

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7647756号
(P7647756)

(45)発行日 令和7年3月18日(2025.3.18)

(24)登録日 令和7年3月10日(2025.3.10)

(51)国際特許分類	F I	
G 0 2 B 5/22 (2006.01)	G 0 2 B 5/22	
G 0 2 B 5/28 (2006.01)	G 0 2 B 5/28	
C 0 9 B 23/08 (2006.01)	C 0 9 B 23/08	
C 0 9 B 57/00 (2006.01)	C 0 9 B 57/00	X
C 0 9 B 23/14 (2006.01)	C 0 9 B 23/14	
請求項の数 12 (全35頁)		

(21)出願番号	特願2022-540257(P2022-540257)	(73)特許権者	000000044
(86)(22)出願日	令和3年7月21日(2021.7.21)		A G C 株式会社
(86)国際出願番号	PCT/JP2021/027411		東京都千代田区丸の内一丁目5番1号
(87)国際公開番号	WO2022/024941	(74)代理人	110002000
(87)国際公開日	令和4年2月3日(2022.2.3)		弁理士法人栄光事務所
審査請求日	令和6年2月9日(2024.2.9)	(72)発明者	塩野 和彦
(31)優先権主張番号	特願2020-128621(P2020-128621)		福島県郡山市待池台一丁目8番地 A G
(32)優先日	令和2年7月29日(2020.7.29)	(72)発明者	Cエレクトロニクス株式会社内
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)	(72)発明者	折田 雄一郎
			福島県郡山市待池台一丁目8番地 A G
		(72)発明者	Cエレクトロニクス株式会社内
			島田 拓郎
			福島県郡山市待池台一丁目8番地 A G
			Cエレクトロニクス株式会社内
		審査官	岩井 好子
最終頁に続く			

(54)【発明の名称】 光学フィルタ

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

基材と、前記基材の少なくとも一方の主面側に最外層として積層された誘電体多層膜とを備える光学フィルタであって、

前記基材は、近赤外線吸収色素である色素(A)と樹脂とを含む樹脂膜を含み、

前記色素(A)は、前記色素(A)を前記樹脂に溶解してアルカリガラス板上に塗工した塗工膜の分光透過率曲線において、下記分光特性(i-1)~(i-4)を全て満たし、(i-1)波長600~800nmにおいて透過率が30%となる最も短い波長をIR30aとし、波長700~1200nmにおいて透過率が30%となる最も長い波長をIR30bとしたとき、

IR30aとIR30bとの差の絶対値が170nm以上

(i-2)波長600~800nmにおいて透過率が50%となる最も短い波長をIR50aとし、波長700~1200nmにおいて透過率が50%となる最も長い波長をIR50bとしたとき、

IR50aとIR50bとの差の絶対値が200nm以上

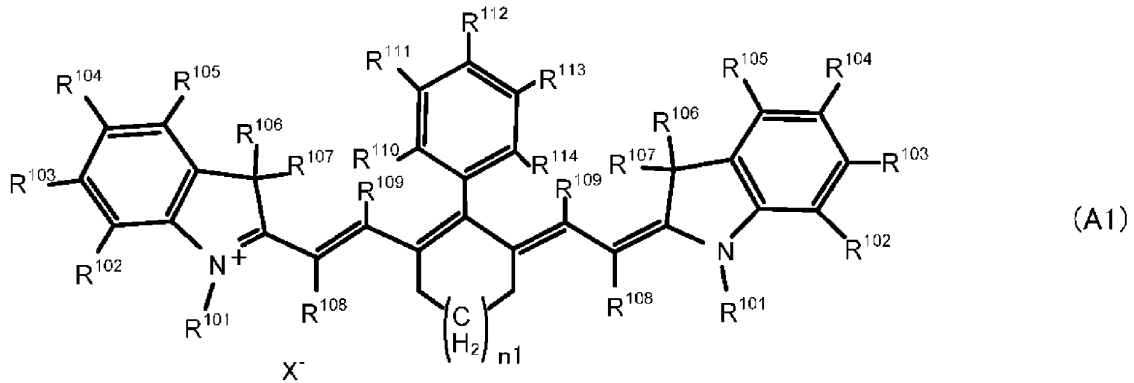
(i-3)波長440nmにおける吸光度A440と波長700nmにおける吸光度A700との関係がA440/A700 0.14

(i-4)波長490nmにおける吸光度A490と波長700nmにおける吸光度A700との関係がA490/A700 0.10

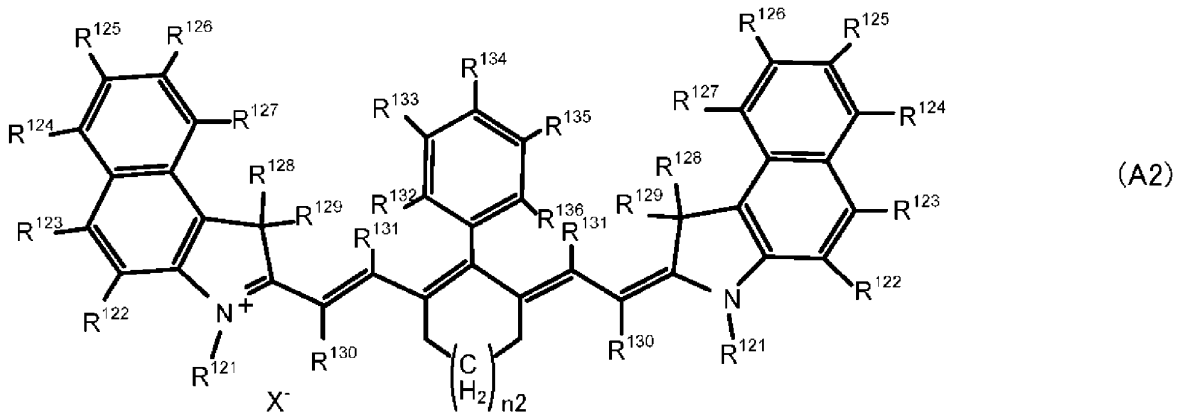
前記色素(A)が、下記式(A1)に示す化合物および下記式(A2)に示す化合物の少

なくとも一方を含む、光学フィルタ。

【化 1】



10



20

ただし、式 (A1) および (A2) 中の記号は以下のとおりである。

R^{101} 、 R^{106} 、 R^{107} は、それぞれ独立に水素原子、置換基を有してもよい炭素数 1 ~ 15 のアルキル基もしくはアルコキシ基、または、炭素数 5 ~ 20 のアリール基を示す。 R^{121} 、 R^{128} および R^{129} は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、置換基を有してもよい炭素数 1 ~ 15 のアルキル基もしくはアルコキシ基、または、炭素数 5 ~ 20 のアリール基を示す。 R^{102} ~ R^{105} 、 R^{108} 、 R^{109} 、 R^{122} ~ R^{127} 、 R^{130} および R^{131} は、それぞれ独立に水素原子、炭素数 1 ~ 15 のアルキル基もしくはアルコキシ基、または炭素数 5 ~ 20 のアリール基を示す。 R^{110} ~ R^{114} および R^{132} ~ R^{136} は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、または、炭素数 1 ~ 15 のアルキル基もしくはアルコキシ基を示す。

30

X^- は一価のアニオンを示す。

n_1 および n_2 はそれぞれ独立に 0 または 1 である。 $-(CH_2)_{n_1}-$ を含む炭素環、および、 $-(CH_2)_{n_2}-$ を含む炭素環に結合する水素原子はハロゲン原子、置換基を有してもよい炭素数 1 ~ 15 のアルキル基または炭素数 5 ~ 20 のアリール基で置換されていてもよい。

40

【請求項 2】

前記色素 (A) は、前記塗工膜の分光透過率曲線において、下記分光特性 (i-5) をさらに満たす、請求項 1 に記載の光学フィルタ。

(i-5) 前記塗工膜における前記色素 (A) の含有量と前記塗工膜の厚さの積が 20 (質量%・ μm) 以下

【請求項 3】

前記色素 (A) は、前記塗工膜の分光透過率曲線において、下記分光特性 (i-6) をさらに満たす、請求項 1 または 2 に記載の光学フィルタ。

(i-6) 波長 570 nm における吸光度 A_{570} と波長 700 nm における吸光度 A_{700}

50

0との関係が $A_{570} / A_{700} = 0.11$

【請求項4】

前記色素(A)は、前記塗工膜の分光透過率曲線において、下記分光特性(i-7)をさらに満たす、請求項1~3のいずれか1項に記載の光学フィルタ。

(i-7) 波長630nmにおける吸光度 A_{630} と波長700nmにおける吸光度 A_{700} との関係が $A_{630} / A_{700} = 0.12$

【請求項5】

前記色素(A)は、前記塗工膜の分光透過率曲線において、下記分光特性(i-8)をさらに満たす、請求項1~4のいずれか1項に記載の光学フィルタ。

(i-8) 波長700~800nmの分光透過率曲線における平均内部透過率 $T_{700-800}$ が2~25%

10

【請求項6】

前記分光特性(i-1)において、IR30aとIR30bとの差の絶対値が190nm以上であり、

前記分光特性(i-2)において、IR50aとIR50bとの差の絶対値が230nm以上であり、

前記分光特性(i-3)において、 $A_{440} / A_{700} = 0.11$ であり、

前記分光特性(i-4)において、 $A_{490} / A_{700} = 0.07$ である、

請求項1~5のいずれか1項に記載の光学フィルタ。

【請求項7】

前記樹脂膜の厚さが10μm以下である、請求項1~6のいずれか1項に記載の光学フィルタ。

20

【請求項8】

前記基材は、支持体と前記樹脂膜を含み、前記樹脂膜は前記支持体の少なくとも一方の主面に積層され、前記樹脂膜の厚さが5μm以下である、請求項1~7のいずれか1項に記載の光学フィルタ。

【請求項9】

前記色素(A)が下記特性(ii-1)および(ii-2)を満たす、請求項1~8のいずれか1項に記載の光学フィルタ。

最大吸収波長における透過率が10%となるように前記色素(A)をジクロロメタンに溶解して測定される分光透過率曲線において、

30

波長600~900nmにおいて透過率が30%となる最も短い波長をIR30a(DIC)とし、透過率が30%となる最も長い波長をIR30b(DIC)とし、透過率が50%となる最も短い波長をIR50a(DIC)とし、透過率が50%となる最も長い波長をIR50b(DIC)とし、

最大吸収波長における透過率が10%となるように前記色素(A)を前記樹脂に溶解してアルカリガラス板上に塗工した塗工膜の分光透過率曲線において、

波長600~900nmにおいて透過率が30%となる最も短い波長をIR30a(PO)とし、透過率が30%となる最も長い波長をIR30b(PO)とし、透過率が50%となる最も短い波長をIR50a(PO)とし、透過率が50%となる最も長い波長をIR50b(PO)としたとき、

40

(ii-1) IR30a(PO)とIR30b(PO)との差の絶対値が、IR30a(DIC)とIR30b(DIC)との差の絶対値の3倍以上

(ii-2) IR50a(PO)とIR50b(PO)との差の絶対値が、IR50a(DIC)とIR50b(DIC)との差の絶対値の2.8倍以上

【請求項10】

前記樹脂が脂環式化合物から構成されるポリマーである、請求項1~9のいずれか1項に記載の光学フィルタ。

【請求項11】

前記樹脂膜は、スクアリリウム色素、フタロシアニン色素、およびジインモニウム色素

50

から選ばれる少なくとも1つの色素(B)をさらに含む、請求項1~10のいずれか1項に記載の光学フィルタ。

【請求項12】

下記分光特性(iii-1)~(iii-7)を全て満たす、請求項1~11のいずれか1項に記載の光学フィルタ。

(iii-1) 波長440~490nm、入射角0度の分光透過率曲線における平均透過率 $T_{440-490}(0deg)_{AVE}$ が85%以上

(iii-2) 波長440~490nm、入射角30度の分光透過率曲線における平均透過率 $T_{440-490}(30deg)_{AVE}$ が85%以上

(iii-3) 波長500~570nm、入射角0度の分光透過率曲線における平均透過率 $T_{500-570}(0deg)_{AVE}$ が90%以上

(iii-4) 波長500~570nm、入射角30度の分光透過率曲線における平均透過率 $T_{500-570}(30deg)_{AVE}$ が90%以上

(iii-5) 波長700~850nm、入射角0度の分光透過率曲線における最大透過率 $T_{700-850}(0deg)_{MAX}$ が3%以下

(iii-6) 波長700~850nm、入射角30度の分光透過率曲線における最大透過率 $T_{700-850}(30deg)_{MAX}$ が1%以下

(iii-7) 波長700~850nm、入射角60度の分光透過率曲線における最大透過率 $T_{700-850}(60deg)_{MAX}$ が1%以下

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、可視波長領域の光を透過し、近赤外波長領域の光を遮断する光学フィルタに関する。

【背景技術】

【0002】

固体撮像素子を用いた撮像装置には、色調を良好に再現し鮮明な画像を得るため、可視域の光(以下「可視光」ともいう)を透過し、近赤外波長領域の光(以下「近赤外光」ともいう)を遮断する光学フィルタが用いられる。

【0003】

このような光学フィルタは、例えば、透明基板の片面または両面に、屈折率が異なる誘電体薄膜を交互に積層(誘電体多層膜)し、光の干渉を利用して遮蔽したい光を反射する反射型のフィルタ等、様々な方式が挙げられる。誘電体多層膜を有する光学フィルタは、光の入射角により誘電体多層膜の光学膜厚が変化するために、入射角による分光透過率曲線の変化や、高入射角において高反射率を得るべき近赤外光が高透過率化する光抜け、誘電体多層膜が反射した近赤外光によるノイズが発生することが問題である。このようなフィルタを使用すると、固体撮像素子の分光感度が入射角の影響を受けるおそれがある。したがって、可視光の透過率に略影響を及ぼすことなく、入射角依存性なく近赤外光を遮断する光学フィルタが求められていた。

【0004】

ここで、特許文献1には入射角依存性を低減するために近赤外線吸収色素を含む層を備えた光学フィルタが記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【文献】国際公開第2019/168090号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら特許文献1に記載の光学フィルタでは、可視光領域の透過性の点で改善の

10

20

30

40

50

余地があった。

よって本発明は、可視光の高い透過性、特に、青色光の透過性を良好に維持しながら、近赤外光の遮蔽性において、光抜け等の高入射角における近赤外光の遮蔽性の低下が抑制された光学フィルタの提供を目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明は、以下の構成を有する光学フィルタを提供する。

[1] 基材と、前記基材の少なくとも一方の主面側に最外層として積層された誘電体多層膜とを備える光学フィルタであって、

前記基材は、近赤外線吸収色素である色素(A)と樹脂とを含む樹脂膜を含み、

前記色素(A)は、前記色素(A)を前記樹脂に溶解してアルカリガラス板上に塗工した塗工膜の分光透過率曲線において、下記分光特性(i-1)~(i-4)を全て満たす光学フィルタ。

