物。具體而言，可列舉具有酞菁骨架的化合物。

【0047】 銅錯合物例如可使具有相對於銅的配位部位的化合物(配位體)與銅成分(銅或包含銅的化合物)混合或反應等而獲得。具有相對於銅的配位部位的化合物(配位體)可為低分子化

合物，亦可為聚合物。亦可併用兩者。

【0048】 銅成分較佳為包含二價的銅的化合物。銅成分可僅使用一種，亦可使用兩種以上。作為銅成分，例如可使用氧化銅或銅鹽。銅鹽例如較佳為羧酸銅（例如，乙酸銅、乙基乙醯乙酸銅、甲酸銅、苯甲酸銅、硬脂酸銅、環烷酸銅、檸檬酸銅、2-乙基己酸銅等）、磺酸銅（例如，甲磺酸銅等）、磷酸銅、磷酸酯銅、膦酸銅、膦酸酯銅、次膦酸銅（Phosphinic acid copper）、醯胺銅、磺醯胺銅、醯亞胺銅、醯基磺醯亞胺銅、雙磺醯亞胺銅、甲基化物銅、烷氧基銅、苯氧基銅、氫氧化銅、碳酸銅、硫酸銅、硝酸銅、過氯酸銅、氟化銅、氯化銅、溴化銅，更佳為羧酸銅、磺酸銅、磺醯胺銅、醯亞胺銅、醯基磺醯亞胺銅、雙磺醯亞胺銅、烷氧基銅、苯氧基銅、氫氧化銅、碳酸銅、氟化銅、氯化銅、硫酸銅、硝酸銅，進而佳為羧酸銅、醯基磺醯亞胺銅、苯氧基銅、氯化銅、硫酸銅、硝酸銅，尤佳為羧酸銅、醯基磺醯亞胺銅、氯化銅、硫酸銅。

【0049】 本發明中，銅錯合物較佳為於 700 nm~1200 nm 的波長範圍具有最大吸收波長的化合物。銅錯合物的最大吸收波長更佳為於 720 nm~1200 nm 的波長範圍具有，進而佳為於 800 nm~1100 nm 的波長範圍具有。最大吸收波長例如可使用卡里（Cary）5000 UV-Vis-NIR（分光光度計，安捷倫科技（Agilent Technologies）股份有限公司製造）進行測定。

銅錯合物的所述波長範圍的最大吸收波長中的莫耳吸光係數

較佳為 $100\text{ (L/mol}\cdot\text{cm)}$ 以上，更佳為 $120\text{ (L/mol}\cdot\text{cm)}$ 以上，進而佳為 $150\text{ (L/mol}\cdot\text{cm)}$ 以上，進而更佳為 $200\text{ (L/mol}\cdot\text{cm)}$ 以上，進一步佳為 $300\text{ (L/mol}\cdot\text{cm)}$ 以上，尤佳為 $400\text{ (L/mol}\cdot\text{cm)}$ 以上。上限並無特別限定，例如可設為 $30,000\text{ (L/mol}\cdot\text{cm)}$ 以下。若銅錯合物的所述莫耳吸光係數為 $100\text{ (L/mol}\cdot\text{cm)}$ 以上，則可形成即便為薄膜紅外線遮蔽性亦優異的硬化膜。

銅錯合物的 800 nm 中的克吸光係數較佳為 $0.11\text{ (L/g}\cdot\text{cm)}$ 以上，更佳為 $0.15\text{ (L/g}\cdot\text{cm)}$ 以上，進而佳為 $0.24\text{ (L/g}\cdot\text{cm)}$ 以上。

再者，本發明中，銅錯合物的莫耳吸光係數及克吸光係數可使銅錯合物溶解於溶媒中而製備 1 g/L 的濃度的溶液，測定溶解有銅錯合物的溶液的吸收光譜而求出。作為測定裝置，可使用島津製作所製造的 UV-1800（波長範圍 $200\text{ nm}\sim 1100\text{ nm}$ ）、安捷倫（Agilent）製造的卡里（Cary）5000（波長範圍 $200\text{ nm}\sim 1300\text{ nm}$ ）等。作為測定溶媒，可列舉：水、N,N-二甲基甲醯胺、丙二醇單甲醚、1,2,4-三氯苯、丙酮。於本發明中，選擇所述測定溶媒中的可溶解測定對象的銅錯合物者而使用。其中，於藉由丙二醇單甲醚進行溶解的銅錯合物的情況下，測定溶媒較佳為使用丙二醇單甲醚。再者，所謂溶解，是指銅錯合物相對於 25°C 的溶媒的溶解度超過 0.01 g/100 g 溶劑（Solvent）的狀態。

本發明中，銅錯合物的莫耳吸光係數及克吸光係數較佳為使用所述測定溶媒的任一者而測定的值，更佳為藉由丙二醇單甲醚而測定的值。

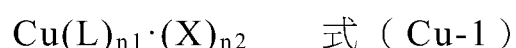
【0050】 銅化合物亦可使用市售品。作為市售品的銅化合物，可列舉艾斯卡拉（Excolor）IR-17（日本觸媒（股）製造）等。

【0051】 相對於近紅外線吸收組成物的總固體成分，以銅的元素基準計，銅化合物的含量較佳為 10 質量%以上，更佳為 20 質量%以上，進而佳為 30 質量%以上。並不特別存在上限，較佳為 70 質量%以下，更佳為 60 質量%以下。

另外，相對於近紅外線吸收組成物的總固體成分，銅化合物的含量較佳為 1 質量%～80 質量%。上限更佳為 70 質量%以下，進而佳為 60 質量%以下。下限更佳為 5 質量%以上，進而佳為 10 質量%以上。

【0052】 <<<低分子型銅化合物>>>

作為銅化合物，例如可使用下述式（Cu-1）所表示的銅錯合物。該銅錯合物為配位體 L 配位於中心金屬的銅上的銅化合物，銅通常為二價的銅。此種銅錯合物例如可使成為配位體 L 的化合物或其鹽與銅成分混合或反應等而獲得。



所述式中，L 表示配位於銅的配位體，X 表示抗衡離子。n1 表示 1～4 的整數。n2 表示 0～4 的整數。

【0053】 X 表示抗衡離子。銅化合物除了不帶電荷的中性錯合物以外，有時亦成為陽離子錯合物、陰離子錯合物。於該情況下，

視需要存在有抗衡離子以中和銅化合物的電荷。

於抗衡離子為負的抗衡離子的情況下，例如可為無機陰離子，亦可為有機陰離子。作為具體例，可列舉：氫氧化物離子、鹵素陰離子（例如，氟化物離子、氯化物離子、溴化物離子、碘化物離子等）、經取代或未經取代的烷基羧酸根離子（乙酸根離子、三氟乙酸根離子等）、經取代或未經取代的芳基羧酸根離子（苯甲酸根離子等）、經取代或未經取代的烷基磺酸根離子（甲磺酸根離子、三氟甲磺酸根離子等）、經取代或未經取代的芳基磺酸根離子（例如，對甲苯磺酸根離子、對氯苯磺酸根離子等）、芳基二磺酸根離子（例如，1,3-苯二磺酸根離子、1,5-萘二磺酸根離子、2,6-萘二磺酸根離子等）、烷基硫酸根離子（例如甲基硫酸根離子等）、硫酸根離子、硫氰酸根離子、硝酸根離子、過氯酸根離子、四氟硼酸根離子、四芳基硼酸根離子、四(五氟苯基)硼酸根離子（ $B^-(C_6F_5)_4$ ）、六氟磷酸鹽離子、苦味酸根離子、醯胺離子（包含經醯基或磺醯基取代的醯胺）、甲基化物離子（包含經醯基或磺醯基取代的甲基化物），較佳為鹵素陰離子、經取代或未經取代的烷基羧酸根離子、硫酸根離子、硝酸根離子、四氟硼酸根離子、四芳基硼酸根離子、六氟磷酸鹽離子、醯胺離子（包含經醯基或磺醯基取代的醯胺）、甲基化物離子（包含經醯基或磺醯基取代的甲基化物）。

於抗衡離子為正的抗衡離子的情況下，例如可列舉：無機或有機的銨離子（例如，四丁基銨離子等四烷基銨離子、三乙基苄

基銨離子、吡啶鎘離子等)、磷離子(例如,四丁基磷離子等四烷基磷離子、烷基三苯基磷離子、三乙基苯基磷離子等)、鹼金屬離子或質子。

另外,抗衡離子亦可為金屬錯合物離子,尤其抗衡離子亦可為銅錯合物、即陽離子性銅錯合物與陰離子性銅錯合物的鹽。

抗衡陰離子較佳為低親核陰離子。所謂低親核陰離子,為通常被稱作超強酸(super acid)的 pK_a 低的酸將質子解離而成的陰離子。超強酸的定義根據文獻而不同,為 pK_a 低於甲磺酸的酸的總稱,且已知「有機化學期刊(J. Org. Chem.)」(2011, 76, 391-395, 超強酸的平衡酸度(Equilibrium Acidities of Super acids))中所記載的結構。低親核陰離子的 pK_a 例如較佳為-11 以下,更佳為-11 ~ -18。 pK_a 例如可藉由「有機化學期刊(J. Org. Chem.)」(2011, 76, 391-395)中記載的方法來測定。本說明書中的 pK_a 值只要無特別說明,則為 1,2-二氯乙烷中的 pK_a 。

低親核陰離子較佳為四氟硼酸根離子、四芳基硼酸根離子(包含經鹵素原子或氟烷基取代的芳基)、六氟磷酸鹽離子、醯亞胺離子(包含經醯基或磺醯基取代的醯胺)、甲基化物離子(包含經醯基或磺醯基取代的甲基化物),尤佳為四芳基硼酸根離子(包含經鹵素原子或氟烷基取代的芳基)、醯亞胺離子(包含經磺醯基取代的醯胺)、甲基化物離子(包含經磺醯基取代的甲基化物)。

【0054】 配位體 L 為具有相對於銅的配位部位的化合物,可列舉具有選自相對於銅而以陰離子進行配位的配位部位、及相對於銅

而以非共價電子對進行配位的配位原子中的一種以上的化合物。

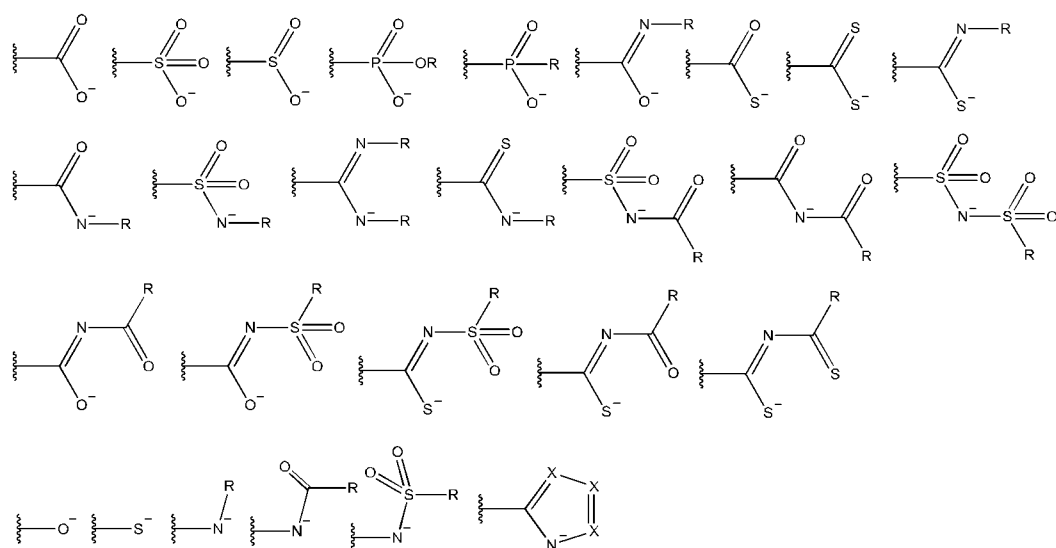
以陰離子進行配位的配位部位可進行解離，亦可非解離。配位體 L 較佳為具有兩個以上相對於銅的配位部位的化合物（多牙配位體）。另外，為了提高可見透過性，配位體 L 較佳為芳香族等 π 共軛系未連續地鍵結多個。配位體 L 亦可併用具有一個相對於銅的配位部位的化合物（單牙配位體）與具有兩個以上相對於銅的配位部位的化合物（多牙配位體）。作為單牙配位體，可列舉以陰離子或非共價電子對進行配位的單牙配位體。作為以陰離子進行配位的配位體，可列舉：鹵化物陰離子、氫氧化物陰離子、烷氧化物陰離子、苯氧化物陰離子、醯胺陰離子（包含經醯基或磺醯基取代的醯胺）、醯亞胺陰離子（包含經醯基或磺醯基取代的醯亞胺）、苯胺化物陰離子（包含經醯基或磺醯基取代的苯胺化物）、硫醇鹽陰離子、碳酸氫根陰離子、羧酸根陰離子、硫代羧酸根陰離子、二硫代羧酸根陰離子、硫酸氫根陰離子、磺酸根陰離子、磷酸二氫根陰離子、磷酸二酯陰離子、膦酸單酯陰離子、膦酸氫根陰離子、次膦酸根陰離子、含氮雜環陰離子、硝酸根陰離子、次氯酸根陰離子、氰化物陰離子、氰酸鹽陰離子、異氰酸鹽陰離子、硫氰酸鹽陰離子、異硫氰酸鹽陰離子、疊氮化物陰離子等。

作為以非共價電子對進行配位的單牙配位體，可列舉：水、醇、酚、醚、胺、苯胺、醯胺、醯亞胺、亞胺、脛、異脛、硫醇、硫醚、羰基化合物、硫代羰基化合物、亞砷、雜環或碳酸、羧酸、硫酸、磺酸、磷酸、膦酸、次膦酸、硝酸或其酯。

【0055】 所述配位體 L 所具有的陰離子只要為可配位於銅成分中的銅原子者即可，較佳為氧陰離子、氮陰離子或硫陰離子。以陰離子進行配位的配位部位較佳為選自以下的一價官能基群組（AN-1）、或二價官能基群組（AN-2）中的至少一種。再者，以下結構式中的波浪線為與構成配位體的原子團的鍵結位置。

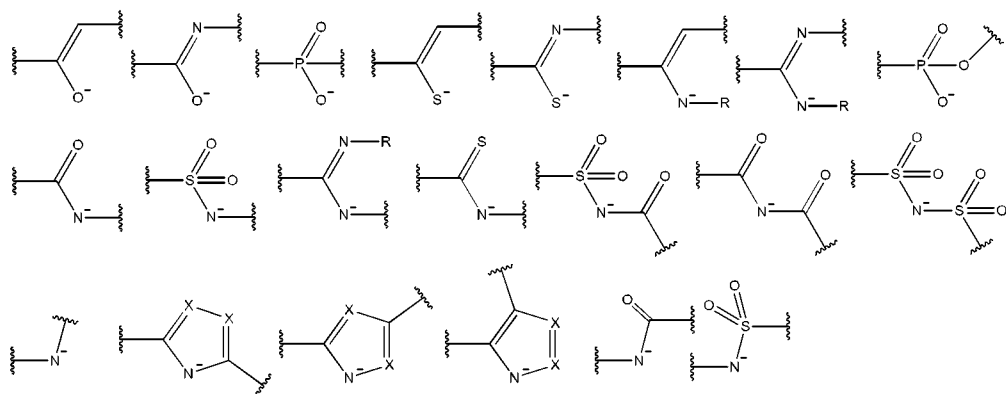
【0056】官能基群組 (AN-1)

[化 6]



【0057】官能基群組 (AN-2)

[化 7]



【0058】 所述式中，X 表示 N 或 CR，R 分別獨立地表示氫原子、烷基、烯基、炔基、芳基或雜芳基。

R 所表示的烷基可為直鏈狀、分支狀或環狀，較佳為直鏈狀。烷基的碳數較佳為 1~10，更佳為 1~6，進而佳為 1~4。作為烷基的例子，可列舉甲基。烷基可具有取代基，作為取代基，可列舉：鹵素原子、羧基、雜環基。作為取代基的雜環基可為單環，亦可為多環，另外，可為芳香族，亦可為非芳香族。構成雜環的雜原子的個數較佳為 1~3，更佳為 1 或 2。構成雜環的雜原子較佳為氮原子。於烷基具有取代基的情況下，可進而具有取代基。

R 所表示的烯基可為直鏈狀、分支狀或環狀，較佳為直鏈狀。烯基的碳數較佳為 2~10，更佳為 2~6。烯基可未經取代，亦可具有取代基。作為取代基，可列舉所述者。

R 所表示的炔基可為直鏈狀、分支狀或環狀，較佳為直鏈狀。炔基的碳數較佳為 2~10，更佳為 2~6。炔基可未經取代，亦可具有取代基。作為取代基，可列舉所述者。

R 所表示的芳基可為單環，亦可為多環，較佳為單環。芳基

的碳數較佳為 6~18，更佳為 6~12，進而佳為 6。芳基可未經取代，亦可具有取代基。作為取代基，可列舉所述者。

R 所表示的雜芳基可為單環，亦可為多環。構成雜芳基的雜原子的個數較佳為 1~3。構成雜芳基的雜原子較佳為氮原子、硫原子、氧原子。構成雜芳基的碳數較佳為 1~18，更佳為 1~12。雜芳基可未經取代，亦可具有取代基。作為取代基，可列舉所述者。

【0059】 作為以陰離子進行配位的配位部位的例子，亦可列舉單陰離子性配位部位。單陰離子性配位部位表示經由具有一個負電荷的官能基而與銅原子進行配位的部位。例如可列舉酸解離常數（ pK_a ）為 12 以下的酸基。具體而言，可列舉：含有磷原子的酸基（磷酸二酯基、磷酸單酯基、次磷酸基等）、磺基、羧基、醯亞胺酸基等，較佳為磺基、羧基。

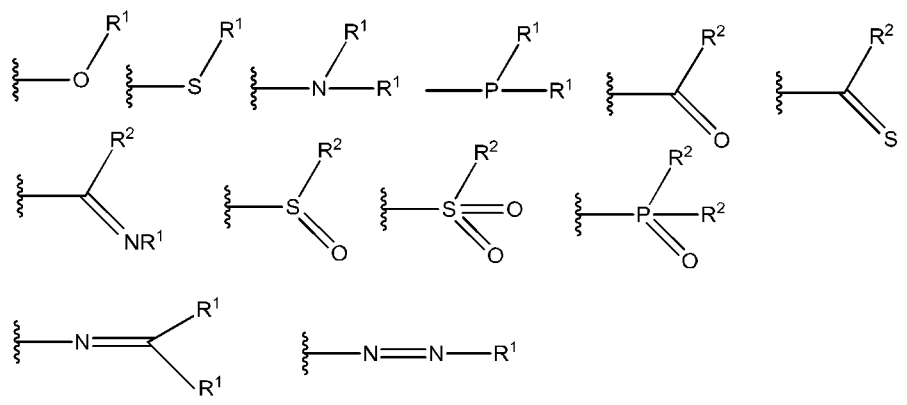
【0060】 以非共價電子對進行配位的配位原子較佳為氧原子、氮原子、硫原子或磷原子，更佳為氧原子、氮原子或硫原子，進而佳為氧原子、氮原子，尤佳為氮原子。於以非共價電子對進行配位的配位原子為氮原子的情況下，鄰接於氮原子的原子較佳為碳原子或氮原子，更佳為碳原子。

【0061】 以非共價電子對進行配位的配位原子較佳為包含於環中，或包含於選自以下的一價官能基群組（UE-1）、二價官能基群組（UE-2）、三價官能基群組（UE-3）中的至少一種部分結構中。再者，以下結構式中的波浪線為與構成配位體的原子團的鍵結位

置。

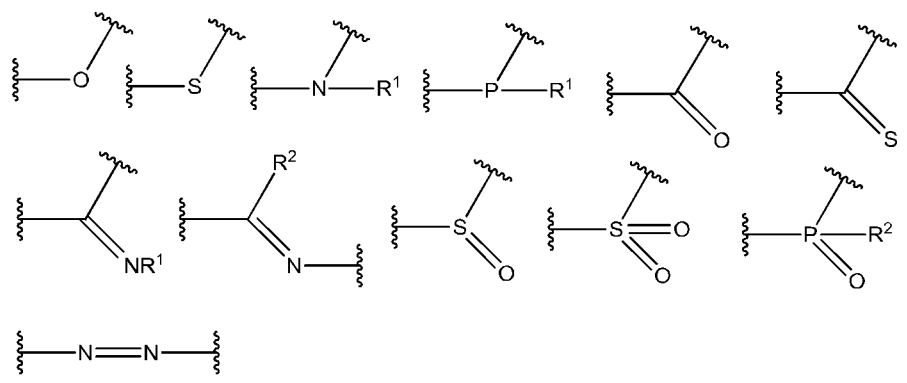
官能基群組（UE-1）

[化 8]



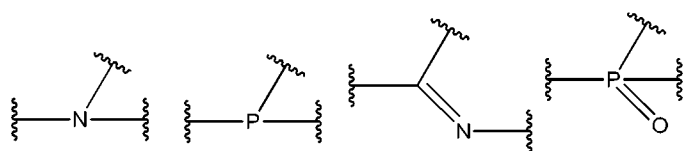
【0062】 官能基群組（UE-2）

[化 9]



【0063】 官能基群組（UE-3）

[化 10]



【0064】官能基群組 (UE-1) ~ 官能基群組 (UE-3) 中， R^1 表示氫原子、烷基、烯基、炔基、芳基或雜芳基， R^2 表示氫原子、烷基、烯基、炔基、芳基、雜芳基、烷氧基、芳氧基、雜芳氧基、烷硫基、芳硫基、雜芳硫基、胺基或醯基。 R^1 較佳為氫原子、烷基、烯基、炔基，更佳為氫原子、烷基，尤佳為烷基。烷基的碳數較佳為 1~3。藉由將 N 原子上的取代基、即 R^1 設為烷基，進一步提高可見透過性。理由並不明確，但推斷藉由配位體軌道的能階發生變化，配位體-銅間的電荷轉移躍遷向長波長偏移。

【0065】以非共價電子對進行配位的配位原子可包含於環中。於以非共價電子對進行配位的配位原子包含於環中的情況下，包含以非共價電子對進行配位的配位原子的環可為單環，亦可為多環，另外，可為芳香族，亦可為非芳香族。包含以非共價電子對進行配位的配位原子的環較佳為 5 員環~12 員環，更佳為 5 員環~7 員環。

包含以非共價電子對進行配位的配位原子的環可具有取代基，作為取代基，可列舉：碳數 1~10 的直鏈狀、分支狀或環狀烷基，碳數 6~12 的芳基，鹵素原子，矽原子，碳數 1~12 的烷氧基，碳數 2~12 的醯基，碳數 1~12 的烷硫基，羧基等。

於包含以非共價電子對進行配位的配位原子的環具有取代基

的情況下，可進而具有取代基，作為進一步的取代基，可列舉：
包含含有以非共價電子對進行配位的配位原子的環的基、包含選
自所述官能基群組（UE-1）～官能基群組（UE-3）中的至少一種
部分結構的基、碳數 1～12 的烷基、碳數 2～12 的醯基、羥基。

【0066】 於以非共價電子對進行配位的配位原子包含於官能基群
組（UE-1）～官能基群組（UE-3）所表示的部分結構的情況下，
 R^1 表示氫原子、烷基、烯基、炔基、芳基或雜芳基， R^2 表示氫原
子、烷基、烯基、炔基、芳基、雜芳基、烷氧基、芳氧基、雜芳
氧基、烷硫基、芳硫基、雜芳硫基、胺基或醯基。

烷基、烯基、炔基、芳基、及雜芳基的含義與所述以陰離子
進行配位的配位部位中說明的烷基、烯基、炔基、芳基、及雜芳
基相同，較佳範圍亦相同。

烷氧基的碳數較佳為 1～12，更佳為 3～9。

芳氧基的碳數較佳為 6～18，更佳為 6～12。

雜芳氧基可為單環，亦可為多環。構成雜芳氧基的雜芳基的
含義與所述以陰離子進行配位的配位部位中說明的雜芳基相同，
較佳範圍亦相同。

烷硫基的碳數較佳為 1～12，更佳為 1～9。

芳硫基的碳數較佳為 6～18，更佳為 6～12。

雜芳硫基可為單環，亦可為多環。構成雜芳硫基的雜芳基的
含義與所述以陰離子進行配位的配位部位中說明的雜芳基相同，
較佳範圍亦相同。

醯基的碳數較佳為 2~12，更佳為 2~9。

【0067】 於配位體在一分子內具有以陰離子進行配位的配位部位與以非共價電子對進行配位的配位原子的情況下，連結以陰離子進行配位的配位部位與以非共價電子對進行配位的配位原子的原子數較佳為 1~6，更佳為 1~3。藉由設為此種構成，銅錯合物的結構更容易變形，因此可進一步提高色價，並可提高可見光透過性，且容易增大莫耳吸光係數。連結以陰離子進行配位的配位部位與以非共價電子對進行配位的配位原子的原子種類可為一種或兩種以上。較佳為碳原子或氮原子。

【0068】 於配位體在一分子內具有兩個以上以非共價電子對進行配位的配位原子的情況下，以非共價電子對進行配位的配位原子可具有三個以上，較佳為具有兩個~五個，更佳為具有四個。連結以非共價電子對進行配位的配位原子彼此的原子數較佳為 1~6，更佳為 1~3，進而佳為 2~3，尤佳為 3。藉由設為此種構成，銅錯合物的結構更容易變形，因此可進一步提高色價。連結以非共價電子對進行配位的配位原子彼此的原子可為一種或兩種以上。連結以非共價電子對進行配位的配位原子彼此的原子較佳為碳原子。

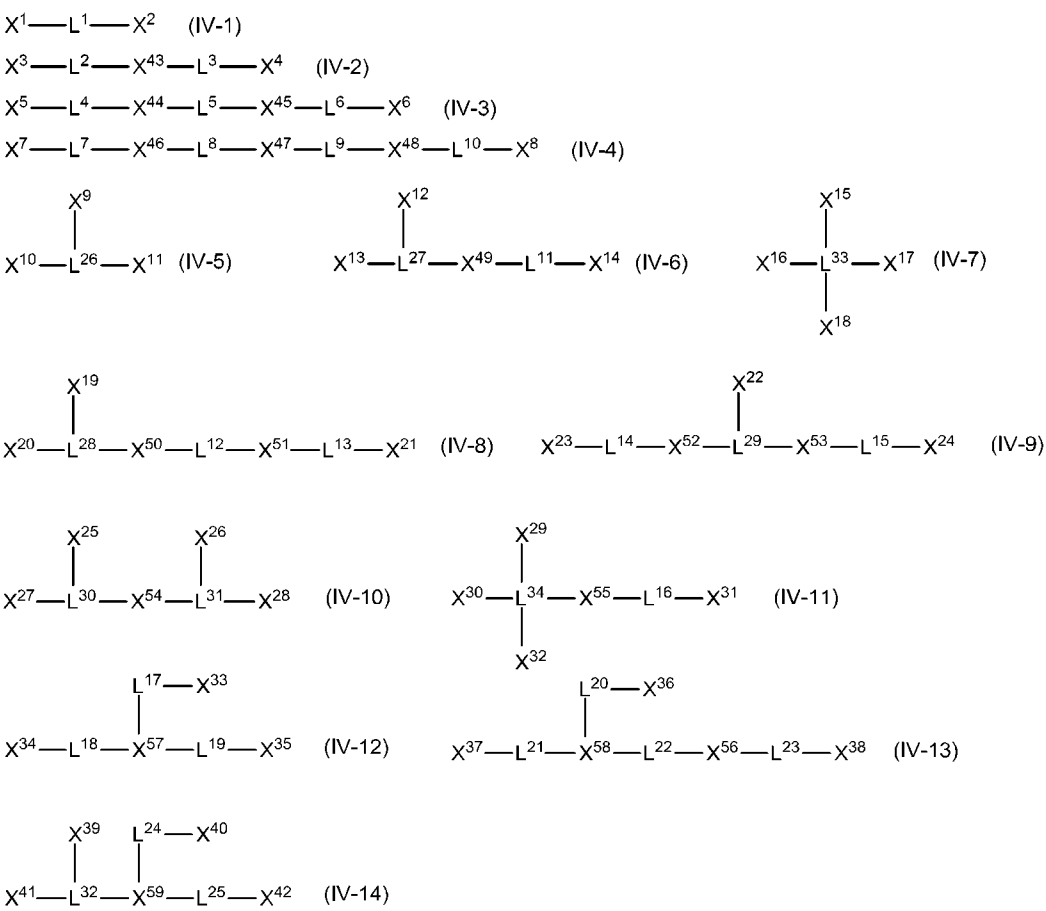
【0069】 配位體較佳為具有至少兩個配位部位的化合物（亦稱為多牙配位體）。配位體更佳為具有至少三個配位部位，進而佳為具有三個~五個，尤佳為具有四個~五個。多牙配位體相對於銅成分而作為螯合配位體發揮作用。即，多牙配位體所具有的至少兩

個配位部位藉由與銅進行螯合配位，銅錯合物的結構變形，獲得可見光範圍的高透過性，且可提高紅外線的吸光能力，色價亦提高。藉此，即便長時間使用近紅外線截止濾波器，亦不損害其特性，且亦可穩定地製造照相機模組。

【0070】 多牙配位體可列舉：包含一個以上以陰離子進行配位的配位部位與一個以上以非共價電子對進行配位的配位原子的化合物、具有兩個以上以非共價電子對進行配位的配位原子的化合物、包含兩個以陰離子進行配位的配位部位的化合物等。該些化合物可分別獨立地使用一種或組合使用兩種以上。另外，成為配位體的化合物亦可使用僅具有一個配位部位的化合物。

【0071】 多牙配位體較佳為下述式（IV-1）～式（IV-14）所表示的化合物。例如，於配位體為具有四個配位部位的化合物的情況下，較佳為下述式（IV-3）、式（IV-6）、式（IV-7）、式（IV-12）所表示的化合物，就更牢固地配位於金屬中心，容易形成耐熱性高的穩定的五配位錯合物這一理由而言，更佳為（IV-12）所表示的化合物。另外，例如於配位體為具有五個配位部位的化合物的情況下，較佳為下述式（IV-4）、式（IV-8）～式（IV-11）、式（IV-13）、式（IV-14）所表示的化合物，就更牢固地配位於金屬中心，容易形成耐熱性高的穩定的五配位錯合物這一理由而言，更佳為（IV-9）、（IV-10）、（IV-13）、（IV-14）所表示的化合物，尤佳為（IV-13）所表示的化合物。

[化 11]



【0072】 式（IV-1）～式（IV-14）中，X¹～X⁵⁹ 分別獨立地表示配位部位，L¹～L²⁵ 分別獨立地表示單鍵或二價連結基，L²⁶～L³² 分別獨立地表示三價連結基，L³³ 及 L³⁴ 分別獨立地表示四價連結基。

X¹～X⁴² 較佳為分別獨立地表示包含含有以非共價電子對進行配位的配位原子的環的基、選自所述官能基群組（AN-1）、或官能基群組（UE-1）中的至少一種。

X⁴³～X⁵⁶ 較佳為分別獨立地表示包含含有以非共價電子對進行配位的配位原子的環的基、選自所述官能基群組（AN-2）、或官能基群組（UE-2）中的至少一種。

$X^{57} \sim X^{59}$ 較佳為分別獨立地表示選自所述官能基群組(UE-3)中的至少一種。

$L^1 \sim L^{25}$ 分別獨立地表示單鍵或二價連結基。二價連結基較佳為碳數 1~12 的伸烷基、碳數 6~12 的伸芳基、-SO-、-O-、-SO₂- 或包含該些的組合的基，更佳為碳數 1~3 的伸烷基、伸苯基、-SO₂- 或包含該些的組合的基。

$L^{26} \sim L^{32}$ 分別獨立地表示三價連結基。作為三價連結基，可列舉自所述二價連結基中去除一個氫原子而成的基。

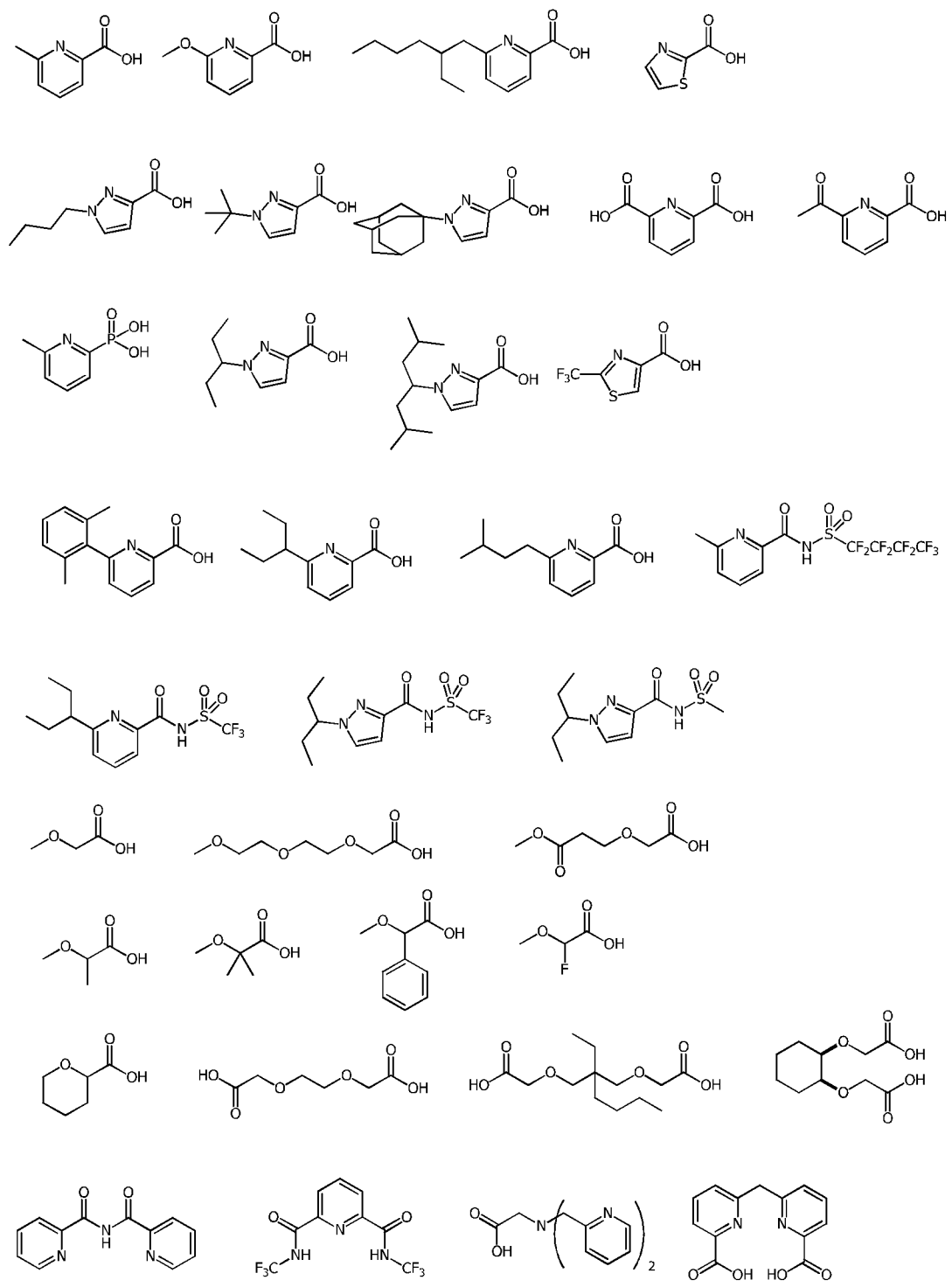
L^{33} 及 L^{34} 分別獨立地表示四價連結基。作為四價連結基，可列舉自所述二價連結基中去除兩個氫原子而成的基。

此處，關於官能基群組(AN-1)及官能基群組(AN-2)中的 R、及官能基群組(UE-1)~官能基群組(UE-3)中的 R^1 ，可於 R 彼此、 R^1 彼此、或者 R 與 R^1 之間連結而形成環。

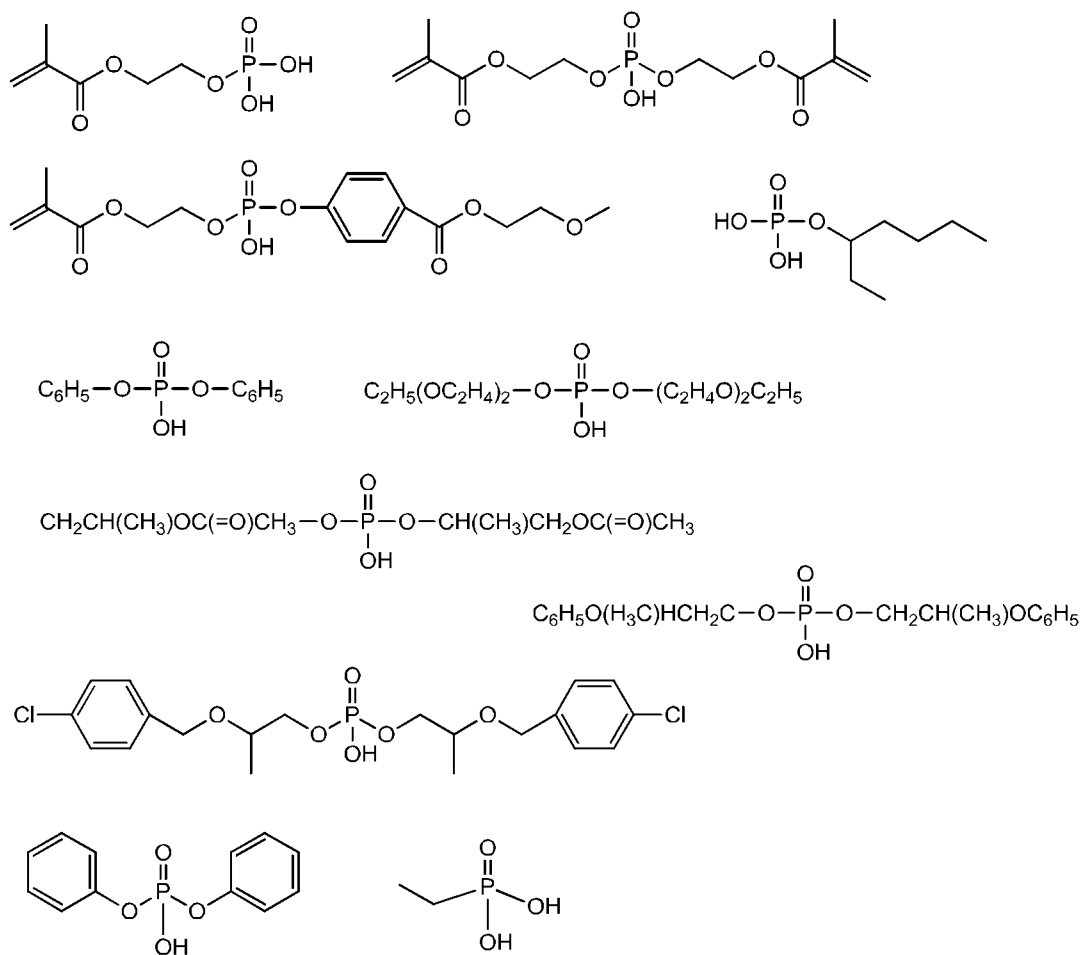
【0073】 作為形成配位體的化合物的具體例，可列舉：以下所示的化合物、作為後述的多牙配位體的較佳的具體例而所示的化合物、以及該些化合物的鹽。作為構成鹽的原子，可列舉金屬原子、四丁基銨等。金屬原子更佳為鹼金屬原子或鹼土金屬原子。作為鹼金屬原子，可列舉鈉、鉀等。作為鹼土金屬原子，可列舉鈣、鎂等。另外，可參考日本專利特開 2014-41318 號公報的段落編號 0022~段落編號 0042、日本專利特開 2015-43063 號公報的段落編號 0021~段落編號 0039、日本專利特開 2015-158662 號公報的段落編號 0025、段落編號 0026 的記載，將該些內容併入至本說明書

