

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2015 年 1 月 29 日(29.01.2015)



(10) 国際公開番号
WO 2015/012250 A1

- (51) 国際特許分類:
G02B 5/22 (2006.01) *C08G 75/23* (2006.01)
C08G 65/40 (2006.01) *C09K 3/00* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/069288
- (22) 国際出願日: 2014 年 7 月 22 日(22.07.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2013-151849 2013 年 7 月 22 日(22.07.2013) JP
特願 2013-240000 2013 年 11 月 20 日(20.11.2013) JP
- (71) 出願人: 富士フイルム株式会社(FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布 2 丁目 2 6 番 3 0 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 人見 誠一(HITOMI Seichi); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 高橋 秀知(TAKAHASHI Hidenori); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人特許事務所サイクス(SIKS & CO.); 〒1040031 東京都中央区京橋一丁目 8 番 7 号 京橋日殖ビル 8 階 Tokyo (JP).

- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

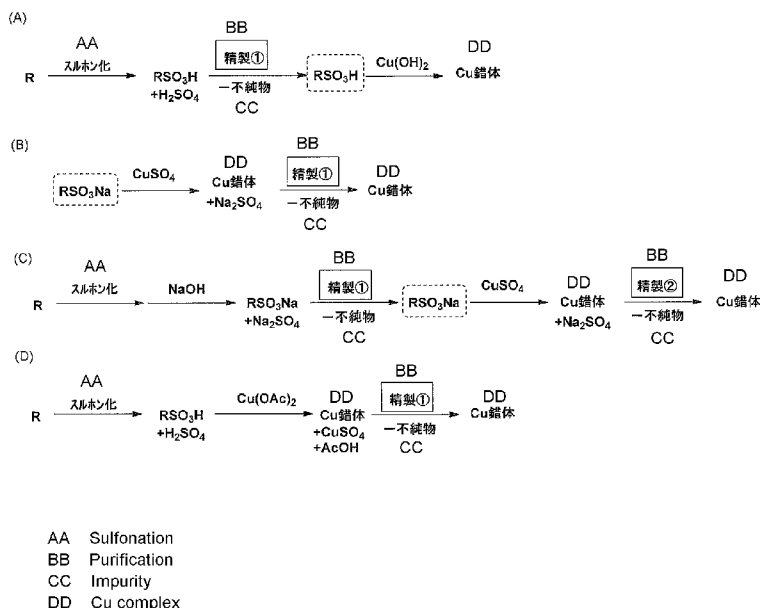
添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING NEAR-INFRARED-ABSORBING COMPOUND, NEAR-INFRARED-ABSORBING COMPOSITION, NEAR-INFRARED CUT FILTER, SOLID PHOTOGRAPHING ELEMENT, AND PURIFICATION METHOD

(54) 発明の名称: 近赤外線吸収性化合物の製造方法、近赤外線吸収性組成物、近赤外線カットフィルタ、固体撮像素子および精製方法

【図1】



(57) Abstract: Provided are a process for producing a near-infrared-absorbing compound which makes it possible to form a near-infrared cut filter having excellent heat resistance, a near-infrared-absorbing composition, a near-infrared cut filter, a solid photographing element, and a purification method. The process for producing a near-infrared-absorbing compound comprises a step in which a solution containing a coordination-site-containing polymer (A1) and/or a compound obtained by the reaction of the coordination-site-containing polymer (A1) with a metallic ingredient is purified using a porous separation material.

(57) 要約: 耐熱性に優れた近赤外線カットフィルタを形成可能な近赤外線吸収性化合物の製造方法、近赤外線吸収性組成物、近赤外線カットフィルタ、固体撮像素子および精製方法を提供する。配位部位を含む重合体 (A1)、および、配位部位を含む重合体 (A1) と金属成分との反応で得られる化合物の少なくとも一方を含む溶液を、多孔質分離材

を用いて精製する工程、を含む近赤外線吸収性化合物の製造方法。

明 細 書

発明の名称：

近赤外線吸収性化合物の製造方法、近赤外線吸収性組成物、近赤外線カットフィルタ、固体撮像素子および精製方法

技術分野

[0001] 本発明は、近赤外線吸収性化合物の製造方法、近赤外線吸収性組成物、近赤外線カットフィルタ、固体撮像素子および精製方法に関する。

背景技術

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

特許文献1には、含フッ素エチレン性モノマーに基づく重合単位と $-SO_3Li$ 基を側鎖に有する重合単位とからなる含フッ素共重合体の製造方法において、未反応の水溶性モノマーと水溶性の不純物とを除去するために、限外ろ過装置を用いて精製を行うことが開示されている。

また、特許文献2には、反応性銅錯体アゾ染料から窒素含有求核化合物の付加または置換によって得ることができるマゼンタ染料中の塩含量を低くするために、膜分離法、たとえば限外ろ過、逆浸透または透析によって脱塩することが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2011-174032号公報

特許文献2：特開2001-158861号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 本発明者が検討したところ、近赤外線カットフィルタの材料として、配位部位を含む重合体（例えば、酸基またはその塩を含む重合体）と金属成分との反応で得られる化合物を含む溶液を用いる場合、上記溶液中に不純物が存在することがわかった。そして、この不純物が、赤外線カットフィルタの耐熱性に影響を与えることがわかった。

本発明は、かかる課題を解決するものであって、耐熱性に優れた近赤外線カットフィルタを形成可能な近赤外線吸収性化合物の製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0005] 本発明者は、配位部位を含む重合体および、配位部位を含む重合体と金属成分との反応で得られる化合物の少なくとも一方を含む溶液を、多孔質分離材を用いて精製することにより、上記課題を解決しうることを見出した。

具体的には、以下の手段＜１＞により、好ましくは、＜２＞～＜１３＞により、上記課題は解決された。

＜１＞配位部位を含む重合体（Ａ１）、および、配位部位を含む重合体（Ａ１）と金属成分との反応で得られる化合物の少なくとも一方を含む溶液を、多孔質分離材を用いて精製する工程、を含む近赤外線吸収性化合物の製造方法。

＜２＞多孔質分離材を用いて精製する工程では、分子量１０００以下の化合物を、多孔質分離材を介して除去する、＜１＞に記載の近赤外線吸収性化合物の製造方法。

＜３＞分子量１０００以下の化合物が、重合体（Ａ０）と配位部位を含む化合物を反応させて得られる化合物の副生成物、または、重合体（Ａ１）と金属成分との反応で得られる化合物の副生成物である、＜２＞に記載の近赤外線吸収性化合物の製造方法。

＜４＞多孔質分離材が分画分子量１０００～１００，０００の膜である、＜１＞～＜３＞のいずれかに記載の近赤外線吸収性化合物の製造方法。

<5>多孔質分離材が限外ろ過膜である、<1>~<4>のいずれかに記載の近赤外線吸収性化合物の製造方法。

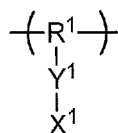
<6>遠心またはクロスフロー方式により精製を行う、<1>~<5>のいずれかに記載の近赤外線吸収性化合物の製造方法。

<7>酸基が、リン酸基、カルボン酸基およびスルホン酸基からなる群から選択される少なくとも1種である、<1>~<6>のいずれかに記載の近赤外線吸収性化合物の製造方法。

<8>重合体(A1)が下記一般式(A1)で表される、<1>~<7>のいずれかに記載の近赤外線吸収性化合物の製造方法；

一般式(A1)

[化1]



一般式(A1)中、R¹は脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基および芳香族ヘテロ環基から選択される少なくとも1種を表し、Y¹は単結合または2価の連結基を表し、X¹は金属成分に対しアニオンで配位する配位部位、および、金属成分に対し非共有電子対で配位する配位原子から選ばれる1種以上を有する基を表す。

<9>上記精製後の溶液中の近赤外線吸収性化合物の濃度が90質量%以上である、<1>~<8>のいずれかに記載の近赤外線吸収性化合物の製造方法。

<10><1>~<9>のいずれかに記載の近赤外線吸収性化合物の製造方法で得られた近赤外線吸収性化合物を含む近赤外線吸収性組成物。

<11><10>に記載の近赤外線吸収性組成物を用いて得られた近赤外線カットフィルタ。

<12><10>に記載の近赤外線吸収性組成物を用いて得られた近赤外線カットフィルタを有する固体撮像素子。

< 1 3 > 重合体 (A 0) と配位部位を含む化合物との反応で得られる化合物を含む溶液中から、配位部位を含む重合体 (A 1) を、多孔質分離材を用いて精製する工程、および、

配位部位を含む重合体 (A 1) と金属成分との反応で得られる化合物を含む溶液中から、近赤外線吸収性化合物を、多孔質分離材を用いて精製する工程、の少なくとも一方を含む精製方法。

発明の効果

[0006] 本発明によれば、耐熱性に優れた近赤外線カットフィルタを形成可能な近赤外線吸収性化合物を提供することが可能となった。

図面の簡単な説明

[0007] [図1]本発明の近赤外線吸収性化合物の製造方法の一例を示すスキームである。

[図2]酸基イオンを含む重合体および銅イオンを含む化合物の一例を示すイメージ図である。

[図3]本発明の実施形態に係る固体撮像素子を備えたカメラモジュールの構成を示す概略断面図である。

[図4]本発明の実施形態に係る固体撮像素子の概略断面図である。

[図5]カメラモジュールにおける近赤外線カットフィルタ周辺部分の一例を示す概略断面図である。

[図6]カメラモジュールにおける近赤外線カットフィルタ周辺部分の一例を示す概略断面図である。

[図7]カメラモジュールにおける近赤外線カットフィルタ周辺部分の一例を示す概略断面図である。

発明を実施するための形態

[0008] 以下において、本発明の内容について詳細に説明する。尚、本願明細書において「～」とはその前後に記載される数値を下限値および上限値として含む意味で使用される。また、本発明における有機EL素子とは、有機エレクトロルミネッセンス素子のことをいう。

本明細書中において、“（メタ）アクリレート”はアクリレートおよびメタクリレートを表し、“（メタ）アクリル”はアクリルおよびメタクリルを表し、“（メタ）アクリロイル”はアクリロイルおよびメタクリロイルを表す。

また、本明細書中において、“単量体”と“モノマー”とは同義である。本発明における単量体は、オリゴマーおよびポリマーと区別され、重量平均分子量が2,000以下の化合物をいう。

重量平均分子量は、GPC測定によるポリスチレン換算値として定義される。重量平均分子量（ M_w ）は、例えば、HLC-8120（東ソー（株）製）を用い、カラムとしてTSK gel Multipore HXL-M（東ソー（株）製、7.8mmID×30.0cmを、溶離液としてTHF（テトラヒドロフラン）を用いることによって求めることができる。

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

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

本発明における近赤外線とは、極大吸収波長（ λ_{max} ）領域が700～1000nmであるものをいう。

本発明における近赤外線吸収性化合物は、700～1000nmの範囲に極大吸収波長（ λ_{max} ）領域を有するものをいう。

本明細書において固形分濃度とは、組成物の総重量に対する、溶剤を除く他の成分の重量の重量百分率である。また、固形分濃度は、特に述べない限り25℃における濃度をいう。

[0009] <本発明の精製方法>

本発明の精製方法は、配位部位を含む重合体（A1）、および、配位部位を含む重合体（A1）と金属成分との反応で得られる化合物の少なくとも一

方を含む溶液を、多孔質分離材を用いて精製する工程を含む。重合体（A 1）を含む配位部位は、例えば、アニオンで配位する配位部位（具体的には酸基またはその塩）、非共有電子対で配位する配位部位が挙げられ、酸基またはその塩が好ましい。これらについては後述する。

本発明者が検討したところ、重合体（A 1）を含む溶液中、または、重合体（A 1）と金属成分との反応で得られる化合物を含む溶液中には、不純物が存在することがわかった。この不純物は、例えば、未反応の配位部位を含む化合物（金属成分に対しアニオンで配位する配位部位、および、金属成分に対し非共有電子対で配位する配位部位の少なくとも一方を含む化合物（例えば未反応の酸やその塩）、重合体（A 1）が有する配位部位（例えば酸基の塩）と金属成分が反応して得られる化合物の副生成物等であり、通常、分子量 1000 以下（好ましくは分子量 500 以下の化合物、より好ましくは分子量 200 以下）の化合物である。そして、上記不純物を含む近赤外線吸収性組成物は、加熱した時に着色しやすく、膜にした場合、耐熱性に悪影響を与えることが分かった。これは、熱により不純物に変色してしまい、膜の透明性が低くなるためである。

ここで、上記不純物を除去する方法としては、再沈殿による精製方法が一般的に考えられる。しかしながら、本発明者が検討したところ、再沈殿により、重合体（A 1）を含む溶液、または、重合体（A 1）と金属成分との反応で得られる化合物を含む溶液を精製しようとする、目的物中に不純物が残存してしまうことがわかった。これは、不純物の中には、イオン性の物質などが含まれており、再沈殿では、水を用いると、目的物も不純物も溶解してしまい、有機溶剤を用いると、目的物も不純物も析出してしまい、適切に分離できないためである。

そこで、本発明の精製方法では、多孔質分離材を用いて、重合体（A 1）を含む溶液、または、重合体（A 1）と金属成分との反応で得られる化合物を含む溶液を精製することにより、不純物がより効果的に除去され、耐熱性に優れた硬化膜を形成可能な近赤外線吸収性化合物を提供することができる。

。

以下、本発明の精製方法を適用した近赤外線吸収性化合物の製造方法について詳細に説明する。

本発明の近赤外線吸収性化合物の製造方法は、上記精製後の溶液中の近赤外線吸収性化合物の合計濃度が90質量%以上となることが好ましく、93質量%以上となることがより好ましく、95質量%以上となることがさらに好ましい。

[0010] <近赤外線吸収性化合物の製造方法の第1の実施形態>

本発明の第1の実施形態は、重合体(A0)と配位部位を含む化合物(具体的には酸またはその塩)を反応させて得られる生成物(好ましくは生成液)から、多孔質分離材を用いて、重合体(A1)を精製する。本実施形態では、重合体に酸を反応させて得られる生成液の精製に好ましく用いられる。配位部位としては、アニオンで配位する配位部位(具体的には酸基またはその塩)、非共有電子対で配位する配位部位が挙げられ、酸基またはその塩が好ましい。

重合体(A0)は、通常、実質的に酸またはその塩を含まない重合体である。例えば、縮合重合で得られる重合体、エンプラ、スーパーエンプラ、ラジカル重合で得られる重合体などが例示され、具体的には、ポリエーテルスルホン系重合体、ポリスルホン系重合体、ポリエーテルケトン系重合体、ポリフェニレンエーテル系重合体、ポリイミド系重合体、ポリベンズイミダゾール系重合体、ポリフェニレン系重合体、フェノール樹脂系重合体、ポリカーボネート系重合体、ポリアミド系重合体およびポリエステル系重合体から選択される少なくとも1種の重合体が挙げられる。

上記のような重合体(A0)を用いて、例えば、銅と酸基が架橋構造を形成した銅化合物(赤外線吸収性化合物)を製造する場合、重合体(A0)の側鎖に酸基またはその塩を付加する必要がある。しかしながら、酸やその塩を付加すると、未反応の酸やその塩が不純物として残ってしまう。本発明では、かかる不純物を多孔質分離材を用いて除くことによって、純度の高い赤

外線吸収性化合物を製造することができる。

より具体的には、図 1 (A) に示すスキームでは、R は重合体 (A 0) を示しており、 $\text{R SO}_3\text{H}$ は重合体 (A 0) をスルホン化して得られる重合体 (A 1) の一例を示しており、 Cu (OH)_2 は金属成分の一例を示している。そして、得られる生成液は、 $\text{R SO}_3\text{H}$ と硫酸 (H_2SO_4) を含む。図 1 (A) に示すスキームでは硫酸が不純物となる。このような構成とすることにより、精製後の生成液中の重合体 (A 1) の濃度 (純度) を向上させることができる。そして、精製後の生成液と、金属成分とを反応させることにより、純度の高い近赤外線吸収性化合物が得られる。図 1 (A) では、精製後の生成液 ($\text{R SO}_3\text{H}$) と、金属成分 (例えば水酸化銅) を反応させている。本発明では、精製後の生成液を用いているため、重合体 (A 1) の配位部位と、金属成分とをより効率的に反応させることができる。

[0011] <近赤外線吸収性化合物の製造方法の第 2 の実施形態>

本発明の第 2 の実施形態では、配位部位 (具体的には酸基またはその塩) を含む重合体 (A 1) と金属成分との反応で得られる生成物 (好ましくは生成液) を多孔質分離材を用いて精製する。重合体 (A 1) と金属成分との反応で得られる生成液中には、通常不純物が含まれる。この不純物は、重合体 (A 1) が有する配位部位と金属成分との反応で得られる化合物の副生成物や未反応物である。重合体 (A 1) としては、例えば、酸基の塩を含むエチレン性不飽和結合を有する重合性モノマーをラジカル重合して得られた重合体が挙げられる。本実施形態では、配位部位を含む重合体と金属成分との反応で得られる生成液を、多孔質分離材を用いて精製することにより、生成液中から不純物を除去することができ、生成液中の近赤外線吸収性化合物の濃度を向上させることができる。

より具体的には、図 1 (B) に示すスキームでは、不純物としては、酸基の塩を含む重合体 ($\text{R SO}_3\text{Na}$) と、硫酸銅 (Cu SO_4) との反応で生成する硫酸ナトリウムや、未反応の硫酸銅が挙げられる。

[0012] <近赤外線吸収性化合物の製造方法の第 3 の実施形態>

本発明の第3の実施形態では、重合体（A0）と配位部位を含む化合物（具体的には酸）を反応させ、次いで、金属水酸化物を反応させて得られる生成物（好ましくは生成液）を多孔質分離材を用いて精製した後に、上記精製後の生成液と金属成分との反応で得られる化合物を含む生成液を多孔質分離材を用いて精製する。

金属水酸化物としては、例えば、アルカリ金属水酸化物、アルカリ土類金属水酸化物等が例示され、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム等が挙げられる。

重合体（A1）と不純物とを含む溶液中の不純物は、例えば酸基と金属水酸化物が反応して得られる化合物の副生成物や未反応物である。

より具体的には、図1（C）は、本発明の第3の実施形態の一例を示すスキームである。Rは重合体（A0）であり、スルホン化することによって、酸基を有する重合体を含む生成液が得られる。次いで、この生成液に金属水酸化物（NaOH）を反応させ、酸基の塩を含む重合体（RSO₃Na）と不純物（硫酸ナトリウム）を含む生成液が得られる。そして、得られた生成液中から重合体（RSO₃Na）を精製した後、精製したRSO₃Naと金属成分（CuSO₄）を反応させ、純度の高い近赤外線吸収性組成物を製造している。

[0013] <近赤外線吸収性化合物の製造方法の第4の実施形態>

本発明の第4の実施形態は、重合体（A0）と配位部位を含む化合物（具体的には酸またはその塩）を反応させ、次いで、金属成分を反応させて得られる生成物（好ましくは生成液）を多孔質分離材を用いて精製する。この実施形態は、金属成分として酢酸銅または水酸化銅を用いる場合（特に酢酸銅を用いる場合）に好ましい。

例えば、重合体（A0）と酸またはその塩との反応で得られる生成液中には、通常重合体（A1）と不純物とが含まれる。この不純物は、上記第1の実施の形態と同様である。そして、重合体（A0）と酸またはその塩との反応で得られる生成液と金属成分との反応で得られる化合物を含む生成液中に

も、通常不純物が含まれる。この不純物は、重合体（A 1）と金属成分との反応で得られる化合物の副生成物や未反応物である。

より具体的には、図 1（D）は、本発明の第 4 の実施形態の一例を示すスキームである。R は重合体（A 0）であり、スルホン化することによって、重合体（A 1）（ $\text{R SO}_3\text{H}$ ）と、不純物（硫酸）を含む生成液が得られる。そして、この生成液と、金属成分の一例である酢酸銅（ $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ ）とを反応させることにより、近赤外線吸収性化合物（重合体（A 2）の酸基イオン部位を配位子とする銅錯体（Cu 錯体））と、不純物（硫酸銅と、酢酸（Ac））を含む生成液が得られる。この近赤外線吸収性化合物と不純物を含む生成液を多孔質分離材を用いて精製することにより、生成液中から不純物を除去することができ、生成液中の近赤外線吸収性化合物の濃度を向上させることができる。

[0014] 次に、多孔質分離材を用いた精製方法について詳細に説明する。

本発明で用いられる多孔質分離材は、分画分子量が 1000～100,000 の膜であることが好ましく、2000～50,000 であることがより好ましく、3000～30,000 であることがさらに好ましい。

多孔質分離材の孔径は、例えば、100 nm（0.1 μm ）以下であり、好ましくは 80 nm（0.08 μm ）以下、より好ましくは 50 nm（0.05 μm ）以下である。

多孔質分離材の種類としては、特に限定されず、中空糸膜、スパイラル膜、チューブラー膜、平膜等が挙げられる。

多孔質分離材の素材としては、特に限定されず、再生セルロース、酢酸セルロース、芳香族ポリアミド、ポリビニルアルコール、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリフッ化ビニリデン、ポリエチレン、ポリアクリロニトリルおよびセラミックから選択される少なくとも 1 種を含むものが好ましく、ポリエーテルスルホンおよびセラミックから選択される少なくとも 1 種を含むものがより好ましい。

多孔質分離材の具体例としては、例えば、精密ろ過膜、限外ろ過膜、半透

膜（逆浸透膜、正浸透膜）およびナノろ過膜から選択される少なくとも１種が好ましく、限外ろ過膜がより好ましい。

[0015] 多孔質分離材を用いた精製方法としては、限外ろ過膜を用いた精製方法および透析による精製方法が好ましく、限外ろ過膜を用いた精製方法がより好ましい。

精製を行う際の温度は、使用する多孔質分離材の適用範囲内であればよく、例えば、 $10\sim150^{\circ}\text{C}$ が好ましく、 $15\sim100^{\circ}\text{C}$ がより好ましい。

[0016] 限外ろ過膜を用いた精製方法としては、遠心法またはクロスフロー方式が好ましく、クロスフロー方式がより好ましい。

遠心法は、例えば、遠心限外ろ過ユニットを用いて行うことができる。例えば、遠心機（例えば卓上多本架遠心機（TOMY精工製、型番LC-200）と、限外ろ過膜としての遠心式フィルター（例えば、アミコンウルトラ遠心式フィルター、ミリポア社製）を用いて行うことができる。この場合、上記遠心式フィルターに、重合体（A0）と酸またはその塩を反応させて得られる生成液、または、重合体（A1）と金属成分との反応で得られる生成液を投入し、遠心機で遠心を行うことにより、得られた生成液から不純物を分離することができる。遠心加速度は、 1000G 以上が好ましく、 $3000\sim4000\text{G}$ がより好ましい、遠心分離時間は、 20 分以上が好ましく、 30 分～ 2 時間がより好ましい。

[0017] クロスフロー方式では、例えば、重合体（A1）を含む溶液、または、重合体（A1）と金属成分との反応で得られる生成液を送液ポンプを用いて限外ろ過膜に送液し、不純物を排出する。また、上記生成液に、溶剤を加えながらクロスフロー方式でろ過を行うようにしてもよい。

限外ろ過膜としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、有機膜としては、バイオマックス（ミリポア製）、ウルトラセル（ミリポア社製）、ウルトラフィルター（アドバンテック東洋社製）、マクロセップアドバンス（PALL社製）、セラミック膜としては、TAMIセラミック膜（TAMI社製）、日本ガイシ製セラミック膜などを用いる

ことができる。

有機膜の場合、限外ろ過の速度は、 $10\text{ mL}/\text{min}$ 以上の速度で行うことが好ましく、 $20\sim60\text{ mL}/\text{min}$ の速度で行うことがより好ましい。

セラミック膜の場合、限外ろ過の速度は、 $10\text{ mL}/\text{min}$ 以上の速度で行うことが好ましく、 $100\text{ mL}/\text{min}$ 以上の速度で行うことがより好ましい。

[0018] 透析による方法では、例えば透析膜中に、重合体(A0)と酸またはその塩を反応させて得られる生成液、または、重合体(A1)と金属成分との反応で得られる生成液を投入し、次いで、溶剤中に上記生成液が投入された透析膜を投入する方法が挙げられる。溶剤としては、水や有機溶剤を用いることができる。

[0019] 次に、上述した本発明の製造方法で用いられる金属成分および上記重合体(A1)について説明する。

重合体(A1)は、主鎖に炭素-炭素結合を有する重合体、主鎖に芳香族炭化水素基及び／又は芳香族ヘテロ環基を有する重合体（以下、芳香族基含有重合体という。）等が挙げられる。