(i-1) 波長600~800nmにおいて透過率が30%となる最も短い波長をIR30aとし、波長700~1200nmにおいて透過率が30%となる最も長い波長をIR30bとしたとき、

IR30aとIR30bとの差の絶対値が170nm以上

(i-2) 波長600~800nmにおいて透過率が50%となる最も短い波長をIR50aとし、波長700~1200nmにおいて透過率が50%となる最も長い波長をIR50bとしたとき、

IR50aとIR50bとの差の絶対値が200nm以上

(i-3) 波長440nmにおける吸光度 A_{440} と波長700nmにおける吸光度 A_{700} との関係が $A_{440}/A_{700} \geq 0.14$

(i-4) 波長490nmにおける吸光度 A_{490} と波長700nmにおける吸光度 A_{700} との関係が $A_{490}/A_{700} \geq 0.10$

【発明の効果】

【0008】

本発明によれば、可視光の高い透過性、近赤外光の高い遮蔽性を有し、特に、青色光の透過性が高く、かつ高入射角における近赤外光の遮蔽性の低下が抑制された光学フィルタが提供できる。

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図1】図1は一実施形態の光学フィルタの一例を概略的に示す断面図である。

【図2】図2は一実施形態の光学フィルタの別の一例を概略的に示す断面図である。

【図3】図3は一実施形態の光学フィルタの別の一例を概略的に示す断面図である。

【図4】図4は一実施形態の光学フィルタの別の一例を概略的に示す断面図である。

【図5】図5は、化合物6のジクロロメタン中の分光透過率曲線およびシクロオレフィン樹脂中の分光透過率曲線を示す図である。

【図6】図6は例3-1の光学フィルタの分光透過率曲線を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0010】

以下、本発明の実施の形態について説明する。

本明細書において、近赤外線吸収色素を「NIR色素」、紫外線吸収色素を「UV色素」と略記することもある。

本明細書において、式(I)で示される化合物を化合物(I)という。他の式で表される化合物も同様である。化合物(I)からなる色素を色素(I)ともいい、他の色素についても同様である。また、式(I)で表される基を基(I)とも記し、他の式で表される基も同様である。

【0011】

本明細書において、内部透過率とは、 $\{ \text{実測透過率} / (100 - \text{反射率}) \} \times 100$ の

10

20

30

40

50

式で示される、実測透過率から界面反射の影響を引いて得られる透過率である。

本明細書において、基材の透過率、色素が樹脂に含有される場合を含む樹脂膜の透過率の分光は、「透過率」と記載されている場合も全て「内部透過率」である。一方、色素をジクロロメタン等の溶媒に溶解して測定される透過率、誘電体多層膜を有する光学フィルタの透過率は、実測透過率である。

【0012】

本明細書において、吸光度は $- \log_{10} ((\text{内部}) \text{透過率} / 100)$ の式より、(内部)透過率から換算される。

【0013】

本明細書において、特定の波長域について、透過率が例えば90%以上とは、その全波長領域において透過率が90%を下回らない、すなわちその波長領域において最小透過率が90%以上であることをいう。同様に、特定の波長域について、透過率が例えば1%以下とは、その全波長領域において透過率が1%を超えない、すなわちその波長領域において最大透過率が1%以下であることをいう。内部透過率においても同様である。特定の波長域における平均透過率および平均内部透過率は、該波長域の1nm毎の透過率および内部透過率の相加平均である。

10

本明細書において、数値範囲を表す「～」では、上下限を含む。

【0014】

<光学フィルタ>

本発明の一実施形態の光学フィルタ(以下、「本フィルタ」ともいう)は、基材と、基材の少なくとも一方の主面側に最外層として積層された誘電体多層膜とを備える。

20

【0015】

図面を用いて本フィルタの構成例について説明する。図1～4は、一実施形態の光学フィルタの一例を概略的に示す断面図である。

図1に示す光学フィルタ1Aは、基材10の一方の主面側に誘電体多層膜30を有する例である。なお、「基材の主面側に特定の層を有する」とは、基材の主面に接触して該層が備わる場合に限らず、基材と該層との間に、別の機能層が備わる場合も含む。

【0016】

図2に示す光学フィルタ1Bは、基材10の両方の主面側に誘電体多層膜30を有する例である。

30

【0017】

図3に示す光学フィルタ1Cは、基材10が、支持体11と、支持体11の一方の主面側に積層された樹脂膜12とを有する例である。光学フィルタ1Cはさらに、樹脂膜12の上と、支持体11の樹脂膜12が積層されていない主面側に、誘電体多層膜30をそれぞれ有する。

【0018】

図4に示す光学フィルタ1Dは、基材10が、支持体11と、支持体11の両方の主面側に積層された樹脂膜12とを有する例である。光学フィルタ1Dはさらに、それぞれの樹脂膜12の上に、誘電体多層膜30を有する。

【0019】

<基材>

本発明の光学フィルタにおいて、基材は色素(A)および樹脂を含む。好ましくは、基材は、色素(A)および樹脂を含む樹脂膜を含む。

40

【0020】

<NIR色素(A)>

色素(A)は近赤外線吸収(NIR)色素である。基材が近赤外線を吸収する色素を含有することで、誘電体多層膜の高入射角における分光特性の低下、例えば、近赤外域における光抜けやノイズ等の発生を、基材の吸収特性により抑制できる。

【0021】

色素(A)はジクロロメタン中で600～900nmに最大吸収波長を有することが好

50

ましい。

【0022】

色素(A)は、基材に用いられる樹脂中で特定の分光特性を示す。具体的には、色素(A)を樹脂に溶解してアルカリガラス板上に塗工した塗工膜が下記分光特性(i-1)~(i-4)を全て満たす。

【0023】

(i-1) 波長600~800nmにおいて透過率が30%となる最も短い波長をIR30aとし、波長700~1200nmにおいて透過率が30%となる最も長い波長をIR30bとしたとき、

IR30aとIR30bとの差の絶対値が170nm以上

10

(i-2) 波長600~800nmにおいて透過率が50%となる最も短い波長をIR50aとし、波長700~1200nmにおいて透過率が50%となる最も長い波長をIR50bとしたとき、

IR50aとIR50bとの差の絶対値が200nm以上

(i-3) 波長440nmにおける吸光度 A_{440} と波長700nmにおける吸光度 A_{700} との関係が $A_{440}/A_{700} \geq 0.14$

(i-4) 波長490nmにおける吸光度 A_{490} と波長700nmにおける吸光度 A_{700} との関係が $A_{490}/A_{700} \geq 0.10$

【0024】

樹脂中で上記分光特性(i-1)~(i-4)を示す色素(A)を含む本フィルタは、可視光の透過性、特に、青色光の透過性を良好に維持しながら、高入射角における近赤外光の遮蔽性の低下が抑制された光学フィルタである。

20

【0025】

分光特性(i-1)および分光特性(i-2)を満たすことで、近赤外光を幅広い波長範囲でブロードに吸収できることを意味する。これにより、誘電体多層膜では高入射角の光を遮光しきれず光抜けが生じやすい波長750~900nmの帯域において、光抜けを効率的に防ぐことができる。さらに色素(A)自体が樹脂中でブロードな吸収特性を有することで、複数種類のNIR色素を組み合わせずとも、可視光領域の透過率を良好に維持しつつ、色素(A)のみで効率的に近赤外領域を遮光できる。複数種のNIR色素を組み合わせると、近赤外領域を幅広く遮光できるが、可視光領域の透過率も同時に低下する傾向にあるが、本発明では色素(A)を用いることでこれを回避できる。

30

【0026】

分光特性(i-1)における絶対値は、好ましくは190nm以上、より好ましくは210nm以上、特に好ましくは230nm以上である。また、吸収幅が広いほど好ましいため上限は制限されないが、通常270nm以下である。

分光特性(i-2)における絶対値は、好ましくは210nm以上、より好ましくは230nm以上である。また、吸収幅が広いほど好ましいため上限は制限されないが、通常270nm以下である。

【0027】

分光特性(i-3)および分光特性(i-4)を満たすことで、青色光の透過性に優れることを意味する。

40

分光特性(i-3)は好ましくは $A_{440}/A_{700} \geq 0.11$ であり、より好ましくは $A_{440}/A_{700} \geq 0.10$ である。

分光特性(i-4)は好ましくは $A_{490}/A_{700} \geq 0.08$ であり、より好ましくは $A_{490}/A_{700} \geq 0.07$ である。

【0028】

色素(A)は、樹脂中で下記分光特性(i-5)をさらに示すことが好ましい。すなわち、色素(A)と樹脂を含む上記塗工膜において下記分光特性(i-5)を満たすことが好ましい。

(i-5) 前記塗工膜における前記色素(A)の含有量と前記塗工膜の厚さの積が20(

50

質量%・ μm)以下

分光特性(i-5)を満たすことで、NIR色素(A)の含有量が少なくとも幅広い波長範囲で近赤外光を吸収できる。分光特性(i-5)は、好ましくは15(質量%・ μm)以下、より好ましくは12(質量%・ μm)以下であり、また好ましくは1(質量%・ μm)以上である。

【0029】

色素(A)は、樹脂中で下記分光特性(i-6)をさらに示すことが好ましい。すなわち、色素(A)と樹脂を含む上記塗工膜において下記分光特性(i-6)を満たすことが好ましい。

(i-6)波長570nmにおける A_{570} と波長700nmにおける吸光度 A_{700} との関係が $A_{570}/A_{700} \geq 0.10$

10

分光特性(i-6)を満たすことで、緑色光の透過性に優れることを意味する。分光特性(i-6)は好ましくは $A_{570}/A_{700} \geq 0.05$ であり、より好ましくは $A_{570}/A_{700} \geq 0.03$ である。

【0030】

色素(A)は、樹脂中で下記分光特性(i-7)をさらに示すことが好ましい。すなわち、色素(A)と樹脂を含む上記塗工膜において下記分光特性(i-7)を満たすことが好ましい。

(i-7)波長630nmにおける吸光度 A_{630} と波長700nmにおける吸光度 A_{700} との関係が $A_{630}/A_{700} \geq 0.12$

20

分光特性(i-7)を満たすことで、赤色光の透過性に優れることを意味する。分光特性(i-7)は好ましくは $A_{630}/A_{700} \geq 0.11$ であり、より好ましくは $A_{630}/A_{700} \geq 0.08$ である。

【0031】

色素(A)は、樹脂中で下記分光特性(i-8)をさらに示すことが好ましい。すなわち、色素(A)と樹脂を含む上記塗工膜において下記分光特性(i-8)を満たすことが好ましい。

(i-8)波長700~800nmの分光透過率曲線における平均内部透過率 $T_{700-800}$ が2~25%

分光特性(i-8)を満たすことで、高入射の光抜けを抑制できることを意味する。分光特性(i-8)は好ましくは2~20%であり、より好ましくは2~18%である。

30

【0032】

色素(A)は下記特性(ii-1)および(ii-2)をさらに満たすことが好ましい。

最大吸収波長における透過率が10%となるように前記色素(A)をジクロロメタンに溶解して測定される分光透過率曲線において、波長600~900nmにおいて透過率が30%となる最も短い波長をIR30a(DIC)とし、透過率が30%となる最も長い波長をIR30b(DIC)とし、透過率が50%となる最も短い波長をIR50a(DIC)とし、透過率が50%となる最も長い波長をIR50b(DIC)とし、

最大吸収波長における透過率が10%となるように前記色素(A)を前記樹脂に溶解してアルカリガラス板上に塗工した塗工膜の分光透過率曲線において、波長600~900nmにおいて透過率が30%となる最も短い波長をIR30a(PO)とし、透過率が30%となる最も長い波長をIR30b(PO)とし、透過率が50%となる最も短い波長をIR50a(PO)とし、透過率が50%となる最も長い波長をIR50b(PO)としたとき、

40

(ii-1)IR30a(PO)とIR30b(PO)との差の絶対値が、IR30a(DIC)とIR30b(DIC)との差の絶対値の2.8倍以上

(ii-2)IR50a(PO)とIR50b(PO)との差の絶対値が、IR50a(DIC)とIR50b(DIC)との差の絶対値の3倍以上

分光特性(ii-1)および(ii-2)を満たすことで、色素(A)は、波長600~900nmの近赤外光吸収帯域において、ジクロロメタン中の吸収幅よりも樹脂中での

50

吸収幅が著しく広いことを意味する。ここで、樹脂とは基材に含まれる樹脂と同一である。

分光特性 (i i - 1) における絶対値としてはより好ましくは 3 倍以上、特に好ましくは 4 倍以上である。

分光特性 (i i - 2) における絶対値としてはより好ましくは 3 . 2 倍以上、特に好ましくは 4 倍以上である。

【 0 0 3 3 】

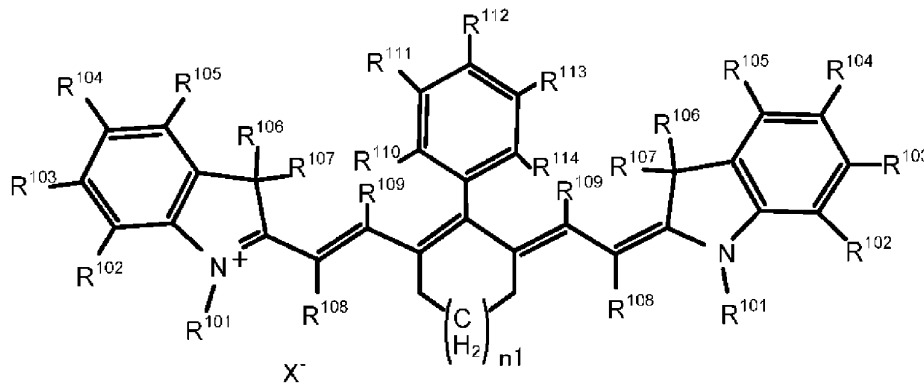
色素 (A) としてはシアニン色素が好ましく、アニオン基を分子外に有する外部塩型のシアニン色素がより好ましい。外部塩型のシアニン色素は樹脂中で会合状態を形成し近赤外光吸収帯がブロード化しやすいため、上記分光特性 (i - 1) ~ (i - 8)、(i i - 1) および (i i - 2) を満たしやすい。