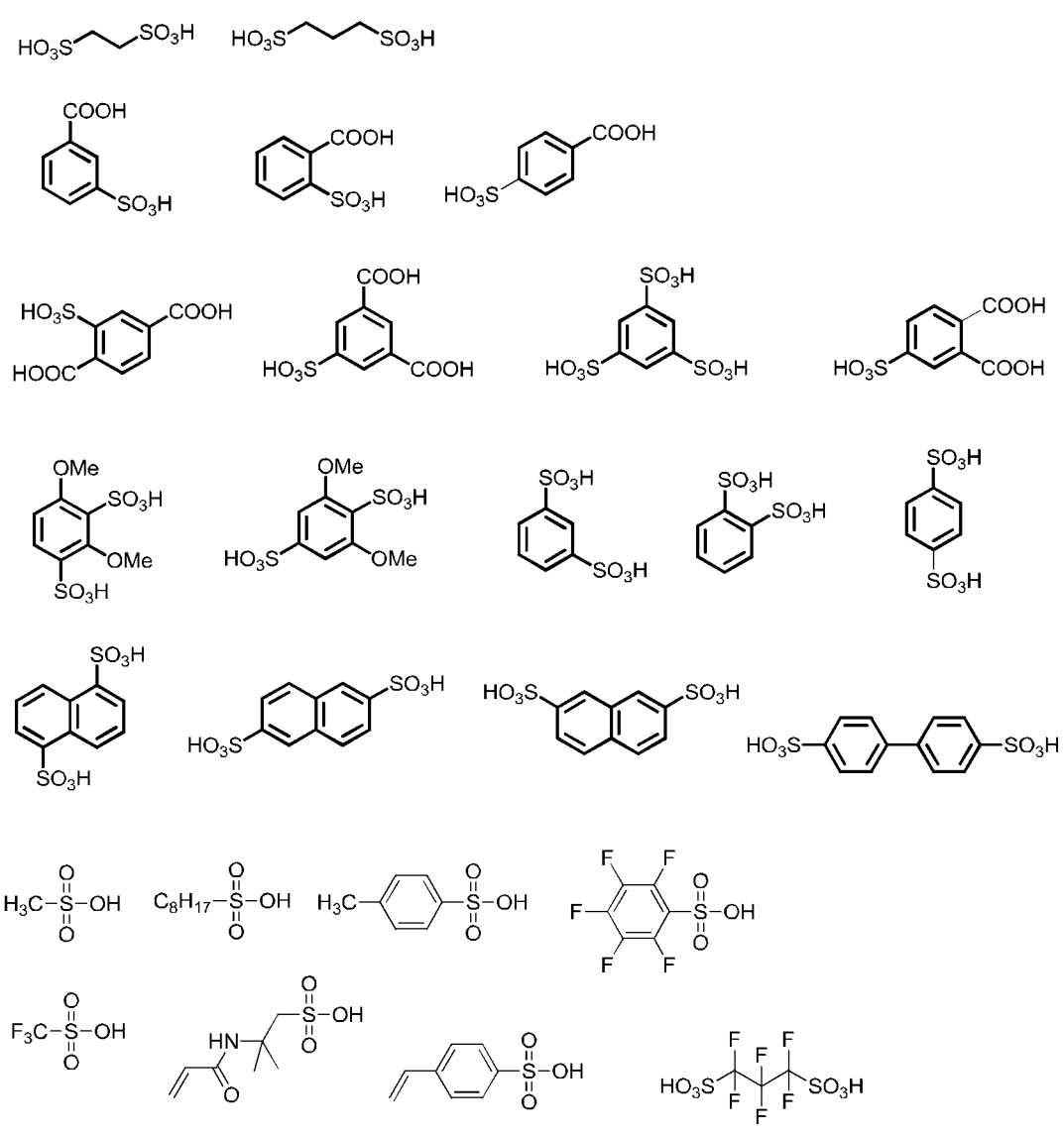
中。

【0074】 [化 12]



[化 13]





【0075】 銅錯合物例如可列舉以下的（1）～（5）的態樣作為較佳一例，更佳為（2）～（5），進而佳為（3）～（5），進一步佳為（4）或（5）。

（1）含有具有兩個配位部位的化合物的一種或兩種作為配位體的銅錯合物

（2）含有具有三個配位部位的化合物作為配位體的銅錯合物

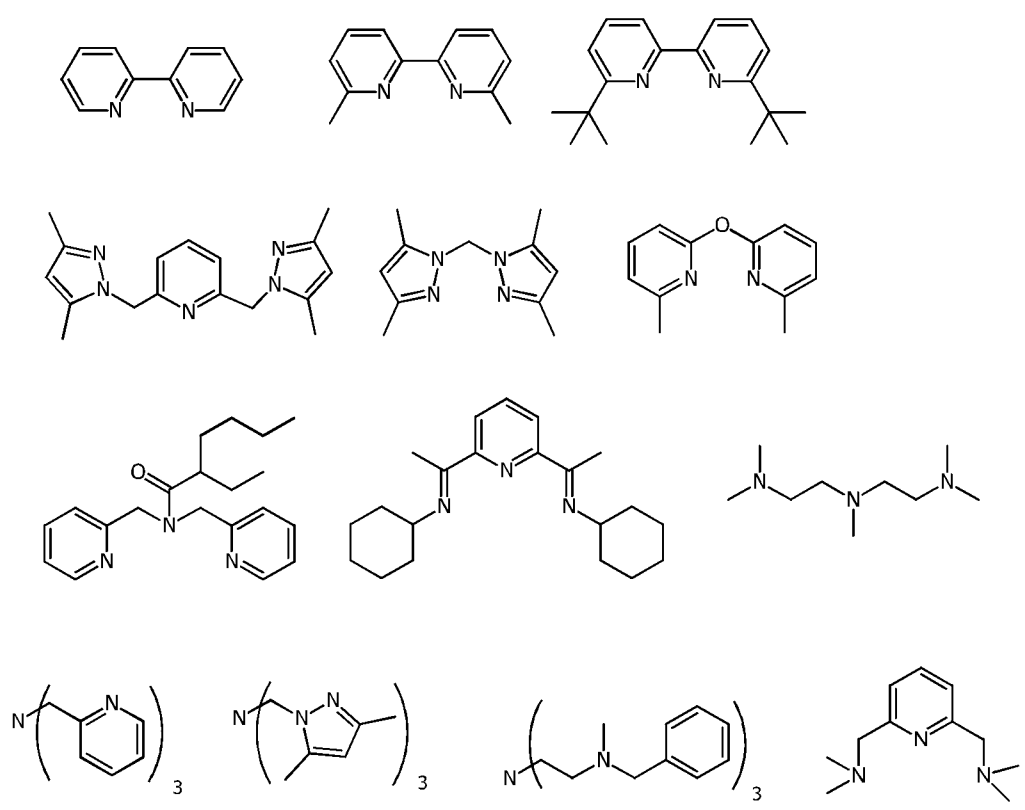
（3）含有具有三個配位部位的化合物及具有兩個配位部位的化合物作為配位體的銅錯合物

(4)含有具有四個配位部位的化合物作為配位體的銅錯合物

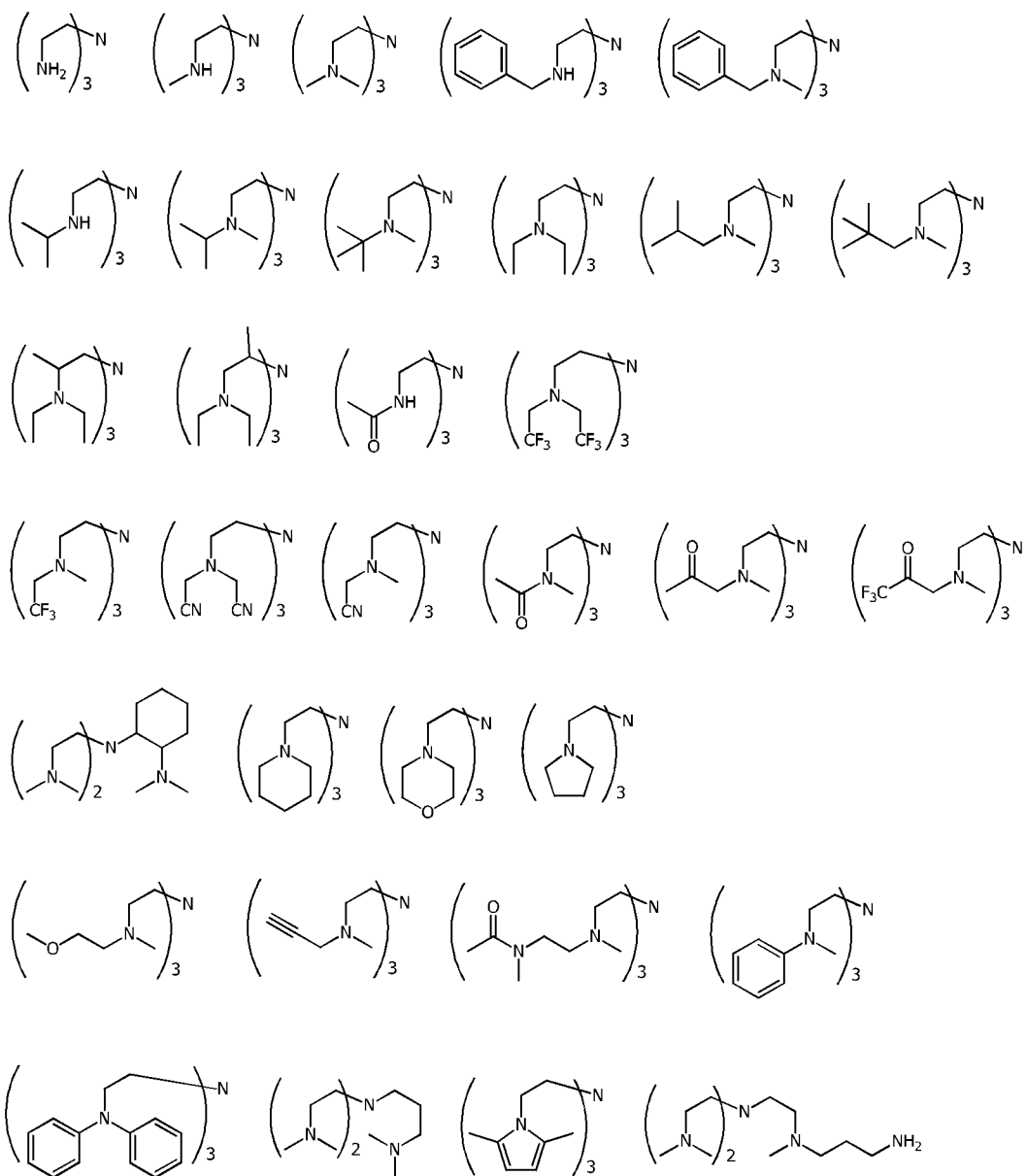
(5)含有具有五個配位部位的化合物作為配位體的銅錯合物

【0076】 作為多牙配位體，可列舉於所述配位體的具體例中說明的化合物中具有兩個以上配位部位的化合物或以下所示的化合物。

[化 15]

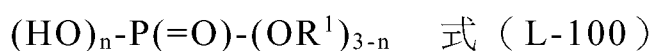


[化 16]



【0077】 (磷酸酯銅錯合物)

本發明中，作為銅化合物，亦可使用磷酸酯銅錯合物。磷酸酯銅錯合物為以銅作為中心金屬且以磷酸酯化合物作為配位體者。形成磷酸酯銅錯合物的配位體的磷酸酯化合物較佳為下述式（L-100）所表示的化合物或其鹽。



式中， R^1 表示碳數 1～18 的烷基、碳數 6～18 的芳基、碳數 7～18 的芳烷基、或碳數 2～18 的烯基，或者 $-OR^1$ 表示碳數 4～100 的聚氧烷基、碳數 4～100 的(甲基)丙烯醯氧基烷基、或碳數 4～100 的(甲基)丙烯醯基聚氧烷基， n 表示 1 或 2。於 n 為 1 時， R^2 可分別相同亦可不同。

【0078】 作為磷酸酯化合物的具體例，可列舉所述配位體。另外，可參考日本專利特開 2014-41318 號公報的段落編號 0022～段落編號 0042 的記載，將該些內容併入至本說明書中。

【0079】 （磺酸銅錯合物）

本發明中，作為銅化合物，亦可使用磺酸銅錯合物。磺酸銅錯合物為以銅作為中心金屬且以磺酸化合物作為配位體者。形成磺酸銅錯合物的配位體的磺酸化合物較佳為下述式（L-200）所表示的化合物或其鹽。



【0080】 式中， R^2 表示一價有機基。作為一價有機基，可列舉：烷基、芳基、雜芳基等。

烷基、芳基、雜芳基可未經取代，亦可具有取代基。作為取代基，可列舉：聚合性基（較佳為乙烯基、(甲基)丙烯醯氧基、(甲基)丙烯醯基等具有乙烯性不飽和鍵的基）、鹵素原子（氟原子、

氯原子、溴原子、碘原子)、烷基、羧酸酯基(例如 $-\text{CO}_2\text{CH}_3$)、鹵化烷基、烷氧基、甲基丙烯醯氧基、丙烯醯氧基、醚基、烷基磺醯基、芳基磺醯基、硫醚基、醯胺基、醯基、羥基、羧基、磺酸基、含有磷原子的酸基、胺基、胺甲醯基、胺甲醯氧基等。

【0081】 作為磺酸化化合物的具體例，可列舉所述配位體。另外，可參考日本專利特開 2015-43063 號公報的段落編號 0021～段落編號 0039 的記載，將該些內容併入至本說明書中。

【0082】 <<< 聚合物型銅化合物 >>>

本發明中，作為銅化合物，可使用於聚合物側鏈具有銅錯合物部位的含銅聚合物。

【0083】 作為銅錯合物部位，可列舉具有銅與相對於銅而進行配位的部位(配位部位)者。作為相對於銅而進行配位的部位，可列舉以陰離子或非共價電子對進行配位的部位。另外，銅錯合物部位較佳為具有相對於銅而進行四牙配位或五牙配位的部位。關於配位部位的詳細情況，可列舉所述低分子型銅化合物中說明者，較佳範圍亦相同。

【0084】 作為含銅聚合物，可列舉：藉由包含配位部位的聚合物(亦稱為聚合物(B1))與銅成分的反應而獲得的聚合物、或使於聚合物側鏈具有反應性部位的聚合物(以下亦稱為聚合物(B2))和具有可與聚合物(B2)所具有的反應性部位反應的官能基的銅錯合物反應而獲得的聚合物。含銅聚合物的重量平均分子量較佳為 2000 以上，更佳為 2000～200 萬，進而佳為 6000～200,000。

【0085】 含銅聚合物的重量平均分子量較佳為 2000 以上，更佳為 2000～200 萬，進而佳為 6000～200,000。

【0086】 <<其他紅外線吸收劑>>

本發明的近紅外線吸收組成物亦可進而含有銅化合物以外的其他紅外線吸收劑。作為其他紅外線吸收劑，例如可列舉：吡咯并吡咯化合物、方酸內鎢鹽化合物、花青化合物、酞菁化合物、蔡酞菁化合物、二亞鉍化合物、硫醇錯合物系化合物、過渡金屬氧化物系化合物、誇特銳烯（quaterylene）系化合物、克酮鎢系化合物等。

【0087】 相對於近紅外線吸收組成物的總固體成分，其他紅外線吸收劑的含量較佳為 1 質量%～80 質量%。上限更佳為 70 質量%以下，進而佳為 60 質量%以下。下限更佳為 5 質量%以上，進而佳為 10 質量%以上。

【0088】 <<無機微粒子>>

本發明的近紅外線吸收組成物亦可包含無機微粒子。無機微粒子可僅使用一種，亦可使用兩種以上。

無機微粒子是主要發揮對紅外線進行遮光（吸收）的作用的粒子。就紅外線遮蔽性更優異的方面而言，無機微粒子較佳為金屬氧化物微粒子或金屬微粒子。

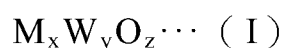
作為金屬氧化物微粒子，例如可列舉：氧化銦錫（Indium Tin Oxide，ITO）粒子、氧化銻錫（Antimony Tin Oxide，ATO）粒子、氧化鋅（ZnO）粒子、摻鋁氧化鋅（Al-doped ZnO）粒子、摻氟二

氧化錫（F-doped SnO₂）粒子、摻鈮二氧化鈦（Nb-doped TiO₂）粒子等。

作為金屬微粒子，例如可列舉：銀（Ag）粒子、金（Au）粒子、銅（Cu）粒子、鎳（Ni）粒子等。再者，為了兼具紅外線遮蔽性與光微影性，理想的是曝光波長（365 nm～405 nm）的透過率高者，較佳為氧化銦錫（ITO）粒子或氧化銻錫（ATO）粒子。

無機微粒子的形狀並無特別限制，不限於球狀、非球狀，亦可為片狀、線狀、管狀。

【0089】另外，作為無機微粒子，可使用氧化鎢系化合物，具體而言，較佳為下述式（組成式）（I）所表示的氧化鎢系化合物。



M 表示金屬，W 表示鎢，O 表示氧。

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

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

作為 M 所表示的金屬，可列舉：鹼金屬、鹼土金屬、Mg、Zr、Cr、Mn、Fe、Ru、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Al、Ga、In、Tl、Sn、Pb、Ti、Nb、V、Mo、Ta、Re、Be、Hf、Os、Bi，較佳為鹼金屬，更佳為 Rb 或 Cs，尤佳為 Cs。

M 的金屬可為一種，亦可為兩種以上。

藉由 x/y 為 0.001 以上，可充分地遮蔽紅外線，藉由 x/y 為 1.1 以下，可更可靠地避免於氧化錳系化合物中生成雜質相。

藉由 z/y 為 2.2 以上，可進一步提高作為材料的化學穩定性，藉由 z/y 為 3.0 以下，可充分地遮蔽紅外線。

作為所述式 (I) 所表示的氧化錳系化合物的具體例，可列舉：
 $\text{Cs}_{0.33}\text{WO}_3$ 、 $\text{Rb}_{0.33}\text{WO}_3$ 、 $\text{K}_{0.33}\text{WO}_3$ 、 $\text{Ba}_{0.33}\text{WO}_3$ 等，較佳為 $\text{Cs}_{0.33}\text{WO}_3$ 或 $\text{Rb}_{0.33}\text{WO}_3$ ，更佳為 $\text{Cs}_{0.33}\text{WO}_3$ 。

氧化錳系化合物例如可作為住友金屬礦山股份有限公司製造的 YMF-02 等錳微粒子的分散物而獲取。

【0090】 無機微粒子的平均粒徑較佳為 800 nm 以下，更佳為 400 nm 以下，進而佳為 200 nm 以下。藉由無機微粒子的平均粒徑為此種範圍，可使可見光範圍中的透光性變得更可靠。就避免光散射的觀點而言，平均粒徑越小越佳，但就製造時的處理的容易性等理由而言，無機微粒子的平均粒徑通常為 1 nm 以上。

相對於近紅外線吸收組成物的總固體成分，無機微粒子的含量較佳為 0.01 質量%~30 質量%。下限更佳為 0.1 質量%以上，進而佳為 1 質量%以上。上限更佳為 20 質量%以下，進而佳為 10 質量%以下。

【0091】 <<有機溶劑>>

本發明的近紅外線吸收組成物含有有機溶劑。溶劑並無特別限制，只要為可使各成分均勻地溶解或分散者，則可對應於目的

而適宜選擇。例如可較佳地列舉：醇類、酮類、酯類、芳香族烴類、鹵化烴類、及二甲基甲醯胺、二甲基乙醯胺、二甲基亞砷、環丁砷等。該些可單獨使用一種，亦可併用兩種以上。作為醇類、芳香族烴類、鹵化烴類的具體例，可列舉日本專利特開 2012-194534 號公報的段落編號 0136 等中記載者，將該內容併入至本說明書中。作為酯類、酮類、醚類的具體例，可列舉日本專利特開 2012-208494 號公報的段落編號 0497（相對應的美國專利申請公開第 2012/0235099 號說明書的[0609]）中記載者。進而可列舉：乙酸-正戊酯、丙酸乙酯、鄰苯二甲酸二甲酯、苯甲酸乙酯、硫酸甲酯、丙酮、甲基異丁基酮、二乙醚、乙二醇單丁醚乙酸酯等。

有機溶劑較佳為使用選自 1-甲氧基-2-丙醇、環戊酮、環己酮、丙二醇單甲醚乙酸酯、N-甲基-2-吡咯啉酮、乙酸丁酯、乳酸乙酯及丙二醇單甲醚中的至少一種以上。

【0092】 本發明中，較佳為使用金屬含量少的有機溶劑，有機溶劑的金屬含量例如較佳為 10 ppb 以下。可視需要使用 ppt 級的溶劑，此種高純度溶劑例如是由東洋合成公司提供。

【0093】 作為自有機溶劑去除金屬等雜質的方法，例如可列舉蒸餾（分子蒸餾或薄膜蒸餾等）或使用過濾器的過濾。使用過濾器的過濾中的過濾器孔徑較佳為孔尺寸（pore size）10 nm 以下，更佳為 5 nm 以下，進而佳為 3 nm 以下。作為過濾器的材質，較佳為聚四氟乙烯製、聚乙烯製、尼龍製的過濾器。

【0094】 有機溶劑可包含異構體（相同原子數且不同結構的化合物）。另外，異構體可僅包含一種，亦可包含多種。

【0095】 有機溶劑的含量較佳為本發明的近紅外線吸收組成物的總固體成分變成 5 質量%～60 質量%的量。下限更佳為 10 質量%以上。上限更佳為 40 質量%以下。

有機溶劑可僅為一種，亦可為兩種以上，於為兩種以上的情況下，較佳為合計量成為所述範圍。

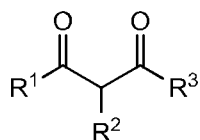
【0096】 <<二酮化合物>>

本發明的近紅外線吸收組成物較佳為進而含有二酮化合物。藉由含有二酮化合物，進一步提高近紅外線吸收組成物的保存穩定性。

【0097】 二酮化合物較佳為下述式（1）所表示的化合物。

式（1）

[化 17]



式中， $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ 分別獨立地表示氫原子或取代基。

【0098】 作為 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ 所表示的取代基，可列舉：烷基、芳基、雜芳基等。

烷基的碳數較佳為 1～20，更佳為 1～15，進而佳為 1～8。

烷基可為直鏈、分支、環狀的任一種，較佳為直鏈或分支。

芳基的碳數較佳為 6～30，更佳為 6～20，進而佳為 6～12。

雜芳基較佳為單環或縮合環，更佳為單環或縮合數為 2～8 的縮合環，進而佳為單環或縮合數為 2～4 的縮合環。構成雜芳基的環的雜原子的個數較佳為 1～3。構成雜芳基的環的雜原子較佳為氮原子、氧原子或硫原子。雜芳基較佳為 5 員環或 6 員環。構成雜芳基的環的碳原子的個數較佳為 3～30，更佳為 3～18，更佳為 3～12。

烷基、芳基及雜芳基可具有取代基，亦可未經取代。作為取代基，例如可列舉：烷基、芳基、雜芳基、鹵素原子等。

【0099】 <<樹脂>>

本發明的近紅外線吸收組成物可含有樹脂。樹脂並無特別限定。例如可列舉：(甲基)丙烯酸樹脂、苯乙烯樹脂、環氧樹脂、烯硫醇（ene thiol）樹脂、聚碳酸酯樹脂、聚醚樹脂、聚芳酯樹脂、聚砜樹脂、聚醚砜樹脂、聚對苯樹脂、聚仲芳基醚氧化膦樹脂、聚醯亞胺樹脂、聚醯胺樹脂、聚醯胺醯亞胺樹脂、聚烯烴樹脂、環狀烯烴樹脂、聚酯樹脂、馬來醯亞胺樹脂、丙烯腈樹脂、聚乙烯縮醛樹脂、聚-N-乙烯乙醯胺樹脂、聚乙烯吡咯啉酮樹脂、萸聚碳酸酯樹脂、萸聚酯樹脂、聚萘二甲酸乙二酯樹脂、氟化芳香族聚合物樹脂、烯丙酯樹脂及倍半矽氧烷樹脂等。可單獨使用選自該些樹脂中的一種，亦可混合使用兩種以上。關於所述樹脂，可參考日本專利特開 2014-218597 號公報的段落編號 0056～段落編

號 0060 的記載、日本專利特開 2013-218312 號公報的段落編號 0074～段落編號 0156 的記載，將該內容併入至本說明書中。

【0100】 樹脂的重量平均分子量 (M_w) 較佳為 2,000～2,000,000。上限更佳為 1,000,000 以下，進而佳為 500,000 以下。下限更佳為 3,000 以上，進而佳為 5,000 以上。另外，於環氧樹脂的情況下，重量平均分子量 (M_w) 較佳為 100 以上，更佳為 200～2,000,000。上限更佳為 1,000,000 以下，進而佳為 500,000 以下。

【0101】 作為(甲基)丙烯酸樹脂，可列舉包含源自(甲基)丙烯酸及/或其酯的構成單元的聚合物。具體而言，可列舉將選自(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸酯類、(甲基)丙烯醯胺及(甲基)丙烯腈中的至少一種聚合而獲得的聚合物。

【0102】 作為聚酯樹脂，可列舉：藉由多元醇（例如，乙二醇、丙二醇、甘油、三羥甲基丙烷）、與多元酸（例如，對苯二甲酸、間苯二甲酸、萘二羧酸等芳香族二羧酸及該些的芳香環的氫原子經甲基、乙基、苯基等取代而成的芳香族二羧酸，己二酸、癸二酸、十二烷二羧酸等碳數 2～20 的脂肪族二羧酸，以及環己烷二羧酸等脂環式二羧酸等）的反應而獲得的聚合物，或者藉由己內酯單體等環狀酯化合物的開環聚合而獲得的聚合物（例如聚己內酯）。

【0103】 作為環氧樹脂，可列舉：雙酚 A 型環氧樹脂、雙酚 F 型環氧樹脂、苯酚酚醛清漆型環氧樹脂、甲酚酚醛清漆型環氧樹脂、脂肪族環氧樹脂等。

【0104】 相對於近紅外線吸收組成物的總固體成分，樹脂的含量較佳為 1 質量%～70 質量%。下限更佳為 5 質量%以上，進而佳為 10 質量%以上。上限例如可設為 65 質量%以下，亦可設為 60 質量%以下。樹脂可僅為一種，亦可為兩種以上。於為兩種以上的情況下，較佳為合計量成為所述範圍。

【0105】 <<具有交聯性基的化合物（交聯性化合物）>>

本發明的近紅外線吸收組成物亦可含有具有交聯性基的化合物（以下，亦稱為交聯性化合物）作為所述化合物 MX 以外的成分。交聯性化合物例如可列舉：含有具有乙烯性不飽和鍵的基的化合物、具有環狀醚基的化合物、具有羥甲基的化合物等。作為具有乙烯性不飽和鍵的基，可列舉：乙烯基、苯乙烯基、(甲基)烯丙基、(甲基)丙烯醯基等，較佳為(甲基)烯丙基、(甲基)丙烯醯基。作為環狀醚基，可列舉環氧基或氧雜環丁基，較佳為環氧基。

【0106】 交聯性化合物可為單體，亦可為聚合物。較佳為單體。單體型的交聯性化合物的分子量較佳為未滿 2000，更佳為 100 以上且未滿 2000，進而佳為 200 以上且未滿 2000。上限例如較佳為 1500 以下。聚合物型的交聯性化合物的重量平均分子量（Mw）較佳為 2,000～2,000,000。上限更佳為 1,000,000 以下，進而佳為 500,000 以下。下限更佳為 3,000 以上，進而佳為 5,000 以上。另外，於具有環狀醚基的化合物的情況下，重量平均分子量（Mw）較佳為 100 以上，更佳為 200～2,000,000。上限更佳為 1,000,000 以下，進而佳為 500,000 以下。

【0107】（含有具有乙烯性不飽和鍵的基的化合物）

含有具有乙烯性不飽和鍵的基的化合物較佳為 3 官能～15 官能的(甲基)丙烯酸酯化合物，更佳為 3 官能～6 官能的(甲基)丙烯酸酯化合物。作為包含具有乙烯性不飽和鍵的基的化合物的例子，可參考日本專利特開 2013-253224 號公報的段落編號 0033～段落編號 0034 的記載，將該內容併入至本說明書中。作為具體例，較佳為伸乙氧基改質季戊四醇四丙烯酸酯（市售品為 NK 酯（NK ESTER）ATM-35E；新中村化學工業公司製造）、二季戊四醇三丙烯酸酯（市售品為卡亞拉得（KAYARAD）D-330；日本化藥股份有限公司製造）、二季戊四醇四丙烯酸酯（市售品為卡亞拉得（KAYARAD）D-320；日本化藥股份有限公司製造）、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯（市售品為卡亞拉得（KAYARAD）D-310；日本化藥股份有限公司製造）、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯（市售品為卡亞拉得（KAYARAD）DPHA、日本化藥股份有限公司製造；A-DPH-12E、新中村化學工業公司製造），以及該些的(甲基)丙烯酸醯基經由乙二醇殘基、丙二醇殘基而鍵結的結構的化合物。另外，亦可使用該些的寡聚物型。另外，可參考日本專利特開 2013-253224 號公報的段落編號 0034～段落編號 0038 中記載的聚合性化合物的記載，將該內容併入至本說明書中。另外，可列舉日本專利特開 2012-208494 號公報的段落編號 0477（相對應的美國專利申請公開第 2012/0235099 號說明書的[0585]）中記載的聚合性單體等，將該些內容併入至本說明書中。另外，較佳為二甘

油環氧乙烷（Ethylene Oxide，EO）改質(甲基)丙烯酸酯（市售品為 M-460；東亞合成製造）。季戊四醇四丙烯酸酯（新中村化學工業公司製造，A-TMMT）、1,6-己二醇二丙烯酸酯（日本化藥公司製造，卡亞拉得（KAYARAD）HDDA）亦較佳。亦可使用該些的寡聚物型。例如可列舉 RP-1040(日本化藥股份有限公司製造)等。

【0108】 作為包含具有乙烯性不飽和鍵的基的化合物，亦可進而具有羧基、磺酸基、磷酸基等酸基。作為具有酸基的化合物，可列舉脂肪族多羥基化合物與不飽和羧酸的酯，較佳為使非芳香族羧酸酐與脂肪族多羥基化合物的未反應的羥基進行反應而具有酸基的多官能單體，尤佳為脂肪族多羥基化合物為季戊四醇及/或二季戊四醇者。作為市售品，例如可列舉作為東亞合成股份有限公司製造的多元酸改質丙烯酸系寡聚物的阿羅尼斯（Aronix）系列的 M-305、M-510、M-520 等。具有酸基的化合物的酸價較佳為 0.1 mgKOH/g～40 mgKOH/g。下限更佳為 5 mgKOH/g 以上。上限更佳為 30 mgKOH/g 以下。

【0109】 包含具有乙烯性不飽和鍵的基的化合物為具有己內酯結構的化合物亦為較佳的態樣。作為具有己內酯結構的化合物，可參考日本專利特開 2013-253224 號公報的段落編號 0042～段落編號 0045 的記載，將該內容併入至本說明書中。作為市售品，例如可列舉：沙多瑪（Sartomer）公司製造的作為具有四個伸乙氧基鏈的四官能丙烯酸酯的 SR-494、日本化藥股份有限公司製造的作為具有六個伸戊氧基鏈的六官能丙烯酸酯的 DPCA-60、作為具有三

個伸異丁氧基鏈的三官能丙烯酸酯的 TPA-330 等。

【0110】 本發明中，作為含有具有乙烯性不飽和鍵的基的化合物，亦可使用於側鏈含有具有乙烯性不飽和鍵的基的聚合物。於側鏈含有具有乙烯性不飽和鍵的基的構成單元的含量較佳為構成所述聚合物的所有構成單元的 5 質量%~100 質量%。下限更佳為 10 質量%以上，進而佳為 15 質量%以上。上限更佳為 90 質量%以下，進而佳為 80 質量%以下，尤佳為 70 質量%以下。

【0111】 所述聚合物除於側鏈含有具有乙烯性不飽和鍵的基的構成單元以外，亦可包含其他構成單元。其他構成單元可包含酸基等官能基。亦可不包含官能基。作為酸基，可例示：羧基、磺酸基、磷酸基。酸基可僅包含一種，亦可包含兩種以上。具有酸基的構成單元的比例較佳為構成所述聚合物的所有構成單元的 0 質量%~50 質量%。下限更佳為 1 質量%以上，進而佳為 3 質量%以上。上限更佳為 35 質量%以下，進而佳為 30 質量%以下。

【0112】 作為所述聚合物的具體例，例如可列舉(甲基)丙烯酸(甲基)烯丙酯/(甲基)丙烯酸共聚物等。作為所述聚合物的市售品，可列舉：戴娜爾 (Dianal) NR 系列 (三菱麗陽股份有限公司製造)，佛陀瑪 (Photomer) 6173 (含有 COOH 的聚胺基甲酸酯丙烯酸系寡聚物 (polyurethane acrylic oligomer)，鑽石三葉草有限公司 (Diamond Shamrock Co., Ltd) 製造)，比斯克 (Biscoat) R-264、KS 抗蝕劑 106 (均為大阪有機化學工業股份有限公司製造)，賽庫洛瑪 (Cyclomer) P 系列 (例如，ACA230AA)、普拉賽爾 (Placel)

CF200 系列(均為大賽璐(Daicel)(股)製造),艾巴克力(Ebecryl) 3800(大賽璐·UCB 股份有限公司製造),壓克力庫亞(Acrycure) RD-F8(日本觸媒公司製造)等。

【0113】 (具有環狀醚基的化合物)

於本發明中,作為交聯性化合物,亦可使用具有環狀醚基的化合物。作為環狀醚基,可列舉環氧基、氧雜環丁基,較佳為環氧基。

作為具有環狀醚基的化合物,可列舉於側鏈具有環狀醚基的聚合物、於分子內具有兩個以上的環狀醚基的單體或寡聚物等。例如可列舉:雙酚 A 型環氧樹脂、雙酚 F 型環氧樹脂、苯酚酚醛清漆型環氧樹脂、甲酚酚醛清漆型環氧樹脂、脂肪族環氧樹脂等。另外,亦可列舉單官能縮水甘油醚化合物或多官能縮水甘油醚化合物,較佳為多官能脂肪族縮水甘油醚化合物。具有環狀醚基的化合物亦可使用(甲基)丙烯酸縮水甘油酯或烯丙基縮水甘油醚等具有縮水甘油基的化合物、或者具有脂環式環氧基的化合物。作為此種化合物,例如可參考日本專利特開 2009-265518 號公報的段落編號 0045 等的記載,將該些內容併入至本說明書中。

【0114】 具有環狀醚基的化合物亦可使用市售品。作為具有環狀醚基的化合物的市售品,例如可參考日本專利特開 2012-155288 號公報的段落編號 0191 等的記載,將該些內容併入至本說明書中。

作為雙酚 A 型環氧樹脂,可列舉:JER827、JER828、JER834、JER1001、JER1002、JER1003、JER1055、JER1007、JER1009、

JER1010（以上為三菱化學（股）製造），艾比克隆（EPICLON）860、艾比克隆（EPICLON）1050、艾比克隆（EPICLON）1051、艾比克隆（EPICLON）1055（以上為迪愛生（DIC）（股）製造）等。

作為雙酚 F 型環氧樹脂，可列舉：JER806、JER807、JER4004、JER4005、JER4007、JER4010（以上為三菱化學（股）製造），艾比克隆（EPICLON）830、艾比克隆（EPICLON）835（以上為迪愛生（DIC）（股）製造），LCE-21、RE-602S（以上為日本化藥（股）製造）等。

作為苯酚酚醛清漆型環氧樹脂，可列舉：JER152、JER154、JER157S70、JER157S65（以上為三菱化學（股）製造），艾比克隆（EPICLON）N-740、艾比克隆（EPICLON）N-740、艾比克隆（EPICLON）N-770、艾比克隆（EPICLON）N-775（以上為迪愛生（DIC）（股）製造）等。

作為甲酚酚醛清漆型環氧樹脂，可列舉：艾比克隆（EPICLON）N-660、艾比克隆（EPICLON）N-665、艾比克隆（EPICLON）N-670、艾比克隆（EPICLON）N-673、艾比克隆（EPICLON）N-680、艾比克隆（EPICLON）N-690、艾比克隆（EPICLON）N-695（以上為迪愛生（DIC）（股）製造），EOCN-1020（日本化藥（股）製造）等。

作為脂肪族環氧樹脂，可列舉：艾迪科樹脂（ADEKA RESIN）EP-4080S、艾迪科樹脂（ADEKA RESIN）EP-4085S、艾迪科樹脂

(ADEKA RESIN) EP-4088S (以上為艾迪科 (ADEKA) (股) 製造) , 賽羅西德 (Celloxide) 2021P 、賽羅西德 (Celloxide) 2081 、賽羅西德 (Celloxide) 2083 、賽羅西德 (Celloxide) 2085 、EHPE3150 、艾波利得 (EPOLEAD) PB 3600 、艾波利得 (EPOLEAD) PB 4700 (以上為大賽璐 (Daicel) (股) 製造) , 代那科 (Denacol) EX-212L 、EX-214L 、EX-216L 、EX-321L 、EX-850L (以上為長瀬化成 (Nagase ChemteX) (股) 製造) 等。

除此以外, 亦可列舉: 艾迪科樹脂 (ADEKA RESIN) EP-4000S 、艾迪科樹脂 (ADEKA RESIN) EP-4003S 、艾迪科樹脂 (ADEKA RESIN) EP-4010S 、艾迪科樹脂 (ADEKA RESIN) EP-4011S (以上為艾迪科 (ADEKA) (股) 製造) , NC-2000 、NC-3000 、NC-7300 、XD-1000 、EPPN-501 、EPPN-502 (以上為艾迪科 (ADEKA) (股) 製造) , JER1031S (三菱化學 (股) 製造) 、力波凱西 (Ripoxy) SPCF-9X (昭和電工 (股) 製造) 等。