重合体(A1)と反応させる金属成分としては、重合体(A1)と反応して近赤外線吸収性を示す化合物を形成可能なものであれば特に制限されないが、2価以上の金属を含む化合物が好ましく、2～5価の金属を含む化合物がより好ましく、2価または3価の金属を含む化合物がさらに好ましい。また、金属成分は、イオン性化合物が好ましい。金属成分中の金属含有量は、好ましくは2～90質量%であり、より好ましくは10～70質量%である。

金属成分としては、コバルト、鉄、ニッケル、銅成分が好ましく、銅成分がより好ましい。銅成分としては、2価の銅を含む化合物が好ましい。銅の含有量を増やすことで、近赤外線遮蔽性が向上することから、近赤外線吸収性組成物の全固形分に対して、銅を元素基準で10質量%以上が好ましく、20質量%以上が好ましく、30質量%以上がさらに好ましい。上限は特に

ないが、70質量%以下が好ましく、60質量%以下がさらに好ましい。特に、銅成分中の銅含有量は、好ましくは2～40質量%であり、より好ましくは5～40質量%である。銅成分としては、例えば、酸化銅や銅塩を用いることができる。銅塩は、2価の銅がより好ましい。銅塩としては、カルボン酸銅（例えば、酢酸銅、エチルアセト酢酸銅、ギ酸銅、安息香酸銅、ステアリン酸銅、ナフテン酸銅、クエン酸銅、2-エチルヘキサン酸銅など）、スルホン酸銅（例えば、メタンスルホン酸銅など）、リン酸銅、リン酸エステル銅、ホスホン酸銅、ホスホン酸エステル銅、ホスフィン酸銅、アミド銅、スルホンアミド銅、イミド銅、アシルスルホンイミド銅、ビススルホンイミド銅、メチド銅、アルコキシ銅、フェノキシ銅、水酸化銅、炭酸銅、硫酸銅、硝酸銅、過塩素酸銅、塩化銅、臭化銅、（メタ）アクリル酸銅、塩素酸銅等が挙げられる。特に、水酸化銅、酢酸銅、塩化銅、ギ酸銅、ステアリン酸銅、安息香酸銅、エチルアセト酢酸銅、ピロリン酸銅、ナフテン酸銅、クエン酸銅、硝酸銅、硫酸銅、炭酸銅、塩素酸銅、（メタ）アクリル酸銅、過塩素酸銅が好ましく、水酸化銅、酢酸銅、塩化銅、硫酸銅、安息香酸銅、（メタ）アクリル酸銅がより好ましく、水酸化銅、酢酸銅および硫酸銅がさらに好ましい。

金属成分の量は、重合体の配位部位（好ましくは酸基またはその塩）1当量に対して、0.05～1当量が好ましく、0.1～0.8当量がより好ましく、0.2～0.5当量がさらに好ましい。金属成分の量をこのような範囲とすることにより、より高い近赤外線遮蔽性を有する硬化膜が得られる傾向にある。金属成分は、1種のみを用いてもよいし、2種以上を用いてもよい。

[0020] 重合体（A1）が含む配位部位としては、金属成分に対し非共有電子対で配位する配位部位、金属成分に対しアニオンで配位する配位部位が挙げられる。

<金属成分に対し非共有電子対で配位する配位部位>

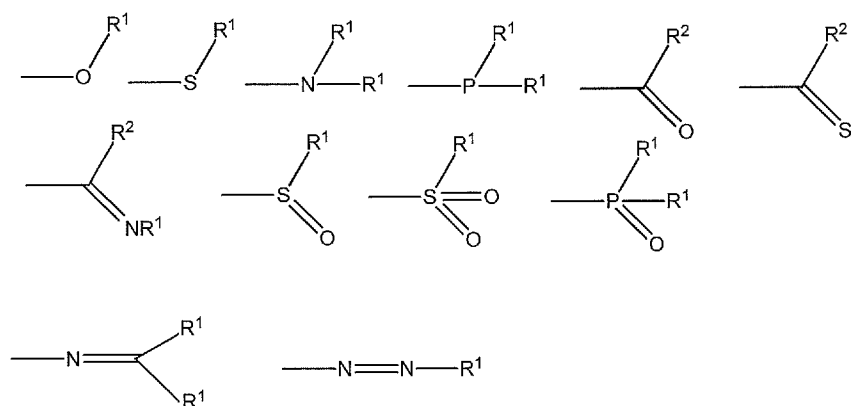
非共有電子対で配位する配位部位は、非共有電子対で配位する配位原子を

含むことが好ましい。非共有電子対で配位する配位原子は、酸素原子、窒素原子、硫黄原子およびリン原子から選ばれる１種以上が好ましく、酸素原子、窒素原子および硫黄原子から選ばれる１種以上がより好ましく、窒素原子がさらに好ましい。また、非共有電子対で配位する配位部位は、非共有電子対で配位する配位原子が窒素原子であり、かかる窒素原子に隣接する原子が炭素原子である態様が好ましく、かかる炭素原子が置換基を有することも好ましい。置換基は、炭素数１～１０のアルキル基、炭素数６～１２のアリール基、カルボキシ基、炭素数１～１２のアルコキシ基、炭素数２～１２のアシル基、炭素数１～１２のアルキルチオ基、ハロゲン原子が好ましい。

非共有電子対で配位する配位原子は、環に含まれていてもよいし、以下の群（ＵＥ）から選択される少なくとも１種の部分構造に含まれていてもよい。

[0021] 群（ＵＥ）

[化2]



[0022] 群（ＵＥ）中、Ｒ¹は、それぞれ独立して水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基またはヘテロアリール基を表し、Ｒ²は、それぞれ独立して水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロアリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロアリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロアリールチオ基、アミノ基またはアシル基を表す。

[0023] Ｒ¹が表すアルキル基は、直鎖状、分岐状または環状であってもよいが、直

鎖状が好ましい。アルキル基の炭素数は、1～10が好ましく、1～6がより好ましく、1～4がさらに好ましい。アルキル基の例としては、メチル基が挙げられる。アルキル基は置換基を有していてもよく、置換基としてはハロゲン原子、カルボキシ基、ヘテロ環基が挙げられる。置換基としてのヘテロ環基は、単環であっても多環であってもよく、また、芳香族であっても非芳香族であってもよい。ヘテロ環を構成するヘテロ原子の数は1～3が好ましく1または2が好ましい。ヘテロ環を構成するヘテロ原子は、窒素原子が好ましい。アルキル基が置換基を有している場合、さらに置換基を有していてもよい。

R¹が表すアルキニル基の炭素数は、1～10が好ましく、1～6がより好ましい。

R¹が表すアリール基は、単環であっても多環であってもよいが単環が好ましい。アリール基の炭素数は6～18が好ましく、6～12がより好ましく、6がさらに好ましい。

R¹が表すヘテロアリール基は、単環であっても多環であってもよい。ヘテロアリール基を構成するヘテロ原子の数は1～3が好ましい。ヘテロアリール基を構成するヘテロ原子は、窒素原子、酸素原子または硫黄原子が好ましい。ヘテロアリール基の炭素数は6～18が好ましく、6～12がより好ましい。

[0024] R²が表すアルキル基は、R¹で説明したアルキル基と同義であり、好ましい範囲も同様である。

R²が表すアルケニル基の炭素数は、1～10が好ましく、1～6がより好ましい。

R²が表すアルキニル基の炭素数は、1～10が好ましく、1～6がより好ましい。

R²が表すアリール基は、上記群（UE）で説明したアリール基と同義であり、好ましい範囲も同様である。

R²が表すヘテロアリール基は、R¹で説明したヘテロアリール基と同義であ

り、好ましい範囲も同様である。

R^2 が表すアルコキシ基の炭素数は、1～12が好ましい。

R^2 が表すアリールオキシ基の炭素数は、6～18が好ましい。

R^2 が表すヘテロアリールオキシ基は、単環であっても多環であってもよい。ヘテロアリールオキシ基を構成するヘテロアリール基は、 R^1 で説明したヘテロアリール基と同義であり、好ましい範囲も同様である。

R^2 が表すアルキルチオ基の炭素数は、1～12が好ましい。

R^2 が表すアリールチオ基の炭素数は、6～18が好ましい。

R^2 が表すヘテロアリールチオ基は、単環であっても多環であってもよい。ヘテロアリールチオ基を構成するヘテロアリール基は、 R^1 で説明したヘテロアリール基と同義であり、好ましい範囲も同様である。

R^2 が表すアシル基の炭素数は、2～12が好ましい。

[0025] 非共有電子対で配位する配位原子が環に含まれる場合、配位原子を含む環は、単環であっても多環であってもよく、また、芳香族であっても非芳香族であってもよい。配位原子を含む環は、5～12員環が好ましく、5～7員環がより好ましく、5員環または6員環がさらに好ましい。

非共有電子対で配位する配位原子を含む環は、置換基を有していてもよい。置換基としては、炭素数1～10の直鎖状、分岐状または環状のアルキル基、炭素数6～12のアリール基、ハロゲン原子、ケイ素原子、炭素数1～12のアルコキシ基、炭素数1～12のアシル基、炭素数1～12のアルキルチオ基、カルボキシル基等が挙げられる。

上記置換基は、さらに置換基を有していてもよい。このような置換基としては、例えば、非共有電子対で配位する配位原子を含む環からなる基、上述した群(UE)から選択される少なくとも1種の部分構造を含む基、炭素数1～12のアルキル基、炭素数1～12のアシル基、ヒドロキシ基などが挙げられる。

[0026] <金属成分に対しアニオンで配位する配位部位>

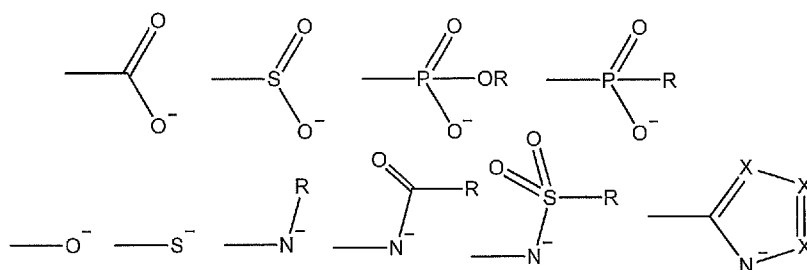
アニオンで配位する配位部位としては、上述した金属成分と反応可能なア

ニオンを含むものであり、例えば、酸素アニオン、窒素アニオンまたは硫黄アニオンを含むものが挙げられる。具体的には、酸基またはその塩が好ましい。

アニオンで配位する配位部位は、以下の群（A N）から選択される少なくとも1種であることが好ましい。

群（A N）

[化3]



[0027] 群（A N）において、Xは、NまたはC Rを表し、Rは、それぞれ独立して水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基またはヘテロアリール基を表すことが好ましい。

群（A N）におけるRが表すアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基およびヘテロアリール基は、上記群（U E）におけるR¹が表すアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基およびヘテロアリールと同義であり、好ましい範囲も同様である。

アニオンで配位する配位部位の具体例である酸基またはその塩としては、酸解離定数（p K a）が12以下の酸基が挙げられ、スルホン酸基、カルボン酸基、リン酸基、ホスホン酸基、ホスフィン酸基、イミド酸基等が好ましく、リン酸基、カルボン酸基およびスルホン酸基からなる群から選択される少なくとも1種であることがより好ましく、スルホン酸基がさらに好ましい。酸基は、1種のみでもよいし、2種以上でもよい。

酸基の塩としては、ナトリウム塩等の金属塩（特にアルカリ金属塩）、テトラブチルアンモニウム塩等挙げられる。尚、酸基またはその塩は、重合体（A 1）の主鎖および側鎖の少なくとも一方に含まれていればよく、少なく

とも側鎖に含まれていることが好ましい。

[0028] 重合体 (A 1) は、下記一般式 (1) で表される基を側鎖に含むことが好ましい。



一般式 (1) 中、 L^1 は単結合または連結基を表し、 Y^1 は、金属成分に対しアニオンで配位する配位部位、および、金属成分に対し非共有電子対で配位する配位部位から選ばれる 1 種以上を有する基を表し、 $*$ は、ポリマーの主鎖との連結手を表す。

一般式 (1) 中、 Y^1 は、金属成分に対しアニオンで配位する配位部位を有する基が好ましく、酸基またはその塩がより好ましい。

一般式 (1) 中、 L^1 が連結基を表す場合、2 価の連結基としては、例えば、2 価の炭化水素基、ヘテロアリーレン基、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NX-$ (X は水素原子あるいはアルキル基を表し、水素原子が好ましい)、または、これらの組み合わせからなる基が挙げられる。

2 価の炭化水素基としては、直鎖状、分岐状または環状のアルキレン基や、アリーレン基が挙げられる。炭化水素基は、置換基を有していてもよいが、無置換であることが好ましい。

直鎖状のアルキレン基の炭素数としては、1 ~ 30 が好ましく、1 ~ 15 がより好ましく、1 ~ 6 がさらに好ましい。また、分岐状のアルキレン基の炭素数としては、3 ~ 30 が好ましく、3 ~ 15 がより好ましく、3 ~ 6 がさらに好ましい。環状のアルキレン基は、単環、多環のいずれであってもよい。環状のアルキレン基の炭素数としては、3 ~ 20 が好ましく、4 ~ 10 がより好ましく、6 ~ 10 がさらに好ましい。

アリーレン基の炭素数としては、6 ~ 18 が好ましく、6 ~ 14 がより好ましく、6 ~ 10 がさらに好ましく、フェニレン基が特に好ましい。

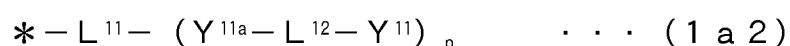
ヘテロアリーレン基としては、5 員環または 6 員環が好ましい。また、ヘテロアリーレン基は、単環でも縮合環であってもよく、単環または縮合数が

2～8の縮合環が好ましく、単環または縮合数が2～4の縮合環がより好ましい。

L^1 が3価以上の連結基を表す場合は、上述した2価の連結基の例として挙げた基のうち、1個以上の水素原子を取り除いた基が挙げられる。

[0029] <<非共有電子対で配位する配位原子を有する基>>

一般式(1)において、 Y^1 が、非共有電子対で配位する配位原子を有する基を表す場合、 Y^1 としては、例えば下記式(1 a 1)または(1 a 2)で表される基が挙げられる。



「*」は式(1)の L^1 との連結手を表す。

L^{11} は、単結合または($p + 1$)価の連結基を表す。 L^{11} が2価の連結基を表す場合、炭素数1～12のアルキレン基、炭素数6～12のアリーレン基、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-O-$ 、 $-NR^{10}-$ (R^{10} は水素原子あるいはアルキル基を表し、水素原子が好ましい)、または、これらの組み合わせからなる基が好ましい。

L^{11} が3価以上の連結基を表す場合は、上述した2価の連結基の例として挙げた基のうち、1個以上の水素原子を取り除いた基が挙げられる。

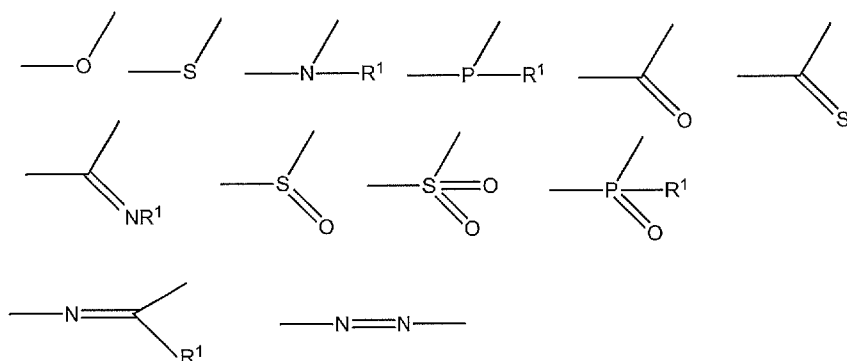
L^{12} は、単結合または2価の連結基を表す。2価の連結基としては、 L^{11} で説明した2価の連結基が好ましく挙げられる。 L^{12} は、単結合、アルキレン基、または、 $-NH-$ と $-CO-$ との組み合わせからなる基がより好ましい。

Y^{11} は、非共有電子対で配位する配位原子を含む環、または、上述した群(U E)で表される部分構造を表す。 p が2以上の整数を表す場合、複数の Y^{11} は同一であってもよく、異なってもよい。

Y^{11a} は、非共有電子対で配位する配位原子を含む環、または、以下の群(U E - 1)から選択される少なくとも1種を表す。群(U E - 1)中の R^1 は、群(U E)の R^1 と同義である。 p が2以上の整数を表す場合、複数の Y^{11a} は同一であってもよく、異なってもよい。

群 (UE-1)

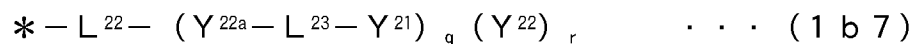
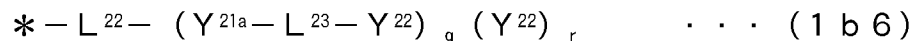
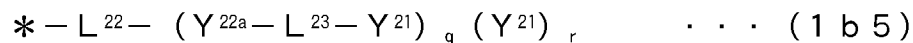
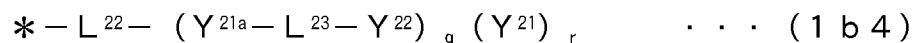
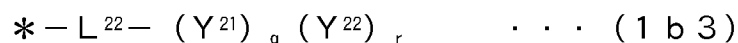
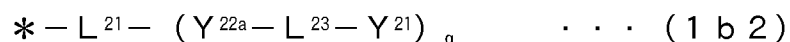
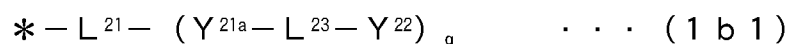
[化4]



式 (1 a 1) および (1 a 2) において、 p は、1 以上の整数を表し、2 以上が好ましい。上限は、例えば、5 以下が好ましく、3 以下がより好ましい。

[0030] <<非共有電子対で配位する配位原子を 1 個以上とアニオンで配位する配位部位を 1 個以上有する基>>

上記一般式 (1) において、 Y^1 が、非共有電子対で配位する配位原子を 1 個以上とアニオンで配位する配位部位を 1 個以上有する基を表す場合、 Y^1 としては、例えば、下記式で表される基が挙げられる。



「*」は式 (1) の L^1 との連結手を表す。

L^{21} は、単結合または $(q + 1)$ 価の連結基を表す。 L^{21} は、式 (1 a 1) の L^{11} と同義であり、好ましい範囲も同様である。

L^{22} は、単結合または $(q + r + 1)$ 価の連結基を表す。 L^{22} は、式 (1 a 1) の L^{11} と同義であり、好ましい範囲も同様である。

L^{23} は、単結合または2価の連結基を表す。2価の連結基としては、式(1a1)の L^{11} で説明した2価の連結基が好ましく挙げられる。 L^{23} は、単結合、アルキレン基、または、 $-NH-$ と $-CO-$ との組み合わせからなる基がより好ましい。

Y^{21} は、非共有電子対で配位する配位原子を含む環、または、上述した群(U E)で表される部分構造を表す。 q 、 r が、2以上の整数を表す場合、複数の Y^{21} は同一であってもよく、異なってもよい。

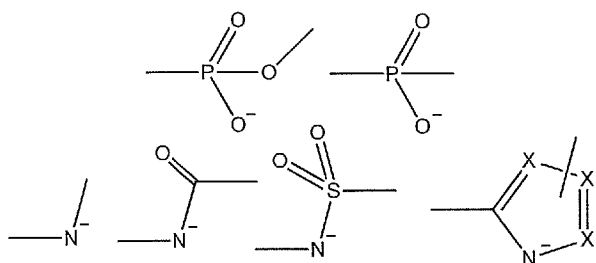
Y^{21a} は、非共有電子対で配位する配位原子を含む環、または、上述した群(U E-1)から選択される少なくとも1種を表す。 q 、 r が、2以上の整数を表す場合、複数の Y^{21a} は同一であってもよく、異なってもよい。

Y^{22} は、上述した群(A N)で表される部分構造を表す。 q 、 r が、2以上の整数を表す場合、複数の Y^{22} は同一であってもよく、異なってもよい。

Y^{22a} は、以下の群(A N-1)から選択される少なくとも1種を表す。群(A N-1)中の X は、NまたはCRを表し、Rは、上述した群(A N)中のCRで説明したRと同義である。 q 、 r が、2以上の整数を表す場合、複数の Y^{22a} は同一であってもよく、異なってもよい。

群(A N-1)

[化5]



q は、1以上の整数を表し、1～5が好ましく、1～3が特に好ましい。

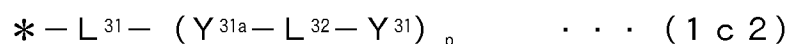
r は、1以上の整数を表し、1～5が好ましく、1～3が特に好ましい。

$q + r$ は、2以上を表し、2～5が好ましく、2～3が特に好ましい。

[0031] <<アニオンで配位する配位部位を有する基>>

一般式(1)において、 Y^1 が、アニオンで配位する配位部位を有する基を

表す場合、 Y^1 としては、例えば下記式（1 c 1）または（1 c 2）で表される基が挙げられる。



「*」は式（1）の L^1 との連結手を表す。

L^{31} は、単結合または（ $p + 1$ ）価の連結基を表す。 L^{31} は、式（1 a 1）の L^{11} と同義であり、好ましい範囲も同様である。

L^{32} は、単結合または2価の連結基を表す。2価の連結基としては、式（1 a 2）の L^{12} と同義であり、好ましい範囲も同様である。

Y^{31} は、上述したアニオンで配位する配位部位を表す。 p が2以上の整数を表す場合、複数の Y^{31} は同一であってもよく、異なってもよい。

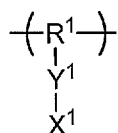
Y^{31a} は、上述した群（A N - 1）から選択される少なくとも1種を表す。 p が2以上の整数を表す場合、複数の Y^{31a} は同一であってもよく、異なってもよい。

式（1 c 1）および（1 c 2）において、 p は、1以上の整数を表し、5以下の整数が好ましく、3以下の整数がより好ましい。

[0032] 上記重合体（A 1）は、下記式（A 1）で表される構成単位を含むことが好ましい。

一般式（A 1）

[化6]



一般式（A 1）中、 R^1 は脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基および芳香族ヘテロ環基から選択される少なくとも1種を表し、 Y^1 は単結合または連結基を表し、 X^1 は金属成分に対しアニオンで配位する配位部位、および、金属成分に対し非共有電子対で配位する配位部位の少なくとも一方を有する基を表す。

[0033] 上記式 (A 1) 中、 R^1 が脂肪族炭化水素基を表す場合、例えば、直鎖状、分岐状または環状のアルキル基が挙げられる。直鎖状のアルキル基の炭素数としては、1～20が好ましく、1～10がより好ましく、1～6がさらに好ましい。分岐状のアルキル基の炭素数としては、3～20が好ましく、3～10がより好ましく、3～6がさらに好ましい。環状のアルキル基は、単環、多環のいずれであってもよい。環状のアルキル基の炭素数としては、3～20が好ましく、4～10がより好ましく、6～10がさらに好ましい。

上記式 (A 1) 中、 R^1 が芳香族炭化水素基を表す場合、例えば、アリール基が好ましい。アリール基の炭素数は、6～20が好ましく、6～15がより好ましく、6～12がさらに好ましい。特に、フェニル基、ナフチル基またはビフェニル基が好ましい。芳香族炭化水素基は単環または多環であってもよいが、単環が好ましい。

上記式 (A 1) 中、 R^1 が芳香族ヘテロ環基を表す場合、例えば、炭素数2～30の芳香族ヘテロ環基を用いることができる。芳香族ヘテロ環基は、5員環または6員環が好ましい。また、芳香族ヘテロ環基は、単環または縮合環であり、単環または縮合数が2～8の縮合環が例示される。ヘテロ環に含まれるヘテロ原子としては、窒素、酸素、硫黄原子が例示され、窒素または酸素が好ましい。

脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基または芳香族ヘテロ環基が置換基を有している場合、置換基Tとしては、例えば、アルキル基、重合性基（好ましくは、炭素-炭素二重結合を含む重合性基）、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）、カルボン酸エステル基、ハロゲン化アルキル基、アルコキシ基、メタクリロイルオキシ基、アクリロイルオキシ基、エーテル基、スルホニル基、スルフィド基、アミド基、アシル基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アラキル基、 $-Si-(OR^{N22})_3$ などが例示される（ R^{N22} はアルキル基を表し、炭素数1～3が好ましい。）。脂肪族炭化水素基が有していてもよい置換基Tとしては、フッ素原子が特に好ましい。また、芳香族炭化水素基または芳香族ヘテロ環基が有していてもよい置換基