【 0 0 3 4 】

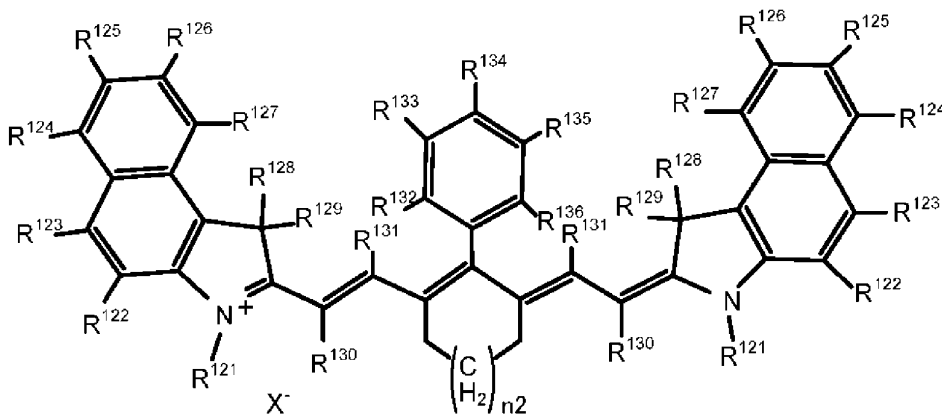
シアニン色素としては具体的には下記式 (A 1) に示す化合物または下記式 (A 2) に示す化合物が好ましい。

【 0 0 3 5 】

【 化 1 】



(A1)



(A2)

【 0 0 3 6 】

ただし、式 (A 1) および (A 2) 中の記号は以下のとおりである。

R 1 0 1 ~ R 1 0 9 および R 1 2 1 ~ R 1 3 1 は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、置換基を有してもよい炭素数 1 ~ 1 5 のアルキル基もしくはアルコキシ基、または、炭素数 5 ~ 2 0 のアリール基を示す。R 1 1 0 ~ 1 1 4 および R 1 3 2 ~ 1 3 6 は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、または、炭素数 1 ~ 1 5 のアルキル基もしくはアルコキシ基を示す。

X⁻ は一価のアニオンを示す。

n 1 および n 2 はそれぞれ独立に 0 または 1 である。- (C H 2) n 1 - を含む炭素環、および、- (C H 2) n 2 - を含む炭素環に結合する水素原子はハロゲン原子、置換基を有してもよい炭素数 1 ~ 1 5 のアルキル基または炭素数 5 ~ 2 0 のアリール基で置換されていてもよい。

10

20

30

40

50

【0037】

式(A1)、式(A2)において、 $R^{102} \sim R^{105}$ 、 R^{108} 、 R^{109} 、 $R^{122} \sim R^{127}$ 、 R^{130} および R^{131} はそれぞれ独立に水素原子、炭素数1~15のアルキル基もしくはアルコキシ基、または炭素数5~20のアリール基が好ましく、高い可視光透過率が得られる観点から水素原子がより好ましい。

【0038】

式(A1)、式(A2)において、 $R^{110} \sim R^{114}$ および $R^{132} \sim R^{136}$ はそれぞれ独立に水素原子、または炭素数1~15のアルキル基が好ましく、高い可視光透過率が得られる観点から水素原子がより好ましい。

【0039】

R^{106} 、 R^{107} 、 R^{128} および R^{129} は、それぞれ独立に水素原子、炭素数1~15のアルキル基、または炭素数5~20のアリール基(鎖状、環状、分岐状のアルキル基を含んでもよい)が好ましく、水素原子、または炭素数1~15のアルキル基がより好ましい。また、 R^{106} と R^{107} 、 R^{128} と R^{129} は、同じ基が好ましい。

【0040】

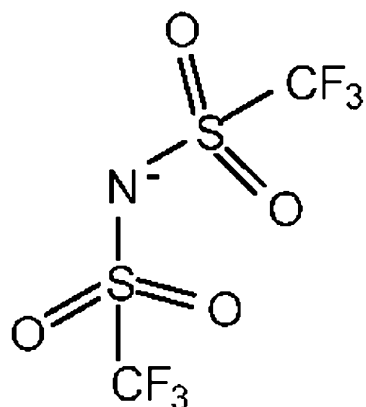
R^{101} および R^{121} は、炭素数1~15のアルキル基、または炭素数5~20のアリール基が好ましく、透明樹脂中で溶液中と同様に高い可視光透過率を維持する観点から分岐を有する炭素数1~15のアルキル基がより好ましい。

【0041】

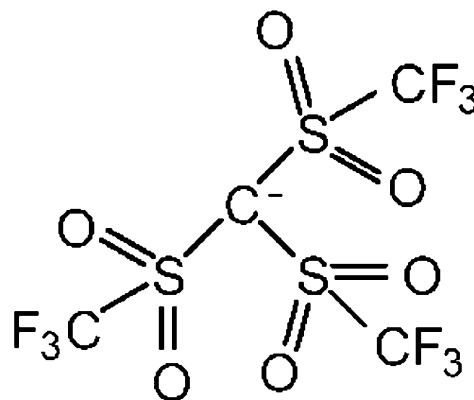
X^- としては、 I^- 、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 ClO_4^- 、または式(X1)もしくは(X2)で示されるアニオン等が挙げられ、好ましくは、 BF_4^- 、または PF_6^- である。

【0042】

【化2】



(X1)



(X2)

【0043】

以下の説明において、色素(A1)における、 $R^{101} \sim R^{114}$ を除く部分を骨格(A1)ともいう。他の色素においても同様である。

【0044】

式(A1)において、 n_1 が1の化合物を下式(A11)に、 n_1 が0の化合物を下式(A12)に示す。

【0045】

10

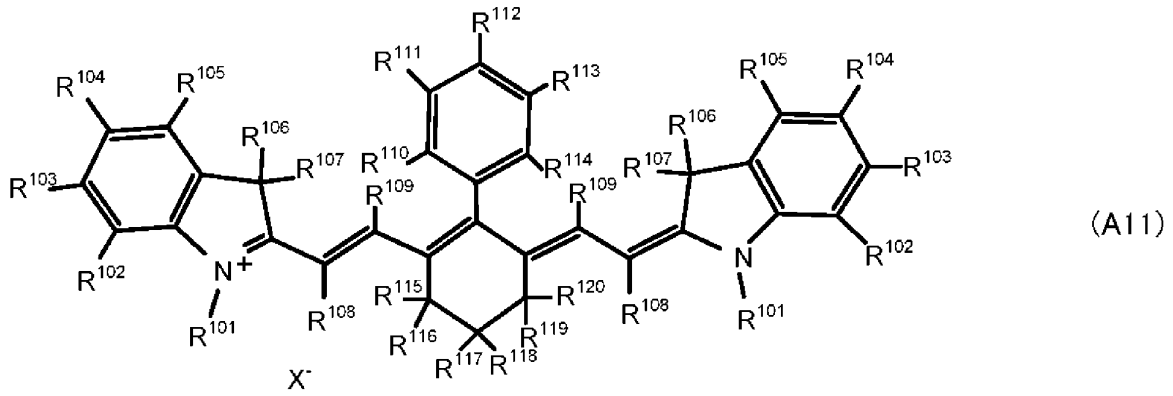
20

30

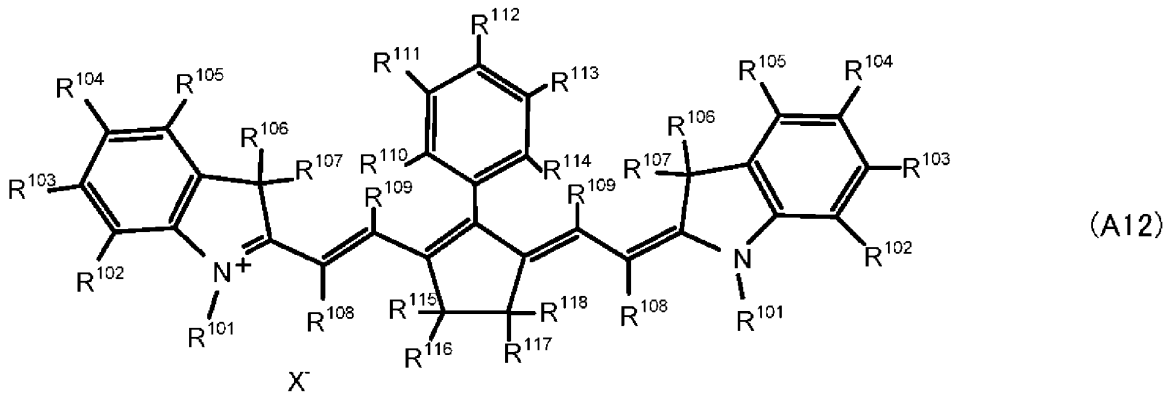
40

50

【化 3】



10



20

【0046】

式(A11)および式(A12)において、 $R^{101} \sim R^{114}$ および X^- は、式(A1)の場合と同様である。 $R^{115} \sim R^{120}$ は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、置換基を有してもよい炭素数1~15のアルキル基もしくはアルコキシ基、または、炭素数5~20のアリール基を示す。 $R^{115} \sim R^{120}$ はそれぞれ独立に、水素原子、炭素数1~15のアルキル基、または炭素数5~20のアリール基(鎖状、環状、分岐状のアルキル基を含んでもよい)が好ましく、水素原子、または炭素数1~15のアルキル基がより好ましい。また、 $R^{115} \sim R^{120}$ は、同じ基であることが好ましい。

30

【0047】

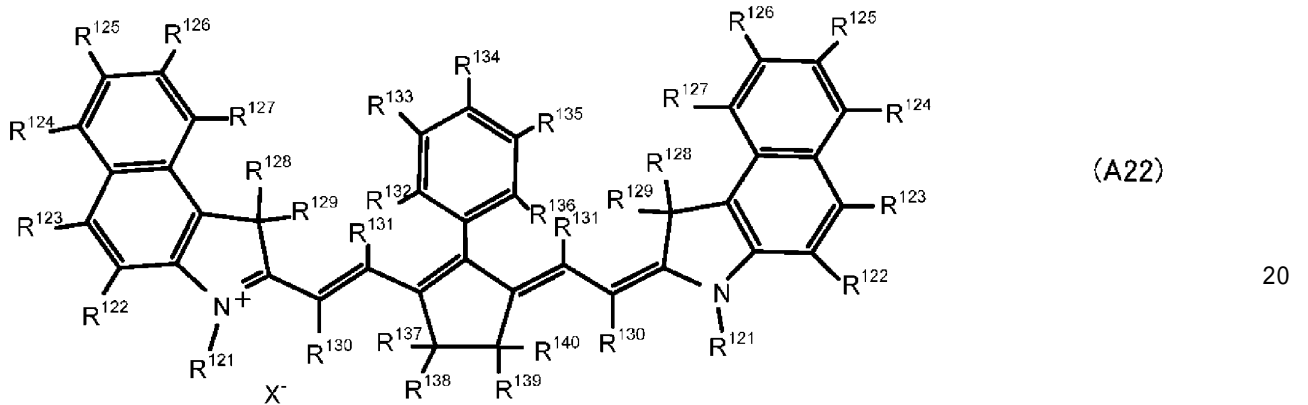
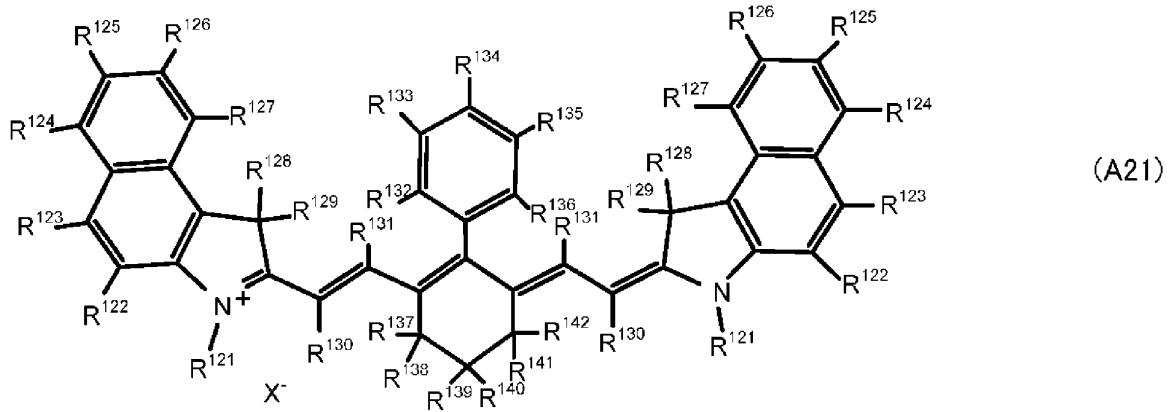
式(A2)において、 n_2 が1の化合物を下式(A21)に、 n_2 が0の化合物を下式(A22)に示す。

【0048】

40

50

【化 4】



【0049】

式(A21)および式(A22)において、 $R^{121} \sim R^{136}$ および X^- は、式(A2)の場合と同様である。 $R^{137} \sim R^{142}$ は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、置換基を有してもよい炭素数1~15のアルキル基もしくはアルコキシ基、または、炭素数5~20のアリール基を示す。 $R^{137} \sim R^{142}$ はそれぞれ独立に水素原子、炭素数1~15のアルキル基、または炭素数5~20のアリール基(鎖状、環状、分岐状のアルキル基を含んでもよい)が好ましく、水素原子、または炭素数1~15のアルキル基がより好ましい。また、 $R^{137} \sim R^{142}$ は、同じ基であることが好ましい。

30

【0050】

式(A11)、式(A12)、式(A21)、式(A22)でそれぞれ示される化合物としては、より具体的には、それぞれ、各骨格に結合する原子または基が、以下の表1~4に示される原子または基である化合物が挙げられる。表1、表2に示す全ての化合物において、 $R^{101} \sim R^{109}$ は式の左右で全て同一である。表3、表4に示す全ての化合物において、 $R^{121} \sim R^{131}$ は式の左右で同一である。

【0051】

表1における $R^{102} - R^{105}$ 、 $R^{110} - R^{114}$ 、 $R^{115} - R^{120}$ 、表2における $R^{102} - R^{105}$ 、 $R^{110} - R^{114}$ 、 $R^{115} - R^{118}$ 、表3における $R^{122} - R^{127}$ 、 $R^{132} - R^{136}$ 、 $R^{137} - R^{143}$ 、表4における $R^{122} - R^{127}$ 、 $R^{132} - R^{136}$ 、 $R^{137} - R^{140}$ は、全てが水素原子の場合「H」と記載した。