【0115】 相對於近紅外線吸收組成物的總固體成分, 交聯性化合物的含量較佳為 1 質量%~30 質量%, 更佳為 1 質量%~25 質量%, 進而佳為 1 質量%~20 質量%。交聯性化合物可僅為一種, 亦可為兩種以上。於為兩種以上的情況下, 較佳為合計量成為所述範圍。本發明的近紅外線吸收組成物亦可實質上不含有交聯性化合物。所謂「實質上不含有交聯性化合物」, 例如相對於近紅外線吸收組成物的總固體成分, 較佳為 0.5 質量%以下, 更佳為 0.1 質量%以下, 進而佳為不含有。

【0116】 << 自由基產生劑 >>

本發明的近紅外線吸收組成物亦可進而包含自由基產生劑。藉由包含自由基產生劑，可提高所獲得的膜的耐熱性，即便對膜進行加熱亦可抑制著色。自由基產生劑較佳為具有芳香族基的化合物。例如可列舉：醯基膦化合物、苯乙酮化合物、 α -胺基酮化合物、二苯甲酮化合物、安息香醚化合物、縮酮化合物、硫雜蒽酮化合物、脞化合物、六芳基聯咪唑化合物、三鹵代甲基化合物、偶氮化合物、有機過氧化物、重氮鎘化合物、鎂化合物、鎢化合物、吡嗪鎘化合物、茂金屬化合物等鎘鹽化合物、有機硼鹽化合物、二碲化合物、硫醇化合物等。

自由基產生劑可參考日本專利特開 2013-253224 號公報的段落編號 0217～段落編號 0228 的記載，將該內容併入至本說明書中。

【0117】 自由基產生劑較佳為脞化合物、苯乙酮化合物或醯基膦化合物。

【0118】 作為脞化合物的市售品，可使用：豔佳固（IRGACURE）-OXE01、豔佳固（IRGACURE）-OXE02（以上為巴斯夫（BASF）公司製造），TR-PBG-304（常州強力電子新材料有限公司製造），艾迪科阿庫璐斯（ADEKA ARKLS）NCI-831、艾迪科阿庫璐斯（ADEKA ARKLS）NCI-930（以上為艾迪科（ADEKA）（股）製造）等。

本發明亦可使用具有氟原子的脞化合物作為脞化合物。作為

具有氟原子的脞化合物的具體例，可列舉日本專利特開 2010-262028 號公報中記載的化合物，日本專利特表 2014-500852 號公報中記載的化合物 24、化合物 36～化合物 40，日本專利特開 2013-164471 號公報中記載的化合物（C-3）等。將該內容併入至本說明書中。

本發明可使用具有硝基的脞化合物作為脞化合物。亦較佳為將具有硝基的脞化合物設為二聚體。作為具有硝基的脞化合物的具體例，可列舉日本專利特開 2013-114249 號公報的段落編號 0031～段落編號 0047、日本專利特開 2014-137466 號公報的段落編號 0008～段落編號 0012、段落編號 0070～段落編號 0079、日本專利 4223071 號公報的段落編號 0007～段落編號 0025 中所記載的化合物、艾迪科阿庫璐斯（ADEKA ARKLS）NCI-831（艾迪科（ADEKA）（股）製造）。

【0119】作為苯乙酮化合物的市售品，可使用：豔佳固（IRGACURE）-907、豔佳固（IRGACURE）-369、豔佳固（IRGACURE）-379（商品名，均為巴斯夫（BASF）公司製造）等。作為醯基膦化合物的市售品，可使用：豔佳固（IRGACURE）-819、達羅卡（DAROCUR）-TPO（商品名，均為巴斯夫（BASF）公司製造）等。

【0120】相對於近紅外線吸收組成物的總固體成分，自由基產生劑的含量較佳為 0.01 質量%～30 質量%。下限更佳為 0.1 質量%以上。上限更佳為 20 質量%以下，進而佳為 15 質量%以下。自由基

產生劑可僅為一種，亦可為兩種以上，於為兩種以上的情況下，較佳為合計量成為所述範圍。

【0121】 <<觸媒>>

本發明的近紅外線吸收組成物亦可包含觸媒。作為觸媒，可列舉：有機金屬系觸媒、酸系觸媒、胺系觸媒等，較佳為有機金屬系觸媒。

作為酸系觸媒，可列舉：鹽酸、硝酸、三氯乙酸、三氟乙酸、硫酸、磷酸、甲磺酸、對甲苯磺酸、草酸等。

有機金屬系觸媒較佳為選自由以下氧化物、硫化物、鹵化物、碳酸鹽、羧酸鹽、磺酸鹽、磷酸鹽、硝酸鹽、硫酸鹽、烷氧化物、氫氧化物、及可具有取代基的乙醯丙酮錯合物所組成的群組中的至少一種，所述化合物包含選自由 Na、K、Ca、Mg、Ti、Zr、Al、Zn、Sn、及 Bi 所組成的群組中的至少一種金屬。其中，更佳為選自由所述金屬的鹵化物、羧酸鹽、硝酸鹽、硫酸鹽、氫氧化物、及可具有取代基的乙醯丙酮錯合物所組成的群組中的至少一種，進而佳為乙醯丙酮錯合物。尤佳為 Al 的乙醯丙酮錯合物。作為有機金屬系觸媒的具體例，例如可列舉三(2,4-戊二酮酸(pentanedionate))鋁(III)等。

【0122】 於本發明的近紅外線吸收組成物含有觸媒的情況下，相對於近紅外線吸收組成物的總固體成分，觸媒的含量較佳為 0.01 質量%～5 質量%。上限更佳為 3 質量%以下，進而佳為 1 質量%以下。下限更佳為 0.05 質量%以上。

【0123】 <<界面活性劑>>

本發明的近紅外線吸收組成物亦可包含界面活性劑。界面活性劑可僅使用一種，亦可將兩種以上加以組合。相對於近紅外線吸收組成物的總固體成分，界面活性劑的含量較佳為 0.0001 質量%～5 質量%。下限更佳為 0.005 質量%以上，進而佳為 0.01 質量%以上。上限更佳為 2 質量%以下，進而佳為 1 質量%以下。

【0124】 作為界面活性劑，可使用氟系界面活性劑、非離子系界面活性劑、陽離子系界面活性劑、陰離子系界面活性劑、矽酮系界面活性劑等各種界面活性劑。近紅外線吸收組成物較佳為含有氟系界面活性劑及矽酮系界面活性劑的至少一者。被塗佈面與塗佈液的界面張力下降，對於被塗佈面的潤濕性得到改善。因此，組成物的液體特性（尤其是流動性）提昇，塗佈厚度的均勻性或省液性進一步改善。其結果，即便於以少量的液量形成幾 μm 左右的薄膜的情況下，亦可進行厚度不均小的厚度均勻的膜形成。

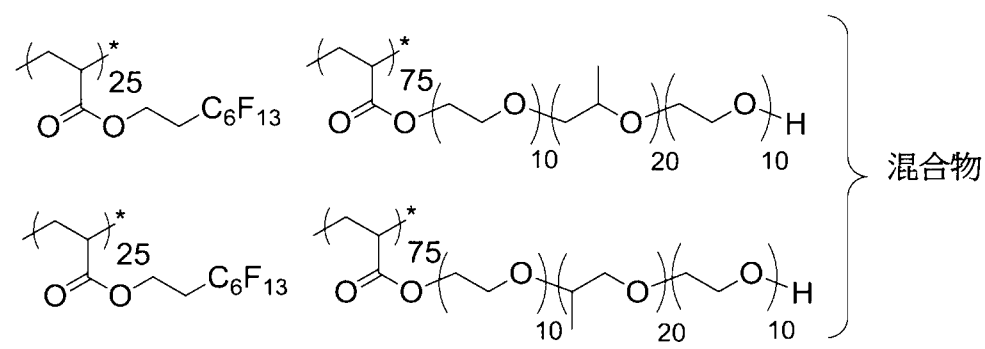
【0125】 氟系界面活性劑的氟含有率較佳為 3 質量%～40 質量%。下限較佳為 5 質量%以上，進而佳為 7 質量%以上。上限較佳為 30 質量%以下，進而佳為 25 質量%以下。於氟含有率為所述範圍內的情況下，就塗佈膜的厚度的均勻性或省液性的方面而言有效，溶解性亦良好。

作為氟系界面活性劑，具體而言，可列舉日本專利特開 2014-41318 號公報的段落編號 0060～段落編號 0064（相對應的國際公開 WO2014/17669 號公報的段落編號 0060～段落編號 0064）

等中記載的界面活性劑、日本專利特開 2011-132503 號公報的段落編號 0117～段落編號 0132 中記載的界面活性劑，將該些內容併入至本說明書中。作為氟系界面活性劑的市售品，例如可列舉：美佳法 (Megafac) F-171、美佳法 (Megafac) F-172、美佳法 (Megafac) F-173、美佳法 (Megafac) F-176、美佳法 (Megafac) F-177、美佳法 (Megafac) F-141、美佳法 (Megafac) F-142、美佳法 (Megafac) F-143、美佳法 (Megafac) F-144、美佳法 (Megafac) R30、美佳法 (Megafac) F-437、美佳法 (Megafac) F-475、美佳法 (Megafac) F-479、美佳法 (Megafac) F-482、美佳法 (Megafac) F-554、美佳法 (Megafac) F-780 (以上為迪愛生 (DIC) (股) 製造)，弗洛德 (Fluorad) FC430、弗洛德 (Fluorad) FC431、弗洛德 (Fluorad) FC171 (以上為住友 3M (Sumitomo 3M) (股) 製造)，沙福隆 (Surflon) S-382、沙福隆 (Surflon) SC-101、沙福隆 (Surflon) SC-103、沙福隆 (Surflon) SC-104、沙福隆 (Surflon) SC-105、沙福隆 (Surflon) SC1068、沙福隆 (Surflon) SC-381、沙福隆 (Surflon) SC-383、沙福隆 (Surflon) S393、沙福隆 (Surflon) KH-40 (以上為旭硝子 (股) 製造)，波利佛斯 (PolyFox) PF-7002 (歐諾法 (OMNOVA) 公司) 等。作為氟系界面活性劑，亦可使用日本專利特開 2015-117327 號公報的段落編號 0015～段落編號 0158 中記載的化合物。亦可使用嵌段聚合物作為氟系界面活性劑，作為具體例，例如可列舉日本專利特開 2011-89090 號公報中所記載的化合物。

作為氟系界面活性劑，亦可較佳地使用含氟高分子化合物，
所述含氟高分子化合物包含源自具有氟原子的(甲基)丙烯酸酯化
化合物的重複單元、與源自具有兩個以上（較佳為五個以上）的伸
烷氧基（較佳為伸乙氧基、伸丙氧基）的(甲基)丙烯酸酯化化合物的
重複單元，下述化合物亦可作為本發明中所用的氟系界面活性劑
而例示。

[化 18]



所述化合物的重量平均分子量較佳為 3,000～50,000，例如為
14,000。

另外，亦可將於側鏈具有乙烯性不飽和基的含氟聚合體用作
氟系界面活性劑。作為具體例，可列舉：日本專利特開 2010-164965
號公報的段落編號 0050～段落編號 0090 及段落編號 0289～段落
編號 0295 中所記載的化合物，例如迪愛生（DIC）公司製造的美
佳法（Megafac）RS-101、美佳法（Megafac）RS-102、美佳法
（Megafac）RS-718K 等。

【0126】 作為非離子系界面活性劑，具體而言，可列舉日本專利

特開 2012-208494 號公報的段落編號 0553（相對應的美國專利申請公開第 2012/0235099 號說明書的[0679]）等中記載的非離子系界面活性劑，將該些內容併入至本說明書中。

作為陽離子系界面活性劑，具體而言，可列舉日本專利特開 2012-208494 號公報的段落編號 0554（相對應的美國專利申請公開第 2012/0235099 號說明書的[0680]）中記載的陽離子系界面活性劑，將該些內容併入至本說明書中。

作為陰離子系界面活性劑，具體而言，可列舉 W004、W005、W017（裕商（股）製造）等。

作為矽酮系界面活性劑，例如可列舉日本專利特開 2012-208494 號公報的段落編號 0556（相對應的美國專利申請公開第 2012/0235099 號說明書的[0682]）等中記載的矽酮系界面活性劑，將該些內容併入至本說明書中。

【0127】 << 紫外線吸收劑 >>

本發明的近紅外線吸收組成物亦可含有紫外線吸收劑。紫外線吸收劑可使用公知的化合物。作為市售品，例如可列舉 UV503（大東化學股份有限公司）等。相對於近紅外線吸收組成物的總固體成分，紫外線吸收劑的含量較佳為 0.01 質量%～10 質量%，更佳為 0.01 質量%～5 質量%。

【0128】 << 其他成分 >>

作為可於本發明的近紅外線吸收組成物中併用的其他成分，例如可列舉分散劑、增感劑、硬化促進劑、填料、熱硬化促進劑、

熱聚合抑制劑、塑化劑等，進而亦可併用針對基材表面的密接促進劑及其他助劑類（例如導電性粒子、填充劑、消泡劑、阻燃劑、調平劑、剝離促進劑、抗氧化劑、香料、表面張力調整劑、鏈轉移劑等）。藉由適宜含有該些成分，而可調整作為目標的近紅外線截止濾波器的穩定性、膜物性等性質。該些成分例如可參考日本專利特開 2012-003225 號公報的段落編號 0183 以後（相對應的美國專利申請公開第 2013/0034812 號說明書的[0237]以後）的記載、日本專利特開 2008-250074 號公報的段落編號 0101～段落編號 0104、段落編號 0107～段落編號 0109 等的記載，將該些內容併入至本說明書中。

作為抗氧化劑，可列舉：苯酚化合物、亞磷酸酯化合物、硫醚化合物等。其中，更佳為分子量 500 以上的苯酚化合物、分子量 500 以上的亞磷酸酯化合物或分子量 500 以上的硫醚化合物。亦可將該些的兩種以上混合而使用。作為苯酚化合物，可使用作為酚系抗氧化劑而已知的任意的苯酚化合物。作為較佳的苯酚化合物，可列舉受阻酚化合物。尤佳為於酚性羥基所鄰接的部位（鄰位）具有取代基的化合物。所述取代基較佳為碳數 1～22 的經取代或未經取代的烷基，更佳為甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、第三丁基、戊基、異戊基、第三戊基、己基、辛基、異辛基、2-乙基己基。另外，亦較佳為於同一分子內具有酚基與亞磷酸酯基的化合物（抗氧化劑）。另外，作為抗氧化劑，亦可較佳地使用磷系抗氧化劑。作為磷系抗氧化劑，可列舉選自由三

[2-[[2,4,8,10-四(1,1-二甲基乙基)二苯并[d,f][1,3,2]二氧雜磷雜-6-基]氧基]乙基]胺、三[2-[(4,6,9,11-四-第三丁基二苯并[d,f][1,3,2]二氧雜磷雜-2-基)氧基]乙基]胺、及亞磷酸乙基雙(2,4-二-第三丁基-6-甲基苯基)所組成的群組中的至少一種化合物。該些可作為市售品而容易獲取，可列舉：艾迪科斯塔波（ADEKASTAB）AO-20、艾迪科斯塔波（ADEKASTAB）AO-30、艾迪科斯塔波（ADEKASTAB）AO-40、艾迪科斯塔波（ADEKASTAB）AO-50、艾迪科斯塔波（ADEKASTAB）AO-50F、艾迪科斯塔波（ADEKASTAB）AO-60、艾迪科斯塔波（ADEKASTAB）AO-60G、艾迪科斯塔波（ADEKASTAB）AO-80、艾迪科斯塔波（ADEKASTAB）AO-330（以上為艾迪科（ADEKA）（股）製造）等。相對於組成物的總固體成分，抗氧化劑的含量較佳為 0.01 質量%～20 質量%，更佳為 0.3 質量%～15 質量%。抗氧化劑可僅為一種，亦可為兩種以上。於為兩種以上的情況下，較佳為合計量成為所述範圍。

【0129】 <近紅外線吸收組成物的製備、用途>

本發明的近紅外線吸收組成物可將所述各成分混合而製備。

於製備組成物時，可將構成組成物的各成分一次性調配，亦可將各成分溶解及/或分散於溶劑後逐次調配。另外，調配時的投入順序或作業條件不特別受限制。

本發明中，出於去除異物或減少缺陷等目的，較佳為利用過濾器等進行過濾。作為過濾器，只要為先前以來用於過濾用途等中

者，則可無特別限定地使用。例如可列舉使用聚四氟乙烯（Polytetrafluoroethylene，PTFE）等氟樹脂、尼龍（例如尼龍-6、尼龍-6,6）等聚醯胺系樹脂、聚乙烯、聚丙烯（Polypropylene，PP）等聚烯烴樹脂（包含高密度、超高分子量的聚丙烯）等原材料的過濾器。該些原材料中，較佳為聚丙烯（包含高密度、超高分子量的聚丙烯）製及尼龍製的過濾器。

過濾器的孔徑合適的是 $0.01\ \mu\text{m} \sim 7.0\ \mu\text{m}$ 左右，較佳為 $0.01\ \mu\text{m} \sim 3.0\ \mu\text{m}$ 左右，更佳為 $0.05\ \mu\text{m} \sim 0.5\ \mu\text{m}$ 左右。藉由設定為該範圍，能夠可靠地去除微細的異物。另外，亦較佳為使用纖維狀的濾材，作為濾材，例如可列舉：聚丙烯纖維、尼龍纖維、玻璃纖維等，具體而言，可使用羅基技術（Roki Techno）公司製造的 SBP 型系列（SBP008 等）、TPR 型系列（TPR002、TPR005 等）、SHPX 型系列（SHPX003 等）的濾筒（filter cartridge）。

【0130】 於使用過濾器時，亦可將不同的過濾器加以組合。此時，利用第 1 過濾器的過濾可僅進行一次，亦可進行兩次以上。

另外，作為第 1 過濾器，亦可於所述範圍內將孔徑不同的過濾器加以組合。此處的孔徑可參照過濾器生產商的標稱值。作為市售的過濾器，例如可自日本頗爾（Pall）股份有限公司、愛多邦得科東洋（Advantec Toyo）股份有限公司、日本英特格（Nihon Entegris）股份有限公司（原日本密科理（Mykrolis）股份有限公司）或北澤微濾器（Kitz Microfilter）股份有限公司等所提供的各種過濾器中進行選擇。

第 2 過濾器可使用藉由與所述第 1 過濾器相同的材料等所形成者。第 2 過濾器的孔徑較佳為 $0.2\ \mu\text{m}\sim 10.0\ \mu\text{m}$ ，更佳為 $0.2\ \mu\text{m}\sim 7.0\ \mu\text{m}$ ，進而佳為 $0.3\ \mu\text{m}\sim 6.0\ \mu\text{m}$ 。藉由設定為該範圍，可於使組成物中所含有的成分粒子殘存的狀態下去除異物。

【0131】 本發明的近紅外線吸收組成物可製成液體狀，例如可藉由將本發明的近紅外線吸收組成物應用於基材等並使其乾燥而容易地製造近紅外線截止濾波器。另外，本發明的近紅外線吸收組成物可製成一液型的組成物。即，可將本發明的近紅外線吸收組成物直接應用於支撐體等而製造膜。

於藉由塗佈形成近紅外線截止濾波器的情況下，本發明的近紅外線吸收組成物的黏度較佳為 $1\ \text{mPa}\cdot\text{s}\sim 3000\ \text{mPa}\cdot\text{s}$ 。下限更佳為 $10\ \text{mPa}\cdot\text{s}$ 以上，進而佳為 $100\ \text{mPa}\cdot\text{s}$ 以上。上限更佳為 $2000\ \text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下，進而佳為 $1500\ \text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下。

本發明的近紅外線吸收組成物的總固體成分雖因塗佈方法而變更，例如，較佳為 $1\ \text{質量}\%\sim 70\ \text{質量}\%$ 。下限更佳為 $10\ \text{質量}\%$ 以上。上限更佳為 $60\ \text{質量}\%$ 以下。

【0132】 本發明的近紅外線吸收組成物的用途並無特別限定，可較佳地用於近紅外線截止濾波器等形成。例如可較佳地用於固體攝像元件的受光側的近紅外線截止濾波器（例如，對晶圓級透鏡（wafer level lens）的近紅外線截止濾波器用途等）、固體攝像元件的背面側（與受光側為相反側）的近紅外線截止濾波器等。尤其可較佳地用作固體攝像元件的受光側的近紅外線截止濾波

器。

另外，根據本發明的近紅外線吸收組成物，可獲得耐熱性高、於可見範圍可維持高的透過率，並且可實現高的紅外線遮蔽性的近紅外線截止濾波器。進而，可使近紅外線截止濾波器的膜厚變薄，從而可有助於照相機模組、圖像顯示裝置、紅外線感測器等

的低背化。

【0133】 <近紅外線截止濾波器>

其次，對本發明的近紅外線截止濾波器進行說明。

本發明的近紅外線截止濾波器為使用所述本發明的近紅外線吸收組成物而成者。

本發明的近紅外線截止濾波器較佳為透光率滿足以下的（1）～（9）中的至少一個條件，更佳為滿足以下的（1）～（8）的所有條件，進而佳為滿足（1）～（9）的所有條件。

（1）波長 400 nm 中的透光率較佳為 80%以上，更佳為 90%以上，進而佳為 92%以上，尤佳為 95%以上。

（2）波長 450 nm 中的透光率較佳為 80%以上，更佳為 90%以上，進而佳為 92%以上，尤佳為 95%以上。

（3）波長 500 nm 中的透光率較佳為 80%以上，更佳為 90%以上，進而佳為 92%以上，尤佳為 95%以上。

（4）波長 550 nm 中的透光率較佳為 80%以上，更佳為 90%以上，進而佳為 92%以上，尤佳為 95%以上。

（5）波長 700 nm 中的透光率較佳為 20%以下，更佳為 15%

以下，進而佳為 10%以下，尤佳為 5%以下。

(6) 波長 750 nm 中的透光率較佳為 20%以下，更佳為 15%以下，進而佳為 10%以下，尤佳為 5%以下。

(7) 波長 800 nm 中的透光率較佳為 20%以下，更佳為 15%以下，進而佳為 10%以下，尤佳為 5%以下。

(8) 波長 850 nm 中的透光率較佳為 20%以下，更佳為 15%以下，進而佳為 10%以下，尤佳為 5%以下。

(9) 波長 900 nm 中的透光率較佳為 20%以下，更佳為 15%以下，進而佳為 10%以下，尤佳為 5%以下。

【0134】 近紅外線截止濾波器較佳為波長 400 nm~550 nm 的整個範圍內的透光率為 85%以上，更佳為 90%以上，進而佳為 95%以上。可見範圍內的透過率越高越佳，較佳為於波長 400 nm~550 nm 內成為高透過率。另外，較佳為波長 700 nm~800 nm 的範圍的至少一處的透光率為 20%以下，進而佳為波長 700 nm~800 nm 的整個範圍內的透光率為 20%以下。

近紅外線截止濾波器的膜厚可對應於目的而適宜選擇。例如，較佳為 500 μm 以下，更佳為 300 μm 以下，進而佳為 250 μm 以下，尤佳為 200 μm 以下。膜厚的下限例如較佳為 0.1 μm 以上，更佳為 0.2 μm 以上，進而佳為 0.5 μm 以上。

【0135】 本發明的近紅外線截止濾波器除使用本發明的近紅外線吸收組成物而獲得的膜以外，亦可進而具有介電體多層膜或紫外線吸收層。藉由本發明的紅外線截止濾波器進而具有介電體多層

膜，容易獲得視角廣、紅外線遮蔽性優異的紅外線截止濾波器。另外，藉由本發明的紅外線截止濾波器進而具有紫外線吸收層，可製成紫外線遮蔽性優異的紅外線截止濾波器。作為紫外線吸收層，例如可參考國際公開 WO2015/099060 號公報的段落編號 0040～段落編號 0070、段落編號 0119～段落編號 0145 中記載的吸收層，將該內容併入至本說明書中。

【0136】 作為介電體多層膜的材料，例如可使用陶瓷。為了形成利用光的干涉效果的紅外線截止濾波器，較佳為使用兩種以上的折射率不同的陶瓷。作為介電體多層膜，具體而言，可較佳地使用將高折射率材料層與低折射率材料層交替地積層而構成的多層膜。

【0137】 作為構成高折射率材料層的材料，可使用折射率為 1.7 以上的材料，選擇折射率的範圍通常為 1.7～2.5 的材料。作為該材料，例如可列舉以氧化鈦、氧化鋯、五氧化二鉭、五氧化鈮、氧化釧、氧化釷、氧化鋇、氧化鋅、硫化鋅或氧化銦為主成分，且少量含有氧化鈦、氧化錫及/或氧化鈾等者。

【0138】 作為構成低折射率材料層的材料，可使用折射率為 1.6 以下的材料，選擇折射率的範圍通常為 1.2～1.6 的材料。作為該材料，例如可列舉：氧化矽、氧化鋁、氟化釧、氟化鎂及六氟化鋁鈉。

【0139】 形成介電體多層膜的方法並無特別限制，例如可列舉：藉由化學氣相沈積 (chemical vapor deposition, CVD) 法、濺鍍法、

真空蒸鍍法等來形成將高折射率材料層與低折射率材料層交替地積層而成的介電體多層膜，利用黏接劑將所述膜與含有銅的透明層及/或紅外線吸收層貼合的方法；藉由 CVD 法、濺鍍法、真空蒸鍍法等，於含有銅的透明層及/或紅外線吸收層的表面，將高折射率材料層與低折射率材料層交替地積層來形成介電體多層膜的方法。

【0140】 高折射率材料層及低折射率材料層的各層的厚度較佳為欲阻斷的紅外線波長 λ (nm) 的 $0.1\lambda \sim 0.5\lambda$ 的厚度。藉由將厚度設為所述範圍，容易控制特定波長的阻斷或透過。

【0141】 另外，介電體多層膜中的積層數較佳為 2 層 $\sim$ 100 層，更佳為 2 層 $\sim$ 60 層，進而佳為 2 層 $\sim$ 40 層。於對介電體多層膜進行蒸鍍時基板產生翹曲的情況下，為了消除所述翹曲，可採用於基板兩面蒸鍍介電體多層膜、對基板的蒸鍍有介電多層膜的面照射紫外線等放射線等的方法。再者，於照射放射線的情況下，可一面進行介電體多層膜的蒸鍍一面進行照射，亦可於蒸鍍後另外進行照射。

【0142】 作為介電體多層膜，可參考日本專利特開 2014-41318 號公報的段落編號 0255 $\sim$ 段落編號 0259、日本專利特開 2011-100084 號公報的段落編號 0097 $\sim$ 段落編號 0108 的記載，將該內容併入至本說明書中。

【0143】 本發明的近紅外線截止濾波器可用於電荷耦合元件 (CCD) 或互補式金屬氧化膜半導體 (CMOS) 等固體攝像元件、

或者紅外線感測器、圖像顯示裝置等各種裝置。另外，本發明的近紅外線截止濾波器可用於具有吸收·截止近紅外線的功能的透鏡（數位照相機或行動電話或車載照相機等照相機用透鏡、f- θ 透鏡、讀取透鏡等光學透鏡）及半導體受光元件用的光學濾波器、為了節能而阻斷紅外線的近紅外線吸收膜或近紅外線吸收板、以太陽光的選擇性的利用為目的之農業用塗佈劑、利用近紅外線的吸收熱的記錄媒體、電子機器用或照片用近紅外線濾波器、保護眼鏡、太陽眼鏡、紅外線阻斷濾波器、光學文字讀取記錄、防止機密文件複印用途、電子照片感光體、雷射焊接等。另外，作為CCD 照相機用雜訊截止濾波器、CMOS 影像感測器用濾波器亦有用。

【0144】 <近紅外線截止濾波器的製造方法>

本發明的近紅外線截止濾波器可使用本發明的近紅外線吸收組成物來製造。

另外，本發明的近紅外線截止濾波器的製造方法包括使用本發明的近紅外線吸收組成物來形成近紅外線吸收組成物層的步驟。較佳為進而包括對近紅外線吸收組成物層進行硬化的步驟。於本發明的近紅外線截止濾波器的製造方法中，亦可進而進行形成圖案의 步驟。

另外，可將於支撐體上形成包含本發明的近紅外線吸收組成物的膜的材料用作近紅外線截止濾波器，亦可將所述膜自支撐體剝離，將自支撐體剝離的所述膜（單獨膜）用作近紅外線截止濾

波器。

【0145】 形成近紅外線吸收組成物層的步驟中，作為近紅外線吸收組成物的應用方法，可使用公知的方法。例如可列舉：滴加法（滴落澆鑄（drop casting））、狹縫式塗佈法、噴霧法、輥塗法、旋轉塗佈法（spin coating）、流延塗佈法、狹縫及旋轉法、預濕法（例如，日本專利特開 2009-145395 號公報中所記載的方法）、噴墨（例如應需（on-demand）方式、壓電（piezo）方式、加熱（thermal）方式）、噴嘴噴射等噴出系印刷、柔版印刷、網版印刷、凹版印刷、逆轉膠版印刷、金屬遮罩印刷法等各種印刷法、使用模具等的轉印法、奈米壓印法等。作為噴墨的應用方法，只要能夠噴出近紅外線吸收組成物，則並無特別限定，例如可列舉「擴展·使用的噴墨-專利中可見的無限可能性-，2005 年 2 月發行，住友電木科技研究（Sumibe Techno Research）」中所示的日本專利公報中記載的方法（尤其是第 115 頁～第 133 頁）、或日本專利特開 2003-262716 號公報、日本專利特開 2003-185831 號公報、日本專利特開 2003-261827 號公報、日本專利特開 2012-126830 號公報、日本專利特開 2006-169325 號公報等中，將噴出的組成物替換為本發明的近紅外線吸收組成物的方法。

【0146】 於滴加法（滴落澆鑄）的情況下，為了以規定的膜厚獲得均勻的膜，較佳為於支撐體上形成將光阻劑作為隔離壁的近紅外線吸收組成物的滴加區域。藉由調整近紅外線吸收組成物的滴加量及固體成分濃度、滴加區域的面積，而可獲得所期望的膜厚。

乾燥後的膜的厚度並無特別限制，可對應於目的而適宜選擇。

【0147】 支撐體亦可為玻璃等的透明基板。另外，亦可為固體攝像元件。另外，亦可為設置於固體攝像元件的受光側的其他基板。另外，亦可為設置於固體攝像元件的受光側的平坦化層等層。

【0148】 對近紅外線吸收組成物層進行硬化的步驟中，近紅外線吸收組成物層的硬化方法並無特別限制，可對應於目的而適宜選擇。例如可列舉對近紅外線吸收組成物層進行加熱而硬化的方法。藉由加熱，所述具有 $M-X$ 所表示的部分結構的化合物（化合物 MX ）的水解及縮聚反應（溶膠凝膠反應）進行，從而提高膜的耐溶劑性或耐熱性。加熱溫度較佳為 $120^{\circ}\text{C} \sim 250^{\circ}\text{C}$ ，更佳為 $120^{\circ}\text{C} \sim 220^{\circ}\text{C}$ 。若加熱溫度為 120°C 以上，則膜強度藉由加熱處理而提高，若為 250°C 以下，則可抑制膜成分的分解。加熱中的加熱時間較佳為 3 分鐘 $\sim$ 180 分鐘，更佳為 5 分鐘 $\sim$ 120 分鐘。加熱裝置並無特別限制，可對應於目的而自公知的裝置中適宜選擇，例如可列舉：乾燥烘箱、加熱板、紅外線（Infrared，IR）加熱器等。另外，除加熱處理以外，亦可輔助使用光硬化。

【0149】 本發明的近紅外線截止濾波器的製造方法亦可進而具有對近紅外線吸收組成物層進行乾燥的步驟。作為乾燥條件，亦根據各成分、有機溶劑的種類、使用比例等而不同。例如，較佳為 $60^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$ 的溫度、30 秒鐘 $\sim$ 15 分鐘。

【0150】 本發明的近紅外線截止濾波器的製造方法亦可進而具有形成圖案的步驟。作為圖案的形成方法，可列舉使用光微影法的

圖案形成方法、或使用乾式蝕刻法的圖案形成方法。

【0151】 <固體攝像元件、照相機模組>

本發明的固體攝像元件包含本發明的近紅外線截止濾波器。
另外，本發明的照相機模組包含本發明的近紅外線截止濾波器。

【0152】 圖 1 為表示具有本發明的實施形態的近紅外線截止濾波器的照相機模組的構成的概略剖面圖。

圖 1 所示的照相機模組 10 包括：固體攝像元件 11、設置於固體攝像元件的主面側（受光側）的平坦化層 12、近紅外線截止濾波器 13、及配置於近紅外線截止濾波器的上方且於內部空間具有攝像透鏡 14 的透鏡架 15。於照相機模組 10 中，來自外部的人射光 $h\nu$ 依次透過攝像透鏡 14、近紅外線截止濾波器 13、平坦化層 12 後，到達固體攝像元件 11 的攝像元件部。

【0153】 固體攝像元件 11 例如於基板 16 的主面上依序包括光電二極體、層間絕緣膜（未圖示）、基底層（未圖示）、彩色濾波器 17、外塗層（未圖示）、及微透鏡 18。以對應於固體攝像元件 11 的方式，分別配置有彩色濾波器 17（紅色的彩色濾波器、綠色的彩色濾波器、藍色的彩色濾波器）或微透鏡 18。再者，亦可為如下的形態：於微透鏡 18 的表面、基底層與彩色濾波器 17 之間、或彩色濾波器 17 與外塗層之間設置近紅外線截止濾波器 13 來代替於平坦化層 12 的表面設置近紅外線截止濾波器 13。例如，近紅外線截止濾波器 13 亦可設置於自微透鏡表面起 2 mm 以內（更佳為 1 mm 以內）的位置上。若設置於該位置上，則可簡化形成近紅

外線截止濾波器的步驟，可充分地截止朝向微透鏡的不需要的近紅外線，因此可進一步提高紅外線遮蔽性。

【0154】 本發明的近紅外線截止濾波器由於耐熱性優異，因此可供於回流焊步驟。藉由回流焊步驟來製造照相機模組，藉此可實現需要進行焊接的電子零件安裝基板等的自動安裝化，與不使用回流焊步驟的情況相比，可格外地提昇生產性。進而，由於可自動地進行，因此亦可謀求低成本化。於被供於回流焊步驟的情況下，由於會暴露於 $250^{\circ}\text{C} \sim 270^{\circ}\text{C}$ 左右的溫度下，因此近紅外線截止濾波器較佳為具有可耐受回流焊步驟的耐熱性（以下，亦稱為「耐回流焊性」）。

本發明的照相機模組亦可進而具有紫外線吸收層。根據該態樣，可提高紫外線遮蔽性。紫外線吸收層例如可參考國際公開 WO2015/099060 號公報的段落編號 0040～段落編號 0070、段落編號 0119～段落編號 0145 的記載，將該內容併入至本說明書中。另外，亦可進而具有後述的紫外·紅外光反射膜。紫外線吸收層與紫外·紅外光反射膜可併用兩者，亦可僅為任一者。

【0155】 圖 2～圖 4 為表示照相機模組中的近紅外線截止濾波器周邊部分的一例的概略剖面圖。

【0156】 如圖 2 所示，照相機模組可依序具有固體攝像元件 11、平坦化層 12、紫外·紅外光反射膜 19、透明基材 20、近紅外線吸收層（近紅外線截止濾波器）21、及抗反射層 22。紫外·紅外光反射膜 19 具有賦予或提高近紅外線截止濾波器的功能的效果，例如

可參考日本專利特開 2013-68688 號公報的段落編號 0033～段落編號 0039、國際公開 WO2015/099060 號公報的段落編號 0110～段落編號 0114，將該內容併入至本說明書中。透明基材 20 是使可見範圍的波長的光透過者，例如可參考日本專利特開 2013-68688 號公報的段落編號 0026～段落編號 0032，將該內容併入至本說明書中。近紅外線吸收層 21 可藉由塗佈所述本發明的近紅外線吸收組成物來形成。抗反射層 22 是具有如下功能的層，即藉由防止入射至近紅外線截止濾波器中的光的反射來提昇透過率，並高效地利用入射光，例如可參考日本專利特開 2013-68688 號公報的段落編號 0040，將該內容併入至本說明書中。

【0157】 如圖 3 所示，照相機模組可依序具有固體攝像元件 11、近紅外線吸收層（近紅外線截止濾波器）21、抗反射層 22、平坦化層 12、抗反射層 22、透明基材 20、及紫外·紅外光反射膜 19。

【0158】 如圖 4 所示，照相機模組可依序具有固體攝像元件 11、近紅外線吸收層（近紅外線截止濾波器）21、紫外·紅外光反射膜 19、平坦化層 12、抗反射層 22、透明基材 20、及抗反射層 22。

【0159】 < 圖像顯示裝置 >

本發明的近紅外線截止濾波器亦可用於液晶顯示裝置或有機電致發光（有機 EL（Electroluminescence））顯示裝置等圖像顯示裝置中。例如可出於藉由一起使用各著色畫素（例如紅色、綠色、藍色），可阻斷顯示裝置的背光（例如白色發光二極體（白色 LED（Light Emitting Diode）））中所含的紅外光，且防止周邊機器的誤

動作的目的或形成各著色顯示畫素以及紅外畫素的目的而使用。

【0160】 關於顯示裝置的定義或各顯示裝置的詳細情況，例如記載於「電子顯示器器件（佐佐木昭夫著，工業調查會（股），1990年發行）」、「顯示器器件（伊吹順章著，產業圖書（股），1989年發行）」等中。另外，關於液晶顯示裝置，例如記載於「下一代液晶顯示器技術（內田龍男編輯，工業調查會（股），1994年發行）」中。對於本發明可應用的液晶顯示裝置並無特別限制，例如可應用於所述「下一代液晶顯示器技術」中所記載的多種方式的液晶顯示裝置。

【0161】 圖像顯示裝置可為具有白色有機 EL 元件者。白色有機 EL 元件較佳為串聯結構。關於有機 EL 元件的串聯結構，記載於日本專利特開 2003-45676 號公報、三上明義監修的「有機 EL 技術開發的最前線-高亮度·高精度·長壽命化·專有技術集-」（技術資訊協會，第 326 頁～第 328 頁，2008 年）等中。有機 EL 元件發出的白色光的光譜較佳為於藍色範圍（430 nm～485 nm）、綠色範圍（530 nm～580 nm）及黃色範圍（580 nm～620 nm）具有強烈的最大發光峰值者。除了該些發光峰值以外，更佳為進而於紅色範圍（650 nm～700 nm）具有最大發光峰值者。

【0162】 <紅外線感測器>

本發明的紅外線感測器包含本發明的近紅外線截止濾波器。作為本發明的紅外線感測器的構成，只要為具備本發明的近紅外線截止濾波器且作為紅外線感測器發揮功能的構成，則並無特別