Tとしては、アルキル基（特に炭素数1～3のアルキル基）が好ましい。

[0034] 上記式(A1)中、R¹が芳香族炭化水素基および芳香族ヘテロ環基から選択される少なくとも1種を表す場合、すなわち、芳香族基含有重合体である場合、ポリエーテルスルホン系重合体、ポリスルホン系重合体、ポリエーテルケトン系重合体、ポリフェニレンエーテル系重合体、ポリイミド系重合体、ポリベンズイミダゾール系重合体、ポリフェニレン系重合体、フェノール樹脂系重合体、ポリカーボネート系重合体、ポリアミド系重合体およびポリエステル系重合体から選択される少なくとも1種の重合体であることが好ましい。以下に各重合体の例を示す。

ポリエーテルスルホン系重合体：(—O—Ph—SO₂—Ph—)で表される主鎖構造(Phはフェニレン基を示す、以下同じ)を有する重合体

ポリスルホン系重合体：(—O—Ph—Ph—O—Ph—SO₂—Ph—)で表される主鎖構造を有する重合体

ポリエーテルケトン系重合体：(—O—Ph—O—Ph—C(=O)—Ph—)で表される主鎖構造を有する重合体

ポリフェニレンエーテル系重合体：(—Ph—O—、—Ph—S—)で表される主鎖構造を有する重合体

ポリフェニレン系重合体：(—Ph—)で表される主鎖構造を有する重合体

フェノール樹脂系重合体：(—Ph(OH)—CH₂—)で表される主鎖構造を有する重合体

ポリカーボネート系重合体：(—Ph—O—C(=O)—O—)で表される主鎖構造を有する重合体

ポリアミド系重合体としては、例えば、(—Ph—C(=O)—NH—)で表される主鎖構造を有する重合体

ポリエステル系重合体としては、例えば、(—Ph—C(=O)—O—)で表される主鎖構造を有する重合体

ポリエーテルスルホン系重合体、ポリスルホン系重合体およびポリエーテ

ルケトン系重合体としては、例えば、特開 2006-310068 号公報の段落 0022 および特開 2008-27890 号公報の段落 0028 に記載の主鎖構造を参酌でき、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。

ポリイミド系重合体としては、特開 2002-367627 号公報の段落 0047～0058 の記載および特開 2004-35891 号公報の 0018～0019 に記載の主鎖構造を参酌でき、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。

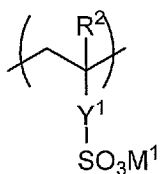
[0035] 上記式 (A1) 中、 Y^1 は、上述した式 (1) の L^1 と同義であり、好ましい範囲も同様である。

上記式 (A1) 中、 X^1 は、上述した式 (1) の Y^1 と同義であり、酸基またはその塩が好ましい。

[0036] 重合体 (A1) の第 1 の実施の形態は、主鎖が炭素-炭素結合を有する重合体であり、下記式 (A1-1) で表される構成単位を含むことがより好ましく、さらに、他の構成単位を含有していてもよい。

(A1-1)

[化7]



式 (A1-1) 中、 R^2 は水素原子またはメチル基を表し、 Y^1 は単結合または連結基を表し、 M^1 は水素原子、または、スルホン酸基と塩を構成する原子もしくは原子団を表す。

式 (A1-1) 中、 R^2 は水素原子であることが好ましい。

式 (A1-1) 中、 Y^1 は上述した式 (A1) 中の Y^1 と同義であり、好ましい範囲も同様である。

式 (A1-1) 中、 M^1 で表されるスルホン酸基の塩は、上述した酸基の塩と同義であり、好ましい範囲も同様である。

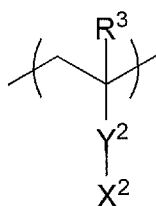
[0037] 式 (A1-1) で表される構成単位以外の他の構成単位としては、特開 2

010-106268号公報の段落番号0068～0075（対応する米国特許出願公開第2011/0124824号明細書の[0112]～[0118]）に開示の共重合成分の記載を参酌でき、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。

好ましい他の構成単位としては、下記式（A1-2）で表される構成単位が挙げられる。

（A1-2）

[化8]



式（A1-2）中、 R^3 は水素原子またはメチル基を表し、水素原子であることが好ましい。

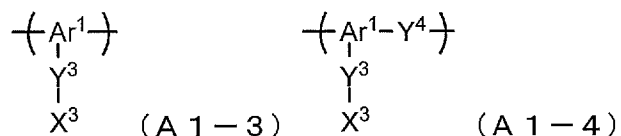
Y^2 は単結合または連結基を表し、上述した上記式（1）の L^1 と同義である。特に、 Y^2 としては、 $-COO-$ 、 $-CO-$ 、 $-NH-$ 、直鎖状または分岐状のアルキレン基、またはこれらの組み合わせからなる基か、単結合であることが好ましい。

式（A1-2）中、 X^2 は、 $-PO_3H$ 、 $-PO_3H_2$ 、 $-OH$ または $COOH$ を表し、 $-COOH$ であることが好ましい。

上記重合体（A1）が、他の構成単位（好ましくは上記式（A1-2）で表される構成単位）を含む場合、上記式（A1-1）で表される構成単位と上記式（A1-2）で表される構成単位のマール比は、95：5～20：80であることが好ましく、90：10～40：60であることがより好ましい。

[0038] 重合体（A1）の第2の実施の形態は、芳香族基含有重合体が挙げられ、下記式（A1-3）で表される構成単位を含むことが好ましく、下記式（A1-4）で表される構成単位を含むことがより好ましい。

[化9]



(式 (A 1-3) および (A 1-4) 中、A r¹およびA r²はそれぞれ独立して芳香族炭化水素基および／または芳香族ヘテロ環基を表し、Y³は単結合または連結基を表し、X³は金属成分に対しアニオンで配位する配位部位、および、金属成分に対し非共有電子対で配位する配位原子の少なくとも一方を有する基を表し、Y⁴は単結合、-O-、-S-、-SO₂-、-CO-、-C(=O)O-、-O-C(=O)O-、-P(=O)R⁰- (R⁰は水素原子、炭化水素基、またはヒドロキシル基を表す。)、-CR¹R²- (R¹およびR²はそれぞれ独立に水素原子または炭化水素基を表す。) または-C(=O)NR³- (R³は水素原子または炭化水素基を表す。) を表す。)

[0039] 式 (A 1-3) および式 (A 1-4) 中、A r¹が芳香族炭化水素基を表す場合、上述した芳香族炭化水素基と同義であり、好ましい範囲も同様である。A r¹が芳香族ヘテロ環基を表す場合、上述した芳香族ヘテロ環基と同義であり、好ましい範囲も同様である。

A r¹は、上記式 (A 1-3) 中の-Y³-X³および-Y⁴の他に、置換基を有していてもよい。A r¹が置換基を有する場合、置換基としては上述した置換基Tと同義であり、好ましい範囲も同様である。

[0040] 式 (A 1-3) および (A 1-4) 中、Y³は、単結合であることが好ましい。Y³が2価の連結基を表す場合、2価の連結基としては、例えば、炭化水素基、芳香族ヘテロ環基、-O-、-S-、-SO₂-、-CO-、-C(=O)O-、-O-C(=O)-、-SO₂-、-NX- (Xは水素原子またはアルキル基を表し、水素原子が好ましい)、-C(R^{Y1})(R^{Y2})-、または、これらの組み合わせからなる基が挙げられる。ここで、R^{Y1}およびR^{Y2}は、それぞれ独立して水素原子、フッ素原子またはアルキル基を表す。

炭化水素基としては、例えば、直鎖状、分岐状または環状のアルキレン基

や、アリーレン基が挙げられる。直鎖状のアルキレン基の炭素数としては、1～20が好ましく、1～10がより好ましく、1～6がさらに好ましい。分岐状のアルキレン基の炭素数としては、3～20が好ましく、3～10がより好ましく、3～6がさらに好ましい。環状のアルキレン基は、単環、多環のいずれであってもよい。環状のアルキレン基の炭素数としては、3～20が好ましく、4～10がより好ましく、6～10がさらに好ましい。これら直鎖状、分岐状または環状のアルキレン基は、アルキレン基中の水素原子がフッ素原子で置換されていてもよい。

アリーレン基は、上述した式(1)中の連結基がアリーレン基である場合と同義である。

芳香族ヘテロ環基としては、特に限定されないが、5員環または6員環が好ましい。また、芳香族ヘテロ環基は、単環でも縮合環であってもよく、単環または縮合数が2～8の縮合環が好ましく、単環または縮合数が2～4の縮合環がより好ましい。

式(A1-3)および(A1-4)中、 X^3 は、上述した式(1)の Y^1 と同義であり、酸基またはその塩が好ましい。

式(A1-4)中、 Y^4 が $-P(=O)R^0-$ で表される場合、 R^0 としての炭化水素基は、炭素数1～6のアルキル基、炭素数6～12のアリール基であることが好ましい。

Y^4 が $-CR^1R^2-$ で表される場合、炭化水素基は、炭素数1～6のアルキル基であることが好ましい。また、 R^1 と R^2 が連結して環を形成しても良い。

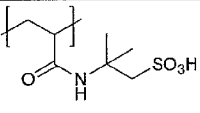
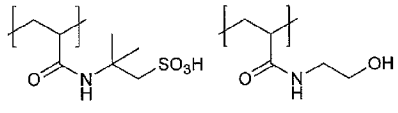
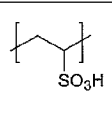
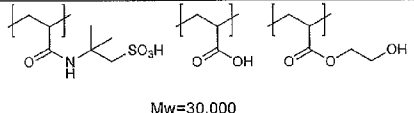
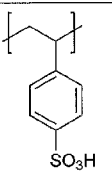
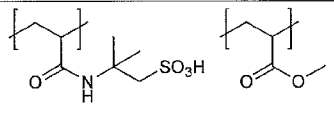
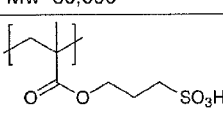
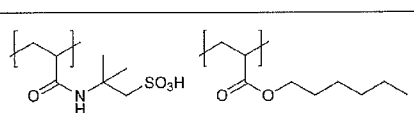
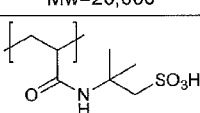
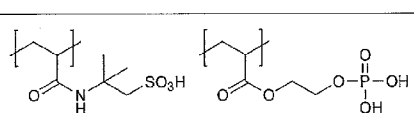
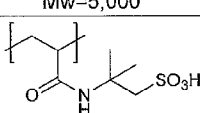
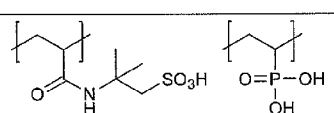
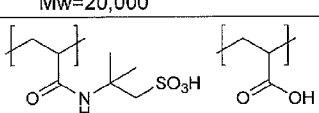
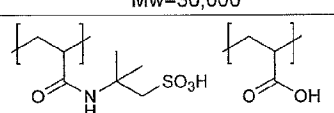
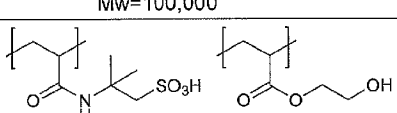
Y^4 が $-C(=O)NR^3-$ で表される場合、 R^3 としての炭化水素基は、炭素数1～6のアルキル基および炭素数6～12のアリール基から選択されるいずれかの基であることが好ましい。

[0041] 上記重合体(A1)の重量平均分子量は、1000以上が好ましく、1000～1000万がより好ましく、3000～100万がさらに好ましく、4000～400,000が特に好ましい。

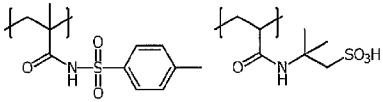
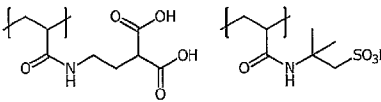
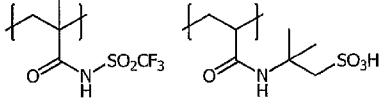
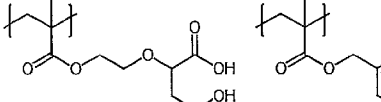
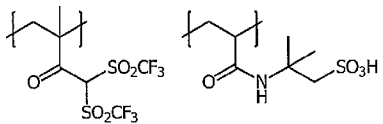
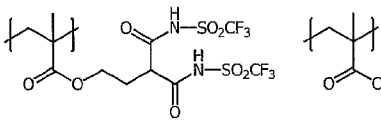
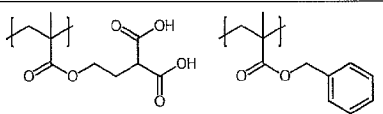
[0042] 上記重合体(A1)の具体例としては、下記表に記載の化合物および下記

化合物の塩が挙げられるが、これらに限定されるものではない。その他、ナフィオン（登録商標）に代表されるパーフルオロカーボンスルホン酸ポリマーを用いることもできる。

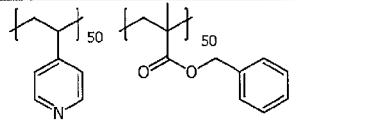
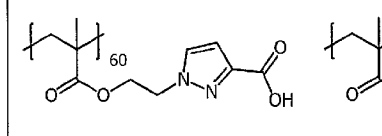
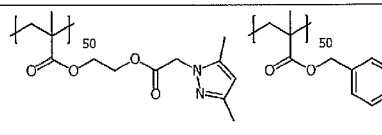
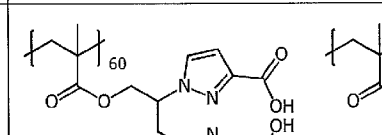
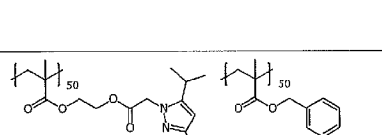
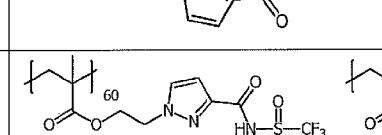
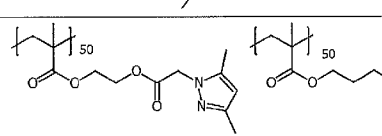
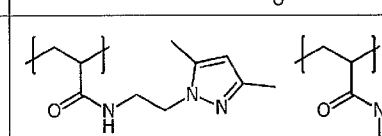
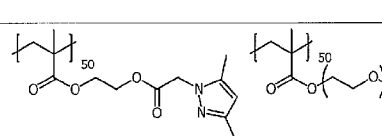
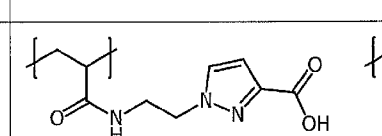
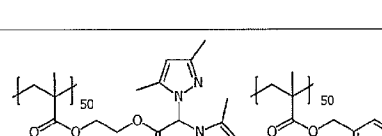
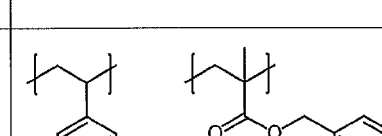
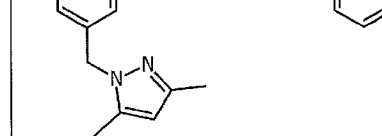
[表1]

P-1	 Mw=100,000	P-9	 Mw=30,000
P-2	 Mw=10,000	P-10	 Mw=30,000
P-3	 Mw=30,000	P-11	 Mw=30,000
P-4	 Mw=20,000	P-12	 Mw=30,000
P-5	 Mw=5,000	P-13	 Mw=30,000
P-6	 Mw=20,000	P-14	 Mw=30,000
P-7	 Mw=100,000	P-15	 Mw=20,000
P-8	 Mw=30,000		

[表2]

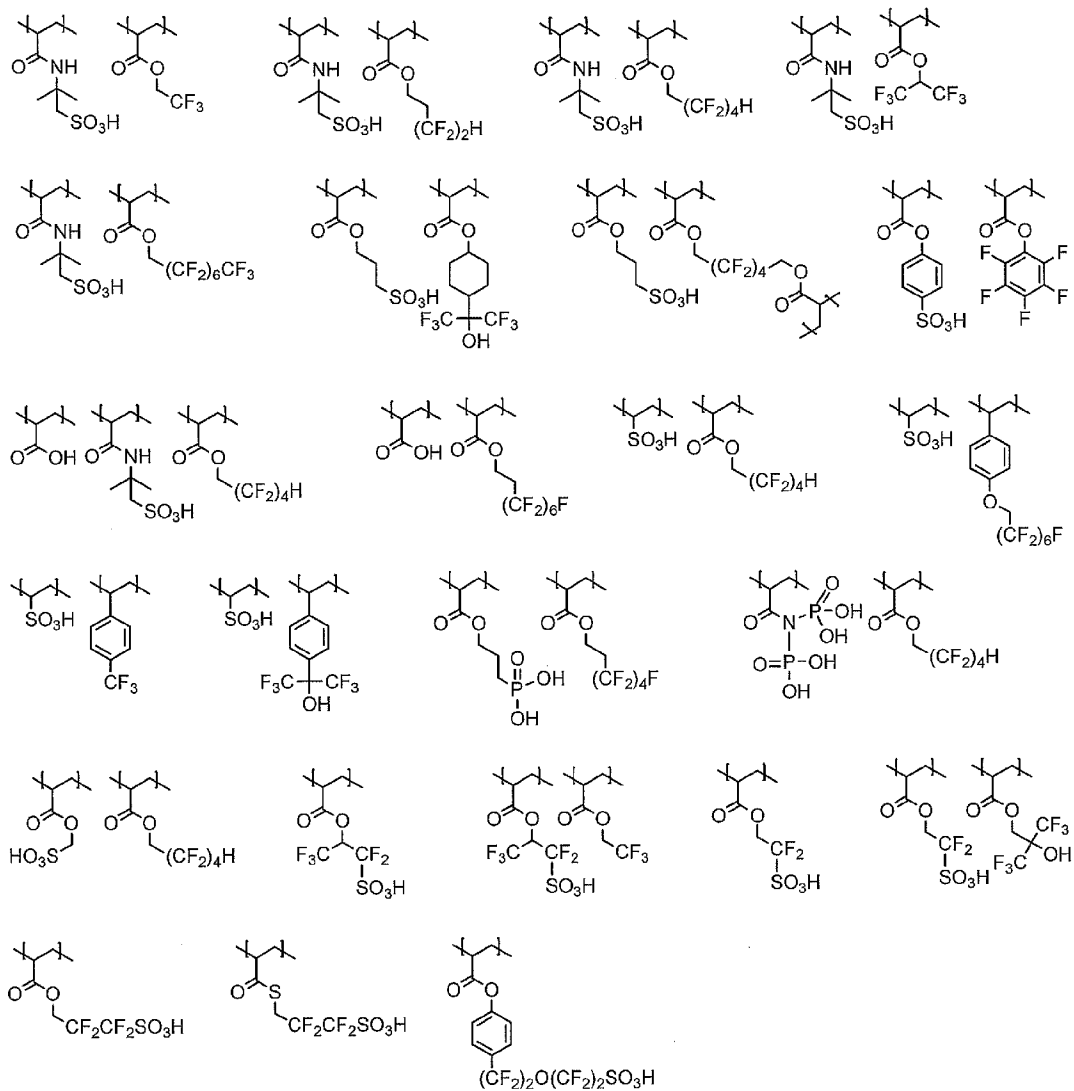
P-16	 Mw=30,000	P-20	 Mw=30,000
P-17	 Mw=30,000	P-21	 Mw=20,000
P-18	 Mw=30,000	P-22	 Mw=20,000
P-19	 Mw=20,000		

[表3]

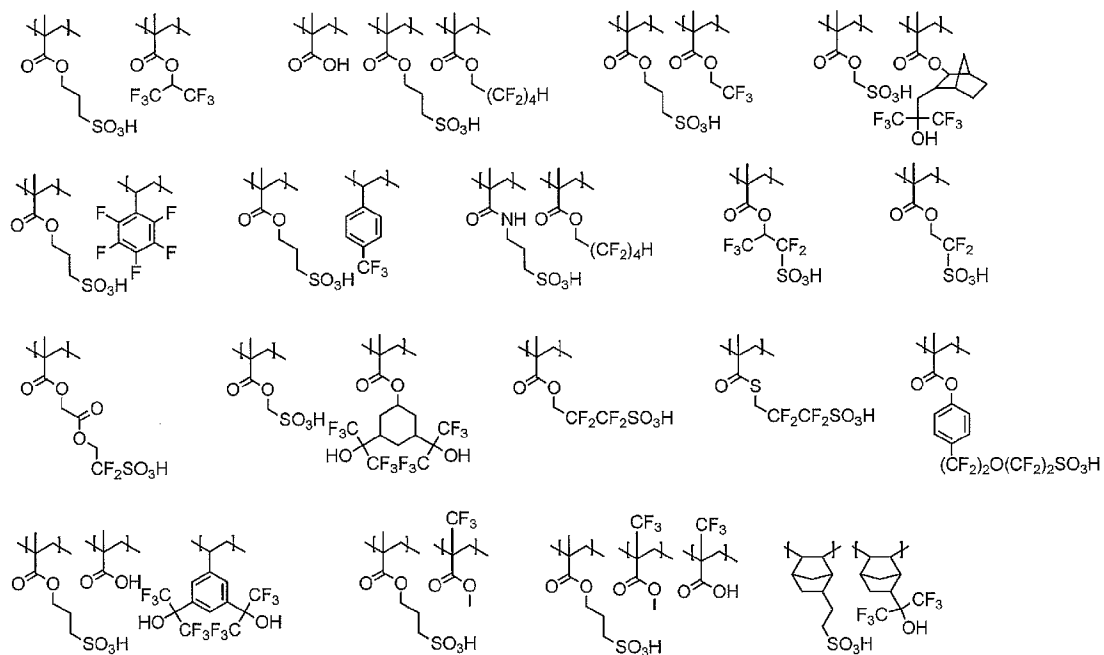
P-23		P-30	
P-24		P-31	
P-25		P-32	
P-26		P-33	
P-27		P-34	
P-28		P-35	
P-29		P-36	

[0043]

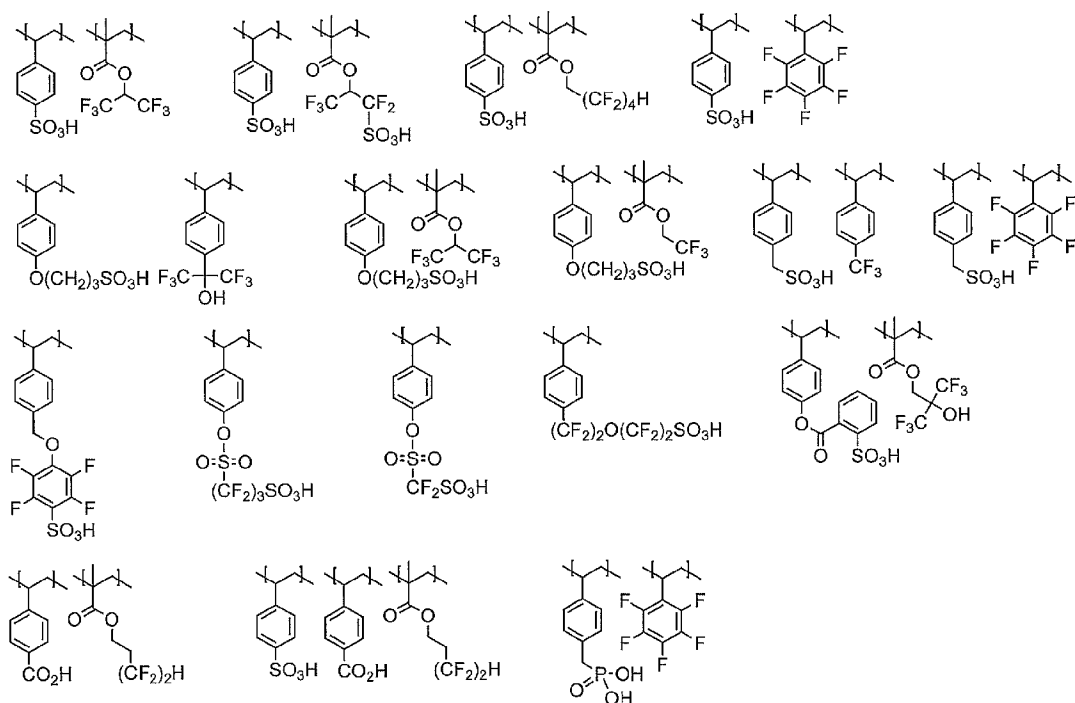
[化10]