40

【0052】

【表 1】

表 1

色素略号	置換基								X ⁻
	R ¹⁰¹	R ¹⁰² -R ¹⁰³	R ¹⁰⁶	R ¹⁰⁷	R ¹⁰⁸	R ¹⁰⁹	R ¹¹⁰ -R ¹¹⁴	R ¹¹⁵ -R ¹²⁰	
A11-1	-CH ₃	H	-CH ₃	-CH ₃	H	H	H	H	BF ₄ ⁻
A11-2	-CH ₂ CH ₃	H	-CH ₃	-CH ₃	H	H	H	H	BF ₄ ⁻
A11-3	-CH(CH ₃) ₂	H	-CH ₃	-CH ₃	H	H	H	H	BF ₄ ⁻
A11-4	-nC ₃ H ₇	H	-CH ₃	-CH ₃	H	H	H	H	BF ₄ ⁻
A11-5	-CH ₃	H	H	H	H	H	H	H	BF ₄ ⁻
A11-6	-CH ₂ CH ₃	H	H	H	H	H	H	H	BF ₄ ⁻
A11-7	-CH(CH ₃) ₂	H	H	H	H	H	H	H	BF ₄ ⁻
A11-8	-nC ₃ H ₇	H	H	H	H	H	H	H	BF ₄ ⁻
A11-9	-CH ₃	H	-CH ₃	-CH ₃	H	H	H	H	PF ₆ ⁻
A11-10	-CH ₂ CH ₃	H	-CH ₃	-CH ₃	H	H	H	H	PF ₆ ⁻
A11-11	-CH(CH ₃) ₂	H	-CH ₃	-CH ₃	H	H	H	H	PF ₆ ⁻
A11-12	-nC ₃ H ₇	H	-CH ₃	-CH ₃	H	H	H	H	PF ₆ ⁻
A11-13	-CH ₃	H	H	H	H	H	H	H	PF ₆ ⁻
A11-14	-CH ₂ CH ₃	H	H	H	H	H	H	H	PF ₆ ⁻
A11-15	-CH(CH ₃) ₂	H	H	H	H	H	H	H	PF ₆ ⁻
A11-16	-nC ₃ H ₇	H	H	H	H	H	H	H	PF ₆ ⁻
A11-17	-CH ₃	H	-CH ₃	-CH ₃	H	H	H	H	N(SO ₂ CF ₃) ₂ ⁻
A11-18	-CH ₂ CH ₃	H	-CH ₃	-CH ₃	H	H	H	H	N(SO ₂ CF ₃) ₂ ⁻
A11-19	-CH(CH ₃) ₂	H	-CH ₃	-CH ₃	H	H	H	H	N(SO ₂ CF ₃) ₂ ⁻
A11-20	-nC ₃ H ₇	H	-CH ₃	-CH ₃	H	H	H	H	N(SO ₂ CF ₃) ₂ ⁻
A11-21	-CH ₃	H	H	H	H	H	H	H	N(SO ₂ CF ₃) ₂ ⁻
A11-22	-CH ₂ CH ₃	H	H	H	H	H	H	H	N(SO ₂ CF ₃) ₂ ⁻
A11-23	-CH(CH ₃) ₂	H	H	H	H	H	H	H	N(SO ₂ CF ₃) ₂ ⁻
A11-24	-nC ₃ H ₇	H	H	H	H	H	H	H	N(SO ₂ CF ₃) ₂ ⁻
A11-25	-CH ₃	H	-CH ₃	-CH ₃	H	H	H	H	ClO ₄ ⁻
A11-26	-CH ₂ CH ₃	H	-CH ₃	-CH ₃	H	H	H	H	ClO ₄ ⁻
A11-27	-CH(CH ₃) ₂	H	-CH ₃	-CH ₃	H	H	H	H	ClO ₄ ⁻
A11-28	-nC ₃ H ₇	H	-CH ₃	-CH ₃	H	H	H	H	ClO ₄ ⁻
A11-29	-CH ₃	H	H	H	H	H	H	H	ClO ₄ ⁻
A11-30	-CH ₂ CH ₃	H	H	H	H	H	H	H	ClO ₄ ⁻
A11-31	-CH(CH ₃) ₂	H	H	H	H	H	H	H	ClO ₄ ⁻
A11-32	-nC ₃ H ₇	H	H	H	H	H	H	H	ClO ₄ ⁻

【 0 0 5 3 】

色素 (A 1 1) としては、合成上の観点、樹脂への溶解性の観点、耐熱、耐光性の観点から (A 1 1 - 1) ~ (A 1 1 - 4)、(A 1 1 - 9) ~ (A 1 1 - 1 2)、(A 1 1 - 1 7) ~ (A 1 1 - 2 0) が好ましい。

【 0 0 5 4 】

10

20

30

40

50

【表 2】

表2

色素略号	置換基								X ⁻
	R ¹⁰¹	R ¹⁰² -R ¹⁰⁵	R ¹⁰⁶	R ¹⁰⁷	R ¹⁰⁸	R ¹⁰⁹	R ¹¹⁰ -R ¹¹⁴	R ¹¹⁵ -R ¹¹⁸	
A12-1	-CH ₃	H	-CH ₃	-CH ₃	H	H	H	H	BF ₄ ⁻
A12-2	-CH ₂ CH ₃	H	-CH ₃	-CH ₃	H	H	H	H	BF ₄ ⁻
A12-3	-CH(CH ₃) ₂	H	-CH ₃	-CH ₃	H	H	H	H	BF ₄ ⁻
A12-4	-nC ₃ H ₇	H	-CH ₃	-CH ₃	H	H	H	H	BF ₄ ⁻
A12-5	-CH ₃	H	H	H	H	H	H	H	BF ₄ ⁻
A12-6	-CH ₂ CH ₃	H	H	H	H	H	H	H	BF ₄ ⁻
A12-7	-CH(CH ₃) ₂	H	H	H	H	H	H	H	BF ₄ ⁻
A12-8	-nC ₃ H ₇	H	H	H	H	H	H	H	BF ₄ ⁻
A12-9	-CH ₃	H	-CH ₃	-CH ₃	H	H	H	H	PF ₆ ⁻
A12-10	-CH ₂ CH ₃	H	-CH ₃	-CH ₃	H	H	H	H	PF ₆ ⁻
A12-11	-CH(CH ₃) ₂	H	-CH ₃	-CH ₃	H	H	H	H	PF ₆ ⁻
A12-12	-nC ₃ H ₇	H	-CH ₃	-CH ₃	H	H	H	H	PF ₆ ⁻
A12-13	-CH ₃	H	H	H	H	H	H	H	PF ₆ ⁻
A12-14	-CH ₂ CH ₃	H	H	H	H	H	H	H	PF ₆ ⁻
A12-15	-CH(CH ₃) ₂	H	H	H	H	H	H	H	PF ₆ ⁻
A12-16	-nC ₃ H ₇	H	H	H	H	H	H	H	PF ₆ ⁻
A12-17	-CH ₃	H	-CH ₃	-CH ₃	H	H	H	H	N(SO ₂ CF ₃) ₂ ⁻
A12-18	-CH ₂ CH ₃	H	-CH ₃	-CH ₃	H	H	H	H	N(SO ₂ CF ₃) ₂ ⁻
A12-19	-CH(CH ₃) ₂	H	-CH ₃	-CH ₃	H	H	H	H	N(SO ₂ CF ₃) ₂ ⁻
A12-20	-nC ₃ H ₇	H	-CH ₃	-CH ₃	H	H	H	H	N(SO ₂ CF ₃) ₂ ⁻
A12-21	-CH ₃	H	H	H	H	H	H	H	N(SO ₂ CF ₃) ₂ ⁻
A12-22	-CH ₂ CH ₃	H	H	H	H	H	H	H	N(SO ₂ CF ₃) ₂ ⁻
A12-23	-CH(CH ₃) ₂	H	H	H	H	H	H	H	N(SO ₂ CF ₃) ₂ ⁻
A12-24	-nC ₃ H ₇	H	H	H	H	H	H	H	N(SO ₂ CF ₃) ₂ ⁻
A12-25	-CH ₃	H	-CH ₃	-CH ₃	H	H	H	H	ClO ₄ ⁻
A12-26	-CH ₂ CH ₃	H	-CH ₃	-CH ₃	H	H	H	H	ClO ₄ ⁻
A12-27	-CH(CH ₃) ₂	H	-CH ₃	-CH ₃	H	H	H	H	ClO ₄ ⁻
A12-28	-nC ₃ H ₇	H	-CH ₃	-CH ₃	H	H	H	H	ClO ₄ ⁻
A12-29	-CH ₃	H	H	H	H	H	H	H	ClO ₄ ⁻
A12-30	-CH ₂ CH ₃	H	H	H	H	H	H	H	ClO ₄ ⁻
A12-31	-CH(CH ₃) ₂	H	H	H	H	H	H	H	ClO ₄ ⁻
A12-32	-nC ₃ H ₇	H	H	H	H	H	H	H	ClO ₄ ⁻

【0055】

色素(A12)としては、合成上の観点、樹脂への溶解性の観点、耐熱、耐光性の観点から(A12-1)~(A12-4)、(A12-9)~(A12-12)、(A12-17)~(A12-20)が好ましい。

【0056】

10

20

30

40

50

【表 3】

表3

色素略号	置換基								X ⁻
	R ¹²¹	R ¹²² -R ¹²⁷	R ¹²⁸	R ¹²⁹	R ¹³⁰	R ¹³¹	R ¹³² -R ¹³⁶	R ¹³⁷ -R ¹⁴²	
A21-1	-CH ₃	H	-CH ₃	-CH ₃	H	H	H	H	BF ₄ ⁻
A21-2	-CH ₂ CH ₃	H	-CH ₃	-CH ₃	H	H	H	H	BF ₄ ⁻
A21-3	-CH(CH ₃) ₂	H	-CH ₃	-CH ₃	H	H	H	H	BF ₄ ⁻
A21-4	-nC ₃ H ₇	H	-CH ₃	-CH ₃	H	H	H	H	BF ₄ ⁻
A21-5	-CH ₃	H	H	H	H	H	H	H	BF ₄ ⁻
A21-6	-CH ₂ CH ₃	H	H	H	H	H	H	H	BF ₄ ⁻
A21-7	-CH(CH ₃) ₂	H	H	H	H	H	H	H	BF ₄ ⁻
A21-8	-nC ₃ H ₇	H	H	H	H	H	H	H	BF ₄ ⁻
A21-9	-CH ₃	H	-CH ₃	-CH ₃	H	H	H	H	PF ₆ ⁻
A21-10	-CH ₂ CH ₃	H	-CH ₃	-CH ₃	H	H	H	H	PF ₆ ⁻
A21-11	-CH(CH ₃) ₂	H	-CH ₃	-CH ₃	H	H	H	H	PF ₆ ⁻
A21-12	-nC ₃ H ₇	H	-CH ₃	-CH ₃	H	H	H	H	PF ₆ ⁻
A21-13	-CH ₃	H	H	H	H	H	H	H	PF ₆ ⁻
A21-14	-CH ₂ CH ₃	H	H	H	H	H	H	H	PF ₆ ⁻
A21-15	-CH(CH ₃) ₂	H	H	H	H	H	H	H	PF ₆ ⁻
A21-16	-nC ₃ H ₇	H	H	H	H	H	H	H	PF ₆ ⁻
A21-17	-CH ₃	H	-CH ₃	-CH ₃	H	H	H	H	N(SO ₂ CF ₃) ₂ ⁻
A21-18	-CH ₂ CH ₃	H	-CH ₃	-CH ₃	H	H	H	H	N(SO ₂ CF ₃) ₂ ⁻
A21-19	-CH(CH ₃) ₂	H	-CH ₃	-CH ₃	H	H	H	H	N(SO ₂ CF ₃) ₂ ⁻
A21-20	-nC ₃ H ₇	H	-CH ₃	-CH ₃	H	H	H	H	N(SO ₂ CF ₃) ₂ ⁻
A21-21	-CH ₃	H	H	H	H	H	H	H	N(SO ₂ CF ₃) ₂ ⁻
A21-22	-CH ₂ CH ₃	H	H	H	H	H	H	H	N(SO ₂ CF ₃) ₂ ⁻
A21-23	-CH(CH ₃) ₂	H	H	H	H	H	H	H	N(SO ₂ CF ₃) ₂ ⁻
A21-24	-nC ₃ H ₇	H	H	H	H	H	H	H	N(SO ₂ CF ₃) ₂ ⁻
A21-25	-CH ₃	H	-CH ₃	-CH ₃	H	H	H	H	ClO ₄ ⁻
A21-26	-CH ₂ CH ₃	H	-CH ₃	-CH ₃	H	H	H	H	ClO ₄ ⁻
A21-27	-CH(CH ₃) ₂	H	-CH ₃	-CH ₃	H	H	H	H	ClO ₄ ⁻
A21-28	-nC ₃ H ₇	H	-CH ₃	-CH ₃	H	H	H	H	ClO ₄ ⁻
A21-29	-CH ₃	H	H	H	H	H	H	H	ClO ₄ ⁻
A21-30	-CH ₂ CH ₃	H	H	H	H	H	H	H	ClO ₄ ⁻
A21-31	-CH(CH ₃) ₂	H	H	H	H	H	H	H	ClO ₄ ⁻
A21-32	-nC ₃ H ₇	H	H	H	H	H	H	H	ClO ₄ ⁻

【 0 0 5 7 】

色素 (A 2 1) としては、合成上の観点、樹脂への溶解性の観点、耐熱、耐光性の観点から (A 2 1 - 1) ~ (A 2 1 - 4) 、 (A 2 1 - 9) ~ (A 2 1 - 1 2) 、 (A 2 1 - 1 7) ~ (A 2 1 - 2 0) が好ましい。