限定，例如可列舉以下般的構成。

【0163】 所述紅外線感測器為以下構成：於基板上具有構成固體攝像元件（CCD 感測器、CMOS 感測器、有機 CMOS 感測器等）的受光區域的多個光電二極體（photodiode）及包含多晶矽等的傳輸電極，於光電二極體及傳輸電極上具有僅光電二極體的受光部開口的包含鎢等的遮光膜，於遮光膜上具有以覆蓋遮光膜整個面及光電二極體受光部的方式形成的包含氮化矽等的器件保護膜，於器件保護膜上具有本發明的硬化膜。進而，亦可為於器件保護膜上且本發明的近紅外線截止濾波器之下（靠近基板之側）具有聚光機構（例如微透鏡等。以下相同）的構成、或於本發明的近紅外線截止濾波器上具有聚光機構的構成等。

[實施例]

【0164】 以下列舉實施例來更具體地說明本發明。只要不脫離本發明的主旨，則以下的實施例中所示的材料、使用量、比例、處理內容、處理程序等可適宜變更。因此，本發明的範圍並不限定於以下所示的具體例。再者，只要無特別說明，則「份」、「%」為質量基準。

【0165】 <重量平均分子量（Mw）>

重量平均分子量（Mw）是利用以下的方法並藉由凝膠滲透層析法（GPC）進行測定。

管柱種類：TSKgel Super AWM-H（東曹（TOSOH）（股）製造，6.0 mm（內徑）×15.0 cm）

展開溶媒：10 mmol/L 的溴化鋰 N-甲基吡咯啉酮
(N-Methylpyrrolidinone, NMP) 溶液

管柱溫度：40℃

流量（樣品注入量）：10 μ L

裝置名：HLC-8220（東曹（TOSOH）（股）製造）

校準曲線基礎樹脂：聚苯乙烯

【0166】 <水的含量（含水率）的測定方法>

使用卡爾費歇爾水分計（三菱化學控股（Mitsubishi Chemical Holdings）公司製造，KF-06）而對測定試樣（近紅外線吸收組成物）的水分量進行測定，並設為（水分量/測定試樣的質量） $\times$ 100來測定水的含量（質量%）。

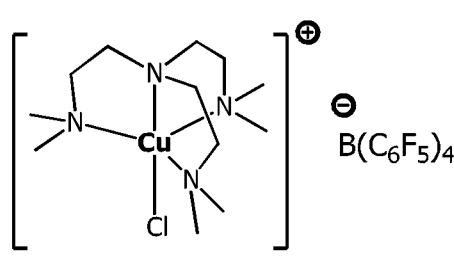
【0167】 <組成物的製備方法>

（組成1）實施例1～實施例5的組成物

將45質量份的以下所示的銅錯合物1、49.95質量份的以下所示的樹脂1、5質量份的豔佳固（IRGACURE）-OXE02（巴斯夫（BASF）公司製造）、0.05質量份的三(2,4-戊二酮酸)鋁(III)（東京化成工業（股）製造）、100質量份的環己酮、以及水混合並攪拌後，利用孔徑0.45 μ m的尼龍製過濾器（日本頗爾（Pall）（股）製造）進行過濾而製備包含組成1的實施例1～實施例5的組成物。再者，組成1中的水的調配量是以各組成物中的水的含量成為表1中的量的方式進行調整。

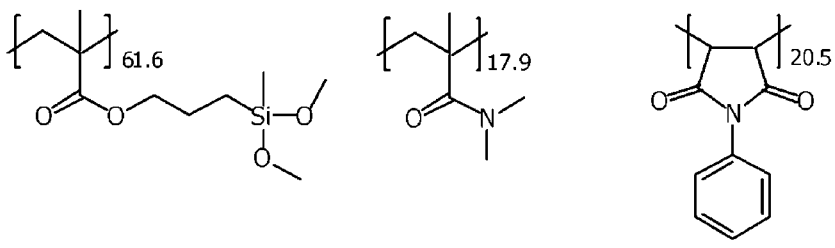
銅錯合物1：下述結構

[化 19]



樹脂 1：下述結構（ Mw=1.5 萬，附記於主鏈的數值為各構成單元的莫耳比）

[化 20]



【0168】（組成 2）實施例 6 的組成物

組成 1 中，進而添加 1.0 質量份的乙醯丙酮，並調整水的含量，從而調整包含組成 2 的實施例 6 的組成物（水的含量為 1 質量%）。

【0169】（組成 3）實施例 7 的組成物

於室溫下將 28.9 質量份的四乙氧基矽烷、28.9 質量份的苯基三乙氧基矽烷、以及 30.6 質量份的 10 質量%鹽酸混合 4 小時而獲

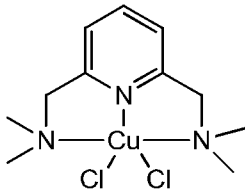
得溶膠。將於室溫下使銅錯合物 1 的 26.0 質量份溶解於 85.5 質量份的環戊酮中 20 分鐘而得的溶液添加至所述溶膠中，利用孔徑 0.45 μm 的尼龍製過濾器（日本頗爾（Pall）（股）製造）進行過濾而製備包含組成 3 的實施例 7 的組成物（水的含量為 1 質量%）。

【0170】 （組成 4）實施例 8 的組成物

除代替銅錯合物 1 而使用相同量的銅錯合物 2 以外，利用與組成 1 相同的配方來製備包含組成 4 的實施例 8 的組成物（水的含量為 1 質量%）。

銅錯合物 2：下述結構

[化 21]

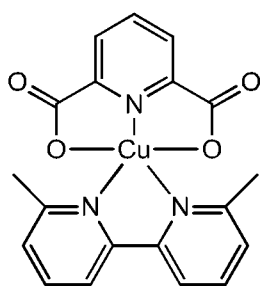


【0171】 （組成 5）實施例 9 的組成物

除代替銅錯合物 1 而使用相同量的銅錯合物 3 以外，利用與組成 1 相同的配方來製備包含組成 5 的實施例 9 的組成物（水的含量為 1 質量%）。

銅錯合物 3：下述結構

[化 22]

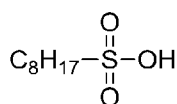


【0172】（組成 6）實施例 10 的組成物

除代替銅錯合物 1 而使用相同量的銅錯合物 4 以外，利用與組成 1 相同的配方來製備包含組成 6 的實施例 10 的組成物（水的含量為 1 質量%）。

銅錯合物 4：具有下述化合物作為配位體的銅錯合物。

[化 23]

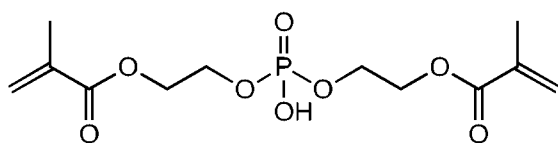


【0173】（組成 7）實施例 11、比較例 1、比較例 2 的組成物

除代替銅錯合物 1 而使用相同量的銅錯合物 5 以外，利用與組成 1 相同的配方來製備包含組成物 7 的實施例 11 的組成物（水的含量為 1 質量%）。另外，調整組成 7 中的水的調配量，來分別製備比較例 1 的組成物（水的含量為 0.005 質量%）、比較例 2 的組成物（水的含量為 23 質量%）。

銅錯合物 5：具有下述化合物作為配位體的銅錯合物。

[化 24]



【0174】（組成 8）實施例 12 的組成物

將 1 質量份的銅酞菁艾斯卡拉(Excolor)IR-17(日本觸媒(股)製造)、93.95 質量份的樹脂 1、5 質量份的豔佳固(IRGACURE)-OXE02(巴斯夫(BASF)公司製造)、0.05 質量份的三(2,4-戊二酮酸)鋁(III)(東京化成工業(股)製造)、100 質量份的環己酮以及水以成為表 1 所示的含量的方式混合並攪拌後，利用孔徑 0.45 μm 的尼龍製過濾器(日本頗爾(Pall)(股)製造)進行過濾而製備包含組成 8 的實施例 12 的組成物。

【0175】（組成 9）實施例 13 的組成物

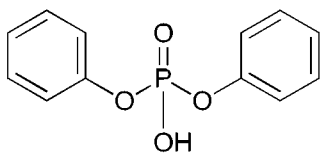
除代替銅錯合物 1 而使用相同量的無水硫酸銅(II)以外，利用與組成 3 相同的配方來製備包含組成 9 的實施例 13 的組成物(水的含量為 1 質量%)。

【0176】（組成 10）實施例 14 的組成物

除代替銅錯合物 1 而使用相同量的銅錯合物 6 以外，利用與組成 3 相同的配方來製備包含組成 10 的實施例 14 的組成物(水的含量為 1 質量%)。

銅錯合物 6：具有下述化合物作為配位體的銅錯合物。

[化 25]

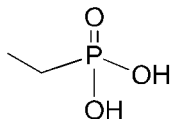


【0177】（組成 11）實施例 15 的組成物

除代替銅錯合物 1 而使用相同量的銅錯合物 7 以外，利用與組成 3 相同的配方來製備包含組成 11 的實施例 15 的組成物（水的含量為 1 質量％）。

銅錯合物 7：具有下述化合物作為配位體的銅錯合物。

[化 26]



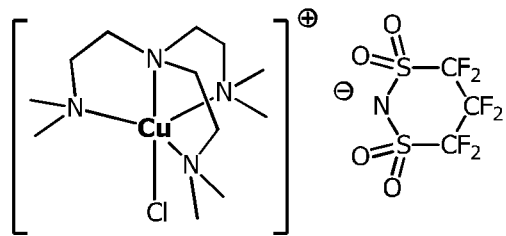
（組成 12）實施例 16 的組成物

將 6.55 質量份的銅錯合物 1、19.65 質量份的下述錯合物 8、61.9 質量份的以下所示的樹脂 2、5 質量份的豔佳固（IRGACURE）-OXE02（巴斯夫（BASF）公司製造）、0.025 質量份的三(2,4-戊二酮酸)鋁(III)(東京化成工業(股)製造)、6.875 質量份的 KBM-3066（信越化學工業（股）製造）、24.344 質量份的環戊酮、75.656 質量份的乙酸丁酯以及水以成為表 1 所示的水的含量的方式混合並攪拌後，利用孔徑 0.45 μm 的尼龍製過濾器（日本頗爾（Pall）(股)

製造) 進行過濾而製備包含組成 12 的實施例 16 的組成物 (水的含量為 1 質量%)。

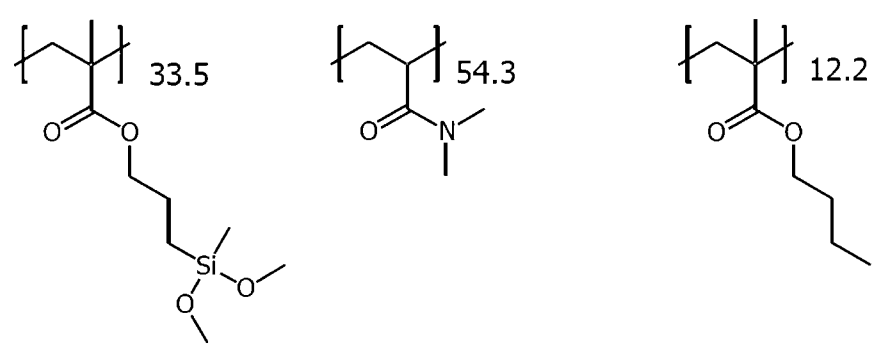
銅錯合物 8：下述結構

[化 27]



樹脂 2：下述結構 (Mw=1.5 萬，附記於主鏈的數值為各構成單元的莫耳比)

[化 28]



【0178】 <液體穩定性的評價>

於 45℃ 下對將水的含量調整為下述表中記載的量的各組成物加熱 3 日，以加熱前與加熱後的黏度的比率來評價液體穩定性。將黏度變動未滿 1% 的情況評價為 AA，將黏度變動為 1% 以上且未

滿 5%的情況評價為 A，將黏度變動為 5%以上且未滿 10%的情況評價為 B，將黏度變動為 10%以上的情况評價為 C。

【0179】 <近紅外線截止濾波器的製造>

(製造例 1)

使用實施例 1～實施例 11、實施例 13～實施例 16 的組成物、比較例 1～比較例 2 的組成物的近紅外線截止濾波器的製造方法

使用旋塗機將各組成物以乾燥後的膜厚成為 200 μm 的方式塗佈於玻璃晶圓上，使用 160℃ 的加熱板進行 1.5 小時加熱處理，從而製造近紅外線截止濾波器。

【0180】 (製造例 2)

使用實施例 12 的組成物的近紅外線截止濾波器的製造方法

使用旋塗機將實施例 12 的組成物以乾燥後的膜厚成為 1 μm 的方式塗佈於玻璃晶圓上，使用 160℃ 的加熱板進行 1.5 小時加熱處理，從而製造近紅外線截止濾波器。

【0181】 <霧度的評價>

使用日本電色工業公司製造的霧度計 NDH-5000 來測定近紅外線截止濾波器的霧度。若霧度超過 1%，則為以目視可見模糊的水準，霧度為 1%以下時實用。將未滿 0.1%評價為 A，將 0.1%以上且未滿 1%評價為 B，將 1%以上評價為 C。

【0182】 [表 1]

	組成	水的含量（質量％）	液體穩定性	霧度
實施例 1	組成 1	0.012	B	B
實施例 2	組成 1	0.1	A	A
實施例 3	組成 1	1	A	A
實施例 4	組成 1	5	A	A
實施例 5	組成 1	18	B	A
實施例 6	組成 2	1	A A	A
實施例 7	組成 3	1	B	A
實施例 8	組成 4	1	A	A
實施例 9	組成 5	1	A	A
實施例 10	組成 6	1	A	A
實施例 11	組成 7	1	A	A
實施例 12	組成 8	1	A	A
實施例 13	組成 9	1	B	A
實施例 14	組成 10	1	B	A
實施例 15	組成 11	1	B	A
實施例 16	組成 12	1	A	A
比較例 1	組成 7	0.005	C	C
比較例 2	組成 7	23	C	C

【0183】 如所述表 1 所示般，於實施例中可製造液體穩定性良好且霧度小的膜。另外，進而包含酮化合物的實施例 6 的液體穩定性特別優異。相對於此，於比較例中液體穩定性差，進而膜的霧度大。

【0184】 即便於將實施例 1～實施例 16 的組成物塗佈於紫外線吸收層上，並藉由與所述相同的方法來製造近紅外線截止濾波器的情況下，亦可獲得相同的效果。

【0185】 即便於自支撐體剝離實施例 1～實施例 16 的組成物而用作單獨膜的情況下，亦可獲得相同的效果。

【0186】 即便於將實施例 1～實施例 16 的組成物塗佈於形成介電體多層膜的基板上，並藉由與所述相同的方法來製造近紅外線截止濾波器的情況下，亦可獲得相同的效果。

【0187】 （介電體多層膜的製造）

於蒸鍍溫度 150℃ 下，在基板的其中一面上將氧化矽（ SiO_2 ：膜厚 120 nm～190 nm）層與氧化鈦（ TiO_2 ：膜厚 70 nm～120 nm）層交替地積層（積層數為 40）而獲得介電體多層膜。

【符號說明】

【0188】

- 10：照相機模組
- 11：固體攝像元件
- 12：平坦化層
- 13：近紅外線截止濾波器
- 14：攝像透鏡
- 15：透鏡架
- 16：矽基板
- 17：彩色濾波器
- 18：微透鏡
- 19：紫外·紅外光反射膜
- 20：透明基材
- 21：近紅外線吸收層（近紅外線截止濾波器）
- 22：抗反射層

【發明申請專利範圍】

【第1項】 一種近紅外線吸收組成物，其包含：銅化合物、具有 M-X 所表示的部分結構的化合物、水、以及有機溶劑；

所述近紅外線吸收組成物的水的含量為 0.01 質量%～20 質量%；

其中，M 為選自 Si、Ti、Zr 及 Al 中的原子，X 為選自羥基、烷氧基、醯氧基、磷醯氧基、磺醯氧基、胺基、肟基及 $O=C(R^a)(R^b)$ 中的一種， R^a 及 R^b 分別獨立地表示一價有機基，於 X 為 $O=C(R^a)(R^b)$ 的情況下，X 藉由羰基的氧原子的非共價電子對而與 M 鍵結。

【第2項】 如申請專利範圍第 1 項所述的近紅外線吸收組成物，其中所述具有 M-X 所表示的部分結構的化合物的 M 為 Si。

【第3項】 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述的近紅外線吸收組成物，其中所述具有 M-X 所表示的部分結構的化合物的 X 為烷氧基。

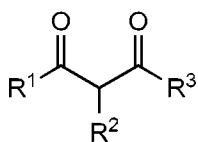
【第4項】 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述的近紅外線吸收組成物，其中所述具有 M-X 所表示的部分結構的化合物為選自(甲基)丙烯酸樹脂及苯乙烯樹脂中的至少一種。

【第5項】 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述的近紅外線吸收組成物，其中所述具有 M-X 所表示的部分結構的化合物的重量平均分子量為 3000～100000。

【第6項】 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述的近紅外線吸收組成物，其進而包含二酮化合物。

【第7項】 如申請專利範圍第 6 項所述的近紅外線吸收組成物，其中所述二酮化合物為下述式（1）所表示的化合物；

式（1）



式中， $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ 分別獨立地表示氫原子或取代基。

【第8項】 一種近紅外線截止濾波器的製造方法，其包括使用如申請專利範圍第 1 項至第 7 項中任一項所述的近紅外線吸收組成物而形成近紅外線吸收組成物層的步驟。

【第9項】 一種近紅外線截止濾波器，其使用如申請專利範圍第 1 項至第 7 項中任一項所述的近紅外線吸收組成物。

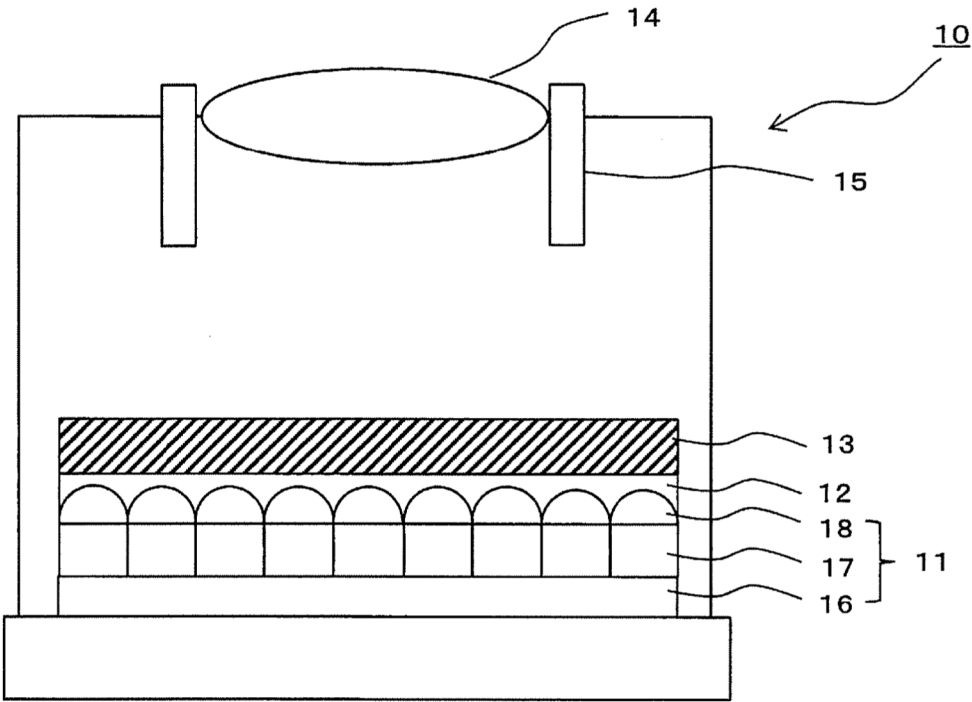
【第10項】 如申請專利範圍第 9 項所述的近紅外線截止濾波器，其進而具有選自介電體多層膜及紫外線吸收膜中的至少一種。

【第11項】 一種固體攝像元件，其具有如申請專利範圍第 9 項所述的近紅外線截止濾波器。

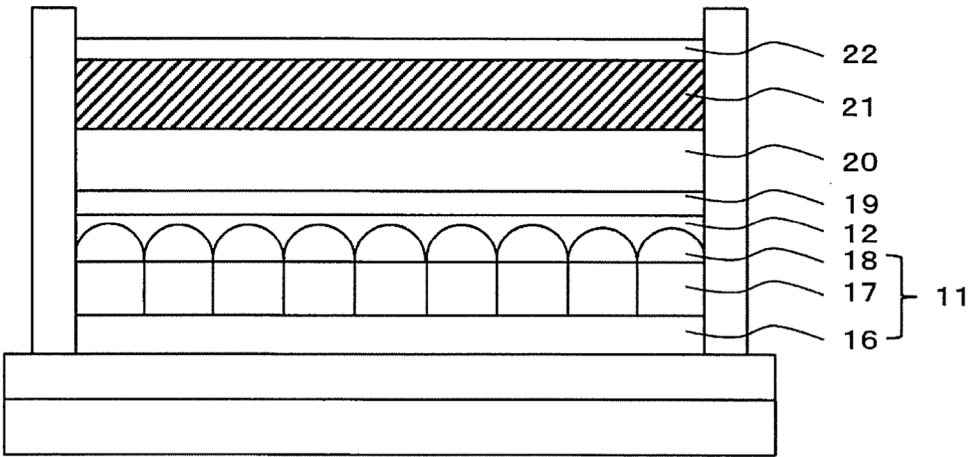
【第12項】 一種照相機模組，其具有如申請專利範圍第 9 項所述的近紅外線截止濾波器。

【第13項】 一種紅外線感測器，其具有如申請專利範圍第 9 項所述的近紅外線截止濾波器。

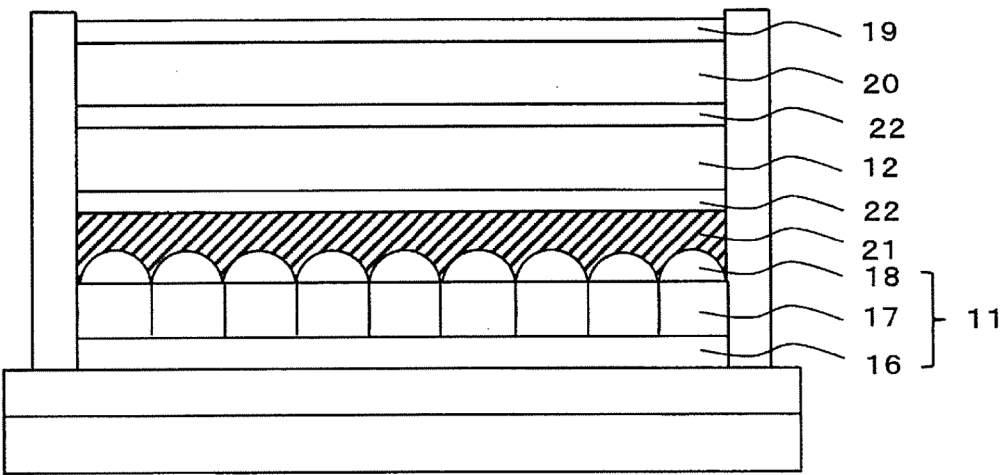
【發明圖式】



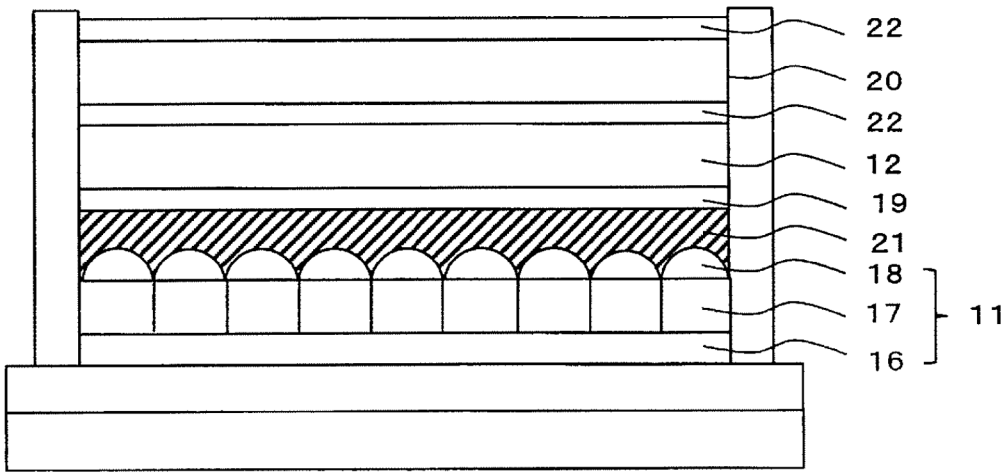
【圖1】



【圖2】



【圖3】



【圖4】

【發明說明書】

【中文發明名稱】近紅外線吸收組成物、近紅外線截止濾波器的製造方法、近紅外線截止濾波器、固體攝像元件、照相機模組及紅外線感測器

【技術領域】

【0001】 本發明是有關於一種近紅外線吸收組成物、近紅外線截止濾波器的製造方法、近紅外線截止濾波器、固體攝像元件、照相機模組及紅外線感測器。

【先前技術】

【0002】 於攝影機 (video camera)、數位靜態照相機 (digital still camera)、帶有照相機功能的行動電話等中，一直使用作為彩色圖像的固體攝像元件的電荷耦合元件 (Charge-Coupled Device, CCD) 或互補式金屬氧化膜半導體 (Complementary Metal-Oxide-Semiconductor, CMOS) 等。該些固體攝像元件於其受光部中使用對近紅外線具有感度的矽光電二極體 (silicon photodiode)，故必須進行視感度修正，大多情況下使用近紅外線截止濾波器。

【0003】 近紅外線截止濾波器有時使用包含紅外線吸收劑的組成物 (近紅外線吸收組成物) 來製造。已知於近紅外線吸收組成物中除紅外線吸收劑以外，亦調配有硬化性化合物。例如，於專利文獻 1、專利文獻 2 中記載有使用烷氧基矽烷化合物作為硬化性化合物。

另一方面，作為紅外線吸收劑，已知有銅化合物等（參照專利文獻 3）。

[現有技術文獻]

[專利文獻]

【0004】 [專利文獻 1]日本專利特開 2014-203044 號公報

[專利文獻 2]國際公開 2015/129563 號公報

[專利文獻 3]日本專利特開 2015-134893 號公報

【發明內容】

【0005】 [發明所欲解決之課題]

然而，根據本發明者等人的研究可知，包含烷氧基矽烷化合物等可藉由溶膠-凝膠法而硬化的硬化性化合物的近紅外線吸收組成物的保存穩定性容易降低。進而可知，容易於所獲得的硬化膜產生霧度。另外，專利文獻 1、專利文獻 2 中所記載的近紅外線吸收組成物中，保存穩定性差，容易於所獲得的硬化膜產生霧度。

【0006】 另一方面，專利文獻 3 中雖記載有使用銅化合物作為紅外線吸收劑，但並無關於含有烷氧基矽烷化合物等可藉由溶膠-凝膠法而硬化的硬化性化合物時的保存穩定性及霧度的研究或教示。

【0007】 因此，本發明的目的在於提供一種可製造保存穩定性優異且霧度得到抑制的硬化膜的近紅外線吸收組成物。另外，本發明的目的在於提供一種近紅外線截止濾波器的製造方法、近紅外線截止濾波器、固體攝像元件、照相機模組及紅外線感測器。

[解決課題之手段]

【0008】 本發明者等人進行了努力研究，結果發現，藉由使用後述構成的近紅外線吸收組成物，可達成本發明的目的，從而完成了本發明。本發明提供以下內容。

< 1 > 一種近紅外線吸收組成物，其包含：銅化合物、具有 M-X 所表示的部分結構的化合物、水、以及有機溶劑；

近紅外線吸收組成物的水的含量為 0.01 質量%～20 質量%；

其中，M 為選自 Si、Ti、Zr 及 Al 中的原子，X 為選自羥基、烷氧基、醯氧基、磷醯氧基、磺醯氧基、胺基、肟基及 $O=C(R^a)(R^b)$ 中的一種， R^a 及 R^b 分別獨立地表示一價有機基，於 X 為 $O=C(R^a)(R^b)$ 的情況下，X 藉由羰基的氧原子的非共價電子對而與 M 鍵結。

< 2 > 如 < 1 > 所述的近紅外線吸收組成物，其中具有 M-X 所表示的部分結構的化合物的 M 為 Si。

< 3 > 如 < 1 > 或 < 2 > 所述的近紅外線吸收組成物，其中具有 M-X 所表示的部分結構的化合物的 X 為烷氧基。

< 4 > 如 < 1 > 至 < 3 > 中任一項所述的近紅外線吸收組成物，其中具有 M-X 所表示的部分結構的化合物為選自(甲基)丙烯酸樹脂及苯乙烯樹脂中的至少一種。

< 5 > 如 < 1 > 至 < 4 > 中任一項所述的近紅外線吸收組成物，其中具有 M-X 所表示的部分結構的化合物的重量平均分子量為 3000～100,000。

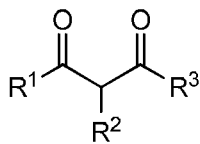
< 6 > 如 < 1 > 至 < 5 > 中任一項所述的近紅外線吸收組成

物，其進而包含二酮化合物。

< 7 > 如 < 6 > 所述的近紅外線吸收組成物，其中二酮化合物為下述式 (1) 所表示的化合物；

式 (1)

[化 1]



式中， $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ 分別獨立地表示氫原子或取代基。

< 8 > 一種近紅外線截止濾波器的製造方法，其包括使用如 < 1 > 至 < 7 > 中任一項所述的近紅外線吸收組成物而形成近紅外線吸收組成物層的步驟。

< 9 > 一種近紅外線截止濾波器，其使用如 < 1 > 至 < 7 > 中任一項所述的近紅外線吸收組成物。

< 10 > 如 < 9 > 所述的近紅外線截止濾波器，其進而具有選自介電體多層膜及紫外線吸收膜中的至少一種。

< 11 > 一種固體攝像元件，其具有如 < 9 > 或 < 10 > 所述的近紅外線截止濾波器。

< 12 > 一種照相機模組，其具有如 < 9 > 或 < 10 > 所述的近紅外線截止濾波器。

< 13 > 一種紅外線感測器，其具有如 < 9 > 或 < 10 > 所述的

近紅外線截止濾波器。

[發明的效果]

【0009】 根據本發明，能夠提供一種可製造保存穩定性優異且霧度得到抑制的硬化膜的近紅外線吸收組成物。另外，本發明能夠提供一種近紅外線截止濾波器的製造方法、近紅外線截止濾波器、固體攝像元件、照相機模組及紅外線感測器。

【圖式簡單說明】

【0010】

圖 1 為表示本發明的實施形態的具有近紅外線截止濾波器的照相機模組的構成的概略剖面圖。

圖 2 為表示照相機模組中的近紅外線截止濾波器周邊部分的一例的概略剖面圖。

圖 3 為表示照相機模組中的近紅外線截止濾波器周邊部分的一例的概略剖面圖。

圖 4 為表示照相機模組中的近紅外線截止濾波器周邊部分的一例的概略剖面圖。

【實施方式】

【0011】 以下，對本發明的內容進行詳細說明。再者，本說明書中，所謂「～」是以包含其前後所記載的數值作為下限值及上限值的含義而使用。

本說明書中，「(甲基)丙烯酸酯」表示丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯，「(甲基)烯丙基」表示烯丙基及甲基烯丙基，「(甲基)丙烯酸」

表示丙烯酸及甲基丙烯酸，「(甲基)丙烯鹽基」表示丙烯鹽基及甲基丙烯鹽基。

本說明書的基（原子團）的表述中，未記載經取代及未經取代的表述包含不具有取代基的基（原子團），並且亦包含具有取代基的基（原子團）。

本說明書中，化學式中的 **Me** 表示甲基，**Et** 表示乙基，**Pr** 表示丙基，**Bu** 表示丁基，**Ph** 表示苯基。

本說明書中，所謂近紅外線，是指波長範圍為 700 nm～2500 nm 的光（電磁波）。

本說明書中，所謂總固體成分，是指自組成物的所有成分中去除溶劑的成分的總質量。

本說明書中，重量平均分子量及數量平均分子量可以藉由凝膠滲透層析法（Gel Permeation Chromatography，GPC）測定所得的聚苯乙烯換算值的形式來定義。

【0012】 <近紅外線吸收組成物>

本發明的近紅外線吸收組成物包含：銅化合物、具有 **M-X** 所表示的部分結構的化合物、水、以及有機溶劑；水的含量為 0.01 質量%～20 質量%。其中，**M** 為選自 Si、Ti、Zr 及 Al 中的原子，**X** 為選自羥基、烷氧基、鹽氧基、磷鹽氧基、磺鹽氧基、胺基、肟基及 $\text{O}=\text{C}(\text{R}^a)(\text{R}^b)$ 中的一種，**R^a** 及 **R^b** 分別獨立地表示一價有機基，於 **X** 為 $\text{O}=\text{C}(\text{R}^a)(\text{R}^b)$ 的情況下，**X** 藉由羰基的氧原子的非共價電子對而與 **M** 鍵結。

【0013】 所述具有 M-X 所表示的部分結構的化合物（以下，亦稱為化合物 MX）為藉由水解及縮聚反應而硬化的化合物。另外，銅化合物由於紅外線遮蔽性及可見透明性優異，因此藉由將銅化合物用作紅外線吸收劑，可製造紅外線遮蔽性及可見透明性優異的硬化膜。

另一方面，根據本發明者等人的研究可知，銅化合物有作為促進化合物 MX 的硬化反應的觸媒發揮功能的情況。因此，若併用銅化合物與化合物 MX，則保存穩定性會降低。進而可知，所獲得的硬化膜的霧度容易變大。

然而，根據本發明，於包含銅化合物與化合物 MX 的近紅外線吸收組成物中，藉由將水的含量設為 0.01 質量%~20 質量%，可獲得具有優異的保存穩定性且霧度小的硬化膜。作為該理由，推測是由以下引起。推測，藉由將近紅外線吸收組成物的水的含量設為 0.01 質量%~20 質量%，近紅外線吸收組成物中的銅化合物與其他成分的相容性適度降低而銅化合物容易存在於化合物 MX 的反應體系外，相對於化合物 MX 的觸媒作用降低，因此保存穩定性提高。且推測，若近紅外線吸收組成物的水的含量多，則於保管時進行化合物 MX 的水解及縮聚反應，從而保存穩定性會降低，藉由將水的含量設為 20 質量%以下，可抑制保管時的化合物 MX 的反應。另外，若近紅外線吸收組成物的水的含量過多，則近紅外線吸收組成物中的銅化合物與其他成分的相容性降低而銅化合物容易析出，所獲得的硬化膜的霧度會增加，藉由將水的

含量設為 20 質量%以下，可抑制銅化合物的析出，從而可製造霧度小的硬化膜。

【0014】 另外，根據本發明者等人的研究可知，銅化合物作為自由基聚合性化合物的自由基聚合反應的聚合抑制劑發揮作用。因此，於包含銅化合物的近紅外線吸收組成物中，於使用自由基聚合性化合物作為硬化性化合物的情況下，自由基聚合反應有時未充分進行，從而有所獲得的硬化膜的耐久性（例如，耐溶劑性、耐熱性等）不充分的情況。另一方面，化合物 MX 於銅化合物的存在下亦充分地進行硬化反應，因此亦可製造耐久性優異的硬化膜。因此，根據本發明，可製造耐久性優異的硬化膜。

【0015】 本發明的近紅外線吸收組成物的水的含量為 0.01 質量%～20 質量%，較佳為 0.01 質量%～10 質量%，更佳為 0.1 質量%～1 質量%。

另外，相對於銅化合物的 100 質量份，較佳為含有 0.04 質量份～80 質量份的水，更佳為 0.04 質量份～40 質量份，進而佳為 0.4 質量份～4 質量份。

另外，相對於化合物 MX 的 100 質量份，較佳為含有 0.04 質量份～80 質量份的水，更佳為 0.04 質量份～40 質量份，進而佳為 0.4 質量份～4 質量份。

另外，相對於有機溶劑的 100 質量份，較佳為含有 0.02 質量份～40 質量份的水，更佳為 0.02 質量份～20 質量份，進而佳為 0.2 質量份～2 質量份。

再者，本發明中，近紅外線吸收組成物中的水的含量為藉由卡爾費歇爾（Kcal Fischer）法而測定的值。具體而言，使用卡爾費歇爾水分計（三菱化學控股（Mitsubishi Chemical Holdings）公司製造，KF-06）而對測定試樣的水分量進行測定，並設為水分量/測定試樣的質量 $\times 100$ 來測定水的含量。

【0016】 以下，對本發明的近紅外線吸收組成物的各成分進行說明。

【0017】 $\ll$ 具有 M-X 所表示的部分結構的化合物（化合物 MX） $\gg$

本發明的近紅外線吸收組成物含有具有 M-X 所表示的部分結構的化合物。

M 為選自 Si、Ti、Zr 及 Al 中的原子，較佳為 Si、Ti、Zr，更佳為 Si。

X 為選自羥基、烷氧基、醯氧基、磷醯氧基、磺醯氧基、胺基、肟基及 $\text{O}=\text{C}(\text{R}^a)(\text{R}^b)$ 中的一種，較佳為烷氧基、醯氧基及肟基，更佳為烷氧基。再者，於 X 為 $\text{O}=\text{C}(\text{R}^a)(\text{R}^b)$ 的情況下，X 藉由羰基（-CO-）的氧原子的非共價電子對而與 M 鍵結。 R^a 及 R^b 分別獨立地表示一價有機基。

尤其，M-X 所表示的部分結構較佳為 M 為 Si、X 為烷氧基的組合。藉由該組合，具有適度的反應性，因此近紅外線吸收組成物的保存穩定性變得良好。進而容易形成耐熱性更優異的膜。

【0018】 烷氧基的碳數較佳為 1~20，更佳為 1~10，進而佳為 1

～5，尤佳為 1～2。烷氧基可為直鏈、分支、環狀的任一種，較佳為直鏈或分支，更佳為直鏈。烷氧基可未經取代，亦可具有取代基，較佳為未經取代。作為取代基，可列舉：鹵素原子（較佳為氟原子）、聚合性基（例如，乙烯基、(甲基)丙烯醯基、苯乙烯基、環氧基、氧雜環丁烷基等）、胺基、異氰酸酯基、異三聚氰酸酯基、脲基、巰基、硫醚基、磺基、羧基、羥基等。

作為醯氧基，例如可列舉：碳數 2～30 的經取代或未經取代的烷基羧氧基、碳數 6～30 的經取代或未經取代的芳基羧氧基等。作為取代基，可列舉所述者。

肟基的碳數較佳為 1～20，更佳為 1～10，進而佳為 1～5。例如可列舉乙基甲基酮肟基等。

作為胺基，可列舉：胺基、碳數 1～30 的經取代或未經取代的烷基胺基、碳數 6～30 的經取代或未經取代的芳基胺基、碳數 0～30 的雜環胺基等。作為具體例，可列舉：胺基、甲基胺基、二甲基胺基、苯胺基、N-甲基-苯胺基、二苯基胺基、N-1,3,5-三嗪-2-基胺基等。作為取代基，可列舉所述者。