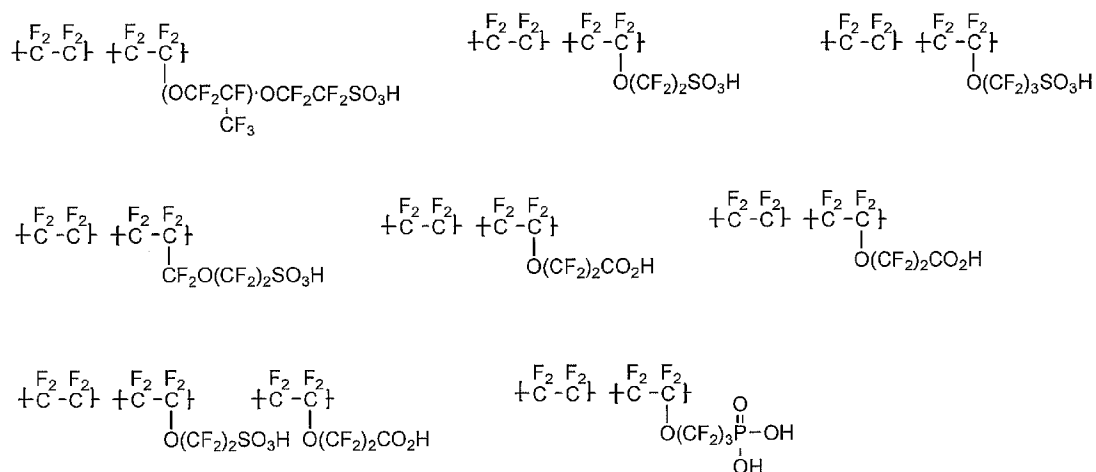
[化11]



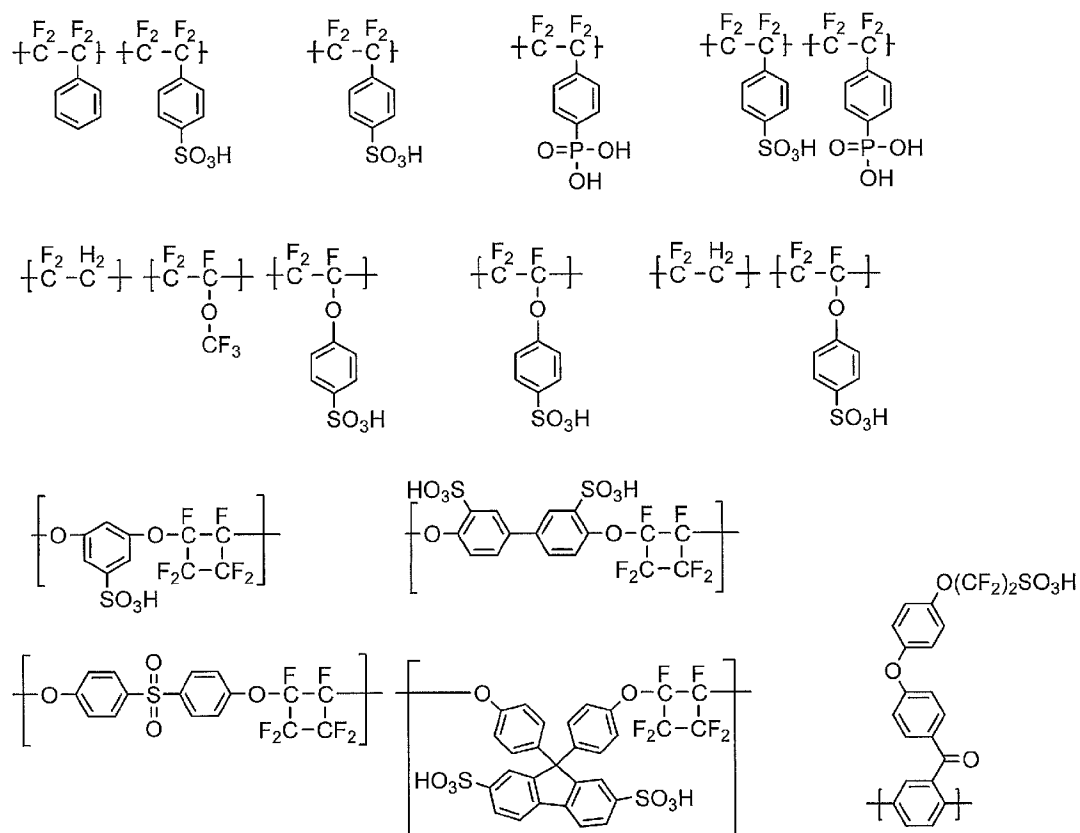
[化12]



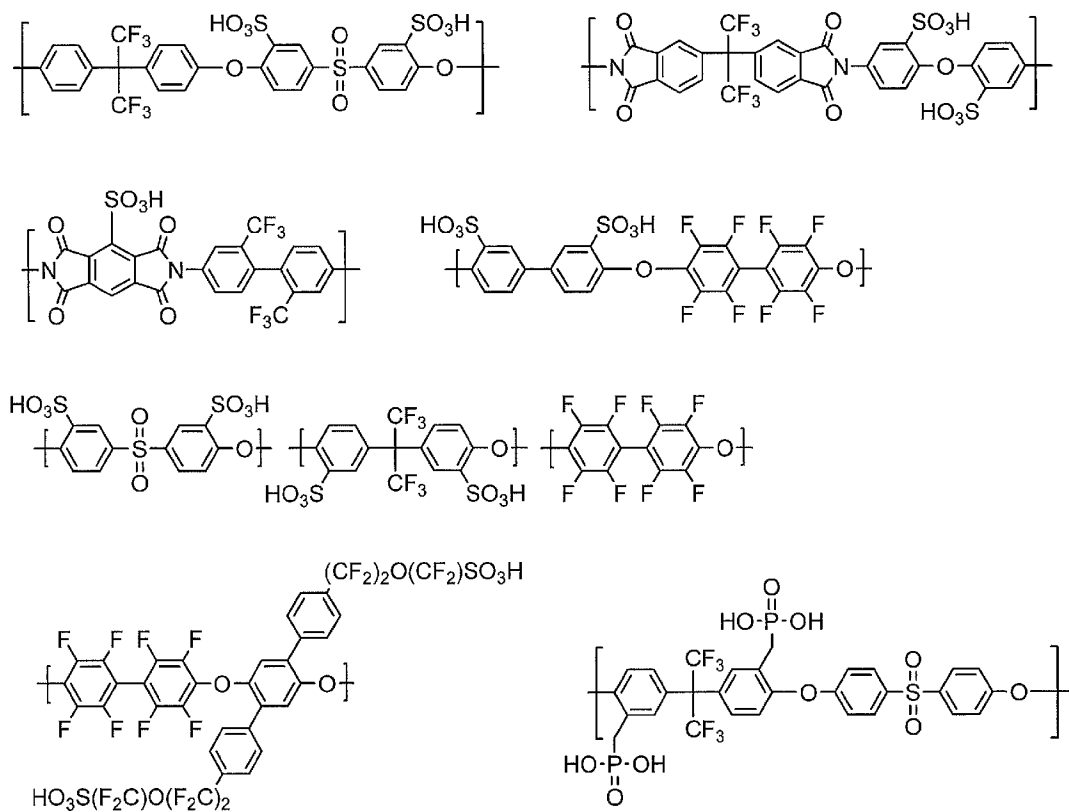
[化13]



[化14]

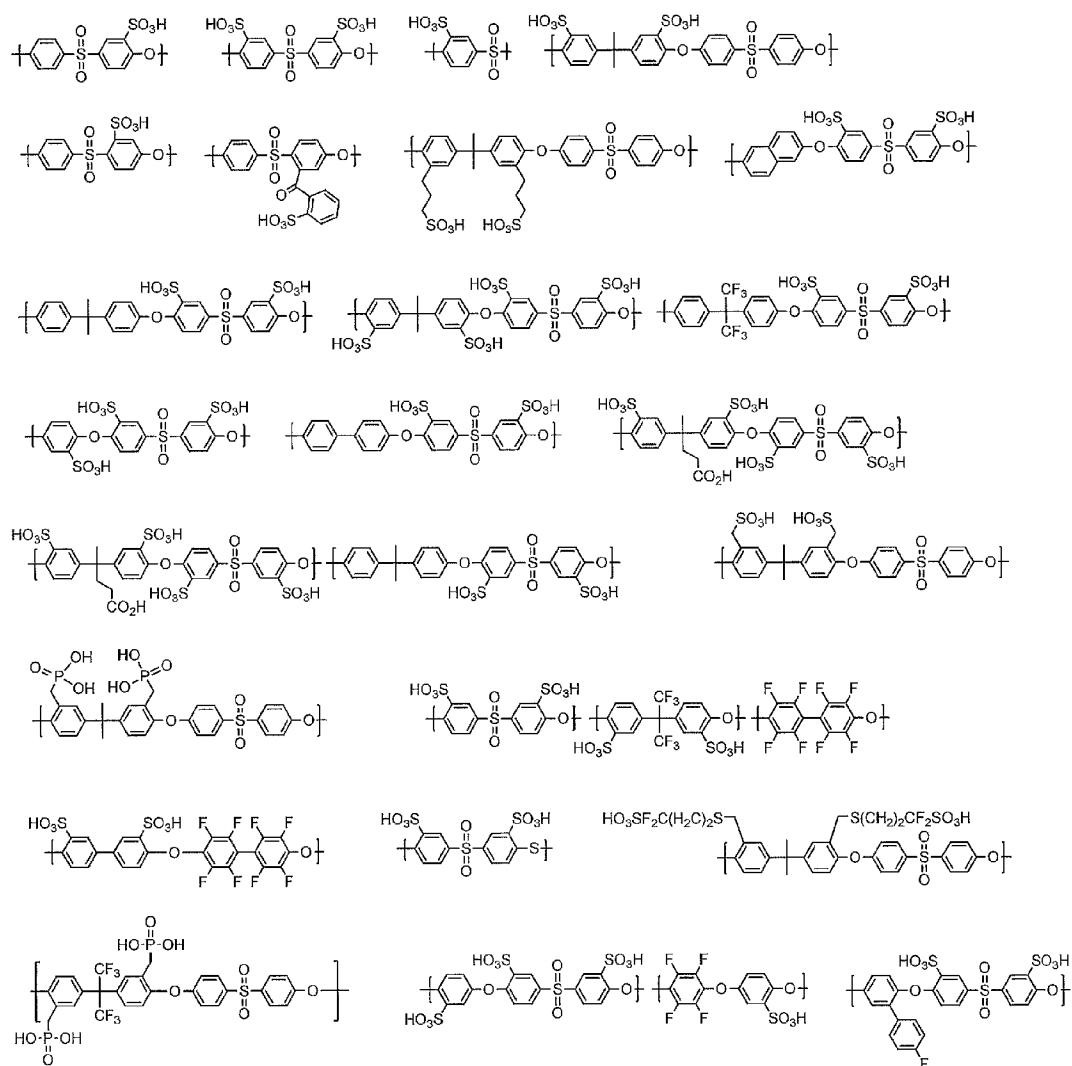


[化15]

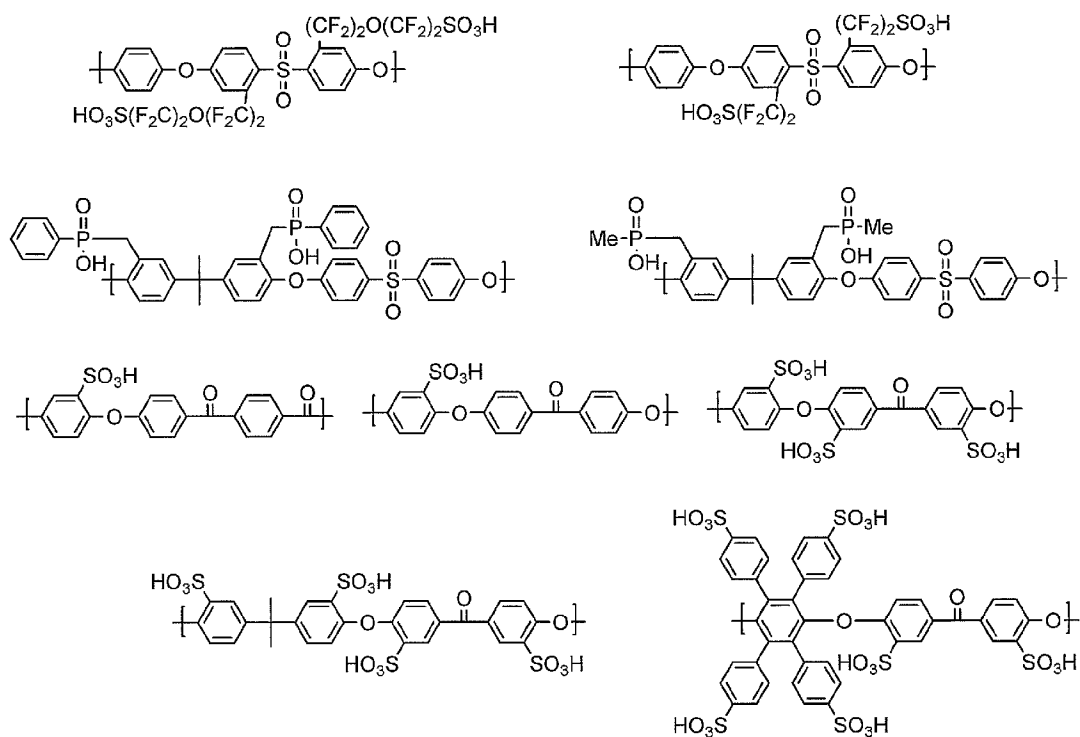


[0044]

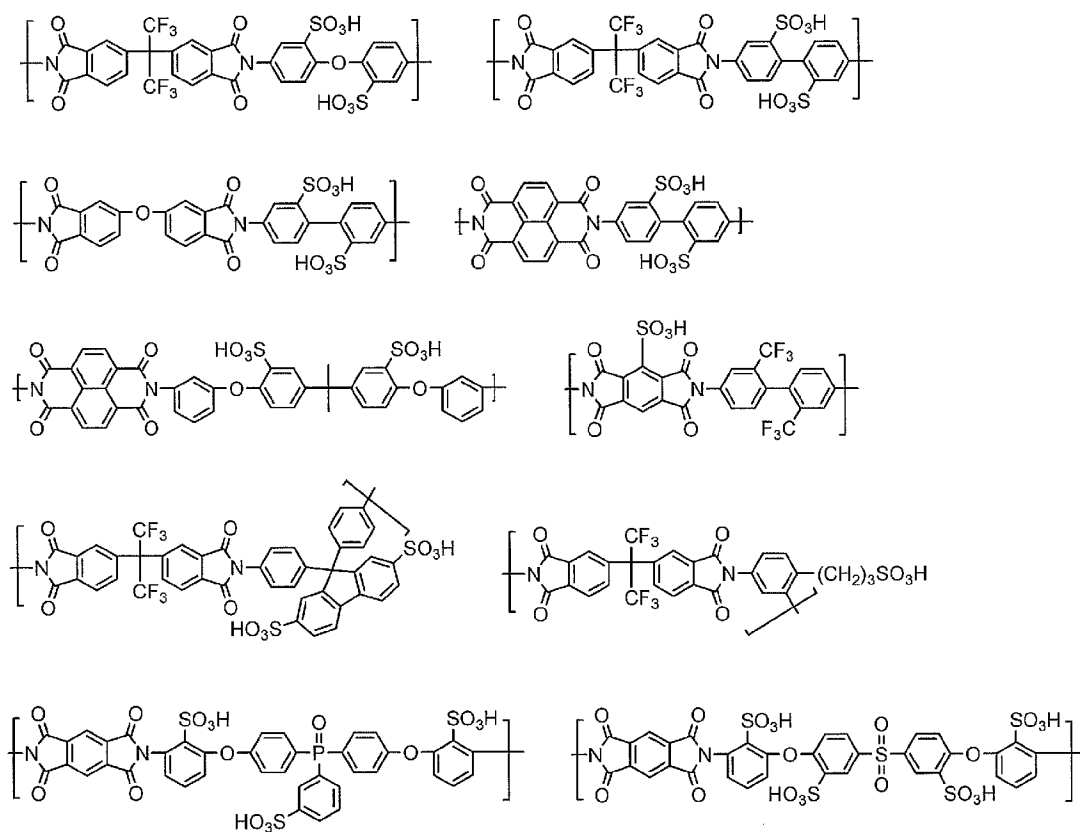
[化16]



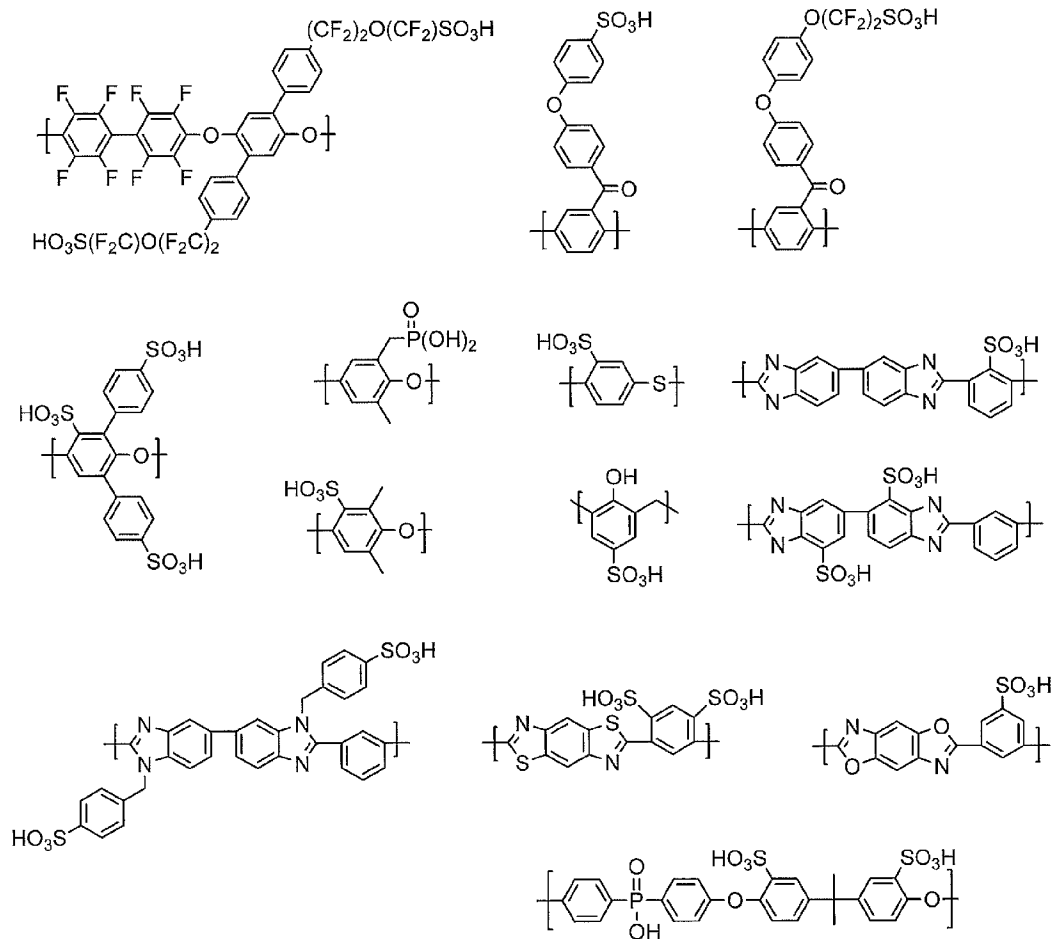
[化17]



[化18]



[化22]



[0045] 本発明の製造方法で得られる近赤外線吸収性化合物は、配位部位を含む重合体（A1）と金属成分との反応で得られる化合物である。例えば、酸基イオン部位を含む重合体（A2）および銅イオンを含むポリマータイプの銅化合物であり、具体的には、重合体（A2）が有する酸基イオン部位を配位子とするポリマータイプの銅錯体であることが好ましい。

図2は、酸基イオンを含む重合体（A2）および銅イオンを含む化合物の一例を示すイメージ図であって、2は銅イオンを、3は重合体の主鎖を、4は重合体の側鎖を、5は酸基またはその塩に由来する酸基イオン部位5をそれぞれ示している。この場合、酸基イオン部位5が銅に結合（例えば、配位結合）し、銅を起点として、重合体の側鎖4間に架橋構造を形成する。このような構成とすることにより、加熱しても、銅化合物の構造が壊れにくく、耐熱性に優れた硬化膜が得られると推定される。また、重合体が有する酸基

イオン部位と、金属成分（銅成分）に由来する銅とを結合させることができるので、銅の含有量をより多くすることができ、結果として、近赤外線遮蔽性がより向上する傾向にあると推定される。また、加熱しても銅が抜け落ちにくいという利点もある。

[0046] <近赤外線吸収性組成物>

本発明で得られる近赤外線吸収性組成物は、少なくとも上述した製造方法で得られた近赤外線吸収性化合物を少なくとも含んでいればよいが、必要に応じて、上記近赤外線吸収性化合物以外の他の近赤外線吸収性化合物、溶剤、硬化性化合物、バインダーポリマー、界面活性剤、重合開始剤、その他の成分を含有してもよい。

[0047] <他の近赤外線吸収性化合物>

本発明で得られる近赤外線吸収性組成物には、近赤外線吸収能をさらに向上させる目的で、他の近赤外線吸収性化合物を配合してもよい。本発明で用いる他の近赤外線吸収性化合物は、通常極大吸収波長領域が700～2500 nm、好ましくは700～1000 nmの範囲内（近赤外線領域）に極大吸収波長を有するものであれば、特に制限されるものではない。

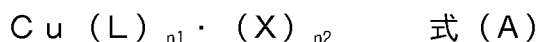
他の近赤外線吸収性化合物としては、銅化合物が好ましく、銅錯体がより好ましい。

他の近赤外線吸収性化合物を配合する場合、上記近赤外線吸収性化合物と他の近赤外線吸収性化合物の比（質量比）は、50：50～95：5とすることが好ましく、70：30～90：10とすることがより好ましい。

他の近赤外線吸収性化合物が銅錯体である場合、銅に配位する配位子Lとしては、銅イオンと配位結合可能であれば特に限定されないが、銅に対しアニオンで配位する配位部位、および、銅に対し非共有電子対で配位する配位部位から選ばれる1種以上を含む化合物が挙げられる。例えば、スルホン酸、カルボン酸、カルボニル（エステル、ケトン）、アミン、アミド、スルホンアミド、ウレタン、ウレア、アルコール、チオールなどを含む化合物が挙げられる。これらの中でも、カルボン酸およびスルホン酸が好ましく、スル

ホン酸がより好ましい。

[0048] 上記銅錯体としては、例えば、下式（A）で表される銅錯体が挙げられる。

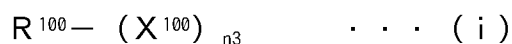


上記式（A）中、Lは、銅に配位する配位子を表し、Xは、存在しないか、ハロゲン原子、 H_2O 、 NO_3 、 ClO_4 、 SO_4 、 CN 、 SCN 、 BF_4 、 PF_6 、 BPh_4 （Phはフェニル基を表す）またはアルコールを表す。 $n1$ 、 $n2$ は、各々独立に1～4の整数を表す。

配位子Lは、銅に対し配位する配位部位であり、例えば銅に配位可能な原子としてC、N、O、Sを含む置換基を有するものであり、さらに好ましくはNやO、Sなどの孤立電子対を持つ基を有するものである。配位部位は分子内に1種類に限定されず、2種以上を含んでも良く、解離しても非解離でも良い。非解離の場合、Xは存在しない。

上記銅錯体は、中心金属の銅に配位子が配位した銅化合物であり、銅は、通常2価の銅である。例えば銅成分に対して、配位子となる化合物またはその塩を混合・反応等させて得ることができる。

[0049] 配位子となる化合物またはその塩としては、特に限定されないが、下記一般式（i）で表される化合物が好ましい。



一般式（i）中、 X^{100} は配位部位を表し、 $n3$ は1～6の整数を表し、 R^{100} は単結合またはn価の基を表す。

一般式（i）中、 X^{100} は、アニオンで配位する配位部位（例えば酸基またはその塩）および非共有電子対で配位する配位部位から選ばれる1種以上であることが好ましく、アニオンで配位する配位部位を1種以上含むことが好ましい。

[0050] 上記アニオンは、銅成分中の銅原子に配位可能なアニオンを含むものであればよく、例えば、酸素アニオン、窒素アニオンまたは硫黄アニオンを含むことが好ましい。