【 0 0 5 8 】

10

20

30

40

50

【表 4】

表4

色素略号	置換基								X ⁻
	R ¹²¹	R ¹²² -R ¹²⁷	R ¹²⁸	R ¹²⁹	R ¹³⁰	R ¹³¹	R ¹³² -R ¹³⁶	R ¹³⁷ -R ¹⁴⁰	
A22-1	-CH ₃	H	-CH ₃	-CH ₃	H	H	H	H	BF ₄ ⁻
A22-2	-CH ₂ CH ₃	H	-CH ₃	-CH ₃	H	H	H	H	BF ₄ ⁻
A22-3	-CH(CH ₃) ₂	H	-CH ₃	-CH ₃	H	H	H	H	BF ₄ ⁻
A22-4	-nC ₃ H ₇	H	-CH ₃	-CH ₃	H	H	H	H	BF ₄ ⁻
A22-5	-CH ₃	H	H	H	H	H	H	H	BF ₄ ⁻
A22-6	-CH ₂ CH ₃	H	H	H	H	H	H	H	BF ₄ ⁻
A22-7	-CH(CH ₃) ₂	H	H	H	H	H	H	H	BF ₄ ⁻
A22-8	-nC ₃ H ₇	H	H	H	H	H	H	H	BF ₄ ⁻
A22-9	-CH ₃	H	-CH ₃	-CH ₃	H	H	H	H	PF ₆ ⁻
A22-10	-CH ₂ CH ₃	H	-CH ₃	-CH ₃	H	H	H	H	PF ₆ ⁻
A22-11	-CH(CH ₃) ₂	H	-CH ₃	-CH ₃	H	H	H	H	PF ₆ ⁻
A22-12	-nC ₃ H ₇	H	-CH ₃	-CH ₃	H	H	H	H	PF ₆ ⁻
A22-13	-CH ₃	H	H	H	H	H	H	H	PF ₆ ⁻
A22-14	-CH ₂ CH ₃	H	H	H	H	H	H	H	PF ₆ ⁻
A22-15	-CH(CH ₃) ₂	H	H	H	H	H	H	H	PF ₆ ⁻
A22-16	-nC ₃ H ₇	H	H	H	H	H	H	H	PF ₆ ⁻
A22-17	-CH ₃	H	-CH ₃	-CH ₃	H	H	H	H	N(SO ₂ CF ₃) ₂ ⁻
A22-18	-CH ₂ CH ₃	H	-CH ₃	-CH ₃	H	H	H	H	N(SO ₂ CF ₃) ₂ ⁻
A22-19	-CH(CH ₃) ₂	H	-CH ₃	-CH ₃	H	H	H	H	N(SO ₂ CF ₃) ₂ ⁻
A22-20	-nC ₃ H ₇	H	-CH ₃	-CH ₃	H	H	H	H	N(SO ₂ CF ₃) ₂ ⁻
A22-21	-CH ₃	H	H	H	H	H	H	H	N(SO ₂ CF ₃) ₂ ⁻
A22-22	-CH ₂ CH ₃	H	H	H	H	H	H	H	N(SO ₂ CF ₃) ₂ ⁻
A22-23	-CH(CH ₃) ₂	H	H	H	H	H	H	H	N(SO ₂ CF ₃) ₂ ⁻
A22-24	-nC ₃ H ₇	H	H	H	H	H	H	H	N(SO ₂ CF ₃) ₂ ⁻
A22-25	-CH ₃	H	-CH ₃	-CH ₃	H	H	H	H	ClO ₄ ⁻
A22-26	-CH ₂ CH ₃	H	-CH ₃	-CH ₃	H	H	H	H	ClO ₄ ⁻
A22-27	-CH(CH ₃) ₂	H	-CH ₃	-CH ₃	H	H	H	H	ClO ₄ ⁻
A22-28	-nC ₃ H ₇	H	-CH ₃	-CH ₃	H	H	H	H	ClO ₄ ⁻
A22-29	-CH ₃	H	H	H	H	H	H	H	ClO ₄ ⁻
A22-30	-CH ₂ CH ₃	H	H	H	H	H	H	H	ClO ₄ ⁻
A22-31	-CH(CH ₃) ₂	H	H	H	H	H	H	H	ClO ₄ ⁻
A22-32	-nC ₃ H ₇	H	H	H	H	H	H	H	ClO ₄ ⁻

【0059】

色素(A22)としては、合成上の観点、樹脂への溶解性の観点、耐熱、耐光性の観点から(A22-1)~(A22-4)、(A22-9)~(A22-12)、(A22-17)~(A22-20)が好ましい。特に(A22-17)~(A22-20)がブロード性、最大吸収波長の点から700~850nmを広帯域に遮光でき、かつ、可視透過率を高く維持できる観点から好ましい。

【0060】

なお、色素(A1)、色素(A2)は、例えば、Dyes and pigments 73(2007) 344-352やJ. Heterocyclic chem, 42, 959(2005)に記載された方法で製造可能である。

【0061】

樹脂膜は、色素（A1）及び色素（A2）の1種を単独で含有してもよく、2種以上を組み合わせて含有してもよい。

【0062】

樹脂膜における色素（A）の含有量は、樹脂特性を低下させずに所望の分光特性を満たす観点から、樹脂100質量部に対して好ましくは2～25質量部、より好ましくは2～20質量部である。

【0063】

< NIR色素（B）>

本発明の光学フィルムにおける基材は、NIR色素として、色素（A）の他にジクロロメタン中で600～900nmに最大吸収波長を有する色素（B）をさらに含有してもよい。

10

【0064】

色素（B）としては、スクアリリウム色素、フタロシアニン色素、ナフタロシアニン色素、ジチオール金属錯体色素、アゾ色素、ポリメチン色素、フタリド色素、ナフトキノ色素、アントラキノ色素、インドフェノール色素、ピリリウム色素、チオピリリウム色素、クロコニウム色素、テトラデヒドオコリン色素、トリフェニルメタン色素、アミノウム色素およびジインモニウム色素からなる群から選ばれる少なくとも1種が好ましい。

【0065】

色素（B）としては、スクアリリウム色素、フタロシアニン色素、およびジインモニウム色素から選ばれる少なくとも1つの色素を含むことが好ましい。

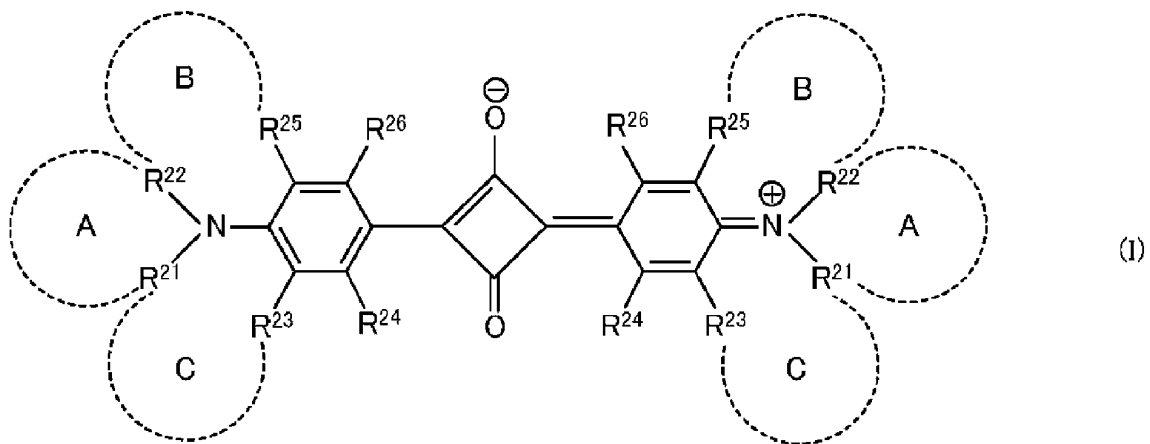
20

【0066】

スクアリリウム色素としては、下記式（I）に示す化合物が好ましい。

【0067】

【化5】



30

【0068】

ただし、式（I）中の記号は以下のとおりである。

40

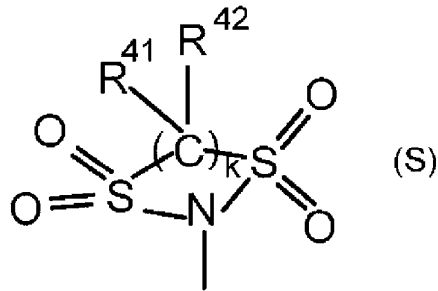
R²⁴およびR²⁶は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、水酸基、炭素数1～6のアルキル基もしくはアルコキシ基、炭素数1～10のアシルオキシ基、-NR²⁷R²⁸（R²⁷およびR²⁸は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数1～20のアルキル基、-C(=O)-R²⁹（R²⁹は、水素原子、置換基を有してもよい炭素数1～20のアルキル基もしくは炭素数6～11のアリール基または、置換基を有していてもよく、炭素原子間に酸素原子を有してもよい炭素数7～18のアリール基）、-NHR³⁰、または、-SO₂-R³⁰（R³⁰は、それぞれ1つ以上の水素原子がハロゲン原子、水酸基、カルボキシ基、スルホ基、またはシアノ基で置換されていてもよく、炭素原子間に不飽和結合、酸素原子、飽和もしくは不飽和の環構造を含んでもよい炭素数1～25の炭化水素基）を示す。）、または、下記式（S）で示される基（R⁴¹、R⁴²は、独立して、水素

50

原子、ハロゲン原子、または炭素数 1 ~ 10 のアルキル基もしくはアルコキシ基を示す。
k は 2 または 3 である。) を示す。

【0069】

【化6】



10

【0070】

R^{21} と R^{22} 、 R^{22} と R^{25} 、および R^{21} と R^{23} は、互いに連結して窒素原子と共に員数が 5 または 6 のそれぞれ複素環 A、複素環 B、および複素環 C を形成してもよい。

【0071】

複素環 A が形成される場合の R^{21} と R^{22} は、これらが結合した 2 価の基 - Q - として、水素原子が炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素数 6 ~ 10 のアリアル基または置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 10 のアシルオキシ基で置換されてもよいアルキレン基、またはアルキレンオキシ基を示す。

20

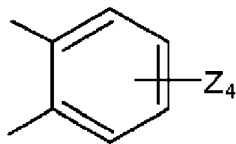
【0072】

複素環 B が形成される場合の R^{22} と R^{25} 、および複素環 C が形成される場合の R^{21} と R^{23} は、これらが結合したそれぞれ 2 価の基 - $X^1 - Y^1$ - および - $X^2 - Y^2$ - (窒素に結合する側が X^1 および X^2) として、 X^1 および X^2 がそれぞれ下記式 (1x) または (2x) で示される基であり、 Y^1 および Y^2 がそれぞれ下記式 (1y) ~ (5y) から選ばれるいずれかで示される基である。 X^1 および X^2 が、それぞれ下記式 (2x) で示される基の場合、 Y^1 および Y^2 はそれぞれ単結合であってもよく、その場合、炭素原子間に酸素原子を有してもよい。

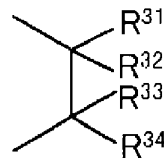
30

【0073】

【化7】

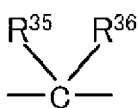


(1x)

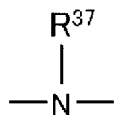


(2x)

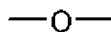
40



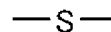
(1y)



(2y)



(3y)



(4y)



(5y)

50

【0074】

式(1x)中、4個のZは、それぞれ独立して水素原子、水酸基、炭素数1~6のアルキル基もしくはアルコキシ基、または $-NR^{38}R^{39}$ (R^{38} および R^{39} は、それぞれ独立して、水素原子または炭素数1~20のアルキル基を示す)を示す。 $R^{31} \sim R^{36}$ はそれぞれ独立して水素原子、炭素数1~6のアルキル基または炭素数6~10のアリール基を、 R^{37} は炭素数1~6のアルキル基または炭素数6~10のアリール基を示す。

【0075】

R^{27} 、 R^{28} 、 R^{29} 、 $R^{31} \sim R^{37}$ 、複素環を形成していない場合の $R^{21} \sim R^{23}$ 、および R^{25} は、これらのうちの他のいずれかと互いに結合して5員環または6員環を形成してもよい。 R^{31} と R^{36} 、 R^{31} と R^{37} は直接結合してもよい。

10

【0076】

複素環を形成していない場合の、 R^{21} および R^{22} は、それぞれ独立して、水素原子、置換基を有していてもよい炭素数1~6のアルキル基もしくはアリール基、または置換基を有していてもよい炭素数6~11のアリール基もしくはアルアリール基を示す。複素環を形成していない場合の、 R^{23} および R^{25} は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、または、炭素数1~6のアルキル基もしくはアルコキシ基を示す。

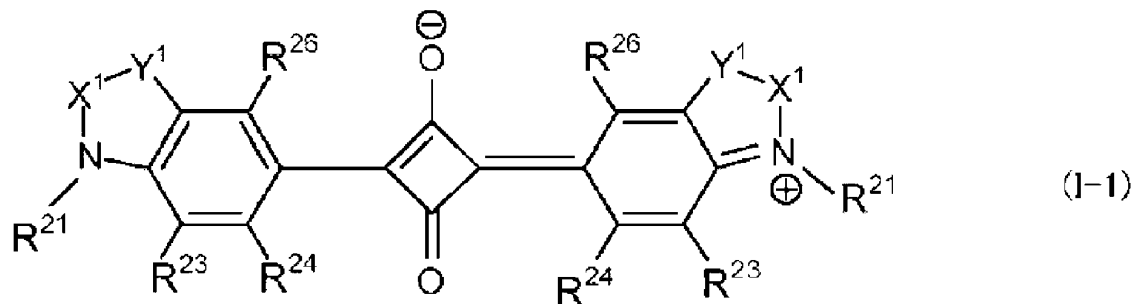
【0077】

化合物(I)としては、例えば、可視光透過率を高くできる観点から式(I-1)で示される化合物が好ましい。

【0078】

20

【化8】



30

【0079】

式(I-1)中の記号は、式(I)における同記号の各規定と同じであり、好ましい態様も同様である。

【0080】

化合物(I-1)において、 X^1 としては、基(2x)が好ましく、 Y^1 としては、単結合または基(1y)が好ましい。この場合、 $R^{31} \sim R^{36}$ としては、水素原子または炭素数1~3のアルキル基が好ましく、水素原子またはメチル基がより好ましい。なお、 $-Y^1-X^1-$ として、具体的には、式(11-1)~(12-3)で示される2価の有機基が挙げられる。

40

【0081】

- $C(CH_3)_2-CH(CH_3)-$... (11-1)
- $C(CH_3)_2-CH_2-$... (11-2)
- $C(CH_3)_2-CH(C_2H_5)-$... (11-3)
- $C(CH_3)_2-C(CH_3)(nC_3H_7)-$... (11-4)
- $C(CH_3)_2-CH_2-CH_2-$... (12-1)
- $C(CH_3)_2-CH_2-CH(CH_3)-$... (12-2)
- $C(CH_3)_2-CH(CH_3)-CH_2-$... (12-3)

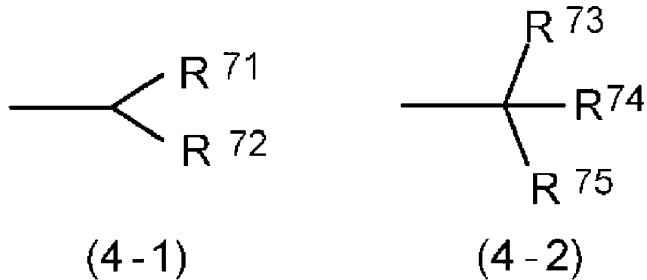
【0082】

50

また、化合物(Ⅰ-1)において、 R^{21} は、溶解性、耐熱性、さらに分光透過率曲線における可視域と近赤外域の境界付近の変化の急峻性の観点から、独立して、式(4-1)または式(4-2)で示される基がより好ましい。

【0083】

【化9】



10

【0084】

式(4-1)および式(4-2)中、 $R^{71} \sim R^{75}$ は、独立して、水素原子、ハロゲン原子、または炭素数1~4のアルキル基を示す。

【0085】

化合物(Ⅰ)は、例えば米国特許第5,543,086号明細書、米国特許出願公開第2014/0061505号明細書、国際公開第2014/088063号に記載された公知の方法で製造できる。

20

【0086】

フタロシアニン色素としては、例えば、日本国特許第5884953号公報、国際公開第2019/168090号に記載されるフタロシアニン色素が挙げられる。

【0087】

ジインモニウム色素としては、例えば、国際公開第2014/168189号に記載されるジインモニウム色素が挙げられる。

【0088】

樹脂膜は、色素(B)の1種を単独で含有してもよく、2種以上を組み合わせ含有してもよい。

30

【0089】

樹脂膜における色素(B)の含有量は、樹脂100質量部に対して好ましくは2~25質量部、より好ましくは2~20質量部である。

【0090】

<その他の色素>

基材は、NIR色素以外に、他の色素、例えばUV色素を含有してもよい。

UV色素は、具体例に、オキサゾール系、メロシアニン系、シアニン系、ナフタルイミド系、オキサジアゾール系、オキサジン系、オキサゾリジン系、ナフタル酸系、スチリル系、アントラセン系、環状カルボニル系、トリアゾール系等の色素が挙げられる。また、UV色素は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