作為 R^a 及 R^b 所表示的一價有機基，可列舉：烷基、芳基、 $-R^{101}-COR^{102}$ 所表示的基等。

烷基的碳數較佳為 1～20，更佳為 1～10。烷基可為直鏈、分支、環狀的任一種。烷基可未經取代，亦可具有所述取代基。

芳基的碳數較佳為 6～20，更佳為 6～12。芳基可未經取代，亦可具有所述取代基。

$-R^{101}-COR^{102}$ 所表示的基中， R^{101} 表示伸烷基， R^{102} 表示烷基或芳基。

R^{101} 所表示的伸烷基的碳數較佳為 1~20，更佳為 1~10。伸烷基可為直鏈、分支、環狀的任一種。伸烷基可未經取代，亦可具有所述取代基。

R^{102} 所表示的烷基及芳基可列舉 R^a 、 R^b 中所說明者，較佳範圍亦相同。

【0019】 具有 $M-X$ 所表示的部分結構的化合物可為低分子化合物、聚合物的任一形態，就紅外線吸收組成物的保存穩定性的觀點而言，較佳為聚合物。

具有 $M-X$ 所表示的部分結構的化合物中，低分子化合物的分子量較佳為 100~1000。上限較佳為 800 以下，更佳為 700 以下。再者，分子量為根據結構式求出的理論值。

具有 $M-X$ 所表示的部分結構的化合物中，聚合物型化合物的重量平均分子量較佳為 500~300,000。下限較佳為 1000 以上，更佳為 2000 以上。上限較佳為 250,000 以下，更佳為 200,000 以下。

【0020】 $\langle \langle \langle \text{低分子化合物} \rangle \rangle \rangle$

具有 $M-X$ 所表示的部分結構的化合物中，作為低分子化合物，例如可列舉下述 ($MX1$) 所表示的化合物。



M 表示選自 Si、Ti、Zr 及 Al 中的原子， X^1 表示取代基或配位體，m 個 X^1 中，至少一個為選自羥基、烷氧基、醯氧基、磷醯氧基、磺醯氧基、胺基、肟基及 $O=C(R^a)(R^b)$ 中的一種， X^1 彼此可分別鍵結而形成環，m 表示 M 與 X^1 的結合鍵的個數。

【0021】 M 為選自 Si、Ti、Zr 及 Al 中的原子，較佳為 Si、Ti、Zr，更佳為 Si。

X^1 表示取代基或配位體，m 個 X^1 中，至少一個為選自羥基、烷氧基、醯氧基、磷醯氧基、磺醯氧基、胺基、肟基及 $O=C(R^a)(R^b)$ 中的一種，較佳為 m 個 X^1 中，至少一個為選自烷氧基、醯氧基及肟基中的一種，更佳為 m 個 X^1 中，至少一個為烷氧基，進而佳為 X^1 全部為烷氧基。

取代基及配位體中，羥基、烷氧基、醯氧基、磷醯氧基、磺醯氧基、胺基、肟基及 $O=C(R^a)(R^b)$ 的含義與所述者相同，較佳範圍亦相同。

作為羥基、烷氧基、醯氧基、磷醯氧基、磺醯氧基、胺基、肟基以外的取代基，較佳為烴基。作為烴基，可列舉：烷基、烯基、芳基等。

烷基可為直鏈狀、分支狀或環狀的任一種。直鏈狀烷基的碳數較佳為 1~20，更佳為 1~12，進而佳為 1~8。分支狀烷基的碳數較佳為 3~20，更佳為 3~12，進而佳為 3~8。環狀烷基可為單環、多環的任一種。環狀烷基的碳數較佳為 3~20，更佳為 4~10，進而佳為 6~10。

烯基的碳數較佳為 2~10，更佳為 2~8，進而佳為 2~4。

芳基的碳數較佳為 6~18，更佳為 6~14，進而佳為 6~10。

烴基亦可具有取代基，作為取代基，可列舉：烷基、鹵素原子（較佳為氟原子）、聚合性基（例如，乙烯基、(甲基)丙烯醯基、苯乙烯基、環氧基、氧雜環丁烷基等）、胺基、異氰酸酯基、異三聚氰酸酯基、脲基、巰基、硫醚基、磺基、羧基、羥基、烷氧基等。

【0022】（MX1）所表示的化合物較佳為具有烷氧基矽烷基的化合物（ $M=Si$ 、 X^1 的至少一者為烷氧基的化合物）。烷氧基矽烷基中的烷氧基的碳數較佳為 1~5，更佳為 1~3，尤佳為 1 或 2。烷氧基矽烷基較佳為於一分子中具有兩個以上，更佳為具有兩個~三個。另外，具有烷氧基矽烷基的化合物可列舉：四烷氧基矽烷化合物、三烷氧基矽烷化合物（具有三烷氧基矽烷基的化合物）、二烷氧基矽烷化合物（具有二烷氧基矽烷基的化合物）、單烷氧基矽烷化合物（具有單烷氧基矽烷基的化合物）。較佳為三烷氧基矽烷化合物、二烷氧基矽烷化合物。另外，於使用四烷氧基矽烷化合物的情況下，較佳為併用四烷氧基矽烷化合物與選自三烷氧基矽烷化合物、二烷氧基矽烷化合物及單烷氧基矽烷化合物中的一種（較佳為三烷氧基矽烷化合物；更佳為具有芳基（較佳為苯基）的三烷氧基矽烷化合物）。根據該態樣，膜的柔軟性提高，不易產生龜裂等。另外，於併用四烷氧基矽烷化合物與三烷氧基矽烷化合物的情況下，質量比較佳為四烷氧基矽烷化合物：三烷氧基矽

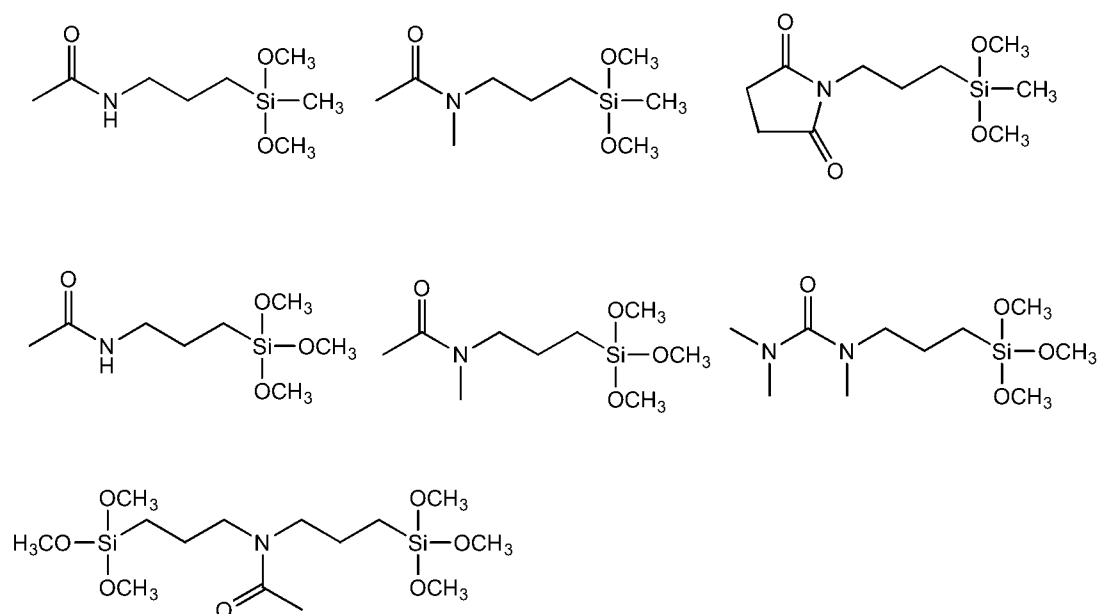
烷化合物=50：50～80：20。

【0023】 作為 M 由 Si 表示的化合物，可列舉：四乙氧基矽烷、四甲氧基矽烷、甲基三甲氧基矽烷、乙基三甲氧基矽烷、正丙基三甲氧基矽烷、異丙基三甲氧基矽烷、丁基三甲氧基矽烷、異丁基三甲氧基矽烷、二甲基二甲氧基矽烷、苯基三甲氧基矽烷、甲基三乙氧基矽烷、二甲基二乙氧基矽烷、苯基三乙氧基矽烷、苯基三異丙氧基矽烷、苯基三正丙氧基矽烷、乙基三乙氧基矽烷、正丙基三乙氧基矽烷、異丙基三乙氧基矽烷、己基三甲氧基矽烷、己基三乙氧基矽烷、辛基三乙氧基矽烷、癸基三甲氧基矽烷、1,6-雙(三甲氧基矽烷基)己烷、三氟丙基三甲氧基矽烷、六甲基二矽氮烷、乙烯基三甲氧基矽烷、乙烯基三乙氧基矽烷、2-(3,4-環氧基環己基)乙基三甲氧基矽烷、3-縮水甘油氧基丙基甲基二甲氧基矽烷、3-縮水甘油氧基丙基三甲氧基矽烷、3-縮水甘油氧基丙基甲基二乙氧基矽烷、3-縮水甘油氧基丙基三乙氧基矽烷、對苯乙烯基三甲氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基甲基二乙氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基三乙氧基矽烷、3-丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、N-2-(胺基乙基)-3-胺基丙基甲基二甲氧基矽烷、N-2-(胺基乙基)-3-胺基丙基三甲氧基矽烷、3-胺基丙基三甲氧基矽烷、3-胺基丙基三乙氧基矽烷、3-三乙氧基矽烷基-N-(1,3-二甲基-亞丁基)丙基胺、N-苯基-3-胺基丙基三甲氧基矽烷、N-(乙烯基苄基)-2-胺基乙基-3-胺基丙基三甲氧基矽烷的鹽酸鹽、三-(3-三甲氧基矽烷基丙基)異三聚氰酸酯、3-脲基丙基三乙氧基矽烷、3-巰基丙基甲基二

106-04-06

甲氧基矽烷、3-巯基丙基三甲氧基矽烷、雙(三乙氧基矽烷基丙基)四硫醚、3-異氰酸酯基丙基三乙氧基矽烷等。另外，亦可使用下述化合物。

[化 2]



【0024】 作為市售品，可列舉：信越矽利光（Shinetsu silicone）公司製造的 KBM-13、KBM-22、KBM-103、KBE-13、KBE-22、KBE-103、KBM-3033、KBE-3033、KBM-3063、KBM-3066、KBM-3086、KBE-3063、KBE-3083、KBM-3103、KBM-7103、SZ-31、KPN-3504、KBM-1003、KBE-1003、KBM-303、KBM-402、KBM-403、KBE-402、KBE-403、KBM-1403、KBM-502、KBM-503、KBE-502、KBE-503、KBM-5103、KBM-602、KBM-603、KBM-903、KBE-903、KBE-9103、KBM-573、KBM-575、KBM-9659、KBE-585、KBM-802、KBM-803、KBE-846、KBE-9007、X-40-1053、

X-41-1059A、X-41-1056、X-41-1805、X-41-1818、X-41-1810、X-40-2651、X-40-2655A、KR-513、KC-89S、KR-500、X-40-9225、X-40-9246、X-40-9250、KR-401N、X-40-9227、X-40-9247、KR-510、KR-9218、KR-213、X-40-2308、X-40-9238 等。

【0025】 作為 M 由 Ti 表示的化合物，可列舉：四異丙基鈦酸酯、四正丁基鈦酸酯、丁基鈦酸酯二聚物、四辛基鈦酸酯、雙(乙醯丙酮)二異丙氧基鈦酸酯、四乙醯丙酮鈦、雙(乙醯乙酸乙酯)二異丙氧基鈦酸酯、磷酸鈦化合物、二-2-乙基己氧基雙(2-乙基-3-羥基六氧化物)鈦、乳酸鈦銨鹽、乳酸鈦、雙(三乙醇胺)二異丙氧基鈦酸酯、第三戊基鈦酸酯、四-第三丁基鈦酸酯、四硬脂基鈦酸酯、鈦-1,3-丙二氧基雙(乙醯乙酸乙酯)、十二烷基苯磺酸鈦化合物、異硬脂酸鈦、二乙醇胺鈦酸酯、胺乙基胺基乙醇鈦等。作為市售品，可列舉：松本精細化工 (Matsumoto Fine Chemical) 公司製造的歐卡帝庫 (Orgatix) 系列 (例如，TA-10、TA-21、TA-23、TA-30、TC-100、TC-401、TC-710、TC-1040、TC-201、TC-750、TC-300、TC-310、TC-315、TC-400、TA-60、TA-80、TA-90、TC-120、TC-220、TC-730、TC-810、TC-800、TC-500、TC-510 等)，味之素精細化學 (Ajinomoto Fine-Techno) 公司製造的普蘭埃克特 (Plenact) 系列 (例如，TTS、46B、55、41B、38S、138S、238S、338X、44、9SA、ET 等)。

【0026】 作為 M 由 Zr 表示的化合物，可列舉：四正丙醇鋯、四正丁醇鋯、四乙醯丙酮鋯、三丁氧基單乙醯丙酮鋯、二丁氧基雙(乙

醯乙酸乙酯)鋯等。作為市售品，可列舉：松本精細化工(Matsumoto Fine Chemical)公司製造的歐卡帝庫(Orgatix)系列(例如，ZA-45、ZA-65、ZC-150、ZC-540、ZC-700、ZC-580、ZC-200、ZC-320、ZC-126、ZC-300 等)。

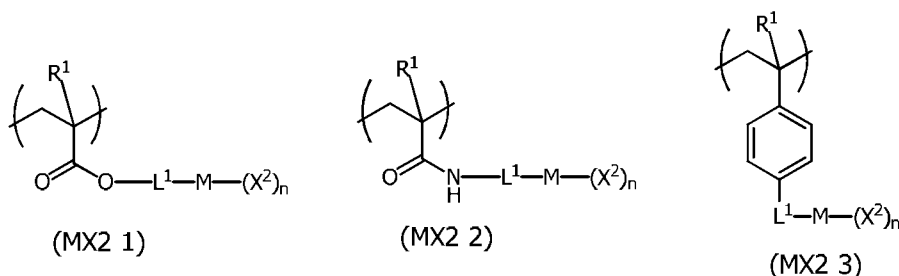
【0027】 作為 M 由 Al 表示的化合物，可列舉乙醯乙酸烷基酯二異丙醇鋁等。作為市售品，可列舉味之素精細化學(Ajinomoto Fine-Techno)公司製造的普蘭埃克特(Plenact) AL-M 等。

【0028】 <<< 聚合物型化合物 >>>

具有 M-X 所表示的部分結構的化合物中，作為聚合物型化合物，例如可列舉：(甲基)丙烯酸樹脂、苯乙烯樹脂、聚矽氧烷等。作為(甲基)丙烯酸樹脂，可列舉(甲基)丙烯酸樹脂、(甲基)丙烯醯胺樹脂等。就保存穩定性、皮膜性的提高、塗佈液黏度調整的容易性這一理由而言，聚合物型化合物較佳為選自(甲基)丙烯酸樹脂(較佳為(甲基)丙烯酸樹脂、(甲基)丙烯醯胺樹脂)、及苯乙烯樹脂中的至少一種。

作為聚合物型化合物的具體例，例如可列舉具有選自下述(MX2-1)所表示的重複單元、下述(MX2-2)所表示的重複單元及下述(MX2-3)所表示的重複單元中的一種的聚合物等。

【0029】 [化 3]



【0030】 M 表示選自 Si、Ti、Zr 及 Al 中的原子， X^2 表示取代基或配位體，n 個 X^2 中，至少一個為選自羥基、烷氧基、鹽氧基、磷鹽氧基、磺鹽氧基、胺基、肟基及 $O=C(R^a)(R^b)$ 中的一種， X^2 彼此可分別鍵結而形成環， R^1 表示氫原子或烷基， L^1 表示單鍵或二價連結基，n 表示 M 與 X^2 的結合鍵的個數。

【0031】 M 及 X^2 的含義分別與 (MX1) 的 M 及 X^1 相同，較佳範圍亦相同。

R^1 表示氫原子或烷基。烷基的碳數較佳為 1~5，更佳為 1~3，尤佳為 1。烷基較佳為直鏈、分支的任一種，更佳為直鏈。烷基的氫原子的一部分或全部可經鹵素原子（較佳為氟原子）取代。

L^1 表示單鍵或二價連結基。作為二價連結基，可列舉：伸烷基、伸芳基、-O-、-S-、-CO-、-COO-、-OCO-、-SO₂-、-NR¹⁰-（ R^{10} 表示氫原子或烷基，較佳為氫原子）、或包含該些的組合的基，較佳為伸烷基、包含伸芳基及伸烷基的至少一個與-O-的組合的基。

伸烷基的碳數較佳為 1~30，更佳為 1~15，進而佳為 1~10。伸烷基可具有取代基，較佳為未經取代。伸烷基可為直鏈、分支、環狀的任一種。另外，環狀伸烷基可為單環、多環的任一種。

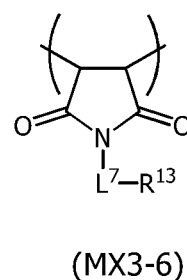
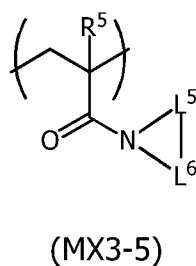
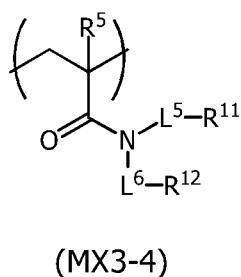
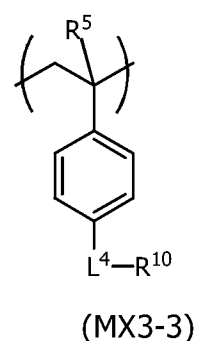
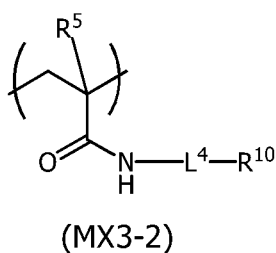
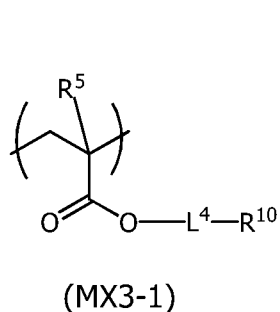
伸芳基的碳數較佳為 6~18，更佳為 6~14，進而佳為 6~10，尤佳為伸苯基。

【0032】 除式 (MX2-1)、式 (MX2-2)、式 (MX2-3) 所表示的重複單元以外，所述聚合物型化合物亦可含有其他重複單元。

作為構成其他重複單元的成分，可參考日本專利特開 2010-106268 號公報的段落編號 0068~段落編號 0075（相對應的美國專利申請公開第 2011/0124824 號說明書的[0112]~[0118]）中揭示的共聚合成分的記載，將該些內容併入至本說明書中。

作為較佳的其他重複單元，可列舉下述式 (MX3-1) ~ 式 (MX3-6) 所表示的重複單元。

【0033】 [化 4]



式 (MX3-1) ~ 式 (MX3-6) 中， R^5 表示氫原子或烷基， L^4

~L⁷ 分別獨立地表示單鍵或二價連結基，R¹⁰~R¹³ 分別獨立地表示烷基或芳基。

【0034】 R⁵ 的含義與式 (MX2-1) ~ 式 (MX2-3) 的 R¹ 相同，較佳範圍亦相同。

L⁴~L⁷ 的含義與式 (MX2-1) ~ 式 (MX2-3) 的 L¹ 相同，較佳範圍亦相同。

【0035】 R¹⁰ 所表示的烷基可為直鏈狀、分支狀或環狀的任一種，較佳為環狀。烷基的碳數較佳為 1~30，更佳為 1~20，進而佳為 1~10。烷基可具有取代基，作為取代基，可列舉所述者。

R¹⁰ 所表示的芳基可為單環，亦可為多環，較佳為單環。芳基的碳數較佳為 6~18，更佳為 6~12，進而佳為 6。

R¹⁰ 較佳為環狀烷基或環狀芳基。

【0036】 R¹¹、R¹² 所表示的烷基可為直鏈狀、分支狀或環狀的任一種，較佳為直鏈狀或分支狀。烷基可具有取代基，作為取代基，可列舉所述者。烷基的碳數較佳為 1~12，更佳為 1~6，進而佳為 1~4。

R¹¹、R¹² 所表示的芳基可為單環，亦可為多環，較佳為單環。芳基的碳數較佳為 6~18，更佳為 6~12，進而佳為 6。

R¹¹、R¹² 較佳為直鏈狀烷基或分支狀烷基。

【0037】 R¹³ 所表示的烷基可為直鏈狀、分支狀或環狀的任一種，較佳為直鏈狀或分支狀。烷基可具有取代基，作為取代基，可列舉所述者。烷基的碳數較佳為 1~12，更佳為 1~6，進而佳為 1

～4。

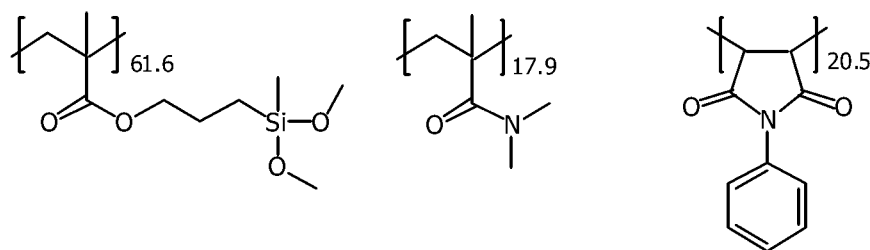
R^{13} 所表示的芳基可為單環，亦可為多環，較佳為單環。芳基的碳數較佳為 6～18，更佳為 6～12，進而佳為 6。

R^{13} 較佳為直鏈狀或分支狀的烷基、或芳基。

【0038】 於所述聚合物型化合物包含其他重複單元（較佳為式（MX3-1）～式（MX3-6）所表示的重複單元）的情況下，式（MX2-1）～式（MX2-3）所表示的重複單元的合計與其他重複單元的合計的莫耳比較佳為 95：5～20：80，更佳為 90：10～40：60。藉由於所述範圍內提高式（MX2-1）～式（MX2-3）所表示的重複單元的含有率，存在耐濕性及耐溶劑性進一步提高的傾向。另外，藉由於所述範圍內降低式（MX2-1）～式（MX2-3）所表示的重複單元的含有率，存在耐熱性進一步提高的傾向。

【0039】 作為 M 為 Si 的聚合物型化合物，例如可列舉下述結構。再者，重複單元中記載的數值為莫耳比。

【0040】 [化 5]



【0041】 本發明中，作為具有 M-X 所表示的部分結構的聚合物型化合物，亦可使用聚矽氧烷。作為聚矽氧烷，可列舉：信越矽利

光公司製造的 KC-89S、KR-500、X-40-9225、X-40-9246、X-40-9250（均為具有甲氧基的甲基系矽酮烷氧基寡聚物），KR-9218、KR-213、KR-510、X-40-9227、X-40-9247（均為具有甲氧基的甲基苯基系矽酮烷氧基寡聚物），X-41-1053、X-41-1059A、X-41-1056、X-41-1805、X-41-1818、X-41-1810、KR-513、X-40-2672B、X-40-9272B、X-40-2651、X-40-2308、X-40-9238（矽酮烷氧基寡聚物）等。

【0042】 本發明的近紅外線吸收組成物較佳為相對於近紅外線吸收組成物的總固體成分而含有 15 質量%以上的具有 M-X 所表示的部分結構的化合物，更佳為含有 20 質量%以上，進而佳為含有 25 質量%以上。上限並無特別限定，較佳為 99 質量%以下，更佳為 90 質量%以下，進而佳為 80 質量%以下，進一步佳為 70 質量%以下。若具有 M-X 所表示的部分結構的化合物的含量為所述範圍內，則容易形成耐熱性優異的膜。

另外，具有 M-X 所表示的部分結構的化合物與銅化合物的質量比較佳為具有 M-X 所表示的部分結構的化合物：銅化合物=15：85～90：10，更佳為 20：80～80：20，進而佳為 25：75～70：30。若兩者的比為所述範圍內，則容易形成維持高近紅外線遮蔽性且耐熱性優異的膜。

【0043】 本發明中，亦可設為具有 M-X 所表示的部分結構的化合物實質上是由選自所述低分子化合物及聚合物型化合物中的一種構成的態樣。再者，所謂「實質上是由選自低分子化合物及聚合

物型化合物中的一種構成」，例如於低分子化合物及聚合物型化合物中，較佳為目標型化合物以外的含量於具有 M-X 所表示的部分結構的化合物的總量中為 1 質量%以下，更佳為 0.5 質量%以下，進而佳為不含有。例如於目標型化合物為聚合物型化合物的情況下，低分子化合物相當於除目標型化合物以外的化合物。

另外，本發明中，具有 M-X 所表示的部分結構的化合物亦可組合使用選自低分子化合物中的一種以上與選自聚合物型化合物中的一種以上。低分子化合物的合計與聚合物型化合物的合計的質量比較佳為 1：9～5：5，更佳為 1：9～4：6，尤佳為 1：9～3：7。

【0044】 <<銅化合物>>

本發明的近紅外線吸收組成物含有銅化合物。銅化合物較佳為紅外線吸收劑。作為紅外線吸收劑的銅化合物較佳為於紅外範圍的波長範圍（較佳為波長 700 nm～1200 nm 的範圍）具有吸收、並透過可見範圍（較佳為波長 400 nm～650 nm 的範圍）的波長的光的化合物。

【0045】 本發明中，用作紅外線吸收劑的銅化合物較佳為銅錯合物。銅錯合物較佳為銅與具有相對於銅的配位部位的化合物（配位體）的錯合物。作為相對於銅的配位部位，可列舉以陰離子進行配位的配位部位、以非共價電子對進行配位的配位原子。銅錯合物亦可具有兩個以上的配位體。於具有兩個以上的配位體的情況下，各個配位體可相同亦可不同。銅錯合物可例示 4 配位、5

配位及 6 配位，較佳為 4 配位及 5 配位，更佳為 5 配位。另外，銅錯合物較佳為藉由銅與配位體而形成 5 員環及/或 6 員環。此種銅錯合物的形狀穩定，錯合物穩定性優異。

【0046】 本發明中，銅錯合物亦較佳為酞菁銅錯合物以外的銅錯合物。此處，所謂酞菁銅錯合物，為將具有酞菁骨架的化合物作為配位體的銅錯合物。具有酞菁骨架的化合物於分子整體中 π 電子共軛系擴展，並採取平面結構。酞菁銅錯合物藉由 π - π^* 躍遷 (π - π^* transition) 吸收光。為了藉由 π - π^* 躍遷吸收紅外範圍的光，需要形成配位體的化合物採取長的共軛結構。然而，若加長配位體的共軛結構，則有可見光透過性降低的傾向。因此，有時酞菁銅錯合物的可見光透過性不充分。

另外，銅錯合物亦較佳為將於 400 nm~600 nm 的波長範圍不具有最大吸收波長的化合物作為配位體的銅錯合物。將於 400 nm~600 nm 的波長範圍具有最大吸收波長的化合物作為配位體的銅錯合物於可見範圍(例如 400 nm~600 nm 的波長範圍)具有吸收，因此有時可見光透過性不充分。作為於 400 nm~600 nm 的波長範圍具有最大吸收波長的化合物，可列舉具有長的共軛結構且 π - π^* 躍遷的光的吸收大的化合物。具體而言，可列舉具有酞菁骨架的化合物。

【0047】 銅錯合物例如可使具有相對於銅的配位部位的化合物(配位體)與銅成分(銅或包含銅的化合物)混合或反應等而獲得。具有相對於銅的配位部位的化合物(配位體)可為低分子化

合物，亦可為聚合物。亦可併用兩者。

【0048】 銅成分較佳為包含二價的銅的化合物。銅成分可僅使用一種，亦可使用兩種以上。作為銅成分，例如可使用氧化銅或銅鹽。銅鹽例如較佳為羧酸銅（例如，乙酸銅、乙基乙醯乙酸銅、甲酸銅、苯甲酸銅、硬脂酸銅、環烷酸銅、檸檬酸銅、2-乙基己酸銅等）、磺酸銅（例如，甲磺酸銅等）、磷酸銅、磷酸酯銅、膦酸銅、膦酸酯銅、次膦酸銅（Phosphinic acid copper）、醯胺銅、磺醯胺銅、醯亞胺銅、醯基磺醯亞胺銅、雙磺醯亞胺銅、甲基化物銅、烷氧基銅、苯氧基銅、氫氧化銅、碳酸銅、硫酸銅、硝酸銅、過氯酸銅、氟化銅、氯化銅、溴化銅，更佳為羧酸銅、磺酸銅、磺醯胺銅、醯亞胺銅、醯基磺醯亞胺銅、雙磺醯亞胺銅、烷氧基銅、苯氧基銅、氫氧化銅、碳酸銅、氟化銅、氯化銅、硫酸銅、硝酸銅，進而佳為羧酸銅、醯基磺醯亞胺銅、苯氧基銅、氯化銅、硫酸銅、硝酸銅，尤佳為羧酸銅、醯基磺醯亞胺銅、氯化銅、硫酸銅。

【0049】 本發明中，銅錯合物較佳為於 700 nm~1200 nm 的波長範圍具有最大吸收波長的化合物。銅錯合物的最大吸收波長更佳為於 720 nm~1200 nm 的波長範圍具有，進而佳為於 800 nm~1100 nm 的波長範圍具有。最大吸收波長例如可使用卡里（Cary）5000 UV-Vis-NIR（分光光度計，安捷倫科技（Agilent Technologies）股份有限公司製造）進行測定。

銅錯合物的所述波長範圍的最大吸收波長中的莫耳吸光係數

較佳為 $100 \text{ (L/mol}\cdot\text{cm)}$ 以上，更佳為 $120 \text{ (L/mol}\cdot\text{cm)}$ 以上，進而佳為 $150 \text{ (L/mol}\cdot\text{cm)}$ 以上，進而更佳為 $200 \text{ (L/mol}\cdot\text{cm)}$ 以上，進一步佳為 $300 \text{ (L/mol}\cdot\text{cm)}$ 以上，尤佳為 $400 \text{ (L/mol}\cdot\text{cm)}$ 以上。上限並無特別限定，例如可設為 $30,000 \text{ (L/mol}\cdot\text{cm)}$ 以下。若銅錯合物的所述莫耳吸光係數為 $100 \text{ (L/mol}\cdot\text{cm)}$ 以上，則可形成即便為薄膜紅外線遮蔽性亦優異的硬化膜。

銅錯合物的 800 nm 中的克吸光係數較佳為 $0.11 \text{ (L/g}\cdot\text{cm)}$ 以上，更佳為 $0.15 \text{ (L/g}\cdot\text{cm)}$ 以上，進而佳為 $0.24 \text{ (L/g}\cdot\text{cm)}$ 以上。

再者，本發明中，銅錯合物的莫耳吸光係數及克吸光係數可使銅錯合物溶解於溶媒中而製備 1 g/L 的濃度的溶液，測定溶解有銅錯合物的溶液的吸收光譜而求出。作為測定裝置，可使用島津製作所製造的 UV-1800 (波長範圍 $200 \text{ nm}\sim 1100 \text{ nm}$)、安捷倫 (Agilent) 製造的卡里 (Cary) 5000 (波長範圍 $200 \text{ nm}\sim 1300 \text{ nm}$) 等。作為測定溶媒，可列舉：水、N,N-二甲基甲醯胺、丙二醇單甲醚、1,2,4-三氯苯、丙酮。於本發明中，選擇所述測定溶媒中的可溶解測定對象的銅錯合物者而使用。其中，於藉由丙二醇單甲醚進行溶解的銅錯合物的情況下，測定溶媒較佳為使用丙二醇單甲醚。再者，所謂溶解，是指銅錯合物相對於 25°C 的溶媒的溶解度超過 0.01 g/100 g 溶劑 (Solvent) 的狀態。

本發明中，銅錯合物的莫耳吸光係數及克吸光係數較佳為使用所述測定溶媒的任一者而測定的值，更佳為藉由丙二醇單甲醚而測定的值。

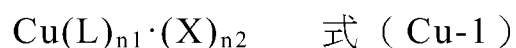
【0050】 銅化合物亦可使用市售品。作為市售品的銅化合物，可列舉艾斯卡拉（Excolor）IR-17（日本觸媒（股）製造）等。

【0051】 相對於近紅外線吸收組成物的總固體成分，以銅的元素基準計，銅化合物的含量較佳為 10 質量%以上，更佳為 20 質量%以上，進而佳為 30 質量%以上。並不特別存在上限，較佳為 70 質量%以下，更佳為 60 質量%以下。

另外，相對於近紅外線吸收組成物的總固體成分，銅化合物的含量較佳為 1 質量%～80 質量%。上限更佳為 70 質量%以下，進而佳為 60 質量%以下。下限更佳為 5 質量%以上，進而佳為 10 質量%以上。

【0052】 <<<低分子型銅化合物>>>

作為銅化合物，例如可使用下述式（Cu-1）所表示的銅錯合物。該銅錯合物為配位體 L 配位於中心金屬的銅上的銅化合物，銅通常為二價的銅。此種銅錯合物例如可使成為配位體 L 的化合物或其鹽與銅成分混合或反應等而獲得。



所述式中，L 表示配位於銅的配位體，X 表示抗衡離子。n1 表示 1～4 的整數。n2 表示 0～4 的整數。

【0053】 X 表示抗衡離子。銅化合物除了不帶電荷的中性錯合物以外，有時亦成為陽離子錯合物、陰離子錯合物。於該情況下，

視需要存在有抗衡離子以中和銅化合物的電荷。

於抗衡離子為負的抗衡離子的情況下，例如可為無機陰離子，亦可為有機陰離子。作為具體例，可列舉：氫氧化物離子、鹵素陰離子（例如，氟化物離子、氯化物離子、溴化物離子、碘化物離子等）、經取代或未經取代的烷基羧酸根離子（乙酸根離子、三氟乙酸根離子等）、經取代或未經取代的芳基羧酸根離子（苯甲酸根離子等）、經取代或未經取代的烷基磺酸根離子（甲磺酸根離子、三氟甲磺酸根離子等）、經取代或未經取代的芳基磺酸根離子（例如，對甲苯磺酸根離子、對氯苯磺酸根離子等）、芳基二磺酸根離子（例如，1,3-苯二磺酸根離子、1,5-萘二磺酸根離子、2,6-萘二磺酸根離子等）、烷基硫酸根離子（例如甲基硫酸根離子等）、硫酸根離子、硫氰酸根離子、硝酸根離子、過氯酸根離子、四氟硼酸根離子、四芳基硼酸根離子、四(五氟苯基)硼酸根離子（ $B(C_6F_5)_4$ ）、六氟磷酸鹽離子、苦味酸根離子、醯胺離子（包含經醯基或磺醯基取代的醯胺）、甲基化物離子（包含經醯基或磺醯基取代的甲基化物），較佳為鹵素陰離子、經取代或未經取代的烷基羧酸根離子、硫酸根離子、硝酸根離子、四氟硼酸根離子、四芳基硼酸根離子、六氟磷酸鹽離子、醯胺離子（包含經醯基或磺醯基取代的醯胺）、甲基化物離子（包含經醯基或磺醯基取代的甲基化物）。

於抗衡離子為正的抗衡離子的情況下，例如可列舉：無機或有機的銨離子（例如，四丁基銨離子等四烷基銨離子、三乙基苄

基銨離子、吡啶鎘離子等)、鎘離子(例如,四丁基鎘離子等四烷基鎘離子、烷基三苯基鎘離子、三乙基苯基鎘離子等)、鹼金屬離子或質子。

另外,抗衡離子亦可為金屬錯合物離子,尤其抗衡離子亦可為銅錯合物、即陽離子性銅錯合物與陰離子性銅錯合物的鹽。

抗衡陰離子較佳為低親核陰離子。所謂低親核陰離子,為通常被稱作超強酸(super acid)的 pK_a 低的酸將質子解離而成的陰離子。超強酸的定義根據文獻而不同,為 pK_a 低於甲磺酸的酸的總稱,且已知「有機化學期刊(J. Org. Chem.)」(2011, 76, 391-395, 超強酸的平衡酸度(Equilibrium Acidities of Super acids))中所記載的結構。低親核陰離子的 pK_a 例如較佳為-11 以下,更佳為-11 ~ -18。 pK_a 例如可藉由「有機化學期刊(J. Org. Chem.)」(2011, 76, 391-395)中記載的方法來測定。本說明書中的 pK_a 值只要無特別說明,則為 1,2-二氯乙烷中的 pK_a 。

低親核陰離子較佳為四氟硼酸根離子、四芳基硼酸根離子(包含經鹵素原子或氟烷基取代的芳基)、六氟磷酸鹽離子、醯胺離子(包含經醯基或磺醯基取代的醯胺)、甲基化物離子(包含經醯基或磺醯基取代的甲基化物),尤佳為四芳基硼酸根離子(包含經鹵素原子或氟烷基取代的芳基)、醯胺離子(包含經磺醯基取代的醯胺)、甲基化物離子(包含經磺醯基取代的甲基化物)。

【0054】 配位體 L 為具有相對於銅的配位部位的化合物,可列舉具有選自相對於銅而以陰離子進行配位的配位部位、及相對於銅

而以非共價電子對進行配位的配位原子中的一種以上的化合物。

以陰離子進行配位的配位部位可進行解離，亦可非解離。配位體 L 較佳為具有兩個以上相對於銅的配位部位的化合物（多牙配位體）。另外，為了提高可見透過性，配位體 L 較佳為芳香族等 π 共軛系未連續地鍵結多個。配位體 L 亦可併用具有一個相對於銅的配位部位的化合物（單牙配位體）與具有兩個以上相對於銅的配位部位的化合物（多牙配位體）。作為單牙配位體，可列舉以陰離子或非共價電子對進行配位的單牙配位體。作為以陰離子進行配位的配位體，可列舉：鹵化物陰離子、氫氧化物陰離子、烷氧化物陰離子、苯氧化物陰離子、醯胺陰離子（包含經醯基或磺醯基取代的醯胺）、醯亞胺陰離子（包含經醯基或磺醯基取代的醯亞胺）、苯胺化物陰離子（包含經醯基或磺醯基取代的苯胺化物）、硫醇鹽陰離子、碳酸氫根陰離子、羧酸根陰離子、硫代羧酸根陰離子、二硫代羧酸根陰離子、硫酸氫根陰離子、磺酸根陰離子、磷酸二氫根陰離子、磷酸二酯陰離子、膦酸單酯陰離子、膦酸氫根陰離子、次膦酸根陰離子、含氮雜環陰離子、硝酸根陰離子、次氯酸根陰離子、氰化物陰離子、氰酸鹽陰離子、異氰酸鹽陰離子、硫氰酸鹽陰離子、異硫氰酸鹽陰離子、疊氮化物陰離子等。