アニオンで配位する配位部位は、例えば、上述した群（A N）から選択される少なくとも１種であることが好ましい。

[0051] 非共有電子対で配位する配位部位は、配位原子として、酸素原子、窒素原子、硫黄原子またはリン原子を含むことが好ましく、酸素原子、窒素原子または硫黄原子を含むことがより好ましく、窒素原子を含むことがさらに好ましい。また、非共有電子対で配位する配位原子が窒素原子であり、かかる窒素原子に隣接する原子が炭素原子である態様が好ましく、かかる炭素原子が置換基を有することも好ましい。このような構成とすることにより、銅錯体の構造がより歪みやすくなるため、色価をより向上させることができる。置換基は、炭素数１～１０のアルキル基、炭素数６～１２のアリール基、カルボン酸基、炭素数１～１２のアルコキシ基、炭素数２～１２のアシル基、炭素数１～１２のアルキルチオ基、ハロゲン原子が好ましい。

非共有電子対で配位する配位原子は、環に含まれていてもよいし、上述した群（U E）から選択される少なくとも１種の部分構造に含まれていてもよい。

[0052] 非共有電子対で配位する配位原子が環に含まれる場合、配位原子を含む環は、単環であっても多環であってもよく、また、芳香族であっても非芳香族であってもよい。配位原子を含む環は、５～１２員環が好ましく、５～７員環がより好ましく、５員環または６員環がさらに好ましい。

非共有電子対で配位する配位原子を含む環は、置換基を有していてもよい。置換基としては、炭素数１～１０の直鎖状、分岐状または環状のアルキル基、炭素数６～１２のアリール基、ハロゲン原子、ケイ素原子、炭素数１～１２のアルコキシ基、炭素数１～１２のアシル基、炭素数１～１２のアルキルチオ基、カルボン酸基等が挙げられる。上記置換基は、さらに置換基を有していてもよい。このような置換基としては、例えば、非共有電子対で配位する配位原子を含む環からなる基、上述した群（U E）から選択される少なくとも１種の部分構造を含む基、炭素数１～１２のアルキル基、炭素数１～１２のアシル基、ヒドロキシ基などが挙げられる。

[0053] 一般式 (i) 中、 n_3 は 1 ~ 6 の整数を表し、1 ~ 3 の整数が好ましく、2 または 3 がより好ましい。

一般式 (i) 中、 R^{100} は単結合または n 価の基を表す。 n 価の基としては、 n 価の有機基、または、 n 価の有機基と、 $-O-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NR^{N1}-$ 、 $-CO-$ 、 $-CS-$ との組み合わせからなる基が好ましい。 n 価の有機基は、炭化水素基、オキシアルキレン基、ヘテロ環基等が挙げられる。また、 n 価の基は、以下の群 (AN-1) から選択される少なくとも 1 種を含む基、非共有電子対で配位する配位原子を含む環、または、以下の群 (UE-1) から選択される少なくとも 1 種を含む基であってもよい。

炭化水素基は、脂肪族炭化水素基または芳香族炭化水素基が好ましい。炭化水素基は、置換基を有していてもよく、置換基としては、アルキル基、ハロゲン原子（好ましくはフッ素原子）、重合性基（例えば、ビニル基、（メタ）アクリロイル基、エポキシ基、オキセタン基など）、スルホン酸基、カルボン酸基、リン原子を含有する酸基、カルボン酸エステル基（例えば $-CO_2CH_3$ ）、ヒドロキシ基、アルコキシ基（例えばメトキシ基）、アミノ基、カルバモイル基、カルバモイルオキシ基、ハロゲン化アルキル基（例えばフルオロアルキル基、クロロアルキル基）、（メタ）アクリロイルオキシ基等が挙げられる。炭化水素基が置換基を有する場合、さらに置換基を有していてもよく、置換基としてはアルキル基、上記重合性基、ハロゲン原子等が挙げられる。

上記炭化水素基が 1 価の場合、アルキル基、アルケニル基またはアリール基が好ましく、アリール基がより好ましい。炭化水素基が 2 価の場合、アルキレン基、アリーレン基、オキシアルキレン基が好ましく、アリーレン基がより好ましい。炭化水素基が 3 価以上の場合には、上記 1 価の炭化水素基または 2 価の炭化水素基に対応するものが好ましい。

アルキル基及びアルキレン基は、直鎖状、分岐状または環状のいずれであってもよい。直鎖状のアルキル基及びアルキレン基の炭素数は、1 ~ 20 が好ましく、1 ~ 12 がより好ましく、1 ~ 8 がさらに好ましい。分岐状のアル

ルキル基及びアルキレン基の炭素数は、3～20が好ましく、3～12がより好ましく、3～8がさらに好ましい。環状のアルキル基及びアルキレン基は、単環、多環のいずれであってもよい。環状のアルキル基及びアルキレン基の炭素数は、3～20が好ましく、4～10がより好ましく、6～10がさらに好ましい。

アルケニル基及びアルケニレン基の炭素数は、2～10が好ましく、2～8がより好ましく、2～4がさらに好ましい。

アリール基及びアリーレン基の炭素数は、6～18が好ましく、6～14がより好ましく、6～10がさらに好ましい。

ヘテロ環基は、脂環基の中にヘテロ原子があるもの、または、芳香族ヘテロ環基が挙げられる。ヘテロ環基としては、5員環または6員環が好ましい。また、ヘテロ環基は、単環または縮合環であり、単環または縮合数が2～8の縮合環が好ましく、単環または縮合数が2～4の縮合環がより好ましい。ヘテロ環基は、置換基を有していてもよく、置換基としては、上述した炭化水素基が有していてもよい置換基と同義である。

—NR^{NI}—において、R^{NI}は、水素原子、アルキル基、アリール基またはアラルキル基を表す。R^{NI}におけるアルキル基としては、鎖状、分枝状、環状のいずれであってもよい。直鎖状または分岐状のアルキル基の炭素数は、1～20が好ましく、1～12がより好ましい。環状のアルキル基は、単環、多環のいずれであってもよい。環状のアルキル基の炭素数は、3～20が好ましく、4～14がより好ましい。

R^{NI}におけるアリール基の炭素数は、6～18が好ましく、6～14がより好ましい。具体的には、フェニル基、ナフチル基などが例示される。R^{NI}におけるアラルキル基としては、炭素数7～20のアラルキル基が好ましく、無置換の炭素数7～15のアラルキル基がより好ましい。

[0054] 配位子となる化合物の具体的な形態としては、少なくとも2箇所の配位部位を有する化合物が好ましい。具体的には、アニオンで配位する配位部位を1つ以上と非共有電子対で配位する配位原子を1つ以上とを含む化合物（以

下、化合物（B 1）ともいう）、非共有電子対で配位する配位原子を2つ以上有する化合物（以下、化合物（B 2）ともいう）、アニオンで配位する配位部位を2つ含む化合物（以下、化合物（B 3）ともいう）等が挙げられる。これらの化合物は、それぞれ独立に、1種または2種以上を組み合わせる用いることができる。

また、配位子となる化合物として、アニオンで配位する配位部位を1つ有する化合物を用いることもできる。

[0055] <<<<化合物（B 1）>>>>

化合物（B 1）は、1分子内中のアニオンで配位する配位部位と非共有電子対で配位する配位原子の合計が2つ以上であればよく、3つであってもよいし、4つであってもよい。

化合物（B 1）としては、例えば、下記式（i - 1）で表される化合物が好ましい。

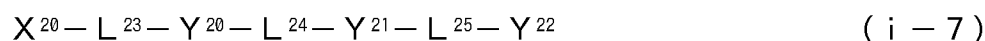
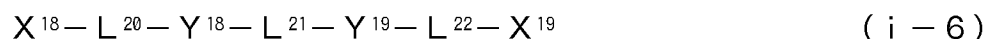


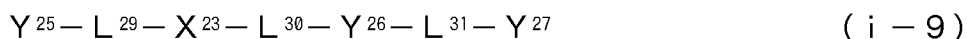
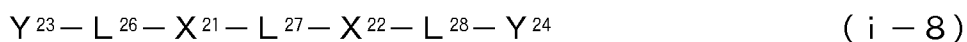
X^{11} は、上述した群（A N）で表される配位部位を表す。

Y^{11} は、上述した非共有電子対で配位する配位原子を含む環、または、群（U E）で表される部分構造を表す。

L^{11} は、単結合または2価の連結基を表す。2価の連結基としては、炭素数1～12のアルキレン基、炭素数6～12のアリーレン基、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-O-$ 、または、これらの組み合わせからなる基が好ましい。

[0056] 化合物（B 1）のより詳細な例として、下記一般式（i - 2）～（i - 9）で表される化合物も挙げられる。



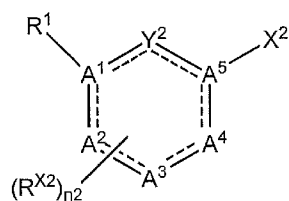


一般式 (i-2) ~ (i-9) 中、 $X^{12} \sim X^{14}$ 、 X^{16} 、 $X^{18} \sim X^{20}$ はそれぞれ独立して、上述した群 (AN) で表される配位部位を表す。また、 X^{15} 、 X^{17} 、 $X^{21} \sim X^{23}$ はそれぞれ独立して、上述した群 (AN-1) で表される配位部位を表す。

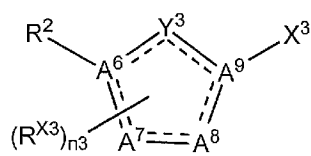
一般式 (i-2) ~ (i-9) 中、 $L^{12} \sim L^{31}$ はそれぞれ独立して単結合または2価の連結基を表す。2価の連結基は、一般式 (i-1) 中の L^1 が2価の連結基を表す場合と同義である。

[0057] 化合物 (B1) としては、式 (i-10) または式 (i-11) で表される化合物が好ましい。

[化23]



式 (i-10)



式 (i-11)

式 (i-10) 中、 X^2 は、アニオンで配位する配位部位を含む基を表す。 Y^2 は、酸素原子、窒素原子、硫黄原子またはリン原子を表す。 A^1 および A^5 は、それぞれ独立して炭素原子、窒素原子またはリン原子を表す。 $A^2 \sim A^4$ は、それぞれ独立して炭素原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子またはリン原子を表す。 R^1 は、置換基を表す。 R^{X2} は、置換基を表す。 n_2 は0~3の整数を表す。

式 (i-10) 中、 X^2 は、上記アニオンで配位する配位部位を含む基のみからなってもよいし、上記アニオンで配位する配位部位を含む基が置換基を有していてもよい。アニオンで配位する配位部位を含む基が有していてもよい置換基は、ハロゲン原子、カルボン酸基、ヘテロ環基が挙げられる。置換基としてのヘテロ環基は、単環であっても多環であってもよく、また、芳香族であっても非芳香族であってもよい。ヘテロ環を構成するヘテロ原子

の数は1～3が好ましい。ヘテロ環を構成するヘテロ原子は、窒素原子が好ましい。

式(i-10)中、Y²は、酸素原子、窒素原子または硫黄原子が好ましく、酸素原子または窒素原子がより好ましく、窒素原子がさらに好ましい。

式(i-10)中、A¹およびA⁵は、炭素原子が好ましい。

式(i-10)中、A²およびA³は、炭素原子を表すことが好ましい。A⁴は、炭素原子または窒素原子を表すことが好ましい。

式(i-10)中、R¹は、上述した非共有電子対で配位する配位原子を含む環が有していてもよい置換基と同義である。

式(i-10)中、R^{X2}は、上述した非共有電子対で配位する配位原子を含む環が有していてもよい置換基と同義であり、好ましい範囲も同様である。

式(i-10)中、n²は0～3の整数を表し、0または1が好ましく、0がより好ましい。

式(i-10)で表される化合物は、Y²を含むヘテロ環が、単環構造であってもよいし、多環構造であってもよい。Y²を含むヘテロ環が単環構造である場合の具体例としては、ピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環、トリアジン環、ピラン環等が挙げられる。Y²を含むヘテロ環が多環構造である場合の具体例としては、キノリン環、イソキノリン環、キノキサリン環、アクリジン環等が挙げられる。

[0058] 式(i-11)中、X³は、上記アニオンで配位する配位部位を含む基を表す。Y³は、酸素原子、窒素原子、硫黄原子またはリン原子を表す。A⁶およびA⁹は、それぞれ独立して炭素原子、窒素原子またはリン原子を表す。A⁷およびA⁸は、それぞれ独立して炭素原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子またはリン原子を表す。R²は、置換基を表す。R^{X3}は、置換基を表す。n³は0～2の整数を表す。

式(i-11)中、X³は、式(i-10)中のX²と同義であり、好ましい範囲も同様である。

式(i-11)中、Y³は、酸素原子、窒素原子または硫黄原子が好ましく

、酸素原子または窒素原子がより好ましい。

式 (i-11) 中、 A^6 は、炭素原子または窒素原子が好ましい。 A^9 は、炭素原子が好ましい。

式 (i-11) 中、 A^7 は、炭素原子が好ましい。 A^8 は、炭素原子、窒素原子または硫黄原子が好ましい。

式 (i-11) 中、 R^2 は、疎水的な置換基が好ましく、炭素数 1～30 の炭化水素基がより好ましく、炭素数 3～30 のアルキル基または炭素数 6～30 のアリール基がさらに好ましく、炭素数 3～15 のアルキル基が特に好ましい。

式 (i-11) 中、 R^{x3} は、式 (i-10) 中の R^{x2} と同義であり、好ましい範囲も同様である。

式 (i-11) 中、 $n3$ は、0 または 1 が好ましく、0 がより好ましい。

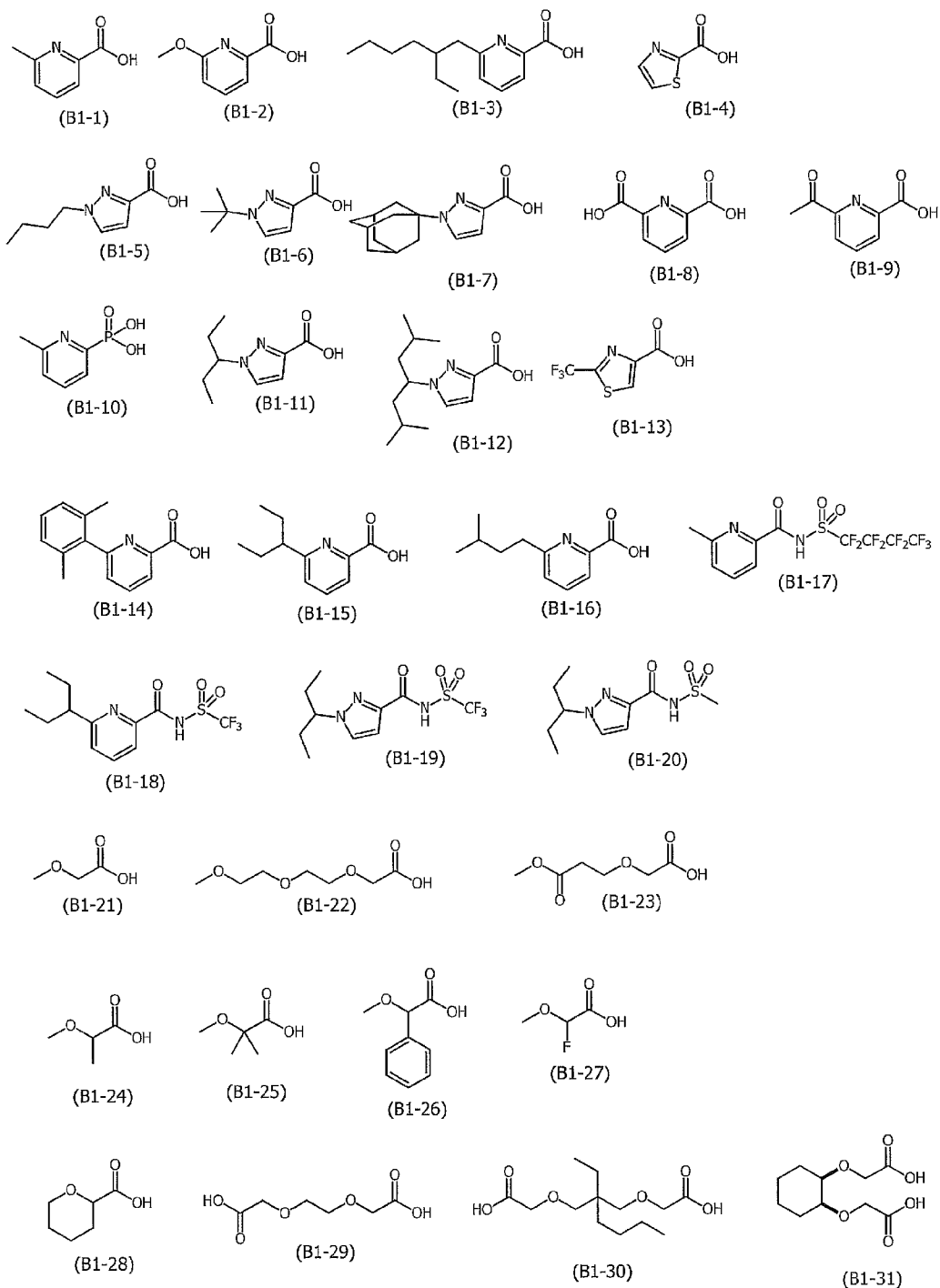
式 (i-11) で表される化合物は、 Y^3 を含むヘテロ環が、単環構造であってもよいし、多環構造であってもよい。 Y^3 を含むヘテロ環が単環構造である場合の具体例としては、ピラゾール環、イミダゾール環、トリアゾール環、オキサゾール環、チアゾール環、イソチアゾール環等が挙げられる。 Y^3 を含むヘテロ環が多環構造である場合の具体例としては、インドール環、イソインドール環、ベンゾフラン環、イソベンゾフラン環等が挙げられる。

特に、式 (i-11) で表される化合物は、ピラゾール環を含む化合物であってピラゾール環の 5 位に 2 級または 3 級のアルキル基を有することが好ましい。本願明細書において、式 (i-11) で表される化合物が、ピラゾール環を含む化合物である場合のピラゾール環の 5 位とは、上記 (i-11) 中の Y^3 および A^6 が窒素原子を表し、 $A^7 \sim A^9$ が炭素原子を表す場合の R^2 の置換位置をいう。ピラゾール環の 5 位における 2 級または 3 級のアルキル基の炭素数は、3～15 が好ましく、3～12 がより好ましい。

化合物 (B1) の分子量は、1000 以下が好ましく、750 以下がより好ましく、600 以下がさらに好ましい。また、化合物 (B1) の分子量は、50 以上が好ましく、80 以上がより好ましい。

[0059] 化合物（B 1）の具体例としては、以下が挙げられる。

[化24]



[0060] <<<<化合物（B 1）の塩>>>>

化合物（B 1）の塩、すなわち、アニオンで配位する配位部位の塩を含む化合物としては、例えば金属塩が好ましい。金属塩を構成する金属原子は、

アルカリ金属原子またはアルカリ土類金属原子が好ましい。アルカリ金属原子としては、ナトリウム、カリウム等が挙げられる。アルカリ土類金属原子としては、カルシウム、マグネシウム等が挙げられる。

[0061] <<<<化合物 (B 2) >>>>

化合物 (B 2) は、1 分子内に、非共有電子対で配位する配位原子を 2 つ以上有していればよく、3 つ以上有していてもよく、2 ～ 4 つ有していることが好ましい。

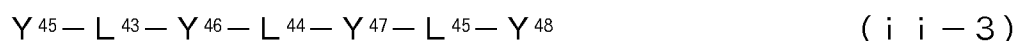
化合物 (B 2) は、例えば、下記一般式 (i i - 1) で表される化合物が好ましい。



一般式 (i i - 1) 中、 Y^{40} および Y^{41} はそれぞれ独立して、非共有電子対で配位する配位原子を含む環、または、群 (UE) で表される部分構造を表す。

一般式 (i i - 1) 中、 L^{40} は、単結合または 2 価の連結基を表す。 L^{40} が 2 価の連結基を表す場合、炭素数 1 ～ 12 のアルキレン基、炭素数 6 ～ 12 のアリーレン基、 $-SO-$ 、 $-O-$ 、 $-SO_2-$ または、これらの組み合わせからなる基が好ましく、炭素数 1 ～ 3 のアルキレン基、フェニレン基または $-SO_2-$ が好ましい。

[0062] 化合物 (B 2) のより詳細な例として、下記一般式 (i i - 2) または (i i - 3) で表される化合物も挙げられる。



一般式 (i i - 2) および (i i - 3) 中、 Y^{42} 、 Y^{44} 、 Y^{45} および Y^{48} はそれぞれ独立して、非共有電子対で配位する配位原子を含む環、または、群 (UE) で表される部分構造を表す。

また、 Y^{43} 、 Y^{46} 、 Y^{47} はそれぞれ独立して、非共有電子対で配位する配位原子を含む環、または、上述した群 (UE - 1) で表される部分構造である。

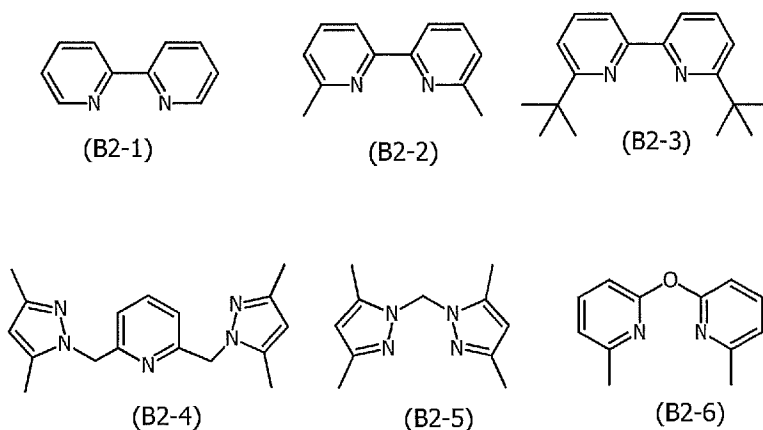
一般式 (i i - 2) および (i i - 3) 中、 $L^{41} \sim L^{45}$ はそれぞれ独立して

単結合または２価の連結基を表す。２価の連結基は、一般式（ $i i - 1$ ）中の L^{40} が２価の連結基を表す場合と同義であり、好ましい範囲も同様である。

化合物（Ｂ２）の分子量は、１０００以下が好ましく、７５０以下がより好ましく、６００以下がさらに好ましい。また、化合物（Ｂ２）の分子量は、５０以上が好ましく、８０以上がより好ましい。

[0063] 化合物（Ｂ２）の具体例としては、以下が挙げられる。

[化25]



[0064] <<<<化合物（Ｂ３）>>>>

化合物（Ｂ３）は、アニオンで配位する配位部位を２つ有する。アニオンで配位する配位部位は、上述したアニオンで配位する配位部位と同義である。

化合物（Ｂ３）としては、下記一般式（ $i i i - 1$ ）で表される化合物が好ましい。



一般式（ $i i i - 1$ ）中、 X^{50} および X^{51} は、それぞれ独立に、アニオンで配位する配位部位を表し、上述したアニオンで配位する配位部位と同義であり、モノアニオン性配位部位が好ましい。

一般式（ $i i i - 1$ ）中、 L^{50} は、単結合または２価の連結基を表す。２価の連結基としては、炭素数１～２０のアルキレン基、炭素数２～１０のアルケニレン基、炭素数６～１８のアリーレン基、ヘテロ環基、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^{N1}-$ 、 $-CO-$ 、 $-CS-$ 、 $-SO_2-$ 、または、これらの組み合わせ

からなる基が好ましい。R^Mは、水素原子、炭素数1～12のアルキル基、炭素数6～18のアリール基または炭素数7～20のアラルキル基が好ましい。

化合物(B3)は、スルホン酸基およびカルボン酸基から選ばれる1種以上を含むことが好ましく、スルホン酸基およびカルボン酸基を含むことが更に好ましい。スルホン酸基およびカルボン酸基から選ばれる少なくとも1種を有する化合物を用いることにより、色価をより向上させることができる。

化合物(B3)の分子量は、1000以下が好ましく、750以下がより好ましく、600以下がさらに好ましい。また、化合物(B3)の分子量は、50以上が好ましく、80以上がより好ましい。

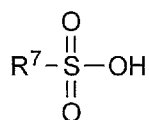
[0065] <<<<アニオンで配位する配位部位を1つ有する化合物>>>>

配位子となる化合物としては、アニオンで配位する配位部位を1つ有する化合物を用いることもできる。例えば、有機酸化合物（例えば、スルホン酸基を有する化合物（スルホン酸化合物）、カルボン酸基を有する化合物（カルボン酸化合物））またはその塩なども挙げられる。

スルホン酸化合物は、下記式(1)で表されるスルホン酸化合物またはその塩であることが好ましい。

式(1)

[化26]



式(1)中、R⁷は1価の有機基を表す。

具体的な1価の有機基としては、特に限定されないが、直鎖状、分岐状または環状のアルキル基、アルケニル基、アリール基を挙げることができる。ここで、これらの基は、2価の連結基（例えば、アルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基、-O-、-S-、-CO-、-COO-、-OCO-、-SO₂-、-NR-（Rは水素原子あるいはアルキル基）など）を介