40

【0091】

<基材構成>

本フィルタにおける基材は、単層構造であっても、複層構造であってもよい。また基材の材質としては400~700nmの可視光を透過する透明性材料であれば有機材料でも無機材料でもよく、特に制限されない。

基材が単層構造の場合、樹脂とNIR色素(A)を含む樹脂膜からなる樹脂基材が好ましい。

基材が複層構造の場合、支持体の少なくとも一方の主面にNIR色素(A)を含有する

50

樹脂膜を積層した複合基材が好ましい。このとき支持体は透明樹脂または透明性無機材料からなることが好ましい。

【0092】

樹脂層における樹脂は、透明樹脂が好ましい。透明樹脂としては、NIR色素(A)が会合状態を形成し近赤外光吸収帯がブロード化しやすい観点から、脂環式化合物から構成されるポリマーが好ましい。かかるポリマーとしては、環状アルカン樹脂、環状オレフィン樹脂が挙げられ、これらの樹脂は1種を単独で使用してもよく、2種以上を混合して使用してもよい。

【0093】

基材がNIR色素(B)や他の色素を含む場合、これらの色素はNIR色素(A)を含有する樹脂膜に含まれてもよく、また、別の樹脂膜に含まれてもよい。別の樹脂膜を積層する場合、透明樹脂としてはポリエステル樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、エン・チオール樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリサルホン樹脂、ポリエーテルサルホン樹脂、ポリパラフェニレン樹脂、ポリアリーレンエーテルフォスフィンオキシド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリオレフィン樹脂、環状オレフィン樹脂、ポリウレタン樹脂、およびポリスチレン樹脂等から選ばれる1種以上の透明樹脂が用いられる。

10

【0094】

透明性無機材料としては、ガラスや結晶材料が好ましい。

支持体を使用できるガラスとしては、沸リン酸塩系ガラスやリン酸塩系ガラス等に銅イオンを含む吸収型のガラス(近赤外線吸収ガラス)、ソーダ石灰ガラス、ホウケイ酸ガラス、無アルカリガラス、石英ガラス等が挙げられる。ガラスとしては、目的に応じて吸収ガラスが好ましく、赤外光を吸収する観点ではリン酸塩系ガラス、沸リン酸塩系ガラスが好ましい。赤色光(600~700nm)を多く取り込みたい際は、アルカリガラス、無アルカリガラス、石英ガラスが好ましい。なお、「リン酸塩系ガラス」は、ガラスの骨格の一部がSiO₂で構成されるケイリン酸塩ガラスも含む。

20

【0095】

ガラスとしては、ガラス転移点以下の温度で、イオン交換により、ガラス板主面に存在するイオン半径が小さいアルカリ金属イオン(例えば、Liイオン、Naイオン)を、イオン半径のより大きいアルカリイオン(例えば、Liイオンに対してはNaイオンまたはKイオンであり、Naイオンに対してはKイオンである。)に交換して得られる化学強化ガラスを使用してもよい。

30

【0096】

支持体を使用できる結晶材料としては、水晶、ニオブ酸リチウム、サファイア等の複屈折性結晶が挙げられる。

【0097】

支持体としては、分光特性、機械特性等の長期にわたる信頼性に係る形状安定性の観点、フィルタ製造時のハンドリング性等から、無機材料が好ましく、特にガラス、サファイアが好ましい。

【0098】

樹脂膜は、色素(A)と、樹脂または樹脂の原料成分と、必要に応じて配合される各成分とを、溶媒に溶解または分散させて塗工液を調製し、これを支持体に塗工し乾燥させ、さらに必要に応じて硬化させて形成できる。上記支持体は、本フィルタに含まれる支持体でもよいし、樹脂膜を形成する際にのみ使用する剥離性の支持体でもよい。また、溶媒は、安定に分散できる分散媒または溶解できる溶媒であればよい。

40

【0099】

また、塗工液は、微小な泡によるボイド、異物等の付着による凹み、乾燥工程ではじき等の改善のため界面活性剤を含んでもよい。さらに、塗工液の塗工には、例えば、浸漬コーティング法、キャストコーティング法、またはスピンコート法等を使用できる。上記塗工液を支持体上に塗工後、乾燥させることにより樹脂膜が形成される。また、塗工液が

50

透明樹脂の原料成分を含有する場合、さらに熱硬化、光硬化等の硬化処理を行う。

【0100】

また、樹脂膜は、押出成形によりフィルム状に製造可能でもある。基材が、色素(A)を含む樹脂膜からなる単層構造(樹脂基材)である場合、樹脂膜をそのまま基材として用いることができる。基材が、支持体と、支持体の少なくとも一方の主面に積層した色素(A)を含む樹脂膜とを有する複層構造(複合基材)である場合、このフィルムを支持体に積層し熱圧着等により一体化させることにより基材を製造できる。

【0101】

樹脂膜は、光学フィルタの中に1層有してもよく、2層以上有してもよい。2層以上有する場合、各層は同じ構成であっても異なってもよい。

【0102】

基材が、支持体と、色素(A)および樹脂を含有する樹脂膜とを有する複層構造(複合基材)である場合、樹脂膜の厚さは、好ましくは $5\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $3\mu\text{m}$ 以下である。また、樹脂膜の厚さは好ましくは $0.5\mu\text{m}$ 以上である。樹脂膜が複数層からなる場合、各層の合計の厚さは、 $0.5\sim 10\mu\text{m}$ が好ましい。

また、基材が、色素(A)を含む樹脂膜からなる単層構造(樹脂基材)である場合、樹脂膜の厚さは、好ましくは $50\sim 300\mu\text{m}$ である。

本発明の光学フィルタは、特定の分光特性を満たすNIR色素(A)を含有することで、色素含有量が少なくても近赤外光を広範囲に効率的に遮光できる。このため色素(A)を含む樹脂膜を薄膜化できる。

【0103】

基材の形状は特に限定されず、ブロック状、板状、フィルム状でもよい。

また基材の厚さは、誘電体多層膜成膜時の反り低減、光学フィルタ低背化の観点から、 $300\mu\text{m}$ 以下が好ましく、基材が樹脂膜からなる樹脂基材である場合は好ましくは $50\sim 300\mu\text{m}$ であり、基材が支持体と樹脂膜を備える複合基材である場合、好ましくは $100\sim 300\mu\text{m}$ である。

【0104】

<誘電体多層膜>

本フィルタにおいて、誘電体多層膜は、基材の少なくとも一方の主面側に最外層として積層される。

【0105】

本フィルタにおいて、誘電体多層膜の少なくとも一方は近赤外線反射層(以下、NIR反射層とも記載する。)として設計されることが好ましい。誘電体多層膜の他方はNIR反射層、近赤外域以外の反射域を有する反射層、または反射防止層として設計されることが好ましい。

【0106】

NIR反射層は、近赤外域の光を遮蔽するように設計された誘電体多層膜である。NIR反射層としては、例えば、可視光を透過し、樹脂膜の遮光域以外の近赤外域の光を主に反射する波長選択性を有する。なお、NIR反射層の反射領域は、樹脂膜の近赤外域における遮光領域を含んでもよい。NIR反射層は、NIR反射特性に限らず、近赤外域以外の波長域の光、例えば、近紫外域をさらに遮断する仕様に適宜設計してよい。

【0107】

NIR反射層は、例えば、低屈折率の誘電体膜(低屈折率膜)と高屈折率の誘電体膜(高屈折率膜)とを交互に積層した誘電体多層膜から構成される。高屈折率膜は、好ましくは、屈折率が 1.6 以上であり、より好ましくは $2.2\sim 2.5$ である。高屈折率膜の材料としては、例えば Ta_2O_5 、 TiO_2 、 Nb_2O_5 が挙げられる。これらのうち、成膜性、屈折率等における再現性、安定性等の点から、 TiO_2 が好ましい。

【0108】

一方、低屈折率膜は、好ましくは、屈折率が 1.6 未満であり、より好ましくは 1.45 以上 1.55 未満である。低屈折率膜の材料としては、例えば SiO_2 、 SiO_xN_y 等

10

20

30

40

50

が挙げられる。成膜性における再現性、安定性、経済性等の点から、 SiO_2 が好ましい。

【0109】

さらに、NIR反射層は、透過域と遮光域の境界波長領域で透過率が急峻に変化することが好ましい。この目的のためには、反射層を構成する誘電体多層膜の合計積層数は、15層以上が好ましく、25層以上がより好ましく、30層以上がさらに好ましい。ただし、合計積層数が多くなると、反り等が発生したり、膜厚が増加したりするため、合計積層数は100層以下が好ましく、75層以下がより好ましく、60層以下がより一層好ましい。また、反射層の膜厚は、全体として2~10 μm が好ましい。

【0110】

誘電体多層膜の合計積層数や膜厚が上記範囲内であれば、NIR反射層は小型化の要件を満たし、高い生産性を維持しながら入射角依存性を抑制できる。また、誘電体多層膜の形成には、例えば、CVD法、スパッタリング法、真空蒸着法等の真空成膜プロセスや、スプレー法、ディップ法等の湿式成膜プロセス等を使用できる。

10

【0111】

NIR反射層は、1層(1群の誘電体多層膜)で所定の分光特性を与えたり、2層で所定の分光特性を与えたりしてもよい。2層以上有する場合、各反射層は同じ構成でも異なる構成でもよい。反射層を2層以上有する場合、通常、反射帯域の異なる複数の反射層で構成される。2層の反射層を設ける場合、一方を、近赤外域のうち短波長帯の光を遮蔽する近赤外反射層とし、他方を、該近赤外域の長波長帯および近紫外域の両領域の光を遮蔽する近赤外・近紫外反射層としてもよい。

20

【0112】

反射防止層としては、誘電体多層膜や中間屈折率媒体、屈折率が漸次的に変化するモスアイ構造などが挙げられる。中でも光学的効率、生産性の観点から誘電体多層膜が好ましい。反射防止層は、反射層と同様に誘電体膜を交互に積層して得られる。

【0113】

<光学フィルタ>

本発明の光学フィルタは、上記構成とすることで下記分光特性(iii-1)~(iii-7)を全て満たすことが好ましい。

(iii-1) 波長440~490nm、入射角0度の分光透過率曲線における平均透過率 $T_{440-490}(0\text{deg})_{\text{AVE}}$ が85%以上

30

(iii-2) 波長440~490nm、入射角30度の分光透過率曲線における平均透過率 $T_{440-490}(30\text{deg})_{\text{AVE}}$ が85%以上

(iii-3) 波長500~570nm、入射角0度の分光透過率曲線における平均透過率 $T_{500-570}(0\text{deg})_{\text{AVE}}$ が90%以上

(iii-4) 波長500~570nm、入射角30度の分光透過率曲線における平均透過率 $T_{500-570}(30\text{deg})_{\text{AVE}}$ が90%以上

(iii-5) 波長700~850nm、入射角0度の分光透過率曲線における最大透過率 $T_{700-850}(0\text{deg})_{\text{MAX}}$ が3%以下

(iii-6) 波長700~850nm、入射角30度の分光透過率曲線における最大透過率 $T_{700-850}(30\text{deg})_{\text{MAX}}$ が1%以下

40

(iii-7) 波長700~850nm、入射角60度の分光透過率曲線における最大透過率 $T_{700-850}(60\text{deg})_{\text{MAX}}$ が1%以下

【0114】

分光特性(iii-1)~(iii-4)を満たすことで、高入射角の光であっても可視光領域、特に青色光の透過性に優れた光学フィルタが得られる。

分光特性(iii-1)および(iii-2)は好ましくは86%以上である。

分光特性(iii-3)および(iii-4)は好ましくは92%以上である。

【0115】

分光特性(iii-5)~(iii-7)を満たすことで、高入射角の光であっても光抜けなく、近赤外光の遮蔽性が高い光学フィルタが得られる。

50

分光特性 (i i i - 5) は好ましくは 2 % 以下である。

分光特性 (i i i - 6) は好ましくは 0 . 7 % 以下である。

分光特性 (i i i - 7) は好ましくは 0 . 8 % 以下である。

【 0 1 1 6 】

本フィルタは、他の構成要素として、例えば、特定の波長域の光の透過と吸収を制御する無機微粒子等による吸収を与える構成要素 (層) などを備えてもよい。無機微粒子の具体例としては、ITO (Indium Tin Oxides)、ATO (Antimony - doped Tin Oxides)、タングステン酸セシウム、ホウ化ランタン等が挙げられる。ITO 微粒子、タングステン酸セシウム微粒子は、可視光の透過率が高く、かつ 1 2 0 0 nm を超える赤外波長領域の広範囲に光吸収性を有するため、かかる赤外光の遮蔽性を必要とする場合に使用できる。

10

【 0 1 1 7 】

本フィルタは、例えば、デジタルスチルカメラ等の撮像装置に使用した場合に、色再現性に優れた撮像装置を提供できる。本フィルタを用いた撮像装置は、固体撮像素子と、撮像レンズと、本フィルタとを備える。本フィルタは、例えば、撮像レンズと固体撮像素子との間に配置されたり、撮像装置の固体撮像素子、撮像レンズ等に粘着剤層を介して直接貼着されたりして使用できる。