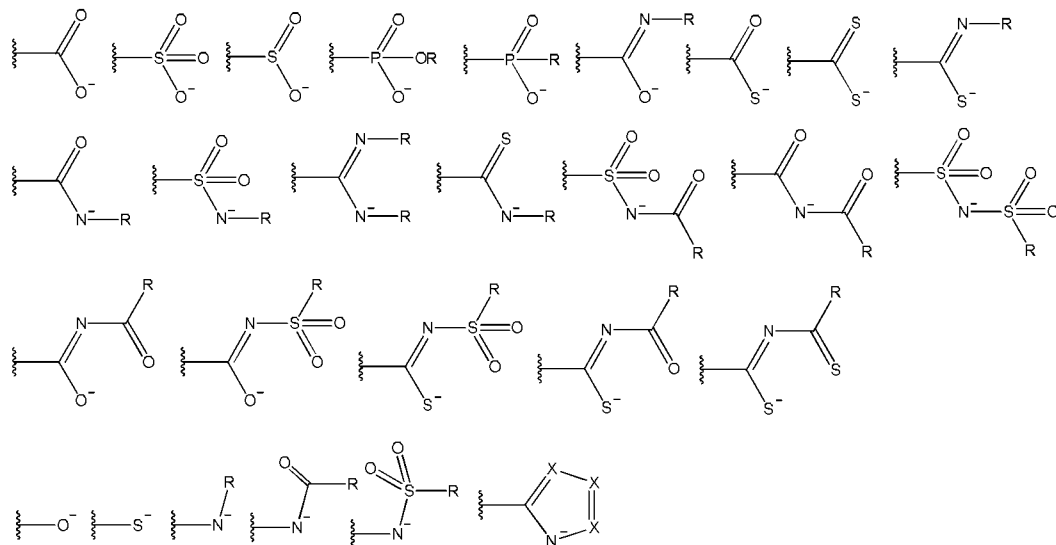
作為以非共價電子對進行配位的單牙配位體，可列舉：水、醇、酚、醚、胺、苯胺、醯胺、醯亞胺、亞胺、脛、異脛、硫醇、硫醚、羰基化合物、硫代羰基化合物、亞砷、雜環或碳酸、羧酸、硫酸、磺酸、磷酸、膦酸、次膦酸、硝酸或其酯。

106-04-06

【0055】 所述配位體 L 所具有的陰離子只要為可配位於銅成分中的銅原子者即可，較佳為氧陰離子、氮陰離子或硫陰離子。以陰離子進行配位的配位部位較佳為選自以下的一價官能基群組（AN-1）、或二價官能基群組（AN-2）中的至少一種。再者，以下結構式中的波浪線為與構成配位體的原子團的鍵結位置。

【0056】 官能基群組（AN-1）

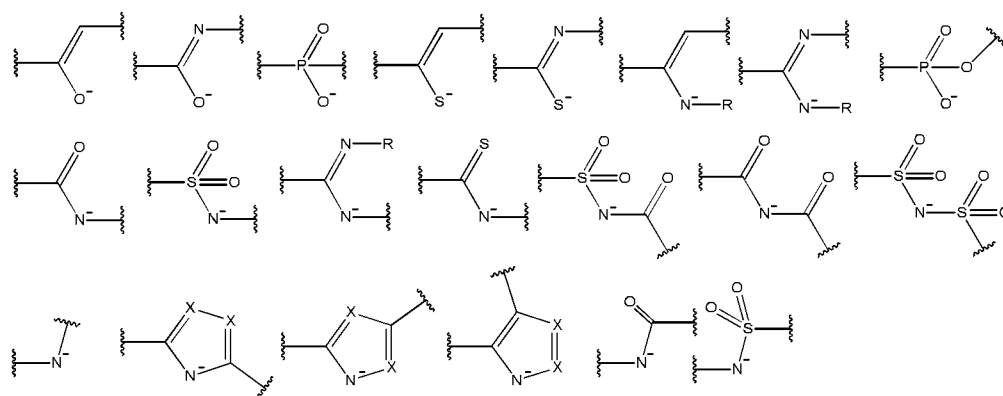
[化 6]



【0057】 官能基群組（AN-2）

[化 7]

106-04-06



【0058】 所述式中，X 表示 N 或 CR，R 分別獨立地表示氫原子、烷基、烯基、炔基、芳基或雜芳基。

R 所表示的烷基可為直鏈狀、分支狀或環狀，較佳為直鏈狀。烷基的碳數較佳為 1~10，更佳為 1~6，進而佳為 1~4。作為烷基的例子，可列舉甲基。烷基可具有取代基，作為取代基，可列舉：鹵素原子、羧基、雜環基。作為取代基的雜環基可為單環，亦可為多環，另外，可為芳香族，亦可為非芳香族。構成雜環的雜原子的個數較佳為 1~3，更佳為 1 或 2。構成雜環的雜原子較佳為氮原子。於烷基具有取代基的情況下，可進而具有取代基。

R 所表示的烯基可為直鏈狀、分支狀或環狀，較佳為直鏈狀。烯基的碳數較佳為 2~10，更佳為 2~6。烯基可未經取代，亦可具有取代基。作為取代基，可列舉所述者。

R 所表示的炔基可為直鏈狀、分支狀或環狀，較佳為直鏈狀。炔基的碳數較佳為 2~10，更佳為 2~6。炔基可未經取代，亦可具有取代基。作為取代基，可列舉所述者。

R 所表示的芳基可為單環，亦可為多環，較佳為單環。芳基

的碳數較佳為 6~18，更佳為 6~12，進而佳為 6。芳基可未經取代，亦可具有取代基。作為取代基，可列舉所述者。

R 所表示的雜芳基可為單環，亦可為多環。構成雜芳基的雜原子的個數較佳為 1~3。構成雜芳基的雜原子較佳為氮原子、硫原子、氧原子。構成雜芳基的碳數較佳為 1~18，更佳為 1~12。雜芳基可未經取代，亦可具有取代基。作為取代基，可列舉所述者。

【0059】 作為以陰離子進行配位的配位部位的例子，亦可列舉單陰離子性配位部位。單陰離子性配位部位表示經由具有一個負電荷的官能基而與銅原子進行配位的部位。例如可列舉酸解離常數（ pK_a ）為 12 以下的酸基。具體而言，可列舉：含有磷原子的酸基（磷酸二酯基、磷酸單酯基、次磷酸基等）、磺基、羧基、醯亞胺酸基等，較佳為磺基、羧基。

【0060】 以非共價電子對進行配位的配位原子較佳為氧原子、氮原子、硫原子或磷原子，更佳為氧原子、氮原子或硫原子，進而佳為氧原子、氮原子，尤佳為氮原子。於以非共價電子對進行配位的配位原子為氮原子的情況下，鄰接於氮原子的原子較佳為碳原子或氮原子，更佳為碳原子。

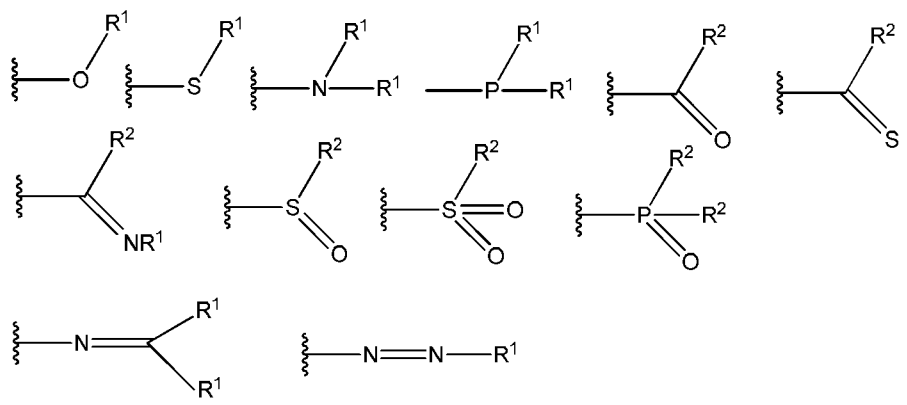
【0061】 以非共價電子對進行配位的配位原子較佳為包含於環中，或包含於選自以下的一價官能基群組（UE-1）、二價官能基群組（UE-2）、三價官能基群組（UE-3）中的至少一種部分結構中。再者，以下結構式中的波浪線為與構成配位體的原子團的鍵結位

106-04-06

置。

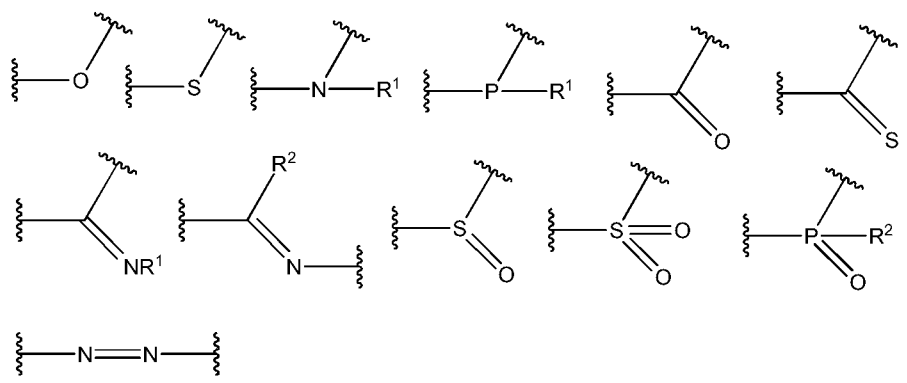
官能基群組（UE-1）

[化 8]



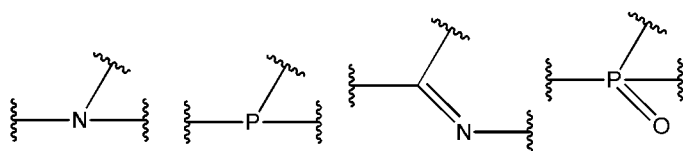
【0062】 官能基群組（UE-2）

[化 9]



【0063】 官能基群組（UE-3）

[化 10]



【0064】 官能基群組 (UE-1) ~ 官能基群組 (UE-3) 中， R^1 表示氫原子、烷基、烯基、炔基、芳基或雜芳基， R^2 表示氫原子、烷基、烯基、炔基、芳基、雜芳基、烷氧基、芳氧基、雜芳氧基、烷硫基、芳硫基、雜芳硫基、胺基或醯基。 R^1 較佳為氫原子、烷基、烯基、炔基，更佳為氫原子、烷基，尤佳為烷基。烷基的碳數較佳為 1~3。藉由將 N 原子上的取代基、即 R^1 設為烷基，進一步提高可見透過性。理由並不明確，但推斷藉由配位體軌道的能階發生變化，配位體-銅間的電荷轉移躍遷向長波長偏移。

【0065】 以非共價電子對進行配位的配位原子可包含於環中。於以非共價電子對進行配位的配位原子包含於環中的情況下，包含以非共價電子對進行配位的配位原子的環可為單環，亦可為多環，另外，可為芳香族，亦可為非芳香族。包含以非共價電子對進行配位的配位原子的環較佳為 5 員環~12 員環，更佳為 5 員環~7 員環。

包含以非共價電子對進行配位的配位原子的環可具有取代基，作為取代基，可列舉：碳數 1~10 的直鏈狀、分支狀或環狀烷基，碳數 6~12 的芳基，鹵素原子，矽原子，碳數 1~12 的烷氧基，碳數 2~12 的醯基，碳數 1~12 的烷硫基，羧基等。

於包含以非共價電子對進行配位的配位原子的環具有取代基

的情況下，可進而具有取代基，作為進一步的取代基，可列舉：
包含含有以非共價電子對進行配位的配位原子的環的基、包含選
自所述官能基群組（UE-1）～官能基群組（UE-3）中的至少一種
部分結構的基、碳數 1～12 的烷基、碳數 2～12 的醯基、羥基。

【0066】 於以非共價電子對進行配位的配位原子包含於官能基群
組（UE-1）～官能基群組（UE-3）所表示的部分結構的情況下，
 R^1 表示氫原子、烷基、烯基、炔基、芳基或雜芳基， R^2 表示氫原
子、烷基、烯基、炔基、芳基、雜芳基、烷氧基、芳氧基、雜芳
氧基、烷硫基、芳硫基、雜芳硫基、胺基或醯基。

烷基、烯基、炔基、芳基、及雜芳基的含義與所述以陰離子
進行配位的配位部位中說明的烷基、烯基、炔基、芳基、及雜芳
基相同，較佳範圍亦相同。

烷氧基的碳數較佳為 1～12，更佳為 3～9。

芳氧基的碳數較佳為 6～18，更佳為 6～12。

雜芳氧基可為單環，亦可為多環。構成雜芳氧基的雜芳基的
含義與所述以陰離子進行配位的配位部位中說明的雜芳基相同，
較佳範圍亦相同。

烷硫基的碳數較佳為 1～12，更佳為 1～9。

芳硫基的碳數較佳為 6～18，更佳為 6～12。

雜芳硫基可為單環，亦可為多環。構成雜芳硫基的雜芳基的
含義與所述以陰離子進行配位的配位部位中說明的雜芳基相同，
較佳範圍亦相同。

醯基的碳數較佳為 2~12，更佳為 2~9。

【0067】 於配位體在一分子內具有以陰離子進行配位的配位部位與以非共價電子對進行配位的配位原子的情況下，連結以陰離子進行配位的配位部位與以非共價電子對進行配位的配位原子的原子數較佳為 1~6，更佳為 1~3。藉由設為此種構成，銅錯合物的結構更容易變形，因此可進一步提高色價，並可提高可見光透過性，且容易增大莫耳吸光係數。連結以陰離子進行配位的配位部位與以非共價電子對進行配位的配位原子的原子種類可為一種或兩種以上。較佳為碳原子或氮原子。

【0068】 於配位體在一分子內具有兩個以上以非共價電子對進行配位的配位原子的情況下，以非共價電子對進行配位的配位原子可具有三個以上，較佳為具有兩個~五個，更佳為具有四個。連結以非共價電子對進行配位的配位原子彼此的原子數較佳為 1~6，更佳為 1~3，進而佳為 2~3，尤佳為 3。藉由設為此種構成，銅錯合物的結構更容易變形，因此可進一步提高色價。連結以非共價電子對進行配位的配位原子彼此的原子可為一種或兩種以上。連結以非共價電子對進行配位的配位原子彼此的原子較佳為碳原子。

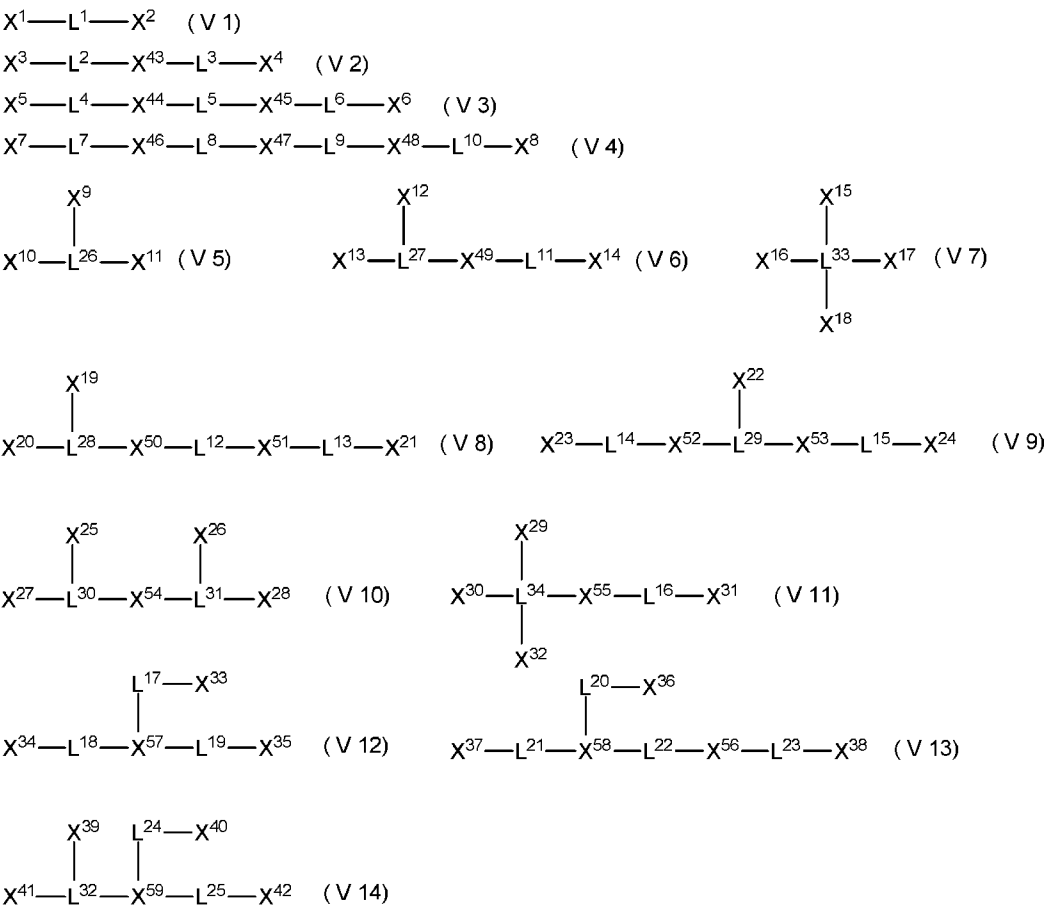
【0069】 配位體較佳為具有至少兩個配位部位的化合物（亦稱為多牙配位體）。配位體更佳為具有至少三個配位部位，進而佳為具有三個~五個，尤佳為具有四個~五個。多牙配位體相對於銅成分而作為螯合配位體發揮作用。即，多牙配位體所具有的至少兩

個配位部位藉由與銅進行螯合配位，銅錯合物的結構變形，獲得可見光範圍的高透過性，且可提高紅外線的吸光能力，色價亦提高。藉此，即便長時間使用近紅外線截止濾波器，亦不損害其特性，且亦可穩定地製造照相機模組。

【0070】 多牙配位體可列舉：包含一個以上以陰離子進行配位的配位部位與一個以上以非共價電子對進行配位的配位原子的化合物、具有兩個以上以非共價電子對進行配位的配位原子的化合物、包含兩個以陰離子進行配位的配位部位的化合物等。該些化合物可分別獨立地使用一種或組合使用兩種以上。另外，成為配位體的化合物亦可使用僅具有一個配位部位的化合物。

【0071】 多牙配位體較佳為下述式（IV-1）～式（IV-14）所表示的化合物。例如，於配位體為具有四個配位部位的化合物的情況下，較佳為下述式（IV-3）、式（IV-6）、式（IV-7）、式（IV-12）所表示的化合物，就更牢固地配位於金屬中心，容易形成耐熱性高的穩定的五配位錯合物這一理由而言，更佳為式（IV-12）所表示的化合物。另外，例如於配位體為具有五個配位部位的化合物的情況下，較佳為下述式（IV-4）、式（IV-8）～式（IV-11）、式（IV-13）、式（IV-14）所表示的化合物，就更牢固地配位於金屬中心，容易形成耐熱性高的穩定的五配位錯合物這一理由而言，更佳為式（IV-9）、式（IV-10）、式（IV-13）、式（IV-14）所表示的化合物，尤佳為式（IV-13）所表示的化合物。

[化 11]



【0072】 式（IV-1）～式（IV-14）中，X¹～X⁵⁹分別獨立地表示配位部位，L¹～L²⁵分別獨立地表示單鍵或二價連結基，L²⁶～L³²分別獨立地表示三價連結基，L³³及L³⁴分別獨立地表示四價連結基。

X¹～X⁴²較佳為分別獨立地表示包含含有以非共價電子對進行配位的配位原子的環的基、選自所述官能基群組（AN-1）、或官能基群組（UE-1）中的至少一種。

X⁴³～X⁵⁶較佳為分別獨立地表示包含含有以非共價電子對進行配位的配位原子的環的基、選自所述官能基群組（AN-2）、或官能基群組（UE-2）中的至少一種。

$X^{57} \sim X^{59}$ 較佳為分別獨立地表示選自所述官能基群組(UE-3)中的至少一種。

$L^1 \sim L^{25}$ 分別獨立地表示單鍵或二價連結基。二價連結基較佳為碳數 1~12 的伸烷基、碳數 6~12 的伸芳基、-SO-、-O-、-SO₂- 或包含該些的組合的基，更佳為碳數 1~3 的伸烷基、伸苯基、-SO₂- 或包含該些的組合的基。

$L^{26} \sim L^{32}$ 分別獨立地表示三價連結基。作為三價連結基，可列舉自所述二價連結基中去除一個氫原子而成的基。

L^{33} 及 L^{34} 分別獨立地表示四價連結基。作為四價連結基，可列舉自所述二價連結基中去除兩個氫原子而成的基。

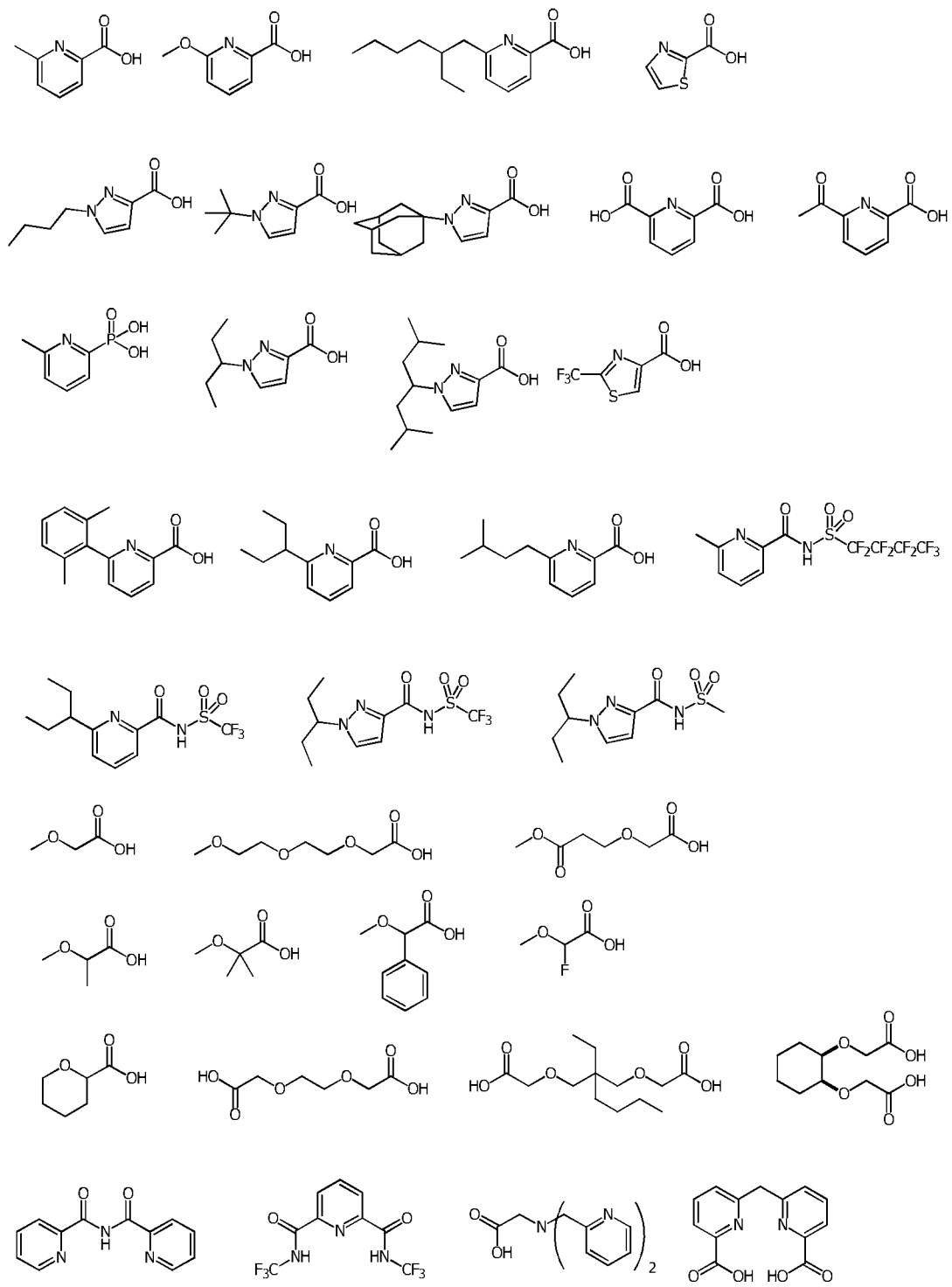
此處，關於官能基群組(AN-1)及官能基群組(AN-2)中的 R、及官能基群組(UE-1)~官能基群組(UE-3)中的 R^1 ，可於 R 彼此、 R^1 彼此、或者 R 與 R^1 之間連結而形成環。

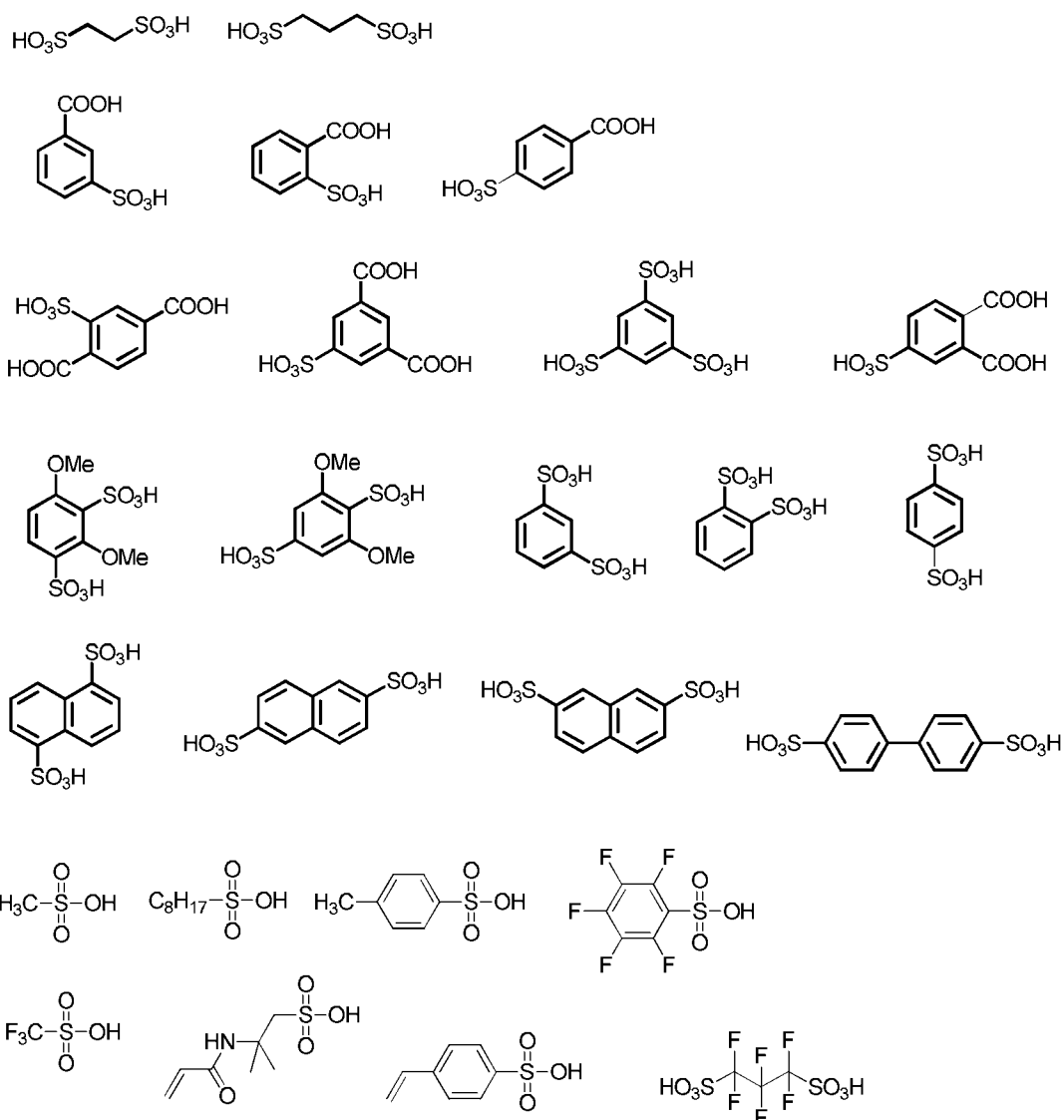
【0073】 作為形成配位體的化合物的具體例，可列舉：以下所示的化合物、作為後述的多牙配位體的較佳的具體例而所示的化合物、以及該些化合物的鹽。作為構成鹽的原子，可列舉金屬原子、四丁基銨等。金屬原子更佳為鹼金屬原子或鹼土金屬原子。作為鹼金屬原子，可列舉鈉、鉀等。作為鹼土金屬原子，可列舉鈣、鎂等。另外，可參考日本專利特開 2014-41318 號公報的段落編號 0022~段落編號 0042、日本專利特開 2015-43063 號公報的段落編號 0021~段落編號 0039、日本專利特開 2015-158662 號公報的段落編號 0025、段落編號 0026 的記載，將該些內容併入至本說明書

106-04-06

中。

【0074】 [化 12]





【0075】銅錯合物例如可列舉以下的(1)~(5)的態樣作為較佳一例，更佳為(2)~(5)，進而佳為(3)~(5)，進一步佳為(4)或(5)。

(1)含有具有兩個配位部位的化合物的一種或兩種作為配位體的銅錯合物

(2)含有具有三個配位部位的化合物作為配位體的銅錯合物

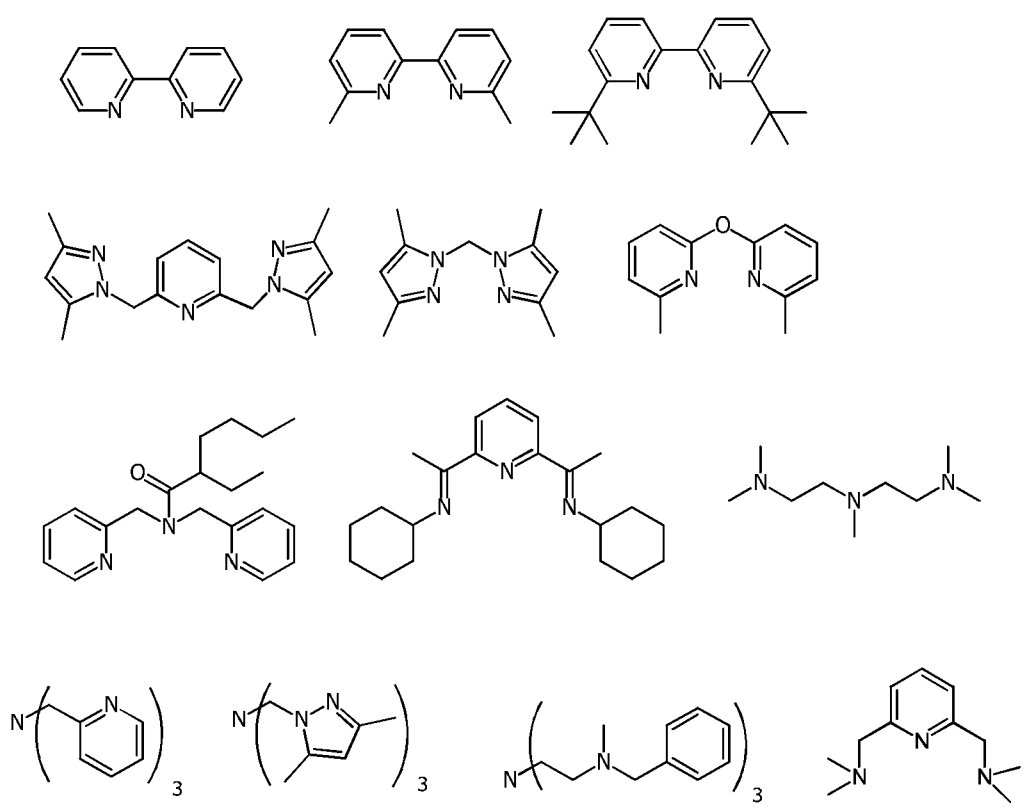
(3)含有具有三個配位部位的化合物及具有兩個配位部位的化合物作為配位體的銅錯合物

106-04-06

- (4)含有具有四個配位部位的化合物作為配位體的銅錯合物
- (5)含有具有五個配位部位的化合物作為配位體的銅錯合物

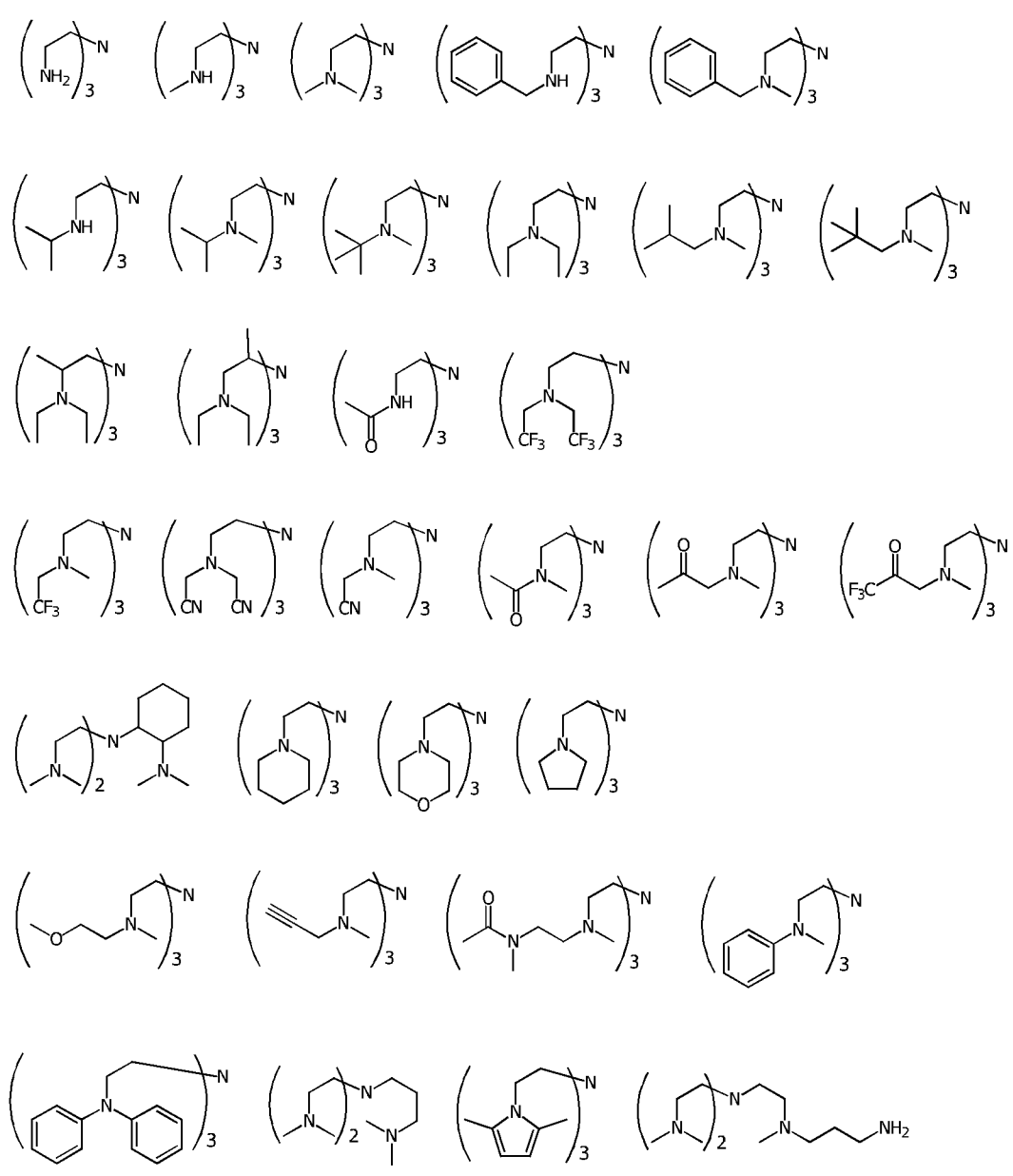
【0076】 作為多牙配位體，可列舉於所述配位體的具體例中說明的化合物中具有兩個以上配位部位的化合物或以下所示的化合物。

[化 15]



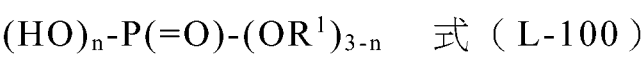
[化 16]

106-04-06



【0077】（磷酸酯銅錯合物）

本發明中，作為銅化合物，亦可使用磷酸酯銅錯合物。磷酸酯銅錯合物為以銅作為中心金屬且以磷酸酯化合物作為配位體者。形成磷酸酯銅錯合物的配位體的磷酸酯化合物較佳為下述式（L-100）所表示的化合物或其鹽。



式中， R^1 表示碳數 1～18 的烷基、碳數 6～18 的芳基、碳數 7～18 的芳烷基、或碳數 2～18 的烯基，或者 $-OR^1$ 表示碳數 4～100 的聚氧烷基、碳數 4～100 的(甲基)丙烯醯氧基烷基、或碳數 4～100 的(甲基)丙烯醯基聚氧烷基， n 表示 1 或 2。於 n 為 1 時， R^2 可分別相同亦可不同。

【0078】 作為磷酸酯化合物的具體例，可列舉所述配位體。另外，可參考日本專利特開 2014-41318 號公報的段落編號 0022～段落編號 0042 的記載，將該些內容併入至本說明書中。

【0079】 （磺酸銅錯合物）

本發明中，作為銅化合物，亦可使用磺酸銅錯合物。磺酸銅錯合物為以銅作為中心金屬且以磺酸化合物作為配位體者。形成磺酸銅錯合物的配位體的磺酸化合物較佳為下述式（L-200）所表示的化合物或其鹽。



【0080】 式中， R^2 表示一價有機基。作為一價有機基，可列舉：烷基、芳基、雜芳基等。

烷基、芳基、雜芳基可未經取代，亦可具有取代基。作為取代基，可列舉：聚合性基（較佳為乙烯基、(甲基)丙烯醯氧基、(甲基)丙烯醯基等具有乙烯性不飽和鍵的基）、鹵素原子（氟原子、

氯原子、溴原子、碘原子)、烷基、羧酸酯基(例如 $-\text{CO}_2\text{CH}_3$)、鹵化烷基、烷氧基、甲基丙烯醯氧基、丙烯醯氧基、醚基、烷基磺醯基、芳基磺醯基、硫醚基、醯胺基、醯基、羥基、羧基、磺酸基、含有磷原子的酸基、胺基、胺甲醯基、胺甲醯氧基等。

【0081】 作為磺酸化化合物的具體例，可列舉所述配位體。另外，可參考日本專利特開 2015-43063 號公報的段落編號 0021～段落編號 0039 的記載，將該些內容併入至本說明書中。

【0082】 <<< 聚合物型銅化合物 >>>

本發明中，作為銅化合物，可使用於聚合物側鏈具有銅錯合物部位的含銅聚合物。

【0083】 作為銅錯合物部位，可列舉具有銅與相對於銅而進行配位的部位(配位部位)者。作為相對於銅而進行配位的部位，可列舉以陰離子或非共價電子對進行配位的部位。另外，銅錯合物部位較佳為具有相對於銅而進行四牙配位或五牙配位的部位。關於配位部位的詳細情況，可列舉所述低分子型銅化合物中說明者，較佳範圍亦相同。