した基であってもよい。また 1 価の有機基は置換基を有していてもよい。

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

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

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

[0066] 2 価の連結基であるアルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基としては、前述のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基から水素原子を 1 個除いて誘導される 2 価の連結基が挙げられる。

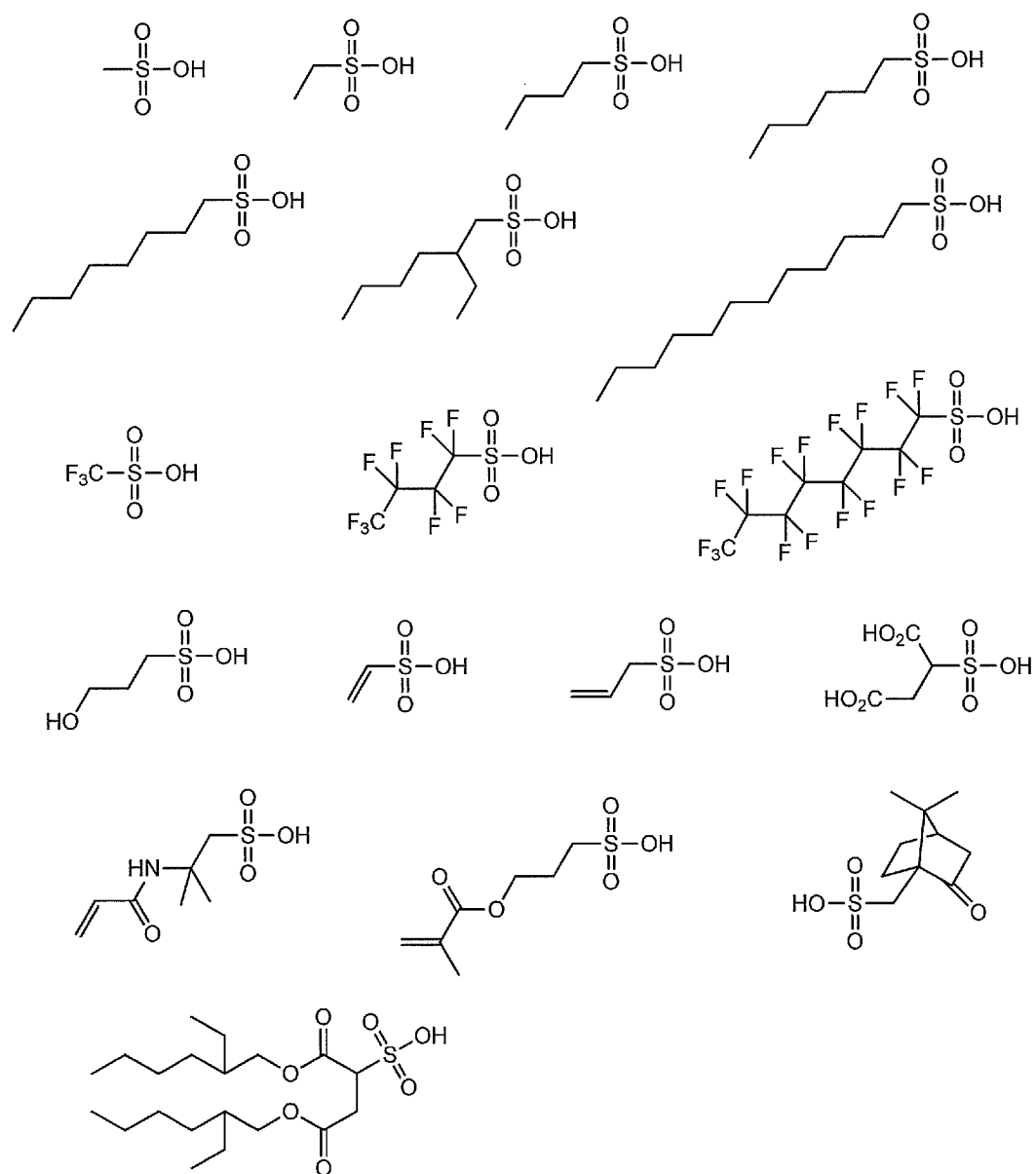
1 価の有機基が有していてもよい置換基としては、アルキル基、重合性基（例えば、ビニル基、（メタ）アクリロイル基、エポキシ基、オキセタン基など）、ハロゲン原子、カルボン酸基、カルボン酸エステル基（例えば、 $-\text{CO}_2\text{CH}_3$ など）水酸基、アミド基、ハロゲン化アルキル基（例えば、フルオロアルキル基、クロロアルキル基）などが例示される。

式（1）で表されるスルホン酸化合物あるいはその塩の分子量は、80 以上が好ましく、上限は 750 以下が好ましく、600 以下がより好ましく、450 以下がさらに好ましい。また、分子量は、80 ～ 750 が好ましく、80 ～ 600 がより好ましく、80 ～ 450 がさらに好ましい。

化合物（B3）、および式（1）で表されるスルホン酸化合物の具体例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

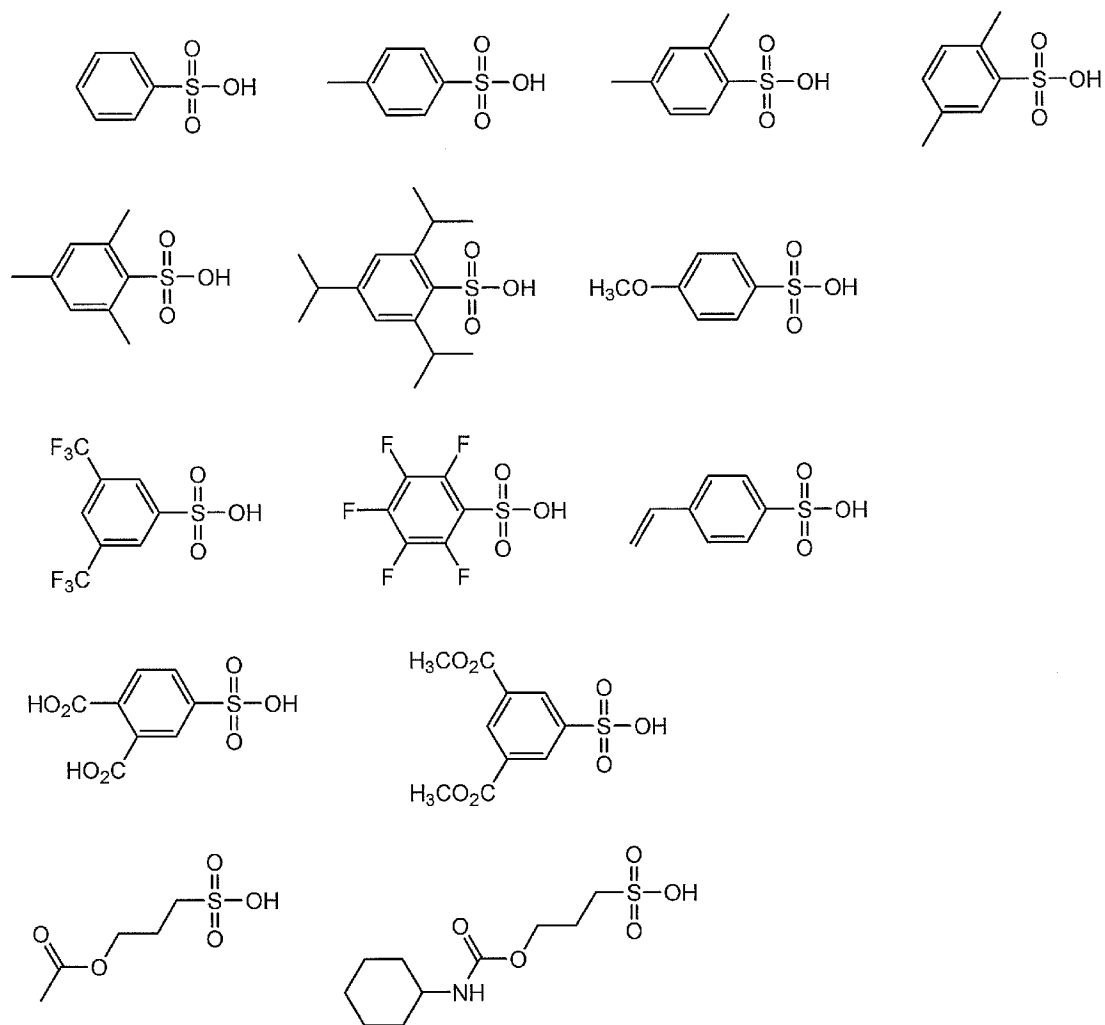
[0067]

[化27]

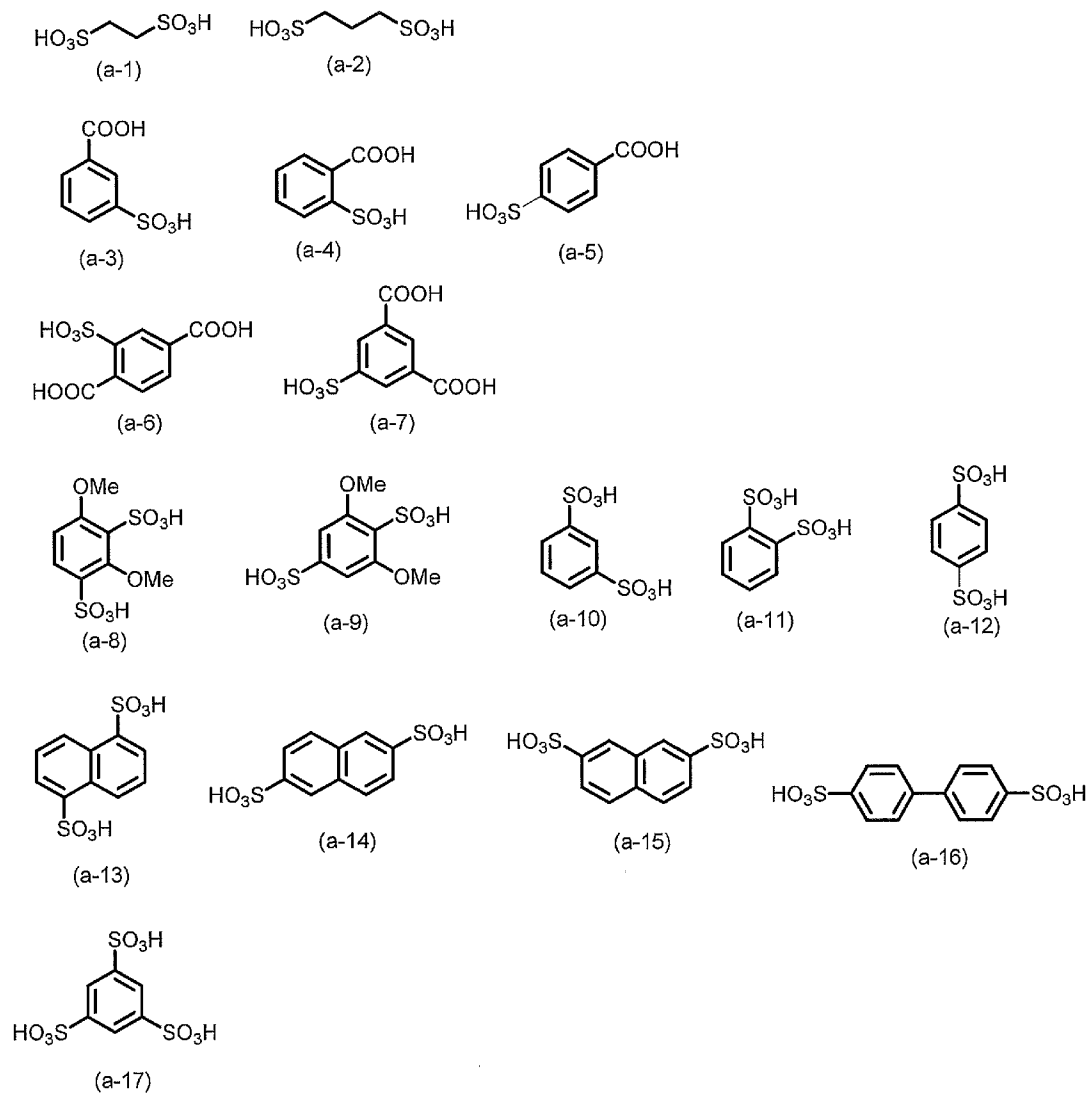


[0068]

[化28]



[化29]



本発明に用いることができるスルホン酸化合物は、市販のスルホン酸を用いることもできるし、公知の方法を参照して、合成することもできる。

近赤外線吸収性組成物中における近赤外線吸収性化合物の含有量は、組成物中の全固形分の30質量%以上が好ましく、50質量%以上がより好ましい。上限は100質量%以下が好ましい。

[0069] <溶剤>

本発明で得られる近赤外線吸収性組成物は、さらに溶剤を含んでいてもよい。本発明で用いられる溶剤は、特に制限はなく、本発明で得られる近赤外線吸収性組成物の各成分を均一に溶解或いは分散しうるものであれば、目的

に応じて適宜選択することができ、例えば、水、アルコール類（例えばエタノール）などの水系溶剤が好適に挙げられる。また、その他、本発明で用いられる溶剤は、有機溶剤、ケトン類、エーテル類、エステル類、芳香族炭化水素類、ハロゲン化炭化水素類、およびジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキサイド、スルホラン等が好適に挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

アルコール類、芳香族炭化水素類、ハロゲン化炭化水素類の具体例としては、特開2012-194534号公報段落0136等に記載のものが挙げられ、この内容は本願明細書に組み込まれる。また、エステル類、ケトン類、エーテル類の具体例としては、特開2012-208494号公報段落0497（対応する米国特許出願公開第2012/0235099号明細書の[0609]）に記載のものが挙げられる。さらに、酢酸-n-アミル、乳酸エチル、プロピオン酸エチル、フタル酸ジメチル、安息香酸エチル、硫酸メチル、アセトン、メチルイソブチルケトン、ジエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールメチルエーテルアセテートなどが挙げられる。

[0070] <硬化性化合物>

本発明で得られる近赤外線吸収性組成物は、さらに硬化性化合物を含んでもよい。硬化性化合物としては、重合性化合物であってもよいし、バインダー等の非重合性化合物であってもよい。また、熱硬化性化合物であってもよいし、光硬化性化合物であってもよいが、熱硬化性組成物の方が反応率が高いため好ましい。

[0071] <<重合性基を有する化合物>>

本発明で得られる近赤外線吸収性組成物は、重合性基を有する化合物（以下、「重合性化合物」ということがある）を含んでもよい。例えば、モノマー、オリゴマー、プレポリマー、ポリマーなどの化学的形態のいずれであってもよい。

[0072] <<重合性モノマーおよび重合性オリゴマー>>

本発明で得られる近赤外線吸収性組成物は、重合性化合物として、重合性基を有するモノマー（重合性モノマー）または重合性基を有するオリゴマー（重合性オリゴマー）（以下、重合性モノマーと重合性オリゴマーを合わせて「重合性モノマー等」ということがある。）を含んでいてもよい。

重合性モノマー等の例としては、不飽和カルボン酸（例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸など）やそのエステル類、アミド類が挙げられ、好ましくは、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アルコール化合物とのエステル、および不飽和カルボン酸と脂肪族多価アミン化合物とのアミド類である。また、ヒドロキシル基やアミノ基、メルカプト基等の求核性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル或いはアミド類と、単官能若しくは多官能イソシアネート類或いはエポキシ類との付加反応物や、単官能若しくは多官能のカルボン酸との脱水縮合反応物等も好適に使用される。また、イソシアネート基やエポキシ基等の親電子性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル或いはアミド類と、単官能若しくは多官能のアルコール類、アミン類、チオール類との付加反応物、更に、ハロゲン基やトシルオキシ基等の脱離性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル或いはアミド類と、単官能若しくは多官能のアルコール類、アミン類、チオール類との置換反応物も好適である。また、別の例として、上記の不飽和カルボン酸の代わりに、不飽和ホスホン酸、スチレン等のビニルベンゼン誘導体、ビニルエーテル、アリルエーテル等に置き換えた化合物群を使用することも可能である。

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

[0073] <<側鎖に重合性基を有するポリマー>>

本発明で得られる近赤外線吸収性組成物の第二の態様は、重合性化合物として、側鎖に重合性基を有するポリマーを含む態様であってもよい。重合性

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

＜＜エポキシ基またはオキセタニル基を有する化合物＞＞

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

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

[0074] 本発明で得られる近赤外線吸収性組成物中における重合性化合物の添加量は、溶剤を除いた全固形分に対して1質量%以上とすることができ、また、50質量%以下とすることができ、30質量%以下とすることができ、20質量%以下とすることができ、また、1～50質量%とすることができ、1～30質量%とすることができ、1～20質量%とすることができ、

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

[0075] ＜バインダーポリマー＞

本発明においては、皮膜特性向上などの目的で、必要に応じて、さらにバインダーポリマーを含んでもよい。バインダーポリマーとしては、アルカリ可溶性樹脂を用いることができる。

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

本発明におけるバインダーポリマーの含有量は、組成物の全固形分中に対して、80質量%以下とすることができ、50質量%以下とすることもでき、30質量%以下とすることもできる。

[0076] <界面活性剤>

本発明で得られる近赤外線吸収性組成物は、界面活性剤を含んでいてもよい。界面活性剤は、1種のみを用いてもよいし、2種類以上を組み合わせてもよい。界面活性剤の添加量は、本発明で得られる近赤外線吸収性組成物の固形分に対して、0.0001～2質量%とすることができ、0.005～1.0質量%とすることもでき、0.01～0.1質量%とすることもできる。

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

[0077] 特に、本発明で得られる近赤外線吸収性組成物は、フッ素系界面活性剤、およびシリコーン系界面活性剤の少なくともいずれかを含有することで、塗布液として調製したときの液特性（特に、流動性）がより向上することから、塗布厚の均一性や省液性をより改善することができる。

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

[0078] <重合開始剤>

本発明で得られる赤外線吸収性組成物は、重合開始剤を含んでいてもよい。重合開始剤は1種類のみでも、2種類以上でもよく、2種類以上の場合には、合計量が上記範囲となる。例えば、重合開始剤の含有量は、本発明で得られる近赤外線吸収性組成物の固形分に対して0.01～30質量%が好まし

く、0.1～20質量%がより好ましく、0.1～15質量%がさらに好ましい。

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

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

[0079] 本発明に用いる重合開始剤としては、少なくとも芳香族基を有する化合物であることが好ましく、例えば、アシルホスフィン化合物、アセトフェノン系化合物、 α -アミノケトン化合物、ベンゾフェノン系化合物、ベンゾインエーテル系化合物、ケタール誘導体化合物、チオキサントン化合物、オキシム化合物、ヘキサアリールビイミダゾール化合物、トリハロメチル化合物、アゾ化合物、有機過酸化物、ジアゾニウム化合物、ヨードニウム化合物、スルホニウム化合物、アジニウム化合物、メタロセン化合物等のオニウム塩化合物、有機硼素塩化合物、ジスルホン化合物などが挙げられる。

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

[0080] 光重合開始剤としては、オキシム化合物、アセトフェノン系化合物、および、アシルホスフィン化合物からなる群より選択される化合物が更に好ましい。より具体的には、例えば、特開平10-291969号公報に記載のアミノアセトフェノン系開始剤、特許第4225898号公報に記載のアシルホスフィンオキシド系開始剤、および、既述のオキシム系開始剤、更にオキシム系開始剤として、特開2001-233842号公報に記載の化合物も用いることができる。

オキシム化合物としては、市販品であるIRGACURE-0XE01（

BASF社製)、IRGACURE-OXE02 (BASF社製)を用いることができる。アセトフェノン系開始剤としては、市販品であるIRGACURE-907、IRGACURE-369、および、IRGACURE-379 (商品名: いずれもBASFジャパン社製)を用いることができる。またアシルホスフィン系開始剤としては市販品であるIRGACURE-819やDAROCUR-TPO (商品名: いずれもBASFジャパン社製)を用いることができる。

近赤外線吸収性組成物中の固形分濃度は、50質量%以下が好ましく、30質量%以下がより好ましい。また、固形分濃度は、5質量%以上が好ましく、10質量%以上がより好ましい。

[0081] <近赤外線カットフィルタ>

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

近赤外線カットフィルタは、光透過率が以下の(1)～(9)のうちの少なくとも1つの条件を満たすことが好ましく、以下の(1)～(8)のすべての条件を満たすことがより好ましく、(1)～(9)のすべての条件を満たすことがさらに好ましい。

(1) 波長400nmでの光透過率は80%以上が好ましく、90%以上がより好ましく、92%以上がさらに好ましく、95%以上が特に好ましい。

(2) 波長450nmでの光透過率は80%以上が好ましく、90%以上がより好ましく、92%以上がさらに好ましく、95%以上が特に好ましい。

(3) 波長500nmでの光透過率は80%以上が好ましく、90%以上がより好ましく、92%以上がさらに好ましく、95%以上が特に好ましい。

(4) 波長550nmでの光透過率は80%以上が好ましく、90%以上がより好ましく、92%以上がさらに好ましく、95%以上が特に好ましい。

(5) 波長700nmでの光透過率は20%以下が好ましく、15%以下が

より好ましく、10%以下がさらに好ましく、5%以下が特に好ましい。

(6) 波長750nmでの光透過率は20%以下が好ましく、15%以下がより好ましく、10%以下がさらに好ましく、5%以下が特に好ましい。

(7) 波長800nmでの光透過率は20%以下が好ましく、15%以下がより好ましく、10%以下がさらに好ましく、5%以下が特に好ましい。

(8) 波長850nmでの光透過率は20%以下が好ましく、15%以下がより好ましく、10%以下がさらに好ましく、5%以下が特に好ましい。

(9) 波長900nmでの光透過率は20%以下が好ましく、15%以下がより好ましく、10%以下がさらに好ましく、5%以下が特に好ましい。

近赤外線カットフィルタは、膜厚が500 μ m以下であることが好ましく、300 μ m以下であることがより好ましく、250 μ m以下がさらに好ましく、200 μ m以下が特に好ましい。また、膜厚が1 μ m以上であることが好ましく、20 μ m以上であることがより好ましく、50 μ m以上がさらに好ましく、100 μ m以上が特に好ましい。特に、膜厚は、1～500 μ mが好ましく、1～300 μ mがより好ましく、1～200 μ mがさらに好ましい。本発明では、このような薄い膜とした場合でも、高い近赤外線遮光性を維持することができる。

また、近赤外線カットフィルタは、85℃／相対湿度85%の高温高湿下で1時間放置する前後で、下記式で求められる吸光度比の変化率がそれぞれ7%以下であることが好ましく、4%以下であることがより好ましく、2%以下であることがさらに好ましい。

吸光度比の変化率(%) = [(試験前における吸光度比－試験後における吸光度比)／試験前における吸光度比] × 100 (%)

ここで、吸光度比とは、(波長700～1400nmにおける最大吸光度／波長400～700nmにおける最少吸光度)をいう。

近赤外線カットフィルタは、180℃以上(好ましくは200℃以上)で5分間加熱した前後における、波長400nmの吸光度の変化率および波長800nmの吸光度の変化率がいずれも10%以下であることが好ましく、

7%以下であることがより好ましく、5%以下であることが特に好ましい。

[0082] 近赤外線吸収性組成物の用途は、特に限定されないが、固体撮像素子の受光側における近赤外線カットフィルタ用（例えば、ウエハーレベルレンズに対する近赤外線カットフィルタ用など）、固体撮像素子の裏面側（受光側とは反対側）における近赤外線カットフィルタ用などを挙げることができ、固体撮像素子の受光側における遮光膜用であることが好ましい。特に、本発明で得られる近赤外線吸収性組成物を、固体撮像素子用イメージセンサ上に直接塗布し塗膜形成することが好ましい。

特に、本発明で得られる近赤外線吸収性組成物は、膜厚が $200\mu\text{m}$ 以下であり、可視光透過率が90%以上である、近赤外線カットフィルタとすることが好ましい。

また、本発明で得られる近赤外線吸収性組成物の粘度は、塗布により赤外線カット層を形成する場合、 $1\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以上 $3000\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下の範囲にあることが好ましく、より好ましくは、 $10\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以上 $2000\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下の範囲であり、さらに好ましくは、 $100\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以上 $1500\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下の範囲である。

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

[0083] 本発明は、上記近赤外線吸収性組成物を硬化させた近赤外線カット層と誘電体多層膜を有する積層体としてもよい。例えば、(i) 透明支持体、近赤外線カット層、誘電体多層膜がこの順に設けられた態様、(ii) 近赤外線カット層、透明支持体、誘電体多層膜がこの順に設けられた態様がある。上記透明支持体は、ガラス基板でも、透明樹脂基板が挙げられる。