【 実施例 】

【 0 1 1 8 】

次に、本発明を実施例によりさらに具体的に説明する。

20

各分光特性の測定には、紫外可視分光光度計 ((株) 日立ハイテクノロジーズ社製、UH - 4 1 5 0 形) を用いた。

なお、入射角度が特に明記されていない場合の分光特性は入射角 0 度 (光学フィルタに対し垂直方向) で測定した値である。

【 0 1 1 9 】

各例で用いた色素は下記のとおりである。

化合物 1 ~ 9 (シアニン化合物) : Dyes and pigments 73 (2007) p . 344 - 352 記載の合成手法を参考に合成した。

化合物 10 (スクアリリウム化合物) : 国際公開第 2014 / 088063 号を参考に合成した。

30

化合物 11 (スクアリリウム化合物) : 日本国特開 2017 - 110209 号公報を参考に合成した。

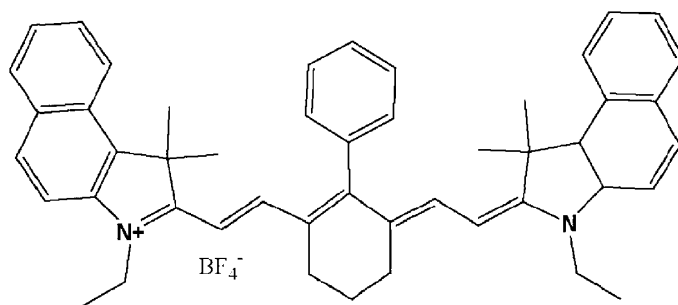
【 0 1 2 0 】

40

50

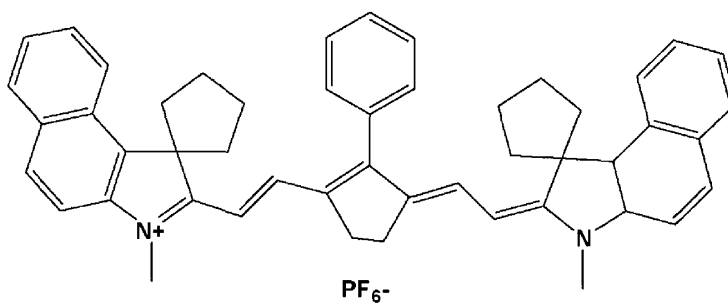
【化 1 0】

化合物 1



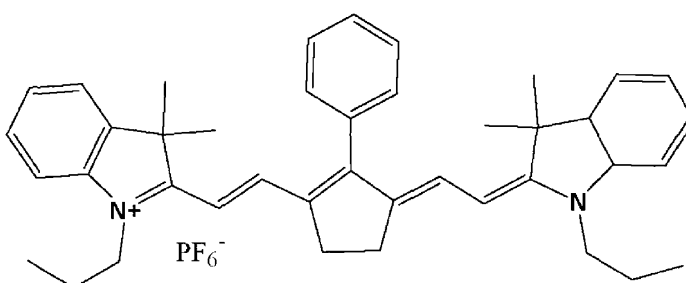
10

化合物 2



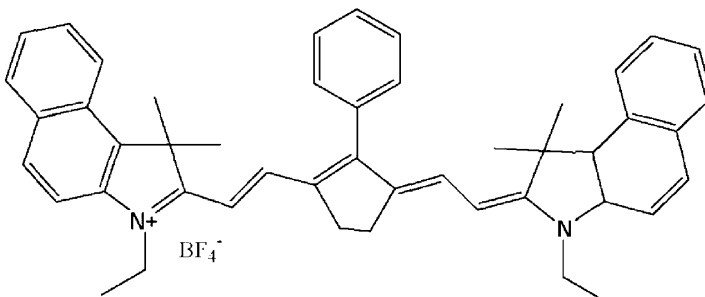
20

化合物 3



30

化合物 4



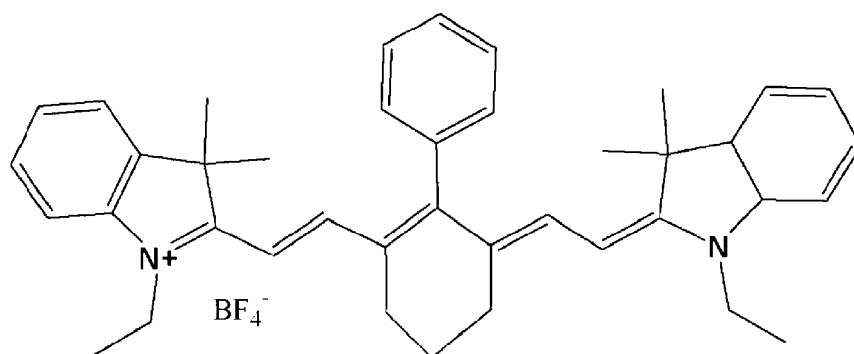
40

【 0 1 2 1】

50

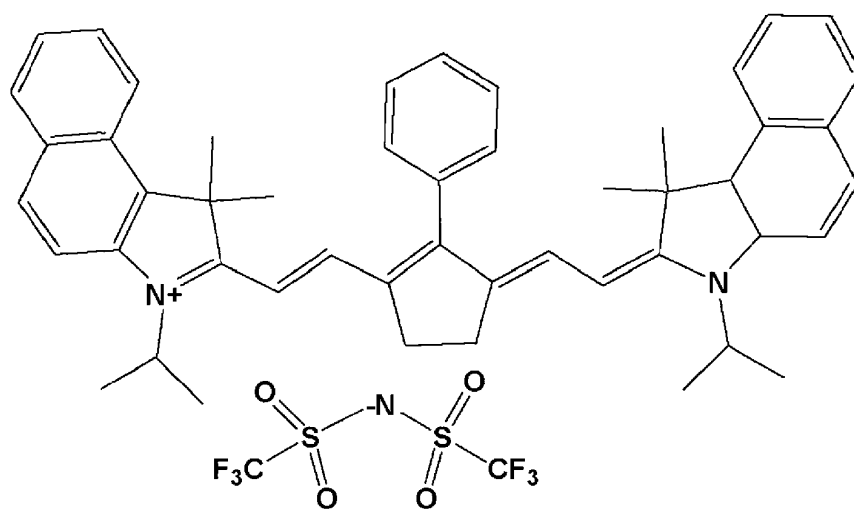
【化 1 1】

化合物 5



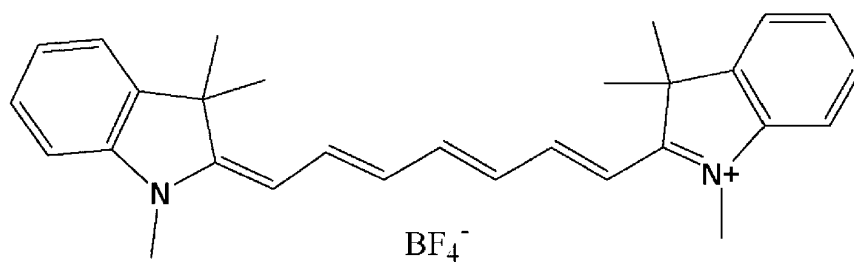
10

化合物 6



20

化合物 7



30

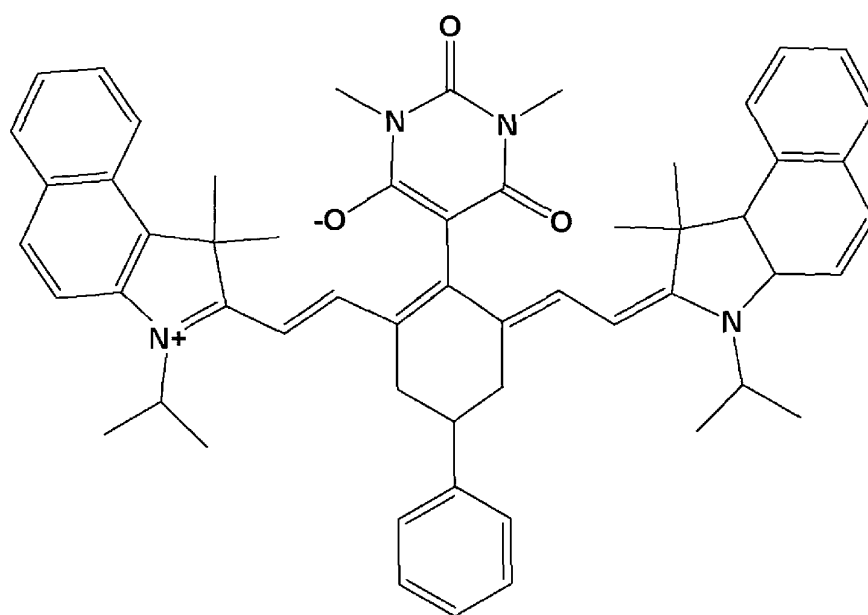
【 0 1 2 2】

40

50

【化 1 2】

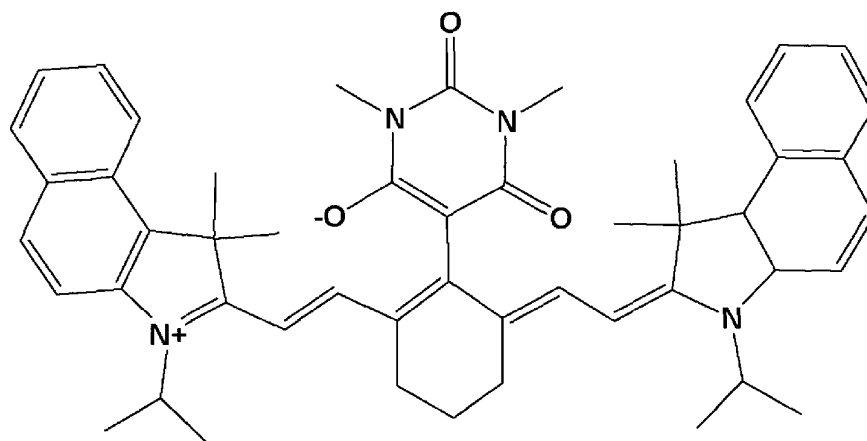
化合物 8



10

20

化合物 9



30

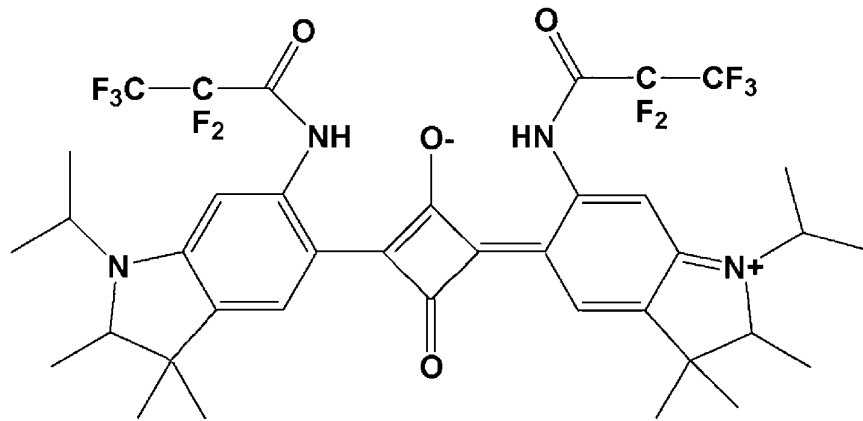
【 0 1 2 3】

40

50

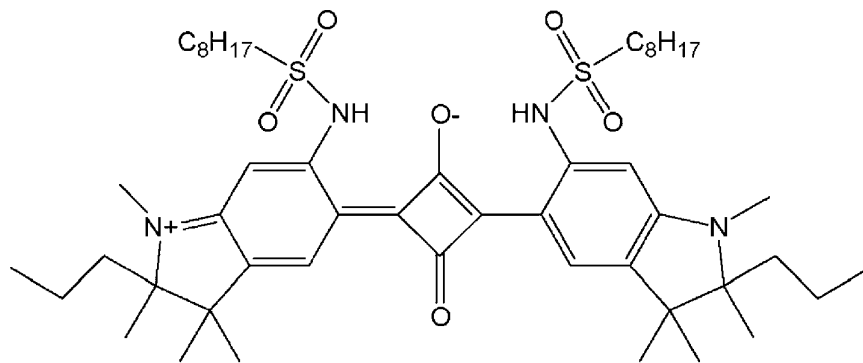
【化 1 3】

化合物 10



10

化合物 11



20

【 0 1 2 4】

< 例 1 - 1 : N I R 色素の樹脂中の分光特性 >

N I R 色素化合物 1 (7 . 5 質量%) と有機溶媒 (シクロヘキサノン) で希釈したポリイミド樹脂 (三菱ガス化学製 C - 3 G 3 0 G) とを混合し、ポリイミド溶液と色素を十分に溶解させた。

30

得られた色素溶液をガラス基板 (アルカリガラス、s h o t t o 製 D 2 6 3) にスピニングコートを用いて塗工して、十分に加熱して有機溶媒を除去することで厚み 1 μ m の色素含有樹脂薄膜 (塗工膜) を作成した。

得られた薄膜について、波長 3 5 0 n m ~ 1 2 0 0 n m の波長範囲で、0 d e g の入射方向における透過分光、5 d e g の入射方向における反射分光を測定した。

透過率は下記式で表す内部透過率で示した。

$$\text{内部透過率 (\%)} = \{ \text{実測透過率 (0 d e g) } / (1 0 0 - \text{反射率 (5 d e g) }) \} \times 1 0 0$$

40

また吸光度は下記式より内部透過率から換算した値を示す。

$$\text{吸光度} = - \log 1 0 (\text{内部透過率} / 1 0 0)$$

【 0 1 2 5】

< 例 1 - 2 ~ 1 - 1 8 >

N I R 色素化合物 1 に替えて下記表に示す N I R 色素を下記表に示す含有量で用い、ポリイミド樹脂に替えて下記いずれかの樹脂を用い、薄膜の厚さを下記表に示す値とした以外は例 1 - 1 と同様の方法で色素含有樹脂薄膜を作成し、透過分光を測定した。