【0084】 作為含銅聚合物，可列舉：藉由包含配位部位的聚合物(亦稱為聚合物(B1))與銅成分的反應而獲得的聚合物、或使於聚合物側鏈具有反應性部位的聚合物(以下亦稱為聚合物(B2))和具有可與聚合物(B2)所具有的反應性部位反應的官能基的銅錯合物反應而獲得的聚合物。含銅聚合物的重量平均分子量較佳為 2000 以上，更佳為 2000～200 萬，進而佳為 6000～200,000。

【0085】 含銅聚合物的重量平均分子量較佳為 2000 以上，更佳為 2000～200 萬，進而佳為 6000～200,000。

【0086】 <<其他紅外線吸收劑>>

本發明的近紅外線吸收組成物亦可進而含有銅化合物以外的其他紅外線吸收劑。作為其他紅外線吸收劑，例如可列舉：吡咯并吡咯化合物、方酸內鎢鹽化合物、花青化合物、酞菁化合物、蔡酞菁化合物、二亞鉍化合物、硫醇錯合物系化合物、過渡金屬氧化物系化合物、誇特銳烯（quaterylene）系化合物、克酮鎢系化合物等。

【0087】 相對於近紅外線吸收組成物的總固體成分，其他紅外線吸收劑的含量較佳為 1 質量%～80 質量%。上限更佳為 70 質量%以下，進而佳為 60 質量%以下。下限更佳為 5 質量%以上，進而佳為 10 質量%以上。

【0088】 <<無機微粒子>>

本發明的近紅外線吸收組成物亦可包含無機微粒子。無機微粒子可僅使用一種，亦可使用兩種以上。

無機微粒子是主要發揮對紅外線進行遮光（吸收）的作用的粒子。就紅外線遮蔽性更優異的方面而言，無機微粒子較佳為金屬氧化物微粒子或金屬微粒子。

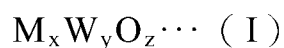
作為金屬氧化物微粒子，例如可列舉：氧化銦錫（Indium Tin Oxide，ITO）粒子、氧化銻錫（Antimony Tin Oxide，ATO）粒子、氧化鋅（ZnO）粒子、摻鋁氧化鋅（Al-doped ZnO）粒子、摻氟二

氧化錫（F-doped SnO₂）粒子、摻鈮二氧化鈦（Nb-doped TiO₂）粒子等。

作為金屬微粒子，例如可列舉：銀（Ag）粒子、金（Au）粒子、銅（Cu）粒子、鎳（Ni）粒子等。再者，為了兼具紅外線遮蔽性與光微影性，理想的是曝光波長（365 nm～405 nm）的透過率高者，較佳為氧化銦錫（ITO）粒子或氧化銻錫（ATO）粒子。

無機微粒子的形狀並無特別限制，不限於球狀、非球狀，亦可為片狀、線狀、管狀。

【0089】 另外，作為無機微粒子，可使用氧化鎢系化合物，具體而言，較佳為下述式（組成式）（I）所表示的氧化鎢系化合物。



M 表示金屬，W 表示鎢，O 表示氧。

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

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

作為 M 所表示的金屬，可列舉：鹼金屬、鹼土金屬、Mg、Zr、Cr、Mn、Fe、Ru、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Al、Ga、In、Tl、Sn、Pb、Ti、Nb、V、Mo、Ta、Re、Be、Hf、Os、Bi，較佳為鹼金屬，更佳為 Rb 或 Cs，尤佳為 Cs。

M 的金屬可為一種，亦可為兩種以上。

藉由 x/y 為 0.001 以上，可充分地遮蔽紅外線，藉由 x/y 為 1.1 以下，可更可靠地避免於氧化鎢系化合物中生成雜質相。

藉由 z/y 為 2.2 以上，可進一步提高作為材料的化學穩定性，藉由 z/y 為 3.0 以下，可充分地遮蔽紅外線。

作為所述式 (I) 所表示的氧化鎢系化合物的具體例，可列舉：
 $\text{Cs}_{0.33}\text{WO}_3$ 、 $\text{Rb}_{0.33}\text{WO}_3$ 、 $\text{K}_{0.33}\text{WO}_3$ 、 $\text{Ba}_{0.33}\text{WO}_3$ 等，較佳為 $\text{Cs}_{0.33}\text{WO}_3$ 或 $\text{Rb}_{0.33}\text{WO}_3$ ，更佳為 $\text{Cs}_{0.33}\text{WO}_3$ 。

氧化鎢系化合物例如可作為住友金屬礦山股份有限公司製造的 YMF-02 等鎢微粒子的分散物而獲取。

【0090】 無機微粒子的平均粒徑較佳為 800 nm 以下，更佳為 400 nm 以下，進而佳為 200 nm 以下。藉由無機微粒子的平均粒徑為此種範圍，可使可見光範圍中的透光性變得更可靠。就避免光散射的觀點而言，平均粒徑越小越佳，但就製造時的處理的容易性等理由而言，無機微粒子的平均粒徑通常為 1 nm 以上。

相對於近紅外線吸收組成物的總固體成分，無機微粒子的含量較佳為 0.01 質量%~30 質量%。下限更佳為 0.1 質量%以上，進而佳為 1 質量%以上。上限更佳為 20 質量%以下，進而佳為 10 質量%以下。

【0091】 <<有機溶劑>>

本發明的近紅外線吸收組成物含有有機溶劑。溶劑並無特別限制，只要為可使各成分均勻地溶解或分散者，則可對應於目的

而適宜選擇。例如可較佳地列舉：醇類、酮類、酯類、芳香族烴類、鹵化烴類、及二甲基甲醯胺、二甲基乙醯胺、二甲基亞砷、環丁砷等。該些可單獨使用一種，亦可併用兩種以上。作為醇類、芳香族烴類、鹵化烴類的具體例，可列舉日本專利特開 2012-194534 號公報的段落編號 0136 等中記載者，將該內容併入至本說明書中。作為酯類、酮類、醚類的具體例，可列舉日本專利特開 2012-208494 號公報的段落編號 0497（相對應的美國專利申請公開第 2012/0235099 號說明書的[0609]）中記載者。進而可列舉：乙酸-正戊酯、丙酸乙酯、鄰苯二甲酸二甲酯、苯甲酸乙酯、硫酸甲酯、丙酮、甲基異丁基酮、二乙醚、乙二醇單丁醚乙酸酯等。

有機溶劑較佳為使用選自 1-甲氧基-2-丙醇、環戊酮、環己酮、丙二醇單甲醚乙酸酯、N-甲基-2-吡咯啉酮、乙酸丁酯、乳酸乙酯及丙二醇單甲醚中的至少一種以上。

【0092】 本發明中，較佳為使用金屬含量少的有機溶劑，有機溶劑的金屬含量例如較佳為 10 ppb 以下。可視需要使用 ppt 級的溶劑，此種高純度溶劑例如是由東洋合成公司提供。

【0093】 作為自有機溶劑去除金屬等雜質的方法，例如可列舉蒸餾（分子蒸餾或薄膜蒸餾等）或使用過濾器的過濾。使用過濾器的過濾中的過濾器孔徑較佳為孔尺寸（pore size）10 nm 以下，更佳為 5 nm 以下，進而佳為 3 nm 以下。作為過濾器的材質，較佳為聚四氟乙烯製、聚乙烯製、尼龍製的過濾器。

【0094】 有機溶劑可包含異構體（相同原子數且不同結構的化合物）。另外，異構體可僅包含一種，亦可包含多種。

【0095】 有機溶劑的含量較佳為本發明的近紅外線吸收組成物的總固體成分變成 5 質量%～60 質量%的量。下限更佳為 10 質量%以上。上限更佳為 40 質量%以下。

有機溶劑可僅為一種，亦可為兩種以上，於為兩種以上的情況下，較佳為合計量成為所述範圍。

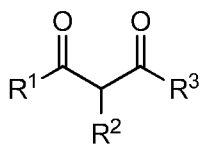
【0096】 <<二酮化合物>>

本發明的近紅外線吸收組成物較佳為進而含有二酮化合物。藉由含有二酮化合物，進一步提高近紅外線吸收組成物的保存穩定性。

【0097】 二酮化合物較佳為下述式（1）所表示的化合物。

式（1）

[化 17]



式中， $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ 分別獨立地表示氫原子或取代基。

【0098】 作為 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ 所表示的取代基，可列舉：烷基、芳基、雜芳基等。

烷基的碳數較佳為 1～20，更佳為 1～15，進而佳為 1～8。

烷基可為直鏈、分支、環狀的任一種，較佳為直鏈或分支。

芳基的碳數較佳為 6~30，更佳為 6~20，進而佳為 6~12。

雜芳基較佳為單環或縮合環，更佳為單環或縮合數為 2~8 的縮合環，進而佳為單環或縮合數為 2~4 的縮合環。構成雜芳基的環的雜原子的個數較佳為 1~3。構成雜芳基的環的雜原子較佳為氮原子、氧原子或硫原子。雜芳基較佳為 5 員環或 6 員環。構成雜芳基的環的碳原子的個數較佳為 3~30，更佳為 3~18，進而佳為 3~12。

烷基、芳基及雜芳基可具有取代基，亦可未經取代。作為取代基，例如可列舉：烷基、芳基、雜芳基、鹵素原子等。

【0099】 <<樹脂>>

本發明的近紅外線吸收組成物可含有樹脂。樹脂並無特別限定。例如可列舉：(甲基)丙烯酸樹脂、苯乙烯樹脂、環氧樹脂、烯硫醇（ene thiol）樹脂、聚碳酸酯樹脂、聚醚樹脂、聚芳酯樹脂、聚砜樹脂、聚醚砜樹脂、聚對苯樹脂、聚伸芳基醚氧化膦樹脂、聚醯亞胺樹脂、聚醯胺樹脂、聚醯胺醯亞胺樹脂、聚烯烴樹脂、環狀烯烴樹脂、聚酯樹脂、馬來醯亞胺樹脂、丙烯腈樹脂、聚乙烯縮醛樹脂、聚-N-乙烯乙醯胺樹脂、聚乙烯吡咯啉酮樹脂、萆聚碳酸酯樹脂、萆聚酯樹脂、聚萘二甲酸乙二酯樹脂、氟化芳香族聚合物樹脂、烯丙酯樹脂及倍半矽氧烷樹脂等。可單獨使用選自該些樹脂中的一種，亦可混合使用兩種以上。關於所述樹脂，可參考日本專利特開 2014-218597 號公報的段落編號 0056~段落編

號 0060 的記載、日本專利特開 2013-218312 號公報的段落編號 0074～段落編號 0156 的記載，將該內容併入至本說明書中。

【0100】 樹脂的重量平均分子量 (M_w) 較佳為 2,000～2,000,000。上限更佳為 1,000,000 以下，進而佳為 500,000 以下。下限更佳為 3,000 以上，進而佳為 5,000 以上。另外，於環氧樹脂的情況下，重量平均分子量 (M_w) 較佳為 100 以上，更佳為 200～2,000,000。上限更佳為 1,000,000 以下，進而佳為 500,000 以下。

【0101】 作為(甲基)丙烯酸樹脂，可列舉包含源自(甲基)丙烯酸及/或其酯的構成單元的聚合物。具體而言，可列舉將選自(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸酯類、(甲基)丙烯醯胺及(甲基)丙烯腈中的至少一種聚合而獲得的聚合物。

【0102】 作為聚酯樹脂，可列舉：藉由多元醇（例如，乙二醇、丙二醇、甘油、三羥甲基丙烷）、與多元酸（例如，對苯二甲酸、間苯二甲酸、萘二羧酸等芳香族二羧酸及該些的芳香環的氫原子經甲基、乙基、苯基等取代而成的芳香族二羧酸，己二酸、癸二酸、十二烷二羧酸等碳數 2～20 的脂肪族二羧酸，以及環己烷二羧酸等脂環式二羧酸等）的反應而獲得的聚合物，或者藉由己內酯單體等環狀酯化合物的開環聚合而獲得的聚合物（例如聚己內酯）。

【0103】 作為環氧樹脂，可列舉：雙酚 A 型環氧樹脂、雙酚 F 型環氧樹脂、苯酚酚醛清漆型環氧樹脂、甲酚酚醛清漆型環氧樹脂、脂肪族環氧樹脂等。

【0104】 相對於近紅外線吸收組成物的總固體成分，樹脂的含量較佳為 1 質量%～70 質量%。下限更佳為 5 質量%以上，進而佳為 10 質量%以上。上限例如可設為 65 質量%以下，亦可設為 60 質量%以下。樹脂可僅為一種，亦可為兩種以上。於為兩種以上的情況下，較佳為合計量成為所述範圍。

【0105】 <<具有交聯性基的化合物（交聯性化合物）>>

本發明的近紅外線吸收組成物亦可含有具有交聯性基的化合物（以下，亦稱為交聯性化合物）作為所述化合物 MX 以外的成分。交聯性化合物例如可列舉：含有具有乙烯性不飽和鍵的基的化合物、具有環狀醚基的化合物、具有羥甲基的化合物等。作為具有乙烯性不飽和鍵的基，可列舉：乙烯基、苯乙烯基、(甲基)烯丙基、(甲基)丙烯醯基等，較佳為(甲基)烯丙基、(甲基)丙烯醯基。作為環狀醚基，可列舉環氧基或氧雜環丁基，較佳為環氧基。

【0106】 交聯性化合物可為單體，亦可為聚合物。較佳為單體。單體型的交聯性化合物的分子量較佳為未滿 2000，更佳為 100 以上且未滿 2000，進而佳為 200 以上且未滿 2000。上限例如較佳為 1500 以下。聚合物型的交聯性化合物的重量平均分子量（Mw）較佳為 2,000～2,000,000。上限更佳為 1,000,000 以下，進而佳為 500,000 以下。下限更佳為 3,000 以上，進而佳為 5,000 以上。另外，於具有環狀醚基的化合物的情況下，重量平均分子量（Mw）較佳為 100 以上，更佳為 200～2,000,000。上限更佳為 1,000,000 以下，進而佳為 500,000 以下。

【0107】（含有具有乙烯性不飽和鍵的基的化合物）

含有具有乙烯性不飽和鍵的基的化合物較佳為 3 官能～15 官能的(甲基)丙烯酸酯化合物，更佳為 3 官能～6 官能的(甲基)丙烯酸酯化合物。作為包含具有乙烯性不飽和鍵的基的化合物的例子，可參考日本專利特開 2013-253224 號公報的段落編號 0033～段落編號 0034 的記載，將該內容併入至本說明書中。作為具體例，較佳為伸乙氧基改質季戊四醇四丙烯酸酯（市售品為 NK 酯（NK ESTER）ATM-35E；新中村化學工業公司製造）、二季戊四醇三丙烯酸酯（市售品為卡亞拉得（KAYARAD）D-330；日本化藥股份有限公司製造）、二季戊四醇四丙烯酸酯（市售品為卡亞拉得（KAYARAD）D-320；日本化藥股份有限公司製造）、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯（市售品為卡亞拉得（KAYARAD）D-310；日本化藥股份有限公司製造）、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯（市售品為卡亞拉得（KAYARAD）DPHA、日本化藥股份有限公司製造；A-DPH-12E、新中村化學工業公司製造），以及該些的(甲基)丙烯酸醯基經由乙二醇殘基、丙二醇殘基而鍵結的結構的化合物。另外，亦可使用該些的寡聚物型。另外，可參考日本專利特開 2013-253224 號公報的段落編號 0034～段落編號 0038 中記載的聚合性化合物的記載，將該內容併入至本說明書中。另外，可列舉日本專利特開 2012-208494 號公報的段落編號 0477（相對應的美國專利申請公開第 2012/0235099 號說明書的[0585]）中記載的聚合性單體等，將該些內容併入至本說明書中。另外，較佳為二甘

油環氧乙烷（Ethylene Oxide，EO）改質(甲基)丙烯酸酯（市售品為 M-460；東亞合成製造）。季戊四醇四丙烯酸酯（新中村化學工業公司製造，A-TMMT）、1,6-己二醇二丙烯酸酯（日本化藥公司製造，卡亞拉得（KAYARAD）HDDA）亦較佳。亦可使用該些的寡聚物型。例如可列舉 RP-1040(日本化藥股份有限公司製造)等。

【0108】 作為包含具有乙烯性不飽和鍵的基的化合物，亦可進而具有羧基、磺酸基、磷酸基等酸基。作為具有酸基的化合物，可列舉脂肪族多羥基化合物與不飽和羧酸的酯，較佳為使非芳香族羧酸酐與脂肪族多羥基化合物的未反應的羥基進行反應而具有酸基的多官能單體，尤佳為脂肪族多羥基化合物為季戊四醇及/或二季戊四醇者。作為市售品，例如可列舉作為東亞合成股份有限公司製造的多元酸改質丙烯酸系寡聚物的阿羅尼斯（Aronix）系列的 M-305、M-510、M-520 等。具有酸基的化合物的酸價較佳為 0.1 mgKOH/g～40 mgKOH/g。下限更佳為 5 mgKOH/g 以上。上限更佳為 30 mgKOH/g 以下。

【0109】 包含具有乙烯性不飽和鍵的基的化合物為具有己內酯結構的化合物亦為較佳的態樣。作為具有己內酯結構的化合物，可參考日本專利特開 2013-253224 號公報的段落編號 0042～段落編號 0045 的記載，將該內容併入至本說明書中。作為市售品，例如可列舉：沙多瑪（Sartomer）公司製造的作為具有四個伸乙氧基鏈的四官能丙烯酸酯的 SR-494、日本化藥股份有限公司製造的作為具有六個伸戊氧基鏈的六官能丙烯酸酯的 DPCA-60、作為具有三

個伸異丁氧基鏈的三官能丙烯酸酯的 TPA-330 等。

【0110】 本發明中，作為含有具有乙烯性不飽和鍵的基的化合物，亦可使用於側鏈含有具有乙烯性不飽和鍵的基的聚合物。於側鏈含有具有乙烯性不飽和鍵的基的構成單元的含量較佳為構成所述聚合物的所有構成單元的 5 質量%~100 質量%。下限更佳為 10 質量%以上，進而佳為 15 質量%以上。上限更佳為 90 質量%以下，進而佳為 80 質量%以下，尤佳為 70 質量%以下。

【0111】 所述聚合物除於側鏈含有具有乙烯性不飽和鍵的基的構成單元以外，亦可包含其他構成單元。其他構成單元可包含酸基等官能基。亦可不包含官能基。作為酸基，可例示：羧基、磺酸基、磷酸基。酸基可僅包含一種，亦可包含兩種以上。具有酸基的構成單元的比例較佳為構成所述聚合物的所有構成單元的 0 質量%~50 質量%。下限更佳為 1 質量%以上，進而佳為 3 質量%以上。上限更佳為 35 質量%以下，進而佳為 30 質量%以下。

【0112】 作為所述聚合物的具體例，例如可列舉(甲基)丙烯酸(甲基)烯丙酯/(甲基)丙烯酸共聚物等。作為所述聚合物的市售品，可列舉：戴娜爾 (Dianal) NR 系列 (三菱麗陽股份有限公司製造)，佛陀瑪 (Photomer) 6173 (含有 COOH 的聚胺基甲酸酯丙烯酸系寡聚物 (polyurethane acrylic oligomer)，鑽石三葉草有限公司 (Diamond Shamrock Co., Ltd) 製造)，比斯克 (Biscoat) R-264、KS 抗蝕劑 106 (均為大阪有機化學工業股份有限公司製造)，賽庫洛瑪 (Cyclomer) P 系列 (例如，ACA230AA)、普拉賽爾 (Placel)

CF200 系列(均為大賽璐(Daicel)(股)製造),艾巴克力(Ebecryl) 3800(大賽璐·UCB 股份有限公司製造),壓克力庫亞(Acrycure) RD-F8(日本觸媒公司製造)等。

【0113】 (具有環狀醚基的化合物)

於本發明中,作為交聯性化合物,亦可使用具有環狀醚基的化合物。作為環狀醚基,可列舉環氧基、氧雜環丁基,較佳為環氧基。

作為具有環狀醚基的化合物,可列舉於側鏈具有環狀醚基的聚合物、於分子內具有兩個以上的環狀醚基的單體或寡聚物等。例如可列舉:雙酚 A 型環氧樹脂、雙酚 F 型環氧樹脂、苯酚酚醛清漆型環氧樹脂、甲酚酚醛清漆型環氧樹脂、脂肪族環氧樹脂等。另外,亦可列舉單官能縮水甘油醚化合物或多官能縮水甘油醚化合物,較佳為多官能脂肪族縮水甘油醚化合物。具有環狀醚基的化合物亦可使用(甲基)丙烯酸縮水甘油酯或烯丙基縮水甘油醚等具有縮水甘油基的化合物、或者具有脂環式環氧基的化合物。作為此種化合物,例如可參考日本專利特開 2009-265518 號公報的段落編號 0045 等的記載,將該些內容併入至本說明書中。

【0114】 具有環狀醚基的化合物亦可使用市售品。作為具有環狀醚基的化合物的市售品,例如可參考日本專利特開 2012-155288 號公報的段落編號 0191 等的記載,將該些內容併入至本說明書中。

作為雙酚 A 型環氧樹脂,可列舉:JER827、JER828、JER834、JER1001、JER1002、JER1003、JER1055、JER1007、JER1009、

JER1010（以上為三菱化學（股）製造），艾比克隆（EPICLON）860、艾比克隆（EPICLON）1050、艾比克隆（EPICLON）1051、艾比克隆（EPICLON）1055（以上為迪愛生（DIC）（股）製造）等。

作為雙酚 F 型環氧樹脂，可列舉：JER806、JER807、JER4004、JER4005、JER4007、JER4010（以上為三菱化學（股）製造），艾比克隆（EPICLON）830、艾比克隆（EPICLON）835（以上為迪愛生（DIC）（股）製造），LCE-21、RE-602S（以上為日本化藥（股）製造）等。

作為苯酚酚醛清漆型環氧樹脂，可列舉：JER152、JER154、JER157S70、JER157S65（以上為三菱化學（股）製造），艾比克隆（EPICLON）N-740、艾比克隆（EPICLON）N-770、艾比克隆（EPICLON）N-775（以上為迪愛生（DIC）（股）製造）等。

作為甲酚酚醛清漆型環氧樹脂，可列舉：艾比克隆（EPICLON）N-660、艾比克隆（EPICLON）N-665、艾比克隆（EPICLON）N-670、艾比克隆（EPICLON）N-673、艾比克隆（EPICLON）N-680、艾比克隆（EPICLON）N-690、艾比克隆（EPICLON）N-695（以上為迪愛生（DIC）（股）製造），EOCN-1020（日本化藥（股）製造）等。

作為脂肪族環氧樹脂，可列舉：艾迪科樹脂（ADEKA RESIN）EP-4080S、艾迪科樹脂（ADEKA RESIN）EP-4085S、艾迪科樹脂（ADEKA RESIN）EP-4088S（以上為艾迪科（ADEKA）（股）製

造)，賽羅西德（Celloxide）2021P、賽羅西德（Celloxide）2081、賽羅西德（Celloxide）2083、賽羅西德（Celloxide）2085、EHPE3150、艾波利得（EPOLEAD）PB 3600、艾波利得（EPOLEAD）PB 4700（以上為大賽璐（Daicel）（股）製造），代那科（Denacol）EX-212L、EX-214L、EX-216L、EX-321L、EX-850L（以上為長瀨化成（Nagase ChemteX）（股）製造）等。

除此以外，亦可列舉：艾迪科樹脂（ADEKA RESIN）EP-4000S、艾迪科樹脂（ADEKA RESIN）EP-4003S、艾迪科樹脂（ADEKA RESIN）EP-4010S、艾迪科樹脂（ADEKA RESIN）EP-4011S（以上為艾迪科（ADEKA）（股）製造），NC-2000、NC-3000、NC-7300、XD-1000、EPPN-501、EPPN-502（以上為艾迪科（ADEKA）（股）製造），JER1031S（三菱化學（股）製造）、力波凱西（Ripoxy）SPCF-9X（昭和電工（股）製造）等。

【0115】 相對於近紅外線吸收組成物的總固體成分，交聯性化合物的含量較佳為 1 質量%~30 質量%，更佳為 1 質量%~25 質量%，進而佳為 1 質量%~20 質量%。交聯性化合物可僅為一種，亦可為兩種以上。於為兩種以上的情況下，較佳為合計量成為所述範圍。本發明的近紅外線吸收組成物亦可實質上不含有交聯性化合物。所謂「實質上不含有交聯性化合物」，例如相對於近紅外線吸收組成物的總固體成分，較佳為 0.5 質量%以下，更佳為 0.1 質量%以下，進而佳為不含有。

【0116】 <<自由基產生劑>>

本發明的近紅外線吸收組成物亦可進而包含自由基產生劑。藉由包含自由基產生劑，可提高所獲得的膜的耐熱性，即便對膜進行加熱亦可抑制著色。自由基產生劑較佳為具有芳香族基的化合物。例如可列舉：醯基膦化合物、苯乙酮化合物、 α -胺基酮化合物、二苯甲酮化合物、安息香醚化合物、縮酮化合物、硫雜蒽酮化合物、脞化合物、六芳基聯咪唑化合物、三鹵代甲基化合物、偶氮化合物、有機過氧化物、重氮鎘化合物、鎂化合物、銻化合物、吡嗪鎘化合物、茂金屬化合物等鎘鹽化合物、有機硼鹽化合物、二硼化合物、硫醇化合物等。

自由基產生劑可參考日本專利特開 2013-253224 號公報的段落編號 0217～段落編號 0228 的記載，將該內容併入至本說明書中。

【0117】 自由基產生劑較佳為脞化合物、苯乙酮化合物或醯基膦化合物。

【0118】 作為脞化合物的市售品，可使用：豔佳固（IRGACURE）-OXE01、豔佳固（IRGACURE）-OXE02（以上為巴斯夫（BASF）公司製造），TR-PBG-304（常州強力電子新材料有限公司製造），艾迪科阿庫璐斯（ADEKA ARKLS）NCI-831、艾迪科阿庫璐斯（ADEKA ARKLS）NCI-930（以上為艾迪科（ADEKA）（股）製造）等。

本發明亦可使用具有氟原子的脞化合物作為脞化合物。作為具有氟原子的脞化合物的具體例，可列舉日本專利特開

2010-262028 號公報中記載的化合物，日本專利特表 2014-500852 號公報中記載的化合物 24、化合物 36～化合物 40，日本專利特開 2013-164471 號公報中記載的化合物（C-3）等。將該內容併入至本說明書中。

本發明可使用具有硝基的脞化合物作為脞化合物。亦較佳為將具有硝基的脞化合物設為二聚體。作為具有硝基的脞化合物的具體例，可列舉日本專利特開 2013-114249 號公報的段落編號 0031～段落編號 0047、日本專利特開 2014-137466 號公報的段落編號 0008～段落編號 0012、段落編號 0070～段落編號 0079、日本專利 4223071 號公報的段落編號 0007～段落編號 0025 中所記載的化合物、艾迪科阿庫璐斯（ADEKA ARKLS）NCI-831（艾迪科（ADEKA）（股）製造）。

【0119】作為苯乙酮化合物的市售品，可使用：豔佳固（IRGACURE）-907、豔佳固（IRGACURE）-369、豔佳固（IRGACURE）-379（商品名，均為巴斯夫（BASF）公司製造）等。作為醯基脞化合物的市售品，可使用：豔佳固（IRGACURE）-819、達羅卡（DAROCUR）-TPO（商品名，均為巴斯夫（BASF）公司製造）等。

【0120】相對於近紅外線吸收組成物的總固體成分，自由基產生劑的含量較佳為 0.01 質量%～30 質量%。下限更佳為 0.1 質量%以上。上限更佳為 20 質量%以下，進而佳為 15 質量%以下。自由基產生劑可僅為一種，亦可為兩種以上，於為兩種以上的情況下，

較佳為合計量成為所述範圍。

【0121】 <<觸媒>>

本發明的近紅外線吸收組成物亦可包含觸媒。作為觸媒，可列舉：有機金屬系觸媒、酸系觸媒、胺系觸媒等，較佳為有機金屬系觸媒。

作為酸系觸媒，可列舉：鹽酸、硝酸、三氯乙酸、三氟乙酸、硫酸、磷酸、甲磺酸、對甲苯磺酸、草酸等。

有機金屬系觸媒較佳為選自由以下氧化物、硫化物、鹵化物、碳酸鹽、羧酸鹽、磺酸鹽、磷酸鹽、硝酸鹽、硫酸鹽、烷氧化物、氫氧化物、及可具有取代基的乙醯丙酮錯合物所組成的群組中的至少一種，所述化合物包含選自由 Na、K、Ca、Mg、Ti、Zr、Al、Zn、Sn、及 Bi 所組成的群組中的至少一種金屬。其中，更佳為選自由所述金屬的鹵化物、羧酸鹽、硝酸鹽、硫酸鹽、氫氧化物、及可具有取代基的乙醯丙酮錯合物所組成的群組中的至少一種，進而佳為乙醯丙酮錯合物。尤佳為 Al 的乙醯丙酮錯合物。作為有機金屬系觸媒的具體例，例如可列舉三(2,4-戊二酮酸(pentanedionate))鋁(III)等。

【0122】 於本發明的近紅外線吸收組成物含有觸媒的情況下，相對於近紅外線吸收組成物的總固體成分，觸媒的含量較佳為 0.01 質量%～5 質量%。上限更佳為 3 質量%以下，進而佳為 1 質量%以下。下限更佳為 0.05 質量%以上。

【0123】 <<界面活性劑>>

本發明的近紅外線吸收組成物亦可包含界面活性劑。界面活性劑可僅使用一種，亦可將兩種以上加以組合。相對於近紅外線吸收組成物的總固體成分，界面活性劑的含量較佳為 0.0001 質量%~5 質量%。下限更佳為 0.005 質量%以上，進而佳為 0.01 質量%以上。上限更佳為 2 質量%以下，進而佳為 1 質量%以下。

【0124】 作為界面活性劑，可使用氟系界面活性劑、非離子系界面活性劑、陽離子系界面活性劑、陰離子系界面活性劑、矽酮系界面活性劑等各種界面活性劑。近紅外線吸收組成物較佳為含有氟系界面活性劑及矽酮系界面活性劑的至少一者。被塗佈面與塗佈液的界面張力下降，對於被塗佈面的潤濕性得到改善。因此，組成物的液體特性（尤其是流動性）提昇，塗佈厚度的均勻性或省液性進一步改善。其結果，即便於以少量的液量形成幾 μm 左右的薄膜的情況下，亦可進行厚度不均小的厚度均勻的膜形成。

【0125】 氟系界面活性劑的氟含有率較佳為 3 質量%~40 質量%。下限較佳為 5 質量%以上，進而佳為 7 質量%以上。上限較佳為 30 質量%以下，進而佳為 25 質量%以下。於氟含有率為所述範圍內的情況下，就塗佈膜的厚度的均勻性或省液性的方面而言有效，溶解性亦良好。

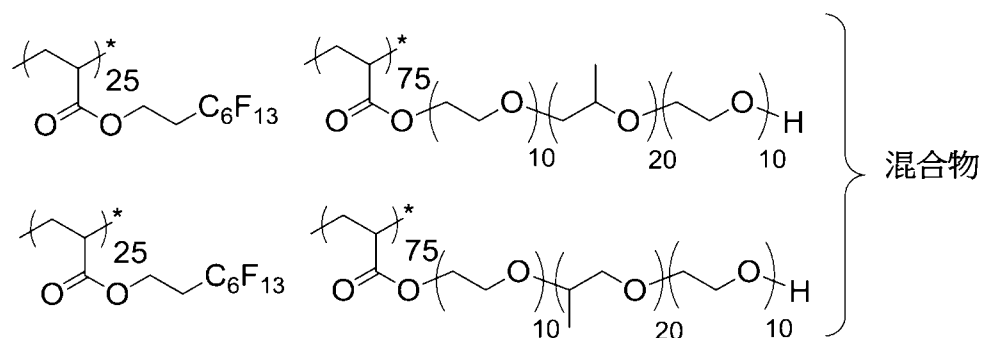
作為氟系界面活性劑，具體而言，可列舉日本專利特開 2014-41318 號公報的段落編號 0060~段落編號 0064（相對應的國際公開 WO2014/17669 號公報的段落編號 0060~段落編號 0064）等中記載的界面活性劑、日本專利特開 2011-132503 號公報的段落

編號 0117～段落編號 0132 中記載的界面活性劑，將該些內容併入至本說明書中。作為氟系界面活性劑的市售品，例如可列舉：美佳法 (Megafac) F-171、美佳法 (Megafac) F-172、美佳法 (Megafac) F-173、美佳法 (Megafac) F-176、美佳法 (Megafac) F-177、美佳法 (Megafac) F-141、美佳法 (Megafac) F-142、美佳法 (Megafac) F-143、美佳法 (Megafac) F-144、美佳法 (Megafac) R30、美佳法 (Megafac) F-437、美佳法 (Megafac) F-475、美佳法 (Megafac) F-479、美佳法 (Megafac) F-482、美佳法 (Megafac) F-554、美佳法 (Megafac) F-780（以上為迪愛生 (DIC) (股) 製造），弗洛德 (Fluorad) FC430、弗洛德 (Fluorad) FC431、弗洛德 (Fluorad) FC171（以上為住友 3M (Sumitomo 3M) (股) 製造），沙福隆 (Surflon) S-382、沙福隆 (Surflon) SC-101、沙福隆 (Surflon) SC-103、沙福隆 (Surflon) SC-104、沙福隆 (Surflon) SC-105、沙福隆 (Surflon) SC1068、沙福隆 (Surflon) SC-381、沙福隆 (Surflon) SC-383、沙福隆 (Surflon) S393、沙福隆 (Surflon) KH-40（以上為旭硝子 (股) 製造），波利佛斯 (PolyFox) PF-7002（歐諾法 (OMNOVA) 公司）等。作為氟系界面活性劑，亦可使用日本專利特開 2015-117327 號公報的段落編號 0015～段落編號 0158 中記載的化合物。亦可使用嵌段聚合物作為氟系界面活性劑，作為具體例，例如可列舉日本專利特開 2011-89090 號公報中所記載的化合物。

作為氟系界面活性劑，亦可較佳地使用含氟高分子化合物，

所述含氟高分子化合物包含源自具有氟原子的(甲基)丙烯酸酯化合物的重複單元、與源自具有兩個以上(較佳為五個以上)的伸烷氧基(較佳為伸乙氧基、伸丙氧基)的(甲基)丙烯酸酯化合物的重複單元，下述化合物亦可作為本發明中所用的氟系界面活性劑而例示。

[化 18]



所述化合物的重量平均分子量較佳為 3,000~50,000，例如為 14,000。

另外，亦可將於側鏈具有乙烯性不飽和基的含氟聚合體用作氟系界面活性劑。作為具體例，可列舉：日本專利特開 2010-164965 號公報的段落編號 0050~段落編號 0090 及段落編號 0289~段落編號 0295 中所記載的化合物，例如迪愛生（DIC）公司製造的美佳法（Megafac）RS-101、美佳法（Megafac）RS-102、美佳法（Megafac）RS-718K 等。

【0126】 作為非離子系界面活性劑，具體而言，可列舉日本專利特開 2012-208494 號公報的段落編號 0553（相對應的美國專利申

請公開第 2012/0235099 號說明書的[0679]) 等中記載的非離子系界面活性劑，將該些內容併入至本說明書中。

作為陽離子系界面活性劑，具體而言，可列舉日本專利特開 2012-208494 號公報的段落編號 0554 (相對應的美國專利申請公開第 2012/0235099 號說明書的[0680]) 中記載的陽離子系界面活性劑，將該些內容併入至本說明書中。

作為陰離子系界面活性劑，具體而言，可列舉 W004、W005、W017 (裕商 (股) 製造) 等。

作為矽酮系界面活性劑，例如可列舉日本專利特開 2012-208494 號公報的段落編號 0556 (相對應的美國專利申請公開第 2012/0235099 號說明書的[0682]) 等中記載的矽酮系界面活性劑，將該些內容併入至本說明書中。

【0127】 << 紫外線吸收劑 >>

本發明的近紅外線吸收組成物亦可含有紫外線吸收劑。紫外線吸收劑可使用公知的化合物。作為市售品，例如可列舉 UV503 (大東化學股份有限公司) 等。相對於近紅外線吸收組成物的總固體成分，紫外線吸收劑的含量較佳為 0.01 質量%~10 質量%，更佳為 0.01 質量%~5 質量%。

【0128】 << 其他成分 >>

作為可於本發明的近紅外線吸收組成物中併用的其他成分，例如可列舉分散劑、增感劑、硬化促進劑、填料、熱硬化促進劑、熱聚合抑制劑、塑化劑等，進而亦可併用針對基材表面的密接促

進劑及其他助劑類（例如導電性粒子、填充劑、消泡劑、阻燃劑、調平劑、剝離促進劑、抗氧化劑、香料、表面張力調整劑、鏈轉移劑等）。藉由適宜含有該些成分，而可調整作為目標的近紅外線截止濾波器的穩定性、膜物性等性質。該些成分例如可參考日本專利特開 2012-003225 號公報的段落編號 0183 以後（相對應的美國專利申請公開第 2013/0034812 號說明書的[0237]以後）的記載、日本專利特開 2008-250074 號公報的段落編號 0101～段落編號 0104、段落編號 0107～段落編號 0109 等的記載，將該些內容併入至本說明書中。

作為抗氧化劑，可列舉：苯酚化合物、亞磷酸酯化合物、硫醚化合物等。其中，更佳為分子量 500 以上的苯酚化合物、分子量 500 以上的亞磷酸酯化合物或分子量 500 以上的硫醚化合物。亦可將該些的兩種以上混合而使用。作為苯酚化合物，可使用作為酚系抗氧化劑而已知的任意的苯酚化合物。作為較佳的苯酚化合物，可列舉受阻酚化合物。尤佳為於酚性羥基所鄰接的部位（鄰位）具有取代基的化合物。所述取代基較佳為碳數 1～22 的經取代或未經取代的烷基，更佳為甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、第三丁基、戊基、異戊基、第三戊基、己基、辛基、異辛基、2-乙基己基。另外，亦較佳為於同一分子內具有酚基與亞磷酸酯基的化合物（抗氧化劑）。另外，作為抗氧化劑，亦可較佳地使用磷系抗氧化劑。作為磷系抗氧化劑，可列舉選自由三[2-[[2,4,8,10-四(1,1-二甲基乙基)二苯并[d,f][1,3,2]二氧雜磷雜-6-