上記誘電体多層膜は、近赤外線を反射および／または吸収する能力を有す

る膜である。

[0084] 誘電体多層膜の材料としては、例えばセラミックを用いることができる。あるいは、近赤外域に吸収を有する貴金属膜を近赤外線カットフィルタの可視光の透過率に影響のないよう、厚みと層数を考慮して用いてもよい。

誘電体多層膜としては具体的には、高屈折率材料層と低屈折率材料層とを交互に積層した構成を好適に用いることができる。

高屈折率材料層を構成する材料としては、屈折率が1.7以上の材料を用いることができ、屈折率の範囲が通常は1.7～2.5の材料が選択される。

この材料としては、例えば、酸化チタン（チタニア）、酸化ジルコニウム、五酸化タンタル、五酸化ニオブ、酸化ランタン、酸化イットリウム、酸化亜鉛、硫化亜鉛、酸化インジウムや、これら酸化物を主成分とし酸化チタン、酸化錫および／または酸化セリウムなどを少量含有させたものが挙げられる。これらの中でも、酸化チタン（チタニア）が好ましい。

低屈折率材料層を構成する材料としては、屈折率が1.6以下の材料を用いることができ、屈折率の範囲が通常は1.2～1.6の材料が選択される。

この材料としては、例えば、シリカ、アルミナ、フッ化ランタン、フッ化マグネシウムおよび六フッ化アルミニウムナトリウムが挙げられる。これらの中でも、シリカが好ましい。

これら高屈折率材料層および低屈折率材料層の各層の厚みは、通常、遮断しようとする赤外線波長 λ （nm）の $0.1\lambda \sim 0.5\lambda$ の厚みである。厚みが上記範囲外になると、屈折率（ n ）と膜厚（ d ）との積（ $n \times d$ ）が $\lambda/4$ で算出される光学的膜厚と大きく異なって反射・屈折の光学的特性の関係が崩れてしまい、特定波長の遮断・透過をコントロールしにくい傾向にある。

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

[0085] 更に、本発明は、固体撮像素子の受光側において、本発明で得られる近赤外線吸収性組成物を適用（好ましくは塗布や印刷、さらに好ましくはアプリケーション塗布）することにより膜を形成する工程、乾燥する工程を有する、近赤外線カットフィルタの製造方法にも関する。膜厚、積層構造などについては、目的に応じて適宜選択することができる。

[0086] <近赤外線カットフィルタの製造方法>

本発明の近赤外線カットフィルタの製造方法は、上述した本発明の近赤外線吸収性組成物を基材上に適用する工程と、基材上に適用した近赤外線吸収性組成物を乾燥する工程を有することが好ましい。

本発明の近赤外線吸収性組成物を基材上に適用する方法としては、滴下、浸漬、塗布や印刷が挙げられる。具体的には、ドロップキャスト、アプリケーション塗布、ディップコート、スリットコート、スクリーン印刷、スプレーコートおよびスピコートから選択されることが好ましい。

滴下法（ドロップキャスト）の場合、所定の膜厚で、均一な膜が得られるように、支持体上にフォトレジストを隔壁とする近赤外線吸収性組成物の滴下領域を形成することが好ましい。近赤外線吸収性組成物の滴下量および固形分濃度、滴下領域の面積を調整することで、所望の膜厚が得られる。乾燥後の膜の厚みとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。膜の厚みとしては、例えば、 $1 \sim 500 \mu\text{m}$ が好ましく、 $1 \sim 300 \mu\text{m}$ がより好ましく、 $1 \sim 200 \mu\text{m}$ が特に好ましい。本発明では、このような薄い膜とした場合でも、近赤外線遮蔽性を維持することができる。

支持体は、ガラスなどからなる透明基板であっても、固体撮像素子であっても、固体撮像素子の受光側に設けられた別の基板（例えば後述のガラス基板30）であっても、固体撮像素子の受光側に設けられた平坦化層等の層であっても良い。

また、塗膜の乾燥条件としては、各成分、溶剤の種類、使用割合等によっても異なるが、通常 $60^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$ の温度で30秒間～60分間程度が好ましい。また、乾燥方法としては、基材上に適用した近赤外線吸収性組成物

を連続的に加熱する方法や、100℃以下の温度および100℃を超える温度の少なくとも2段階の温度で加熱する方法が好ましい。

[0087] 本発明で得られる近赤外線吸収性組成物を用いて近赤外線カットフィルタを形成する方法は、その他の工程を含んでも良い。その他の工程としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、基材の表面処理工程、前加熱工程（プリベーク工程）、硬化処理工程、後加熱工程（ポストベーク工程）などが挙げられる。

[0088] <カメラモジュール、カメラモジュールの製造方法>

また、本発明は、固体撮像素子と、上記固体撮像素子の受光側に配置された近赤外線カットフィルタとを有するカメラモジュールであって、上記近赤外線カットフィルタが本発明で得られる近赤外線カットフィルタである、カメラモジュールにも関する。

以下、本発明の実施形態に係るカメラモジュールを、図3および図4を参照しながら説明するが、本発明は以下の具体例によって限定されることはない。

なお、図3および図4にわたり、共通する部分には共通する符号を付す。

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

図3は、固体撮像素子を備えたカメラモジュールの構成を示す概略断面図である。

図3に示すカメラモジュール200は、実装基板である回路基板70に接続部材であるハンダボール60を介して接続されている。

詳細には、カメラモジュール200は、シリコン基板の第1の主面にフォトダイオードを備えた固体撮像素子（固体撮像素子基板）100と、固体撮像素子100の第1の主面側（受光側）に設けられた平坦化層（図3には不図示）と、平坦化層の上に設けられた近赤外線カットフィルタ42と、近赤外線カットフィルタ42の上方に配置され内部空間に撮像レンズ40を有す

るレンズホルダー５０と、固体撮像素子１００およびガラス基板３０の周囲を囲うように配置された遮光兼電磁シールド４４と、を備えて構成されている。なお、平坦化層の上には、ガラス基板３０（光透過性基板）を設けてもよい。各部材は、接着剤４５により接着されている。

本発明は、固体撮像素子１００と、上記固体撮像素子の受光側に配置された近赤外線カットフィルタ４２とを有するカメラモジュールの製造方法であって、固体撮像素子の受光側において、上記近赤外線吸収性組成物を適用することにより近赤外線カットフィルタ４２を形成する工程を有することも好ましい。本実施形態に係るカメラモジュールにおいては、例えば、平坦化層の上に、近赤外線吸収性組成物を塗布することにより膜を形成して、近赤外線カットフィルタ４２を形成できる。近赤外線吸収性組成物を適用する方法は上記した通りである。

カメラモジュール２００では、外部からの入射光ｈが、撮像レンズ４０、近赤外線カットフィルタ４２、ガラス基板３０、平坦化層を順次透過した後、固体撮像素子１００の撮像素子部に到達するようになっている。

カメラモジュール２００は、平坦化層上に直接近赤外線カットフィルタを設けているが、平坦化層を省略しマイクロレンズ上に直接近赤外線カットフィルタを設けるようにしてもよいし、ガラス基板３０上に近赤外線カットフィルタを設けたり、近赤外線カットフィルタを設けたガラス基板３０を貼り合せてもよい。

[0089] 図４は、図３中の固体撮像素子１００を拡大した断面図である。

固体撮像素子１００は、例えば、基体であるシリコン基板１０の第１の主面に、撮像素子部１２、層間絶縁膜１３、ベース層１４、カラーフィルタ１５、オーバーコート１６、マイクロレンズ１７をこの順に備えている。撮像素子部１２に対応するように、赤色のカラーフィルタ１５Ｒ、緑色のカラーフィルタ１５Ｇ、青色のカラーフィルタ１５Ｂ（以下、これらをまとめて「カラーフィルタ１５」ということがある）やマイクロレンズ１７は、それぞれ配置されている。シリコン基板１０の第１の主面と反対側の第２の主面に

は、遮光膜 18、絶縁膜 22、金属電極 23、ソルダレジスト層 24、内部電極 26、および素子面電極 27 を備えている。各部材は、接着剤 20 により接着されている。

マイクロレンズ 17 上には、平坦化層 46、近赤外線カットフィルタ 42 を備えている。平坦化層 46 の上に近赤外線カットフィルタ 42 が設けられる代わりに、マイクロレンズ 17 の上、ベース層 14 とカラーフィルタ 15 との間、または、カラーフィルタ 15 とオーバーコート 16 との間に、近赤外線カットフィルタが設けられる形態であってもよい。特に、マイクロレンズ 17 表面から 2 mm 以内（より好ましくは 1 mm 以内）の位置に設けられることが好ましい。この位置に設けると、近赤外線カットフィルタを形成する工程が簡略化でき、マイクロレンズへの不要な近赤外線を十分にカットすることができるので、近赤外線遮断性をより高めることができる。

固体撮像素子 100 については、特開 2012-068418 号公報段落 0245（対応する米国特許出願公開第 2012/068292 号明細書の[0407]）以降の説明を参酌でき、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。

[0090] 近赤外線カットフィルタは、半田リフロー工程に供することができる。半田リフロー工程によりカメラモジュールを製造することによって、半田付けを行うことが必要な電子部品実装基板等の自動実装化が可能となり、半田リフロー工程を用いない場合と比較して、生産性を格段に向上することができる。更に、自動で行うことができるため、低コスト化を図ることもできる。半田リフロー工程に供される場合、250～270℃程度の温度にさらされることとなるため、赤外線カットフィルタは、半田リフロー工程に耐え得る耐熱性（以下、「耐半田リフロー性」ともいう。）を有することが好ましい。

本願明細書中で、「耐半田リフロー性を有する」とは、200℃で10分間の加熱を行う前後で赤外線カットフィルタとしての特性を保持することという。より好ましくは、230℃で10分間の加熱を行う前後で特性を保持

することである。更に好ましくは、250℃で3分間の加熱を行う前後で特性を保持することである。耐半田リフロー性を有しない場合には、上記条件で保持した場合に、近赤外線カットフィルタの近赤外線吸収能が低下したり、膜としての機能が不十分となる場合がある。

また本発明は、リフロー処理する工程を含む、カメラモジュールの製造方法にも関する。近赤外線カットフィルタは、リフロー工程があっても、近赤外線吸収能が維持されるので、小型軽量・高性能化されたカメラモジュールの特性を損なうことがない。

図5～7は、カメラモジュールにおける近赤外線カットフィルタ周辺部分の一例を示す概略断面図である。

図5に示すように、カメラモジュールは、固体撮像素子100と、平坦化層46と、紫外・赤外光反射膜80と、透明基材81と、近赤外線吸収層82と、反射防止層83とをこの順に有していてもよい。

紫外・赤外光反射膜80は、近赤外線カットフィルタの機能を付与または高める効果を有し、例えば、特開2013-68688号公報の段落0033～0039を参酌することができ、この内容は本願明細書に組み込まれる。

透明基材81は、可視領域の波長の光を透過するものであり、例えば、特開2013-68688号公報の段落0026～0032を参酌することができ、この内容は本願明細書に組み込まれる。

近赤外線吸収層82は、上述した本発明の近赤外線吸収性組成物を塗布して形成される層である。

反射防止層83は、近赤外線カットフィルタに入射する光の反射を防止することにより透過率を向上させ、効率よく入射光を利用する機能を有するものであり、例えば、特開2013-68688号公報の段落0040を参酌することができ、この内容は本願明細書に組み込まれる。

図6に示すように、カメラモジュールは、固体撮像素子100と、近赤外線吸収層82と、反射防止層83と、平坦化層46と、反射防止層83と、

透明基材 81 と、紫外・赤外光反射膜 80 とをこの順に有していてもよい。

図 7 に示すように、カメラモジュールは、固体撮像素子 100 と、近赤外線吸収層 82 と、紫外・赤外光反射膜 80 と、平坦化層 46 と、反射防止層 83 と、透明基材 81 と、反射防止層 83 とをこの順に有していてもよい。

以上、カメラモジュールの一実施形態について図 3～図 7 を参照して説明したが、上記一実施形態は図 3～図 7 の形態に限られるものではない。

実施例

[0091] 以下に実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り、適宜、変更することができる。従って、本発明の範囲は以下に示す具体例に限定されるものではない。

[0092] <実施例 1>

<<重合体 A-1 の合成>>

ポリエーテルスルホン（BASF 社製、Ultrason E6020P）5.0g を硫酸 46g に溶解し、窒素気流下、室温にてクロロスルホン酸 16.83g を滴下した。室温にて 48 時間反応した後、上記ポリエーテルスルホンと硫酸とクロロスルホン酸との反応で得られる溶液を、透析膜（分画分子量：3,000、製品名：フローライザー G2 家田貿易（株）製）を用いて透析により精製した。具体的には、上記透析膜中に上記溶液を投入し、次いで、溶媒（水）中に上記溶液が投入された透析膜を投入した。次いで、精製後の溶液を濾過して減圧乾燥することで、重合体 A-1 を 5.9g 得た。中和滴定により算出した、ポリマー中のスルホン酸基含有量（meq/g）は 3.0meq/g であった。また、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーより測定した重量平均分子量（Mw）は 50,000 であった。

<<銅錯体 Cu-1 の合成>>

重合体 A-1 の 20 質量%水溶液 20g に対し、水酸化銅 556mg を加え、室温で 3 時間攪拌し、水酸化銅を溶解させた。以上により、銅錯体 Cu

－ 1 の水溶液が得られた。

[0093] <実施例 2>

分画分子量が 10,000 の透析膜フローライザー G2 家田貿易（株）製を用いて透析により精製したこと以外は、実施例 1 と同様にして重合体 A-1 を精製した。また、実施例 1 と同様にして、銅錯体 Cu-2 の水溶液を得た。

[0094] <実施例 3>

分画分子量が 3,000 の限界ろ過膜を用いて遠心により精製したこと以外は、実施例 1 と同様にして重合体 A-1 を精製した。具体的に、上記ポリエーテルスルホンとクロロスルホン酸との反応で得られる反応液を（アミコンウルトラ遠心式フィルター（ミリポア社製））に移し、卓上多本架遠心機（TOMY 精工製、型番 LC-200）を用いて、最大遠心加速度 4000 G で 1 時間遠心を行った。その後、得られた濃縮液を希釈し再度遠心を行った。これを数回繰り返して高純度な目的物（重合体 A-1）を得た。

また、実施例 1 と同様にして、銅錯体 Cu-3 の水溶液を得た。

[0095] <実施例 4>

分画分子量が 10,000 の限界ろ過膜（アミコンウルトラ遠心式フィルター（ミリポア社製））を用いて遠心により精製したこと以外は、実施例 1 と同様にして重合体 A-1 を精製した。遠心による精製は、実施例 3 と同様の方法で行った。また、実施例 1 と同様にして、銅錯体 Cu-4 の水溶液を得た。

[0096] <実施例 5>

分画分子量が 30,000 の限界ろ過膜（アミコンウルトラ遠心式フィルター（ミリポア社製））を用いて遠心により精製したこと以外は、実施例 1 と同様にして重合体 A-1 を精製した。遠心による精製は、実施例 3 と同様の方法で行った。また、実施例 1 と同様にして、銅錯体 Cu-5 の水溶液を得た。

[0097] <実施例 6>

分画分子量が10,000の限外ろ過膜を用いてクロスフロー方式により精製したこと以外は、実施例1と同様にして重合体A-1を精製した。クロスフロー方式による精製は、送液ポンプ（ヤマト科学製、モータ駆動部：型式7554-90、ポンプヘッド：イーザーロードポンプヘッドIII型式77800-60）を用いて、上記ポリエーテルスルホンとクロロスルホン酸との反応で得られる反応液を、ウルトラセル（ミリポア社製、分画分子量：10,000）に50 mL/minの速度で供給して精製を行い、高純度な目的物（重合体A-1）を得た。

また、実施例1と同様にして、銅錯体Cu-6の水溶液を得た。

[0098] <実施例7>

分画分子量が30,000の限界ろ過膜（ウルトラセル、ミリポア社製）を用いてクロスフロー方式により精製を行ったこと以外は、実施例1と同様にして重合体A-1を精製した。クロスフロー方式による精製は、実施例6と同様の方法で行った。また、実施例1と同様にして、銅錯体Cu-7の水溶液を得た。

[0099] <実施例8>

<<銅錯体Cu-8の合成>>

下記表に記載の構造のスルホン酸ナリウム塩を含む重合体（A-2）（重量平均分子量（Mw）：100,000）（酸価5.0 meq/g）の20質量%水溶液20 gに対し、硫酸銅・5水和物10.0 gを加え、室温で3時間攪拌し、硫酸銅を溶解させ、銅錯体Cu-8の水溶液が得られた。続いて、銅錯体Cu-8の水溶液を、分画分子量が10,000の限界ろ過膜を用いて遠心により精製を行い、高純度な目的物（銅錯体Cu-8）を得た。遠心による精製は、実施例3と同様の方法で行った。

[0100] <実施例9>

<<銅錯体Cu-9の合成>>

下記表に記載の構造のスルホン酸ナトリウム塩を含む重合体（A-3）（重量平均分子量（Mw）：30,000）1 gを水16.7 gに溶解した後

に硫酸銅 5 水和物 2.42 g を加え、室温で 3 時間攪拌し、硫酸銅を溶解させ、銅錯体 Cu-9 の水溶液が得られた。続いて、銅錯体 Cu-9 の水溶液を、分画分子量が 10,000 の限界ろ過膜を用いて遠心により精製を行い、高純度な目的物（銅錯体 Cu-9）を得た。遠心による精製は、実施例 3 と同様の方法で行った。

[0101] <実施例 10>

<<銅錯体 Cu-10 の合成>>

下記表に記載の構造のスルホン酸カリウム塩を含む重合体（A-4）（重量平均分子量（Mw）：20,000）1 g を水 12.1 g に溶解した後に硫酸銅 5 水和物 2.03 g を加え、室温で 3 時間攪拌し、硫酸銅を溶解させ、銅錯体 Cu-10 の水溶液が得られた。続いて、銅錯体 Cu-10 の水溶液を、分画分子量が 10,000 の限界ろ過膜を用いて遠心により精製を行い、高純度な目的物（銅錯体 Cu-10）を得た。遠心による精製は、実施例 3 と同様の方法で行った。

[0102] <実施例 11>

<<重合体（A-5）の合成>>

ポリエーテルスルホン（BASF 社製、Ultrason E6020P）5.0 g を硫酸 46 g に溶解し、窒素気流下、室温にてクロロスルホン酸 16.83 g を滴下した。室温にて 48 時間反応した後、得られた溶液に 20% 水酸化ナトリウムを 230 mL 滴下した。次いで、上記溶液を、透析膜（分画分子量：10,000）を用いて透析により精製した。具体的には、上記透析膜中に上記溶液を投入し、次いで、溶媒（水）中に上記溶液が投入された透析膜を投入した。次いで、精製後の溶液を濾過して減圧乾燥することで、重合体（A-5）を 4.9 g 得た。ゲルパーミエーションクロマトグラフィーより重量平均分子量（Mw）を測定した。中和滴定により算出した、ポリマー中のスルホン酸基含有量（meq/g）は 3.0 meq/g であった。また、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーより測定した重量平均分子量（Mw）は 53,000 であった。

<<銅錯体Cu-11の合成>>

上記重合体（A-5）の20質量%水溶液20gに対し、硫酸銅・5水和物6.0gを加え、室温で3時間攪拌し、硫酸銅を溶解させ、銅錯体Cu-11の水溶液が得られた。続いて、銅錯体Cu-11の水溶液を、透析膜（分画分子量：10,000）を用いて透析により精製し、高純度な目的物（銅錯体Cu-11）を得た。

[0103] <実施例12>

透析による精製に替えて、分画分子量が10,000の限界ろ過膜（アミコンウルトラ（ミリポア社製））を用いて遠心により精製したこと以外は、実施例11と同様にして上記重合体（A-5）を得た。

<<銅錯体Cu-12の合成>>

また、実施例11と同様にして、銅錯体Cu-12の水溶液を得た。続いて、銅錯体Cu-12の水溶液を、分画分子量が10,000の限界ろ過膜（アミコンウルトラ（ミリポア社製））を用いて遠心により精製を行い、高純度な目的物（銅錯体Cu-12）を得た。遠心による精製は、実施例3と同様の方法で行った。

[0104] <実施例13>

透析による精製に替えて、分画分子量が10,000の限界ろ過膜（製品名：ウルトラセル、ミリポア社製）を用いてクロスフロー方式により精製したこと以外は、実施例11と同様にして上記重合体（A-5）を得た。

また、実施例11と同様にして、銅錯体Cu-13の水溶液を得た。続いて、銅錯体Cu-13の水溶液を、分画分子量が10,000の限界ろ過膜（製品名：ウルトラセル、ミリポア社製）を用いてクロスフロー方式により精製を行い、高純度な目的物（銅錯体Cu-13）を得た。クロスフロー方式による精製は、実施例6と同様の方法で行った。

[0105] <実施例14>

ポリエーテルスルホン（BASF社製、Ultrason E6020P）5.0gを硫酸46gに溶解し、窒素気流下、室温にてクロロスルホン酸

16.83 gを滴下した。室温にて48時間反応した後、冷水122 gに滴下した。得られた溶液を17質量%酢酸銅水溶液775 gに滴下した。次いで、上記溶液を、バイオマックス（分画分子量：3,000）を用いてクロスフロー方式による限外ろ過精製を行った。クロスフロー方式による精製は、実施例6と同様の方法で行った。

精製後の溶液を濾過して減圧乾燥することで、重合体（銅錯体Cu-14）を6.3 g得た。ゲルパーミエーションクロマトグラフィーより重量平均分子量（Mw）を測定した。中和滴定により算出した、ポリマー中のスルホン酸基含有量（meq/g）は3.0 meq/gであった。また、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーより測定した重量平均分子量（Mw）は50,000であった。

<実施例15>

限外ろ過膜をTAMI製セラミック膜（分画分子量：3,000）に変えたこと以外は実施例14と同様にして上記重合体（A-5）を得た。クロスフロー方式による精製は、実施例6と同様の方法で行った。送液ポンプは、GL Science製PU716Bを使用し、流速は104 mL/minで行った。

[0106] <比較例1>

透析による精製に替えて、再沈殿により精製したこと以外は、実施例1と同様にして上記重合体（A-1）を得た。具体的に、再沈殿による精製は、上記ポリエーテルスルホンと硫酸とクロロスルホン酸との反応で得られる反応液を、氷水で冷却したヘキサン/酢酸エチル（1/1）混合液1 L中に反応液を滴下した。上澄みを除き、得られた沈殿物をメタノールに溶解した。得られた溶液を、酢酸エチル0.5 L中に滴下し、得られた沈殿物をろ過により回収した。得られた固体を減圧乾燥することで、重合体A-1を4.9 g得た。また、実施例1と同様にして、銅錯体Cu-16の水溶液を得た。

[0107] <比較例2>

実施例9と同様にして、銅錯体Cu-17の水溶液を得た。続いて、銅錯

体Cu-17の水溶液を、再沈殿により精製した。再沈殿による精製は、比較例1と同様の方法で行った。

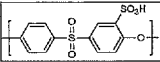
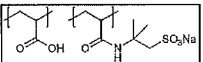
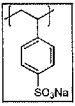
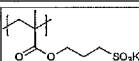
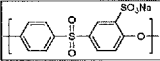
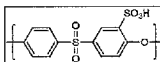
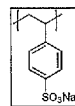
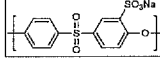
[0108] <比較例3>

透析による精製に替えて、再沈殿により精製したこと以外は、実施例11と同様にして上記重合体(A-5)を得た。再沈殿による精製は、比較例1と同様の方法で行った。

また、実施例11と同様にして、銅錯体Cu-18の水溶液を得た。続いて、銅錯体Cu-18の水溶液を、再沈殿により精製した。

[0109] 実施例及および比較例で得られた上記銅錯体Cu-1~Cu-18の純度を以下の表に示す。下記表において、ルートとは、図1(A)~(D)に示すスキームを表す。また、下記表中、「Cu錯体の純度(%)」とは、上記重合体(A-1)~(A-5)と金属成分との反応で得られた溶液を精製した後の精製液中の、上記銅錯体Cu-1~Cu-18の合計濃度(質量%)を表す。

[表4]