基]氧基]乙基]胺、三[2-[(4,6,9,11-四-第三丁基二苯并[d,f][1,3,2]二氧雜磷雜-2-基)氧基]乙基]胺、及亞磷酸乙基雙(2,4-二-第三丁基-6-甲基苯基)所組成的群組中的至少一種化合物。該些可作為市售品而容易獲取，可列舉：艾迪科斯塔波（ADEKASTAB）AO-20、艾迪科斯塔波（ADEKASTAB）AO-30、艾迪科斯塔波（ADEKASTAB）AO-40、艾迪科斯塔波（ADEKASTAB）AO-50、艾迪科斯塔波（ADEKASTAB）AO-50F、艾迪科斯塔波（ADEKASTAB）AO-60、艾迪科斯塔波（ADEKASTAB）AO-60G、艾迪科斯塔波（ADEKASTAB）AO-80、艾迪科斯塔波（ADEKASTAB）AO-330（以上為艾迪科（ADEKA）（股）製造）等。相對於組成物的總固體成分，抗氧化劑的含量較佳為 0.01 質量%～20 質量%，更佳為 0.3 質量%～15 質量%。抗氧化劑可僅為一種，亦可為兩種以上。於為兩種以上的情況下，較佳為合計量成為所述範圍。

【0129】 <近紅外線吸收組成物的製備、用途>

本發明的近紅外線吸收組成物可將所述各成分混合而製備。

於製備組成物時，可將構成組成物的各成分一次性調配，亦可將各成分溶解及/或分散於溶劑後逐次調配。另外，調配時的投入順序或作業條件不特別受限制。

本發明中，出於去除異物或減少缺陷等目的，較佳為利用過濾器等進行過濾。作為過濾器，只要為先前以來用於過濾用途等中者，則可無特別限定地使用。例如可列舉使用聚四氟乙烯

(Polytetrafluoroethylene, PTFE) 等氟樹脂、尼龍 (例如尼龍-6、尼龍-6,6) 等聚醯胺系樹脂、聚乙烯、聚丙烯 (Polypropylene, PP) 等聚烯烴樹脂 (包含高密度、超高分子量的聚丙烯) 等原材料的過濾器。該些原材料中, 較佳為聚丙烯 (包含高密度、超高分子量的聚丙烯) 製及尼龍製的過濾器。

過濾器的孔徑合適的是 $0.01\ \mu\text{m} \sim 7.0\ \mu\text{m}$ 左右, 較佳為 $0.01\ \mu\text{m} \sim 3.0\ \mu\text{m}$ 左右, 更佳為 $0.05\ \mu\text{m} \sim 0.5\ \mu\text{m}$ 左右。藉由設定為該範圍, 能夠可靠地去除微細的異物。另外, 亦較佳為使用纖維狀的濾材, 作為濾材, 例如可列舉: 聚丙烯纖維、尼龍纖維、玻璃纖維等, 具體而言, 可使用羅基技術 (Roki Techno) 公司製造的 SBP 型系列 (SBP008 等)、TPR 型系列 (TPR002、TPR005 等)、SHPX 型系列 (SHPX003 等) 的濾筒 (filter cartridge)。

【0130】 於使用過濾器時, 亦可將不同的過濾器加以組合。此時, 利用第 1 過濾器的過濾可僅進行一次, 亦可進行兩次以上。

另外, 作為第 1 過濾器, 亦可於所述範圍內將孔徑不同的過濾器加以組合。此處的孔徑可參照過濾器生產商的標稱值。作為市售的過濾器, 例如可自日本頗爾 (Pall) 股份有限公司、愛多邦得科東洋 (Advantec Toyo) 股份有限公司、日本英特格 (Nihon Entegris) 股份有限公司 (原日本密科理 (Mykrolis) 股份有限公司) 或北澤微濾器 (Kitz Microfilter) 股份有限公司等所提供的各種過濾器中進行選擇。

第 2 過濾器可使用藉由與所述第 1 過濾器相同的材料等所形

成者。第 2 過濾器的孔徑較佳為 $0.2\ \mu\text{m}\sim 10.0\ \mu\text{m}$ ，更佳為 $0.2\ \mu\text{m}\sim 7.0\ \mu\text{m}$ ，進而佳為 $0.3\ \mu\text{m}\sim 6.0\ \mu\text{m}$ 。藉由設定為該範圍，可於使組成物中所含有的成分粒子殘存的狀態下去除異物。

【0131】 本發明的近紅外線吸收組成物可製成液體狀，例如可藉由將本發明的近紅外線吸收組成物應用於基材等並使其乾燥而容易地製造近紅外線截止濾波器。另外，本發明的近紅外線吸收組成物可製成一液型的組成物。即，可將本發明的近紅外線吸收組成物直接應用於支撐體等而製造膜。

於藉由塗佈形成近紅外線截止濾波器的情況下，本發明的近紅外線吸收組成物的黏度較佳為 $1\ \text{mPa}\cdot\text{s}\sim 3000\ \text{mPa}\cdot\text{s}$ 。下限更佳為 $10\ \text{mPa}\cdot\text{s}$ 以上，進而佳為 $100\ \text{mPa}\cdot\text{s}$ 以上。上限更佳為 $2000\ \text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下，進而佳為 $1500\ \text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下。

本發明的近紅外線吸收組成物的總固體成分雖因塗佈方法而變更，例如，較佳為 $1\ \text{質量}\%\sim 70\ \text{質量}\%$ 。下限更佳為 $10\ \text{質量}\%$ 以上。上限更佳為 $60\ \text{質量}\%$ 以下。

【0132】 本發明的近紅外線吸收組成物的用途並無特別限定，可較佳地用於近紅外線截止濾波器等之形成。例如可較佳地用於固體攝像元件的受光側的近紅外線截止濾波器（例如，對晶圓級透鏡（wafer level lens）的近紅外線截止濾波器用途等）、固體攝像元件的背面側（與受光側為相反側）的近紅外線截止濾波器等。尤其可較佳地用作固體攝像元件的受光側的近紅外線截止濾波器。

另外，根據本發明的近紅外線吸收組成物，可獲得耐熱性高、於可見範圍可維持高的透過率，並且可實現高的紅外線遮蔽性的近紅外線截止濾波器。進而，可使近紅外線截止濾波器的膜厚變薄，從而可有助於照相機模組、圖像顯示裝置、紅外線感測器等

的低背化。

【0133】 <近紅外線截止濾波器>

其次，對本發明的近紅外線截止濾波器進行說明。

本發明的近紅外線截止濾波器為使用所述本發明的近紅外線吸收組成物而成者。

本發明的近紅外線截止濾波器較佳為透光率滿足以下的（1）～（9）中的至少一個條件，更佳為滿足以下的（1）～（8）的所有條件，進而佳為滿足（1）～（9）的所有條件。

（1）波長 400 nm 中的透光率較佳為 80%以上，更佳為 90%以上，進而佳為 92%以上，尤佳為 95%以上。

（2）波長 450 nm 中的透光率較佳為 80%以上，更佳為 90%以上，進而佳為 92%以上，尤佳為 95%以上。

（3）波長 500 nm 中的透光率較佳為 80%以上，更佳為 90%以上，進而佳為 92%以上，尤佳為 95%以上。

（4）波長 550 nm 中的透光率較佳為 80%以上，更佳為 90%以上，進而佳為 92%以上，尤佳為 95%以上。

（5）波長 700 nm 中的透光率較佳為 20%以下，更佳為 15%以下，進而佳為 10%以下，尤佳為 5%以下。

(6) 波長 750 nm 中的透光率較佳為 20%以下，更佳為 15%以下，進而佳為 10%以下，尤佳為 5%以下。

(7) 波長 800 nm 中的透光率較佳為 20%以下，更佳為 15%以下，進而佳為 10%以下，尤佳為 5%以下。

(8) 波長 850 nm 中的透光率較佳為 20%以下，更佳為 15%以下，進而佳為 10%以下，尤佳為 5%以下。

(9) 波長 900 nm 中的透光率較佳為 20%以下，更佳為 15%以下，進而佳為 10%以下，尤佳為 5%以下。

【0134】 近紅外線截止濾波器較佳為波長 400 nm~550 nm 的整個範圍內的透光率為 85%以上，更佳為 90%以上，進而佳為 95%以上。可見範圍內的透過率越高越佳，較佳為於波長 400 nm~550 nm 內成為高透過率。另外，較佳為波長 700 nm~800 nm 的範圍的至少一處的透光率為 20%以下，進而佳為波長 700 nm~800 nm 的整個範圍內的透光率為 20%以下。

近紅外線截止濾波器的膜厚可對應於目的而適宜選擇。例如，較佳為 500 μm 以下，更佳為 300 μm 以下，進而佳為 250 μm 以下，尤佳為 200 μm 以下。膜厚的下限例如較佳為 0.1 μm 以上，更佳為 0.2 μm 以上，進而佳為 0.5 μm 以上。

【0135】 本發明的近紅外線截止濾波器除使用本發明的近紅外線吸收組成物而獲得的膜以外，亦可進而具有介電體多層膜或紫外線吸收層。藉由本發明的近紅外線截止濾波器進而具有介電體多層膜，容易獲得視角廣、紅外線遮蔽性優異的近紅外線截止濾波

器。另外，藉由本發明的近紅外線截止濾波器進而具有紫外線吸收層，可製成紫外線遮蔽性優異的近紅外線截止濾波器。作為紫外線吸收層，例如可參考國際公開 WO2015/099060 號公報的段落編號 0040～段落編號 0070、段落編號 0119～段落編號 0145 中記載的吸收層，將該內容併入至本說明書中。

【0136】 作為介電體多層膜的材料，例如可使用陶瓷。為了形成利用光的干涉效果的近紅外線截止濾波器，較佳為使用兩種以上的折射率不同的陶瓷。作為介電體多層膜，具體而言，可較佳地使用將高折射率材料層與低折射率材料層交替地積層而構成的多層膜。

【0137】 作為構成高折射率材料層的材料，可使用折射率為 1.7 以上的材料，選擇折射率的範圍通常為 1.7～2.5 的材料。作為該材料，例如可列舉以氧化鈦、氧化鋯、五氧化二鉭、五氧化銲、氧化釧、氧化釷、氧化鋁、氧化鋅、硫化鋅或氧化銻為主成分，且少量含有氧化鈦、氧化錫及/或氧化銻等者。

【0138】 作為構成低折射率材料層的材料，可使用折射率為 1.6 以下的材料，選擇折射率的範圍通常為 1.2～1.6 的材料。作為該材料，例如可列舉：氧化矽、氧化鋁、氟化釧、氟化鎂及六氟化鋁鈉。

【0139】 形成介電體多層膜的方法並無特別限制，例如可列舉：藉由化學氣相沈積（chemical vapor deposition, CVD）法、濺鍍法、真空蒸鍍法等來形成將高折射率材料層與低折射率材料層交替地

積層而成的介電體多層膜，利用黏接劑將所述膜與含有銅的透明層及/或紅外線吸收層貼合的方法；藉由 CVD 法、濺鍍法、真空蒸鍍法等，於含有銅的透明層及/或紅外線吸收層的表面，將高折射率材料層與低折射率材料層交替地積層來形成介電體多層膜的方法。

【0140】 高折射率材料層及低折射率材料層的各層的厚度較佳為欲阻斷的紅外線波長 λ (nm) 的 $0.1\lambda \sim 0.5\lambda$ 的厚度。藉由將厚度設為所述範圍，容易控制特定波長的阻斷或透過。

【0141】 另外，介電體多層膜中的積層數較佳為 2 層 $\sim$ 100 層，更佳為 2 層 $\sim$ 60 層，進而佳為 2 層 $\sim$ 40 層。於對介電體多層膜進行蒸鍍時基板產生翹曲的情況下，為了消除所述翹曲，可採用於基板兩面蒸鍍介電體多層膜、對基板的蒸鍍有介電體多層膜的面照射紫外線等放射線等的方法。再者，於照射放射線的情況下，可一面進行介電體多層膜的蒸鍍一面進行照射，亦可於蒸鍍後另外進行照射。

【0142】 作為介電體多層膜，可參考日本專利特開 2014-41318 號公報的段落編號 0255 $\sim$ 段落編號 0259、日本專利特開 2011-100084 號公報的段落編號 0097 $\sim$ 段落編號 0108 的記載，將該內容併入至本說明書中。

【0143】 本發明的近紅外線截止濾波器可用於電荷耦合元件 (CCD) 或互補式金屬氧化膜半導體 (CMOS) 等固體攝像元件、或者紅外線感測器、圖像顯示裝置等各種裝置。另外，本發明的

近紅外線截止濾波器可用於具有吸收·截止近紅外線的功能的透鏡（數位照相機或行動電話或車載照相機等照相機用透鏡、f- θ 透鏡、讀取透鏡等光學透鏡）及半導體受光元件用的光學濾波器、為了節能而阻斷紅外線的近紅外線吸收膜或近紅外線吸收板、以太陽光的選擇性的利用為目的之農業用塗佈劑、利用近紅外線的吸收熱的記錄媒體、電子機器用或照片用近紅外線濾波器、保護眼鏡、太陽眼鏡、紅外線阻斷濾波器、光學文字讀取記錄、防止機密文件複印用途、電子照片感光體、雷射焊接等。另外，作為CCD 照相機用雜訊截止濾波器、CMOS 影像感測器用濾波器亦有用。

【0144】 <近紅外線截止濾波器的製造方法>

本發明的近紅外線截止濾波器可使用本發明的近紅外線吸收組成物來製造。

另外，本發明的近紅外線截止濾波器的製造方法包括使用本發明的近紅外線吸收組成物來形成近紅外線吸收組成物層的步驟。較佳為進而包括對近紅外線吸收組成物層進行硬化的步驟。於本發明的近紅外線截止濾波器的製造方法中，亦可進而進行形成圖案的步驟。

另外，可將於支撐體上形成包含本發明的近紅外線吸收組成物的膜的材料用作近紅外線截止濾波器，亦可將所述膜自支撐體剝離，將自支撐體剝離的所述膜（單獨膜）用作近紅外線截止濾波器。

【0145】 形成近紅外線吸收組成物層的步驟中，作為近紅外線吸收組成物的應用方法，可使用公知的方法。例如可列舉：滴加法（滴落澆鑄（drop casting））、狹縫式塗佈法、噴霧法、輥塗法、旋轉塗佈法（spin coating）、流延塗佈法、狹縫及旋轉法、預濕法（例如，日本專利特開 2009-145395 號公報中所記載的方法）、噴墨（例如應需（on-demand）方式、壓電（piezo）方式、加熱（thermal）方式）、噴嘴噴射等噴出系印刷、柔版印刷、網版印刷、凹版印刷、逆轉膠版印刷、金屬遮罩印刷法等各種印刷法、使用模具等的轉印法、奈米壓印法等。作為噴墨的應用方法，只要能夠噴出近紅外線吸收組成物，則並無特別限定，例如可列舉「擴展·使用的噴墨-專利中可見的無限可能性-，2005 年 2 月發行，住友電木科技研究（Sumibe Techno Research）」中所示的日本專利公報中記載的方法（尤其是第 115 頁～第 133 頁）、或日本專利特開 2003-262716 號公報、日本專利特開 2003-185831 號公報、日本專利特開 2003-261827 號公報、日本專利特開 2012-126830 號公報、日本專利特開 2006-169325 號公報等中，將噴出的組成物替換為本發明的近紅外線吸收組成物的方法。

【0146】 於滴加法（滴落澆鑄）的情況下，為了以規定的膜厚獲得均勻的膜，較佳為於支撐體上形成將光阻劑作為隔離壁的近紅外線吸收組成物的滴加區域。藉由調整近紅外線吸收組成物的滴加量及固體成分濃度、滴加區域的面積，而可獲得所期望的膜厚。乾燥後的膜的厚度並無特別限制，可對應於目的而適宜選擇。

【0147】 支撐體亦可為玻璃等的透明基板。另外，亦可為固體攝像元件。另外，亦可為設置於固體攝像元件的受光側的其他基板。另外，亦可為設置於固體攝像元件的受光側的平坦化層等層。

【0148】 對近紅外線吸收組成物層進行硬化的步驟中，近紅外線吸收組成物層的硬化方法並無特別限制，可對應於目的而適宜選擇。例如可列舉對近紅外線吸收組成物層進行加熱而硬化的方法。藉由加熱，所述具有 **M-X** 所表示的部分結構的化合物（化合物 **MX**）的水解及縮聚反應（溶膠凝膠反應）進行，從而提高膜的耐溶劑性或耐熱性。加熱溫度較佳為 $120^{\circ}\text{C} \sim 250^{\circ}\text{C}$ ，更佳為 $120^{\circ}\text{C} \sim 220^{\circ}\text{C}$ 。若加熱溫度為 120°C 以上，則膜強度藉由加熱處理而提高，若為 250°C 以下，則可抑制膜成分的分解。加熱中的加熱時間較佳為 3 分鐘～180 分鐘，更佳為 5 分鐘～120 分鐘。加熱裝置並無特別限制，可對應於目的而自公知的裝置中適宜選擇，例如可列舉：乾燥烘箱、加熱板、紅外線（Infrared，IR）加熱器等。另外，除加熱處理以外，亦可輔助使用光硬化。

【0149】 本發明的近紅外線截止濾波器的製造方法亦可進而具有對近紅外線吸收組成物層進行乾燥的步驟。作為乾燥條件，亦根據各成分、有機溶劑的種類、使用比例等而不同。例如，較佳為 $60^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$ 的溫度、30 秒鐘～15 分鐘。

【0150】 本發明的近紅外線截止濾波器的製造方法亦可進而具有形成圖案的步驟。作為圖案的形成方法，可列舉使用光微影法的圖案形成方法、或使用乾式蝕刻法的圖案形成方法。

【0151】 < 固體攝像元件、照相機模組 >

本發明的固體攝像元件包含本發明的近紅外線截止濾波器。
另外，本發明的照相機模組包含本發明的近紅外線截止濾波器。

【0152】 圖 1 為表示具有本發明的實施形態的近紅外線截止濾波器的照相機模組的構成的概略剖面圖。

圖 1 所示的照相機模組 10 包括：固體攝像元件 11、設置於固體攝像元件的主面側（受光側）的平坦化層 12、近紅外線截止濾波器 13、及配置於近紅外線截止濾波器的上方且於內部空間具有攝像透鏡 14 的透鏡架 15。於照相機模組 10 中，來自外部的入射光 $h\nu$ 依次透過攝像透鏡 14、近紅外線截止濾波器 13、平坦化層 12 後，到達固體攝像元件 11 的攝像元件部。

【0153】 固體攝像元件 11 例如於矽基板 16 的主面上依序包括光電二極體、層間絕緣膜（未圖示）、基底層（未圖示）、彩色濾波器 17、外塗層（未圖示）、及微透鏡 18。以對應於固體攝像元件 11 的方式，分別配置有彩色濾波器 17（紅色的彩色濾波器、綠色的彩色濾波器、藍色的彩色濾波器）或微透鏡 18。再者，亦可為如下的形態：於微透鏡 18 的表面、基底層與彩色濾波器 17 之間、或彩色濾波器 17 與外塗層之間設置近紅外線截止濾波器 13 來代替於平坦化層 12 的表面設置近紅外線截止濾波器 13。例如，近紅外線截止濾波器 13 亦可設置於自微透鏡表面起 2 mm 以內（更佳為 1 mm 以內）的位置上。若設置於該位置上，則可簡化形成近紅外線截止濾波器的步驟，可充分地截止朝向微透鏡的不需要的近

紅外線，因此可進一步提高紅外線遮蔽性。

【0154】 本發明的近紅外線截止濾波器由於耐熱性優異，因此可供於回流焊步驟。藉由回流焊步驟來製造照相機模組，藉此可實現需要進行焊接的電子零件安裝基板等的自動安裝化，與不使用回流焊步驟的情況相比，可格外地提昇生產性。進而，由於可自動地進行，因此亦可謀求低成本化。於被供於回流焊步驟的情況下，由於會暴露於 $250^{\circ}\text{C} \sim 270^{\circ}\text{C}$ 左右的溫度下，因此近紅外線截止濾波器較佳為具有可耐受回流焊步驟的耐熱性（以下，亦稱為「耐回流焊性」）。

本發明的照相機模組亦可進而具有紫外線吸收層。根據該態樣，可提高紫外線遮蔽性。紫外線吸收層例如可參考國際公開 WO2015/099060 號公報的段落編號 0040～段落編號 0070、段落編號 0119～段落編號 0145 的記載，將該內容併入至本說明書中。另外，亦可進而具有後述的紫外·紅外光反射膜。紫外線吸收層與紫外·紅外光反射膜可併用兩者，亦可僅為任一者。

【0155】 圖 2～圖 4 為表示照相機模組中的近紅外線截止濾波器周邊部分的一例的概略剖面圖。

【0156】 如圖 2 所示，照相機模組可依序具有固體攝像元件 11、平坦化層 12、紫外·紅外光反射膜 19、透明基材 20、近紅外線吸收層（近紅外線截止濾波器）21、及抗反射層 22。紫外·紅外光反射膜 19 具有賦予或提高近紅外線截止濾波器的功能的效果，例如可參考日本專利特開 2013-68688 號公報的段落編號 0033～段落編

號 0039、國際公開 WO2015/099060 號公報的段落編號 0110～段落編號 0114，將該內容併入至本說明書中。透明基材 20 是使可見範圍的波長的光透過者，例如可參考日本專利特開 2013-68688 號公報的段落編號 0026～段落編號 0032，將該內容併入至本說明書中。近紅外線吸收層 21 可藉由塗佈所述本發明的近紅外線吸收組成物來形成。抗反射層 22 是具有如下功能的層，即藉由防止入射至近紅外線截止濾波器中的光的反射來提昇透過率，並高效地利用入射光，例如可參考日本專利特開 2013-68688 號公報的段落編號 0040，將該內容併入至本說明書中。

【0157】 如圖 3 所示，照相機模組可依序具有固體攝像元件 11、近紅外線吸收層（近紅外線截止濾波器）21、抗反射層 22、平坦化層 12、抗反射層 22、透明基材 20、及紫外·紅外光反射膜 19。

【0158】 如圖 4 所示，照相機模組可依序具有固體攝像元件 11、近紅外線吸收層（近紅外線截止濾波器）21、紫外·紅外光反射膜 19、平坦化層 12、抗反射層 22、透明基材 20、及抗反射層 22。

【0159】 < 圖像顯示裝置 >

本發明的近紅外線截止濾波器亦可用於液晶顯示裝置或有機電致發光（有機 EL（Electroluminescence））顯示裝置等圖像顯示裝置中。例如可出於藉由一起使用各著色畫素（例如紅色、綠色、藍色），可阻斷顯示裝置的背光（例如白色發光二極體（白色 LED（Light Emitting Diode）））中所含的紅外光，且防止周邊機器的誤動作的目的或形成各著色顯示畫素以及紅外畫素的目的而使用。

【0160】 關於顯示裝置的定義或各顯示裝置的詳細情況，例如記載於「電子顯示器器件（佐佐木昭夫著，工業調查會（股），1990年發行）」、「顯示器器件（伊吹順章著，產業圖書（股），1989年發行）」等中。另外，關於液晶顯示裝置，例如記載於「下一代液晶顯示器技術（內田龍男編輯，工業調查會（股），1994年發行）」中。對於本發明可應用的液晶顯示裝置並無特別限制，例如可應用於所述「下一代液晶顯示器技術」中所記載的多種方式的液晶顯示裝置。

【0161】 圖像顯示裝置可為具有白色有機 EL 元件者。白色有機 EL 元件較佳為串聯結構。關於有機 EL 元件的串聯結構，記載於日本專利特開 2003-45676 號公報、三上明義監修的「有機 EL 技術開發的最前線-高亮度·高精度·長壽命化·專有技術集-」（技術資訊協會，第 326 頁～第 328 頁，2008 年）等中。有機 EL 元件發出的白色光的光譜較佳為於藍色範圍（430 nm～485 nm）、綠色範圍（530 nm～580 nm）及黃色範圍（580 nm～620 nm）具有強烈的最大發光峰值者。除了該些發光峰值以外，更佳為進而於紅色範圍（650 nm～700 nm）具有最大發光峰值者。

【0162】 <紅外線感測器>

本發明的紅外線感測器包含本發明的近紅外線截止濾波器。作為本發明的紅外線感測器的構成，只要為具備本發明的近紅外線截止濾波器且作為紅外線感測器發揮功能的構成，則並無特別限定，例如可列舉以下般的構成。

【0163】 所述紅外線感測器為以下構成：於基板上具有構成固體攝像元件（CCD 感測器、CMOS 感測器、有機 CMOS 感測器等）的受光區域的多個光電二極體（photodiode）及包含多晶矽等的傳輸電極，於光電二極體及傳輸電極上具有僅光電二極體的受光部開口的包含鎢等的遮光膜，於遮光膜上具有以覆蓋遮光膜整個面及光電二極體受光部的方式形成的包含氮化矽等的器件保護膜，於器件保護膜上具有本發明的硬化膜。進而，亦可為於器件保護膜上且本發明的近紅外線截止濾波器之下（靠近基板之側）具有聚光機構（例如微透鏡等。以下相同）的構成、或於本發明的近紅外線截止濾波器上具有聚光機構的構成等。

[實施例]

【0164】 以下列舉實施例來更具體地說明本發明。只要不脫離本發明的主旨，則以下的實施例中所示的材料、使用量、比例、處理內容、處理程序等可適宜變更。因此，本發明的範圍並不限定於以下所示的具體例。再者，只要無特別說明，則「份」、「%」為質量基準。

【0165】 <重量平均分子量（Mw）>

重量平均分子量（Mw）是利用以下的方法並藉由凝膠滲透層析法（GPC）進行測定。

管柱種類：TSKgel Super AWM-H（東曹（TOSOH）（股）製造，6.0 mm（內徑）×15.0 cm）

展開溶媒：10 mmol/L 的溴化鋰 N-甲基吡咯啉酮

(N-Methylpyrrolidinone, NMP) 溶液

管柱溫度：40℃

流量（樣品注入量）：10 μ L

裝置名：HLC-8220（東曹（TOSOH）（股）製造）

校準曲線基礎樹脂：聚苯乙烯

【0166】 <水的含量（含水率）的測定方法>

使用卡爾費歇爾水分計（三菱化學控股（Mitsubishi Chemical Holdings）公司製造，KF-06）而對測定試樣（近紅外線吸收組成物）的水分量進行測定，並設為（水分量/測定試樣的質量） $\times$ 100來測定水的含量（質量%）。

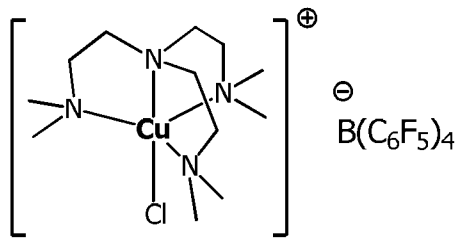
【0167】 <組成物的製備方法>

（組成1）實施例1～實施例5的組成物

將45質量份的以下所示的銅錯合物1、49.95質量份的以下所示的樹脂1、5質量份的豔佳固（IRGACURE）-OXE02（巴斯夫（BASF）公司製造）、0.05質量份的三(2,4-戊二酮酸)鋁(III)（東京化成工業（股）製造）、100質量份的環己酮、以及水混合並攪拌後，利用孔徑0.45 μ m的尼龍製過濾器（日本頗爾（Pall）（股）製造）進行過濾而製備包含組成1的實施例1～實施例5的組成物。再者，組成1中的水的調配量是以各組成物中的水的含量成為表1中的量的方式進行調整。

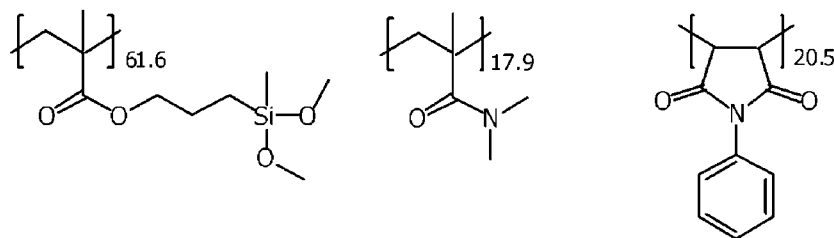
銅錯合物1：下述結構

[化19]



樹脂 1：下述結構（ $M_w=1.5$ 萬，附記於主鏈的數值為各構成單元的莫耳比）

[化 20]



【0168】（組成 2）實施例 6 的組成物

組成 1 中，進而添加 1.0 質量份的乙醯丙酮，並調整水的含量，從而製備包含組成 2 的實施例 6 的組成物（水的含量為 1 質量%）。

【0169】（組成 3）實施例 7 的組成物

於室溫下將 28.9 質量份的四乙氧基矽烷、28.9 質量份的苯基三乙氧基矽烷、以及 30.6 質量份的 10 質量%鹽酸混合 4 小時而獲得溶膠。將於室溫下使銅錯合物 1 的 26.0 質量份溶解於 85.5 質量

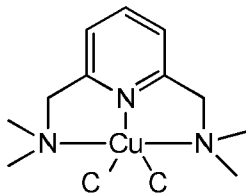
份的環戊酮中 20 分鐘而得的溶液添加至所述溶膠中，利用孔徑 0.45 μm 的尼龍製過濾器（日本頗爾（Pall）（股）製造）進行過濾而製備包含組成 3 的實施例 7 的組成物（水的含量為 1 質量%）。

【0170】 （組成 4）實施例 8 的組成物

除代替銅錯合物 1 而使用相同量的銅錯合物 2 以外，利用與組成 1 相同的配方來製備包含組成 4 的實施例 8 的組成物（水的含量為 1 質量%）。

銅錯合物 2：下述結構

[化 21]

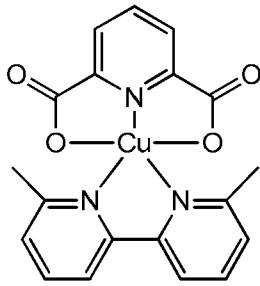


【0171】 （組成 5）實施例 9 的組成物

除代替銅錯合物 1 而使用相同量的銅錯合物 3 以外，利用與組成 1 相同的配方來製備包含組成 5 的實施例 9 的組成物（水的含量為 1 質量%）。

銅錯合物 3：下述結構

[化 22]

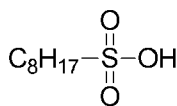


【0172】 （組成 6）實施例 10 的組成物

除代替銅錯合物 1 而使用相同量的銅錯合物 4 以外，利用與組成 1 相同的配方來製備包含組成 6 的實施例 10 的組成物（水的含量為 1 質量%）。

銅錯合物 4：具有下述化合物作為配位體的銅錯合物。

[化 23]

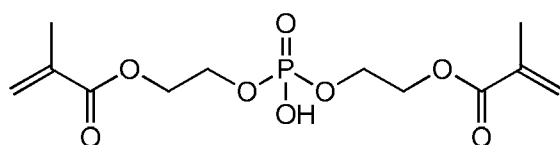


【0173】 （組成 7）實施例 11、比較例 1、比較例 2 的組成物

除代替銅錯合物 1 而使用相同量的銅錯合物 5 以外，利用與組成 1 相同的配方來製備包含組成 7 的實施例 11 的組成物（水的含量為 1 質量%）。另外，調整組成 7 中的水的調配量，來分別製備比較例 1 的組成物（水的含量為 0.005 質量%）、比較例 2 的組成物（水的含量為 23 質量%）。

銅錯合物 5：具有下述化合物作為配位體的銅錯合物。

[化 24]

**【0174】**（組成 8）實施例 12 的組成物

將 1 質量份的銅酞菁艾斯卡拉(Excolor)IR-17(日本觸媒(股)製造)、93.95 質量份的樹脂 1、5 質量份的豔佳固(IRGACURE)-OXE02(巴斯夫(BASF)公司製造)、0.05 質量份的三(2,4-戊二酮酸)鋁(III)(東京化成工業(股)製造)、100 質量份的環己酮以及水以成為表 1 所示的含量的方式混合並攪拌後，利用孔徑 0.45 μm 的尼龍製過濾器(日本頗爾(Pall)(股)製造)進行過濾而製備包含組成 8 的實施例 12 的組成物。

【0175】（組成 9）實施例 13 的組成物

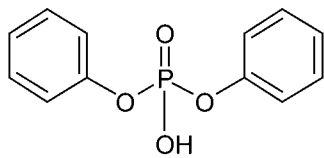
除代替銅錯合物 1 而使用相同量的無水硫酸銅(II)以外，利用與組成 3 相同的配方來製備包含組成 9 的實施例 13 的組成物(水的含量為 1 質量%)。

【0176】（組成 10）實施例 14 的組成物

除代替銅錯合物 1 而使用相同量的銅錯合物 6 以外，利用與組成 3 相同的配方來製備包含組成 10 的實施例 14 的組成物(水的含量為 1 質量%)。

銅錯合物 6：具有下述化合物作為配位體的銅錯合物。

[化 25]

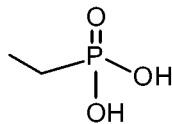


【0177】（組成 11）實施例 15 的組成物

除代替銅錯合物 1 而使用相同量的銅錯合物 7 以外，利用與組成 3 相同的配方來製備包含組成 11 的實施例 15 的組成物（水的含量為 1 質量%）。

銅錯合物 7：具有下述化合物作為配位體的銅錯合物。

[化 26]



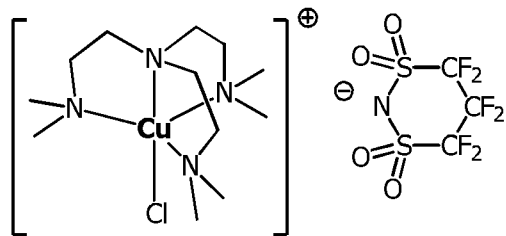
（組成 12）實施例 16 的組成物

將 6.55 質量份的銅錯合物 1、19.65 質量份的下述錯合物 8、61.9 質量份的以下所示的樹脂 2、5 質量份的豔佳固 (IRGACURE)-OXE02 (巴斯夫 (BASF) 公司製造)、0.025 質量份的三(2,4-戊二酮酸)鋁(III)(東京化成工業(股)製造)、6.875 質量份的 KBM-3066 (信越化學工業(股)製造)、24.344 質量份的環戊酮、75.656 質量份的乙酸丁酯以及水以成為表 1 所示的水的含量的方式混合並攪拌後，利用孔徑 0.45 μm 的尼龍製過濾器(日本頗爾(Pall)(股))

製造) 進行過濾而製備包含組成 12 的實施例 16 的組成物(水的含量為 1 質量%)。

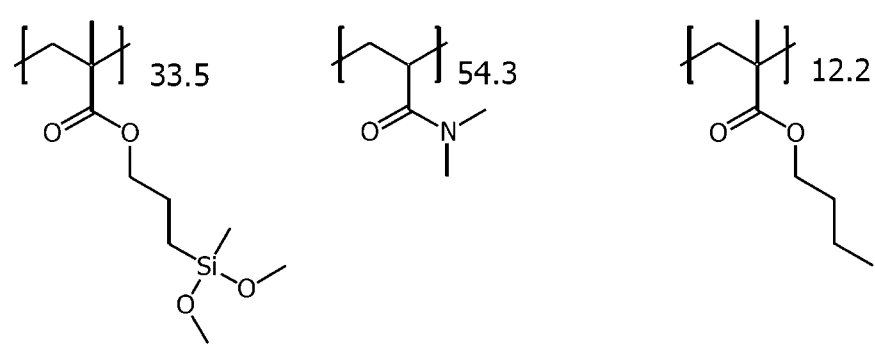
銅錯合物 8：下述結構

[化 27]



樹脂 2：下述結構 (Mw=1.5 萬，附記於主鏈的數值為各構成單元的莫耳比)

[化 28]



【0178】 <液體穩定性的評價>

於 45℃ 下對將水的含量調整為下述表中記載的量的各組成物加熱 3 日，以加熱前與加熱後的黏度的比率來評價液體穩定性。將黏度變動未滿 1%的情況評價為 AA，將黏度變動為 1%以上且未

滿 5%的情況評價為 A，將黏度變動為 5%以上且未滿 10%的情況評價為 B，將黏度變動為 10%以上的情况評價為 C。

【0179】 <近紅外線截止濾波器的製造>

(製造例 1)

使用實施例 1～實施例 11、實施例 13～實施例 16 的組成物、比較例 1～比較例 2 的組成物的近紅外線截止濾波器的製造方法

使用旋塗機將各組成物以乾燥後的膜厚成為 200 μm 的方式塗佈於玻璃晶圓上，使用 160℃ 的加熱板進行 1.5 小時加熱處理，從而製造近紅外線截止濾波器。

【0180】 (製造例 2)

使用實施例 12 的組成物的近紅外線截止濾波器的製造方法

使用旋塗機將實施例 12 的組成物以乾燥後的膜厚成為 1 μm 的方式塗佈於玻璃晶圓上，使用 160℃ 的加熱板進行 1.5 小時加熱處理，從而製造近紅外線截止濾波器。

【0181】 <霧度的評價>

使用日本電色工業公司製造的霧度計 NDH-5000 來測定近紅外線截止濾波器的霧度。若霧度超過 1%，則為以目視可見模糊的水準，霧度為 1%以下時實用。將未滿 0.1%評價為 A，將 0.1%以上且未滿 1%評價為 B，將 1%以上評價為 C。

【0182】 [表 1]

	組成	水的含量（質量％）	液體穩定性	霧度
實施例 1	組成 1	0.012	B	B
實施例 2	組成 1	0.1	A	A
實施例 3	組成 1	1	A	A
實施例 4	組成 1	5	A	A
實施例 5	組成 1	18	B	A
實施例 6	組成 2	1	AA	A
實施例 7	組成 3	1	B	A
實施例 8	組成 4	1	A	A
實施例 9	組成 5	1	A	A
實施例 10	組成 6	1	A	A
實施例 11	組成 7	1	A	A
實施例 12	組成 8	1	A	A
實施例 13	組成 9	1	B	A
實施例 14	組成 10	1	B	A
實施例 15	組成 11	1	B	A
實施例 16	組成 12	1	A	A
比較例 1	組成 7	0.005	C	C
比較例 2	組成 7	23	C	C

【0183】 如所述表 1 所示般，於實施例中可製造液體穩定性良好且霧度小的膜。另外，進而包含酮化合物的實施例 6 的液體穩定性特別優異。相對於此，於比較例中液體穩定性差，進而膜的霧度大。

【0184】 即便於將實施例 1～實施例 16 的組成物塗佈於紫外線吸收層上，並藉由與所述相同的方法來製造近紅外線截止濾波器的情況下，亦可獲得相同的效果。

【0185】 即便於自支撐體剝離實施例 1～實施例 16 的組成物而用作單獨膜的情況下，亦可獲得相同的效果。

【0186】 即便於將實施例 1～實施例 16 的組成物塗佈於形成介電體多層膜的基板上，並藉由與所述相同的方法來製造近紅外線截止濾波器的情況下，亦可獲得相同的效果。

【0187】 （介電體多層膜的製造）

於蒸鍍溫度 150℃ 下，在基板的其中一面上將氧化矽（ SiO_2 ：膜厚 120 nm～190 nm）層與氧化鈦（ TiO_2 ：膜厚 70 nm～120 nm）層交替地積層（積層數為 40）而獲得介電體多層膜。

【符號說明】

【0188】

- 10：照相機模組
- 11：固體攝像元件
- 12：平坦化層
- 13：近紅外線截止濾波器
- 14：攝像透鏡
- 15：透鏡架
- 16：矽基板
- 17：彩色濾波器
- 18：微透鏡
- 19：紫外·紅外光反射膜
- 20：透明基材
- 21：近紅外線吸收層（近紅外線截止濾波器）
- 22：抗反射層