Entry	原料スルホン酸構造	ルート	精製方法				分画分子量	Cu錯体番号	Cu錯体の純度(%)
			精製①	限外ろ過方式	精製②	限外ろ過方式			
実施例1		A	透析	-	-	-	3000	1	90
実施例2		A	透析	-	-	-	10000	2	91
実施例3		A	限外ろ過膜	遠心	-	-	3000	3	91
実施例4		A	限外ろ過膜	遠心	-	-	10000	4	95
実施例5		A	限外ろ過膜	遠心	-	-	30000	5	95
実施例6		A	限外ろ過膜	クロスフロー	-	-	10000	6	97
実施例7		A	限外ろ過膜	クロスフロー	-	-	30000	7	97
実施例8		B	限外ろ過膜	遠心	-	-	10000	8	95
実施例9		B	限外ろ過膜	遠心	-	-	10000	9	93
実施例10		B	限外ろ過膜	遠心	-	-	10000	10	96
実施例11		C	透析	-	透析	-	10000	11	91
実施例12		C	限外ろ過膜	遠心	限外ろ過膜	遠心	10000	12	95
実施例13		C	限外ろ過膜	クロスフロー	限外ろ過膜	クロスフロー	10000	13	97
実施例14		D	限外ろ過膜	クロスフロー	-	-	3000	14	92
実施例15		D	限外ろ過膜(セミック)	クロスフロー	-	-	3000	15	92
比較例1		A	再沈殿	-	-	-	-	16	80
比較例2		B	再沈殿	-	-	-	-	17	50
比較例3		C	再沈殿	-	再沈殿	-	-	18	10

[0110] <近赤外線吸収性化合物の調製>

上記銅錯体Cu-11~Cu-14、C-18のそれぞれと溶剤を混合して、実施例16~19、比較例4の近赤外線吸収性組成物（固形分濃度：20質量%）を調製した。

銅錯体：20質量部

溶剤（水）：80質量部

[0111] <<近赤外線カットフィルタの作製>>

ドロップキャスト（滴下法）により、実施例16~19、比較例4で調製した近赤外線吸収性組成物の各々を、ガラス基板上に塗布形成し、ホットプレートで60℃10分、80℃10分、100℃10分、120℃10分、

140℃10分と段階的に加熱して、膜厚100μmの近赤外線カットフィルタを作製した。

[0112] <<耐熱性評価>>

上記のようにして得た近赤外線カットフィルタを所定温度で5分間放置した。耐熱性試験前と耐熱性試験後とのそれぞれにおいて、近赤外線カットフィルタの800nmにおける吸光度を測定し、 $\left(\left(\text{試験前における吸光度} - \text{試験後における吸光度} \right) / \text{試験前における吸光度} \right) \times 100 (\%)$ で表される800nmの吸光度の変化率を求めた。400nmにおける吸光度も測定し、 $\left(\left(\text{試験後における吸光度} - \text{試験前における吸光度} \right) / \text{試験前における吸光度} \right) \times 100 (\%)$ で表される400nmの吸光度の変化率を求めた。それぞれの波長における耐熱性を以下の基準で評価した。吸光度の測定には、分光光度計U-4100（日立ハイテクノロジーズ社製）を用いた。

1：近赤外線カットフィルタを200℃以上に加熱したときに、上記吸光度の変化率がそれぞれ10%以下

2：近赤外線カットフィルタを180℃以上200℃未満に加熱したときに、上記吸光度の変化率がそれぞれ10%以下

着色あり

3：近赤外線カットフィルタを180℃未満に加熱したときに、上記吸光度の変化率がそれぞれ10%以下

[0113] <<近赤外線遮蔽性評価>>

上記近赤外線カットフィルタの分光透過率を分光光度計U-4100（日立ハイテクノロジーズ社製）を用いて測定した。実施例の近赤外線カットフィルタは、波長700～1100nmのいずれかの範囲での可視光透過率が20%以下であることが分かった。

[表5]

Entry	Cu錯体	耐熱性
実施例16	11	1
実施例17	12	1
実施例18	13	1
実施例19	14	1
比較例4	18	3

[0114] 上記表から明らかなとおり、実施例の近赤外線吸収性組成物は、耐熱性に優れた近赤外線カットフィルタを形成できることがわかった。また、実施例の近赤外線吸収性組成物は、高い近赤外線遮蔽性を維持できることがわかった。

また、実施例16～19で調製した近赤外線吸収性組成物を用いて、以下のように近赤外線カットフィルタを作製した場合も、同様に、近赤外線カットフィルタを作製できた。ガラス基板上に、フォトレジストを塗布し、リソグラフィーによりパターニングしてフォトレジストの隔壁を形成して近赤外線吸収性組成物の滴下領域（2×2cm）を形成した。滴下領域に、各近赤外線吸収性組成物を200μL滴下し、40℃で1時間乾燥し、さらに200μL滴下し40℃で1時間乾燥し、60℃で1時間乾燥した。その後、24時間室温放置により乾燥させた。乾燥後の塗布膜の膜厚を評価したところ、膜厚は200μmであった。なお、隔壁としてカプトンテープを用いて滴下領域を作製しても、同様に、近赤外線カットフィルタを作製できた。

[0115] 実施例16～19で調製した近赤外線吸収性組成物において、溶剤（水）を等量のシクロペンタノンに代えた場合も、同様の効果が得られる。

実施例16～19で用いた近赤外線吸収性組成物の調製後、日本ポール製DFA4201NXY（0.45μmナイロンフィルター）を用いてろ過を行った場合も、同様の効果が得られる。

符号の説明

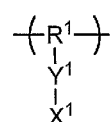
[0116] 2 銅イオン、3 重合体の主鎖、4 重合体の側鎖、5 酸基イオン部位、
10 シリコン基板、12 撮像素子部、13 層間絶縁膜、14 ベース

層、１５ カラーフィルタ、１６ オーバーコート、１７ マイクロレンズ、１８ 遮光膜、
２０ 接着剤、２２ 絶縁膜、２３ 金属電極、２４ ソルダレジスト層、
２６ 内部電極、２７ 素子面電極、
３０ ガラス基板、４０ 撮像レンズ、４２ 近赤外線カットフィルタ、４
４ 遮光兼電磁シールド、４５ 接着剤、４６ 平坦化層、
５０ レンズホルダー、６０ ハンダボール、７０ 回路基板、８０ 紫外
・赤外光反射膜、８１ 透明基材、８２ 近赤外線吸収層、８３ 反射防止
層、１００ 固体撮像素子

請求の範囲

- [請求項1] 配位部位を含む重合体（A 1）、および、配位部位を含む重合体（A 1）と金属成分との反応で得られる化合物の少なくとも一方を含む溶液を、多孔質分離材を用いて精製する工程、を含む近赤外線吸収性化合物の製造方法。
- [請求項2] 前記多孔質分離材を用いて精製する工程では、分子量 1 0 0 0 以下の化合物を、多孔質分離材を介して除去する、請求項 1 に記載の近赤外線吸収性化合物の製造方法。
- [請求項3] 前記分子量 1 0 0 0 以下の化合物が、重合体（A 0）と配位部位を含む化合物を反応させて得られる化合物の副生成物、または、前記重合体（A 1）と金属成分との反応で得られる化合物の副生成物である、請求項 2 に記載の近赤外線吸収性化合物の製造方法。
- [請求項4] 前記多孔質分離材が分画分子量 1 0 0 0 ～ 1 0 0, 0 0 0 の膜である、請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の近赤外線吸収性化合物の製造方法。
- [請求項5] 前記多孔質分離材が限外ろ過膜である、請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載の近赤外線吸収性化合物の製造方法。
- [請求項6] 遠心またはクロスフロー方式により前記精製を行う、請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載の近赤外線吸収性化合物の製造方法。
- [請求項7] 前記配位部位が、リン酸基、カルボン酸基およびスルホン酸基からなる群から選択される少なくとも 1 種である、請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項に記載の近赤外線吸収性化合物の製造方法。
- [請求項8] 前記重合体（A 1）が下記一般式（A 1）で表される、請求項 1 ～ 7 のいずれか 1 項に記載の近赤外線吸収性化合物の製造方法；
一般式（A 1）

[化1]

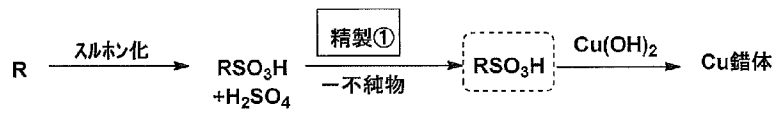


一般式 (A 1) 中、R¹は脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基および芳香族ヘテロ環基から選択される少なくとも1種を表し、Y¹は単結合または2価の連結基を表し、X¹は金属成分に対しアニオンで配位する配位部位、および、金属成分に対し非共有電子対で配位する配位原子から選ばれる1種以上を有する基を表す。

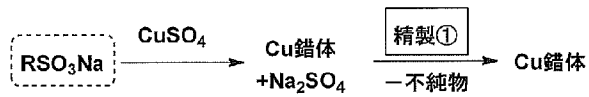
- [請求項9] 前記精製後の溶液中の近赤外線吸収性化合物の濃度が90質量%以上である、請求項1～8のいずれか1項に記載の近赤外線吸収性化合物の製造方法。
- [請求項10] 請求項1～9のいずれか1項に記載の近赤外線吸収性化合物の製造方法で得られた近赤外線吸収性化合物を含む近赤外線吸収性組成物。
- [請求項11] 請求項10に記載の近赤外線吸収性組成物を用いて得られた近赤外線カットフィルタ。
- [請求項12] 請求項10に記載の近赤外線吸収性組成物を用いて得られた近赤外線カットフィルタを有する固体撮像素子。
- [請求項13] 重合体 (A 0) と配位部位を含む化合物との反応で得られる化合物を含む溶液中から、配位部位を含む重合体 (A 1) を、多孔質分離材を用いて精製する工程、および、
配位部位を含む重合体 (A 1) と金属成分との反応で得られる化合物を含む溶液中から、近赤外線吸収性化合物を、多孔質分離材を用いて精製する工程、の少なくとも一方を含む精製方法。

[図1]

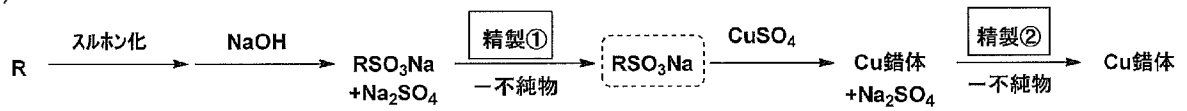
(A)



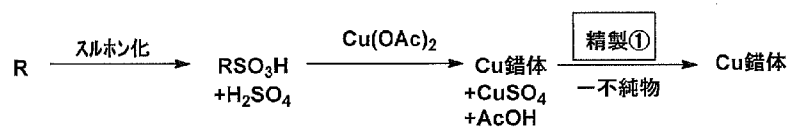
(B)



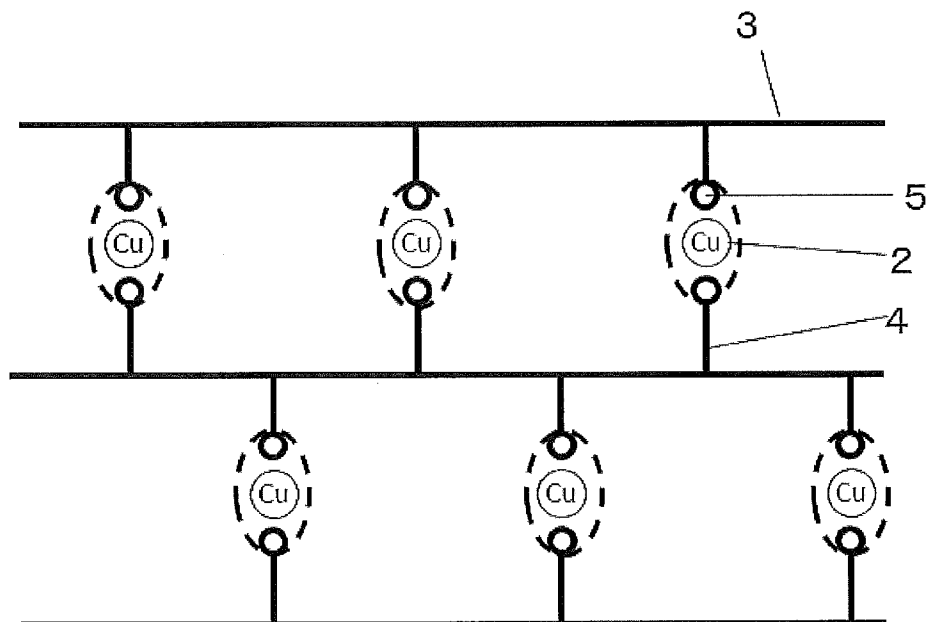
(C)



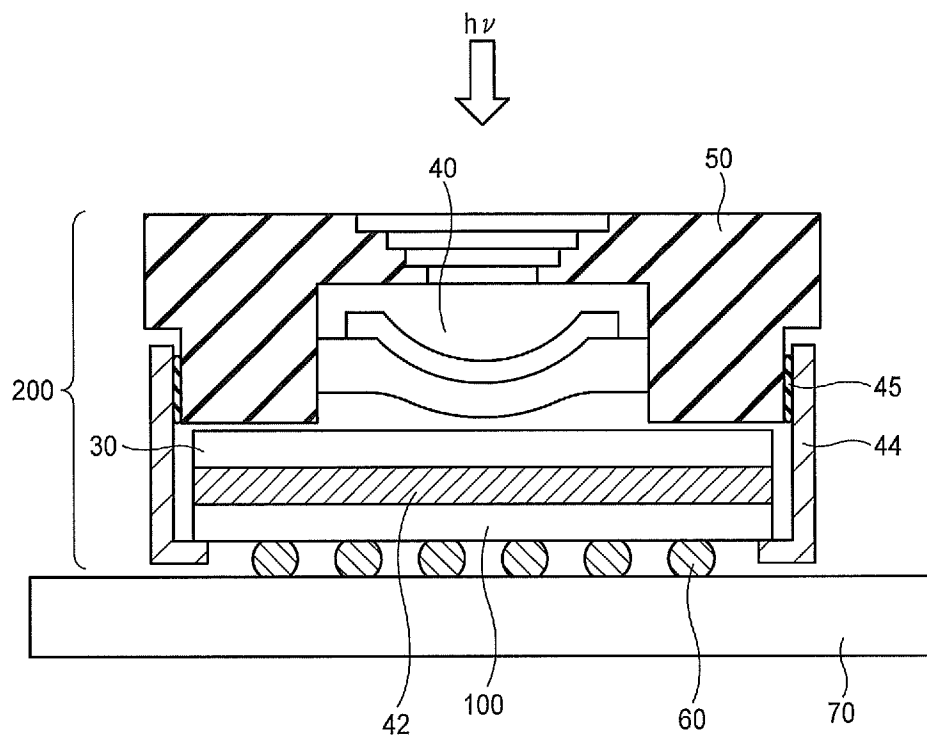
(D)



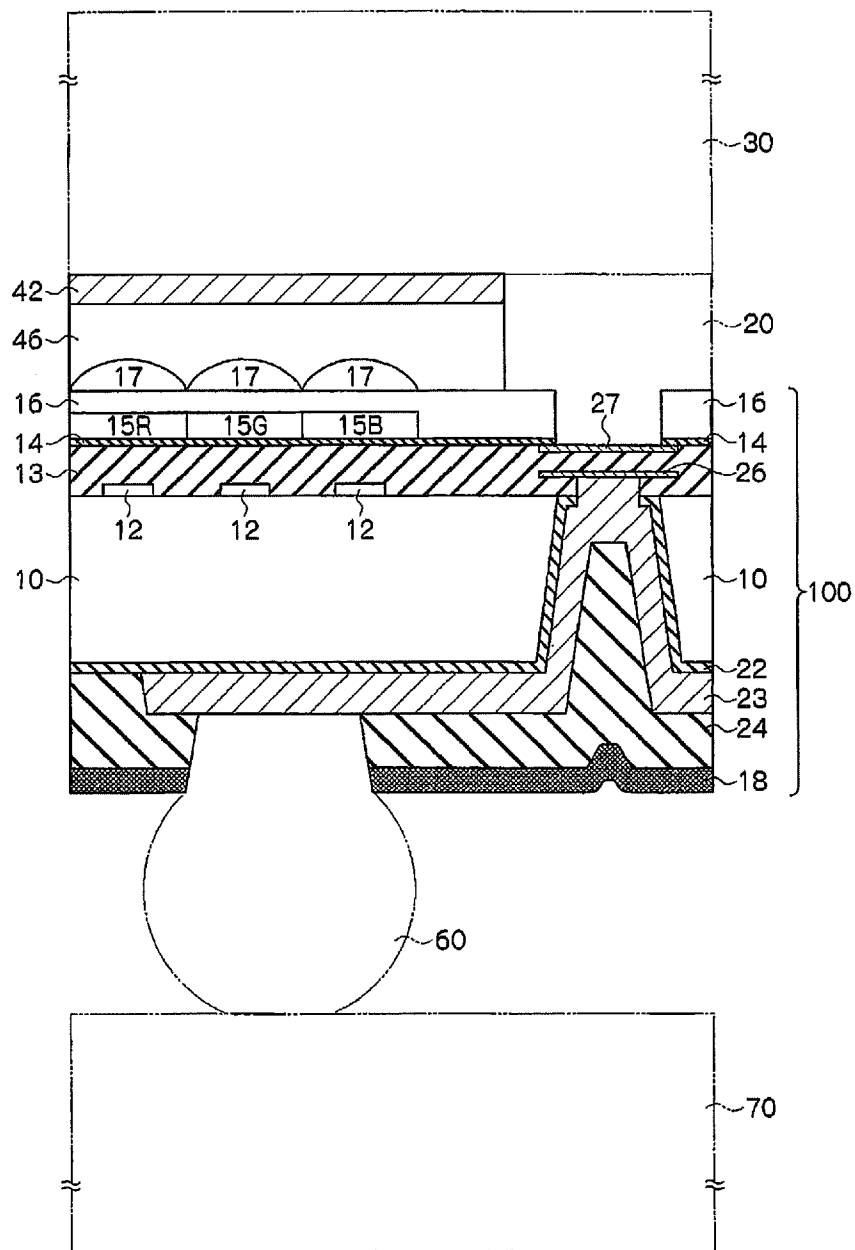
[図2]



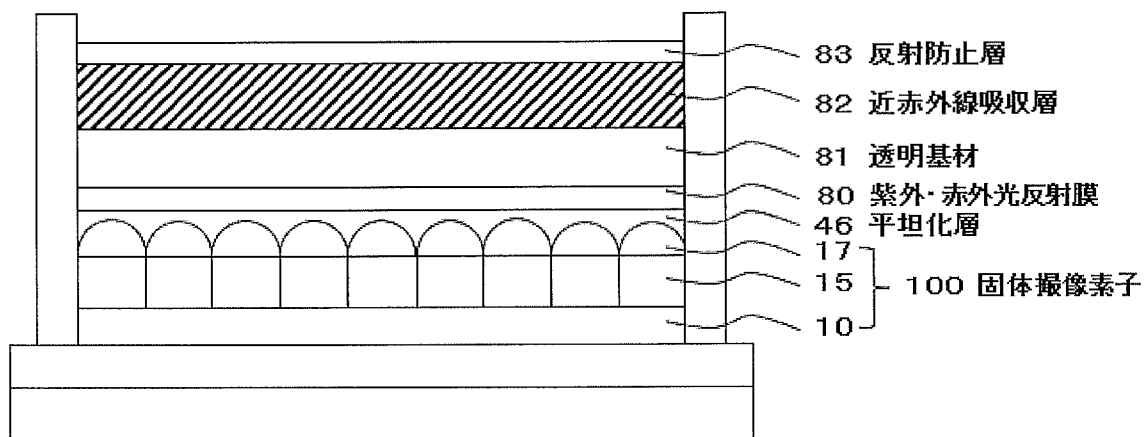
[図3]



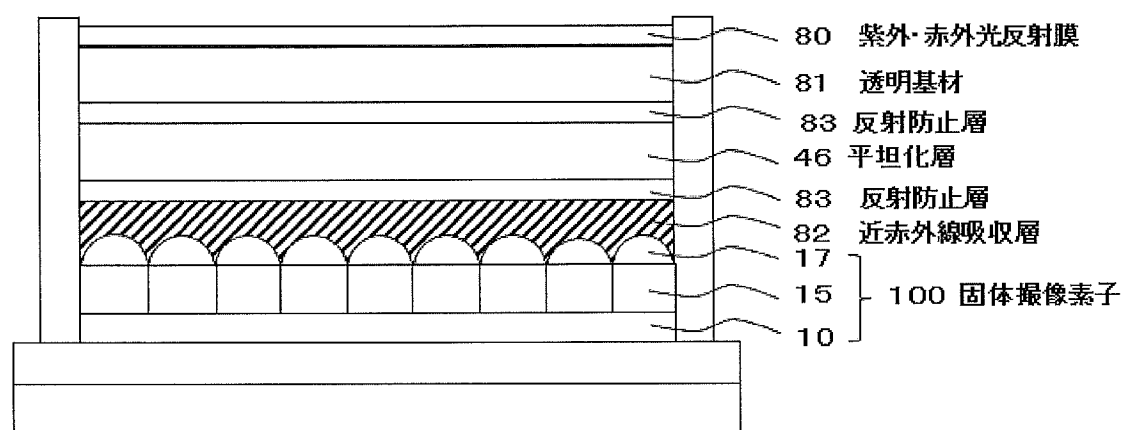
[図4]



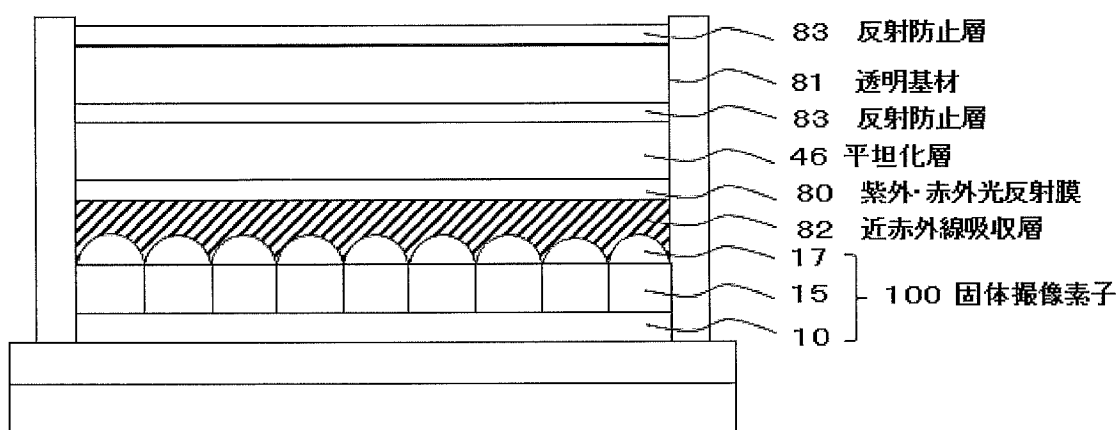
[図5]



[図6]



[図7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/069288

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G02B5/22(2006.01)i, C08G65/40(2006.01)i, C08G75/23(2006.01)i, C09K3/00(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G02B5/22, C08G65/40, C08G75/23, C09K3/00

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

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2007-178915 A (Fujifilm Corp.), 12 July 2007 (12.07.2007), paragraphs [0044] to [0046], [0089]; chemical formula 4 (polymer P-2); paragraphs [0100] to [0106], [0111], [0115]; table 1 (Family: none)	1-11, 13 12
Y	WO 2011/071052 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 16 June 2011 (16.06.2011), paragraph [0174]; fig. 5 & JP 2011-118255 A & JP 2011-133532 A & JP 2011-159800 A & JP 2011-164583 A & US 2012/0243077 A1	12

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

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
24 September, 2014 (24.09.14)

Date of mailing of the international search report
07 October, 2014 (07.10.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/069288

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2004-162169 A (Mitsubishi Materials Corp.), 10 June 2004 (10.06.2004), paragraphs [0021] to [0062] & JP 2008-156755 A	1-13

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. G02B5/22(2006.01)i, C08G65/40(2006.01)i, C08G75/23(2006.01)i, C09K3/00(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. G02B5/22, C08G65/40, C08G75/23, C09K3/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

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

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 2007-178915 A（富士フイルム株式会社）2007.07.12, [0044]-[0046], [0089], [化4]（ポリマーP-2）, [0100]-[0106], [0111], [0115], [表1] （ファミリーなし）	1-11, 13 12
Y	WO 2011/071052 A1（旭硝子株式会社）2011.06.16, [0174], 図5 & JP 2011-118255 A & JP 2011-133532 A & JP 2011-159800 A & JP 2011-164583 A & US 2012/0243077 A1	12

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

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

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

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

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

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

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

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 4 . 0 9 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

0 7 . 1 0 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

小西 隆

20

4081

電話番号 03-3581-1101 内線 3271

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2004-162169 A (三菱マテリアル株式会社) 2004. 06. 10, [0021]-[0062] & JP 2008-156755 A	1-13