ポリエステル樹脂：大阪ガスケミカル製

シクロオレフィン樹脂：J S R 社製 A R T O N F 4 5 2 0

結果を下記表に示す。

50

【 0 1 2 6 】

なお、例 1 - 1 0 ~ 1 - 1 4 は実施例であり、例 1 - 1 ~ 1 - 9、1 - 1 5 ~ 1 - 1 8 は比較例である。

【 0 1 2 7 】

IR 5 0 幅 (nm) : IR 5 0 a と IR 5 0 b との差の絶対値

IR 3 0 幅 (nm) : IR 3 0 a と IR 3 0 b との差の絶対値

【 0 1 2 8 】

【表 5】

表5	例1-1	例1-2	例1-3	例1-4	例1-5	例1-6	例1-7	例1-8	例1-9	例1-10	例1-11	例1-12	例1-13	例1-14	例1-15	例1-16	例1-17	例1-18
NIR色素	シアニン	シアニン	シアニン	シアニン	シアニン	シアニン	シアニン	シアニン	シアニン	シアニン	シアニン	シアニン	シアニン	シアニン	シアニン	シアニン	シアニン	シアニン
NIR色素含有量(質量%)	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5
樹脂	ポリイミド	ポリイミド	ポリイミド	ポリイミド	ポリイミド	ポリイミド	ポリエステル	ポリエステル	ポリエステル	ポリエステル	ポリエステル	ポリエステル	ポリエステル	ポリエステル	ポリエステル	ポリエステル	ポリイミド	シクロオレフィン
塗工膜厚さ(μm)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1.6	1.6	1.8	1.8	1.8	1.8	0.8	1.8
T ₄₄₀	85.4	86.9	85.1	90.3	88.3	87.2	87.7	86.6	86.6	81.8	84.0	81.2	88.0	88.0	84.9	86.3	94.7	98.8
T ₄₉₀	93.0	91.1	90.2	90.4	97.0	92.8	90.4	88.2	95.0	91.0	88.7	85.8	95.7	80.5	92.2	91.1	99.1	98.9
T ₅₇₀	96.4	95.3	94.3	97.5	91.2	97.0	95.7	94.3	95.2	92.1	89.3	83.9	70.2	97.0	95.3	93.0	97.6	98.4
T ₆₃₀	85.1	85.2	81.6	93.4	85.0	89.4	88.4	85.9	79.4	44.9	38.4	34.0	21.6	85.6	87.1	82.5	81.9	82.3
T ₇₀₀	46.7	45.9	37.8	70.5	48.0	56.1	54.2	49.0	30.2	19.6	15.1	16.1	9.8	10.6	52.8	45.7	12.0	4.1
T ₇₀₀₋₉₀₀	20.3	19.4	14.7	41.7	7.5	28.1	26.8	25.3	14.8	20.2	14.1	16.1	12.9	5.9	24.3	25.5	48.2	61.5
A ₁₆₀	0.069	0.061	0.070	0.044	0.054	0.060	0.057	0.062	0.063	0.087	0.076	0.090	0.055	0.056	0.071	0.062	0.024	0.014
A ₄₅₀	0.032	0.041	0.045	0.044	0.013	0.032	0.044	0.055	0.022	0.041	0.032	0.067	0.019	0.084	0.035	0.040	0.004	0.001
A ₅₇₀	0.016	0.021	0.025	0.011	0.040	0.013	0.019	0.025	0.021	0.036	0.049	0.076	0.154	0.013	0.021	0.031	0.010	0.007
A ₆₃₀	0.070	0.070	0.088	0.030	0.180	0.048	0.053	0.066	0.100	0.347	0.415	0.468	0.666	0.067	0.060	0.083	0.087	0.085
A ₇₀₀	0.331	0.339	0.422	0.152	0.745	0.251	0.266	0.310	0.519	0.707	0.822	0.793	1.008	0.974	0.277	0.340	0.919	1.390
A ₄₄₀ /A ₇₀₀	0.207	0.181	0.165	0.290	0.072	0.237	0.215	0.201	0.121	0.123	0.092	0.114	0.055	0.057	0.256	0.182	0.026	0.010
A ₄₅₀ /A ₇₀₀	0.096	0.120	0.108	0.290	0.018	0.128	0.164	0.176	0.043	0.058	0.063	0.084	0.019	0.097	0.127	0.119	0.004	0.000
A ₅₇₀ /A ₇₀₀	0.049	0.062	0.080	0.074	0.054	0.053	0.072	0.082	0.041	0.050	0.060	0.096	0.153	0.014	0.075	0.092	0.011	0.005
A ₆₃₀ /A ₇₀₀	0.212	0.206	0.209	0.196	0.242	0.193	0.200	0.213	0.193	0.481	0.595	0.590	0.661	0.069	0.217	0.245	0.084	0.061
色素含有量×塗工膜厚さ(質量%・μm)	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	6.4	6.4	6.4	6.4	6.4	6.4	6.4	4.8	4.8
IR50a(nm)	696	695	685	734	654	708	706	699	676	624	615	604	590	670	705	691	671	670
IR50b(nm)	852	854	853	889	821	852	854	851	817	859	864	871	822	928	828	794	753	738
IR50幅(nm)	156	159	168	155	167	144	148	152	141	235	249	267	232	258	123	103	82	68
IR30a(nm)	721	722	711	767	678	734	738	734	701	655	645	639	615	685	742	720	687	681
IR30b(nm)	847	848	848	876	811	847	848	845	809	833	843	846	802	913	819	801	801	801
IR30幅(nm)	126	126	137	109	133	113	110	111	108	178	198	207	187	228	77	81	114	120

10

20

30

40

【 0 1 2 9 】

例 1 - 1 0 ~ 1 - 1 4 の結果より、外部楕型のシアニン色素は、脂環式化合物ポリマー

50

中において、青色光の高い透過率を維持しつつ、近赤外光の幅広い吸収特性を示した。

【 0 1 3 0 】

< 樹脂分光と溶液分光の対比 >

< 例 2 - 1 ~ 2 - 7 : 溶液分光 >

下記表に示す N I R 色素をジクロロメタンに溶解性させて、波長 3 5 0 n m ~ 1 2 0 0 n m の溶液分光を測定した。最大吸収波長の透過率が 1 0 % になるように計算した分光特性を下記表に示す。

【 0 1 3 1 】

< 例 2 - 8 ~ 2 - 1 4 : 樹脂分光 >

例 1 - 1 0 ~ 1 - 1 6 で製造した薄膜の透過分光、反射分光から、最大吸収波長の透過率が 1 0 % になるように計算した分光特性を下記表に示す。

【 0 1 3 2 】

N I R 色素が同一の溶液分光と樹脂分光について、I R 5 0 幅と I R 3 0 幅を対比した。

また、図 5 に、化合物 6 について、例 2 - 4 の溶液分光と、例 2 - 1 1 の樹脂分光を掲載した。実線が樹脂分光、破線が溶液分光である。

【 0 1 3 3 】

I R 3 0 幅 (D I C) (n m) : I R 3 0 a (D I C) と I R 3 0 b (D I C) との差の絶対値

I R 3 0 幅 (P O) (n m) : I R 3 0 a (P O) と I R 3 0 b (P O) との差の絶対値

I R 5 0 幅 (D I C) (n m) : I R 5 0 a (D I C) と I R 5 0 b (D I C) との差の絶対値

I R 5 0 幅 (P O) (n m) : I R 5 0 a (P O) と I R 5 0 b (P O) との差の絶対値

I R 3 0 幅 (対ジクロロメタン) : I R 3 0 幅 (D I C) に対する I R 3 0 幅 (P O) の比

I R 5 0 幅 (対ジクロロメタン) : I R 5 0 幅 (D I C) に対する I R 5 0 幅 (P O) の比

【 0 1 3 4 】

例 2 - 1 ~ 例 2 - 7 は参考例であり、例 2 - 8 ~ 2 - 1 2 は実施例であり、例 2 - 1 3 ~ 2 - 1 4 は比較例である。

【 0 1 3 5 】

【 表 6 】

表6

	溶液分光						
	例2-1	例2-2	例2-3	例2-4	例2-5	例2-6	例2-7
NIR色素	化合物1	化合物3	化合物4	化合物6	化合物7	化合物8	化合物9
	シアニン	シアニン	シアニン	シアニン	シアニン	シアニン	シアニン
溶媒	ジクロロメタン	ジクロロメタン	ジクロロメタン	ジクロロメタン	ジクロロメタン	ジクロロメタン	ジクロロメタン
IR30a _(DIC) (nm)	780	777	774	812	737	766	734
IR30b _(DIC) (nm)	819	818	815	857	801	813	801
IR30幅 _(DIC) (nm)	39	41	41	45	64	47	67
IR50a _(DIC) (nm)	768	766	763	799	724	752	721
IR50b _(DIC) (nm)	826	826	823	865	790	825	791
IR50幅 _(DIC) (nm)	58	60	60	66	66	73	70

【 0 1 3 6 】

10

20

30

40

50

【表 7】

表7

	樹脂分光						
	例2-8	例2-9	例2-10	例2-11	例2-12	例2-13	例2-14
NIR色素	化合物1	化合物3	化合物4	化合物6	化合物7	化合物8	化合物9
	シアニン	シアニン	シアニン	シアニン	シアニン	シアニン	シアニン
樹脂	シクロオレフィン	シクロオレフィン	シクロオレフィン	シクロオレフィン	シクロオレフィン	シクロオレフィン	シクロオレフィン
IR30a _(P0) (nm)	636	636	625	696	620	752	723
IR30b _(P0) (nm)	849	849	852	895	801	814	801
IR30幅(nm)	213	213	227	199	181	62	78
IR50a _(P0) (nm)	614	611	597	682	594	723	698
IR50b _(P0) (nm)	870	870	878	917	819	824	792
IR50幅 _(P0) (nm)	256	259	281	235	225	101	94
IR30幅(対ジクロロメタン)	5.46	5.20	5.54	4.42	2.83	1.32	1.16
IR50幅(対ジクロロメタン)	4.41	4.32	4.68	3.56	3.41	1.38	1.34

10

20

【0137】

上記結果より、NIR色素として外部塩型のシアニン色素を用いた例2-8~2-12では、IR30の幅およびIR50の幅が溶液中よりも樹脂中において大幅に拡大した。すなわち、樹脂中において吸収分光がブロード化した。

【0138】

<例3-1：光学フィルタの分光特性>

ポリイミド樹脂（三菱ガス化学製C-3G30G）に化合物11のNIR色素を樹脂に対して5.25質量%添加し、さらに溶媒としてシクロヘキサノンを添加し十分に溶解させた（色素溶液1）。

30

シクロオレフィン樹脂（JSR社製ARTON樹脂F4520）に化合物6のNIR色素を樹脂に対して2質量%添加し、さらに溶媒としてシクロヘキサノンを添加し十分に溶解させた（色素溶液2）。

ガラス基板（アルカリガラス、shottto製D263）に、400nm~700nmに透過帯域をもつ紫外・赤外カット多層膜を蒸着した。紫外・赤外カット多層膜と反対の面に色素溶液1をスピコートし、厚さ1μmの樹脂膜1を塗工した。樹脂膜1の上に色素溶液2をスピコートし厚さ1.6μmの樹脂膜2を塗工した。2層からなる樹脂膜の上にSiO₂とTiO₂から構成される誘電体多層膜（反射防止膜）を蒸着により成膜し、光学フィルタ3-1を作製した。

【0139】

40

<例3-2>

樹脂膜1作製時の化合物11の含有量を5.5質量%とし、樹脂膜2を塗工しなかった以外は例3-1と同様にして、光学フィルタ3-2を作製した。

【0140】

各光学フィルタについて、分光光度計で波長350nm~1200nmの波長範囲で0deg、30deg、60degの入射方向における透過分光を測定した。結果を下記表に示す。

また、光学フィルタ3-1の分光透過率曲線を図6に示す。

【0141】

例3-1が実施例、例3-2が比較例である。

50

【 0 1 4 2 】

【表 8】

表8

		例3-1	例3-2
支持体		ガラス	ガラス
樹脂膜1	NIR色素	化合物11	化合物11
	NIR色素構造	スクアリリウム	スクアリリウム
	樹脂	ポリイミド	ポリイミド
	NIR色素含有量	5.25質量%	5.5質量%
	厚さ	1.0 μm	1.0 μm
樹脂膜2	NIR色素	化合物6	なし
	NIR色素構造	シアニン	
	樹脂	シクロオレフィン	
	NIR色素含有量	2質量%	
	厚さ	1.6 μm	
光学特性	T ₇₀₀	1.28	0.28
	T _{440-490(0deg)AVE}	87.7	94.2
	T _{440-490(30deg)AVE}	87.0	93.4
	T _{500-570(0deg)AVE}	94.3	96.8
	T _{500-570(30deg)AVE}	93.4	95.9
	T _{700-850(0deg)MAX}	1.28	2.68
	T _{700-850(30deg)MAX}	0.33	1.66
	T _{700-850(60deg)MAX}	0.44	1.82

【 0 1 4 3 】

上記結果より、例3-1の光学フィルタは440～490nmと500～570nmの可視光領域の透過率が入射角0度と30度のいずれにおいても高く、700nm以降の赤外光領域の遮光性に優れ、また、700～850nmの波長領域において入射角30度と60度の斜入射でも最大透過率が低いことから光抜けが低減できたことが分かる。

【 0 1 4 4 】

本発明を詳細にまた特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。本出願は2020年7月29日出願の日本特許出願(特願2020-128621)に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

【産業上の利用可能性】

【 0 1 4 5 】

本発明の光学フィルタは、近赤外光の遮蔽性と可視光の透過性、特に青色光の透過性を良好に維持しながら、近赤外光の遮蔽性において、特に高入射角における近赤外光の遮蔽性の低下が抑制された良好な近赤外光遮蔽特性を有する。近年、高性能化が進む、例えば、輸送機用のカメラやセンサ等の情報取得装置の用途に有用である。

【符号の説明】

10

20

30

40

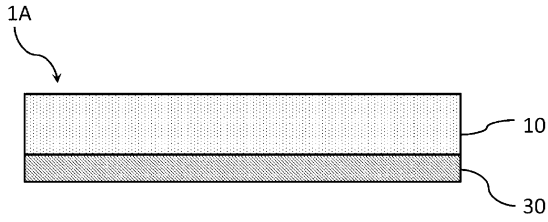
50

【 0 1 4 6 】

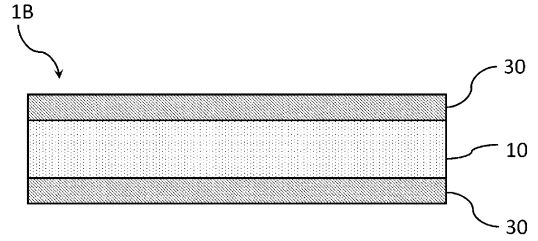
1 A、1 B、1 C、1 D ... 光学フィルタ、1 0 ... 基材、1 1 ... 支持体、1 2 ... 樹脂膜、3 0 ... 誘電体多層膜

【 図 面 】

【 図 1 】

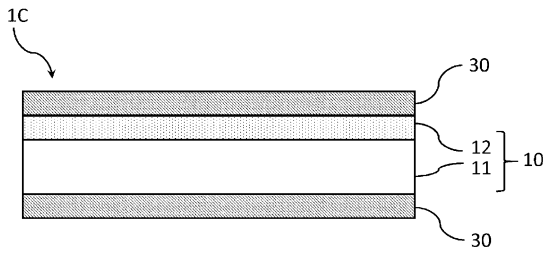


【 図 2 】

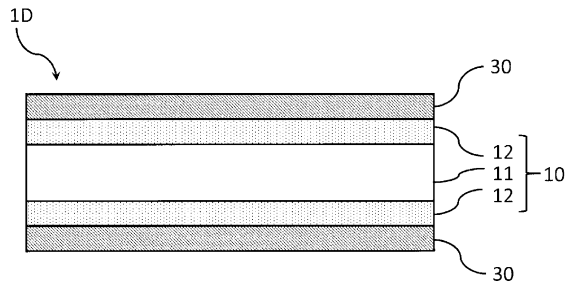


10

【 図 3 】



【 図 4 】



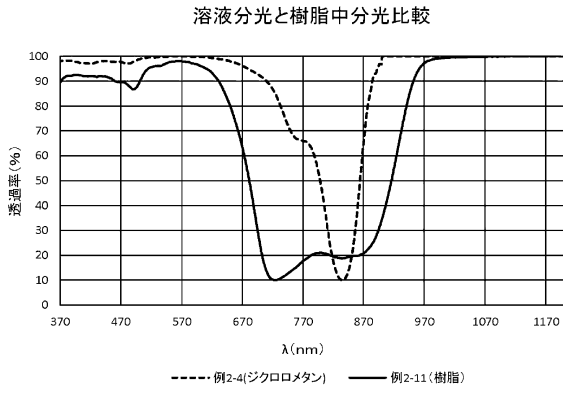
20

30

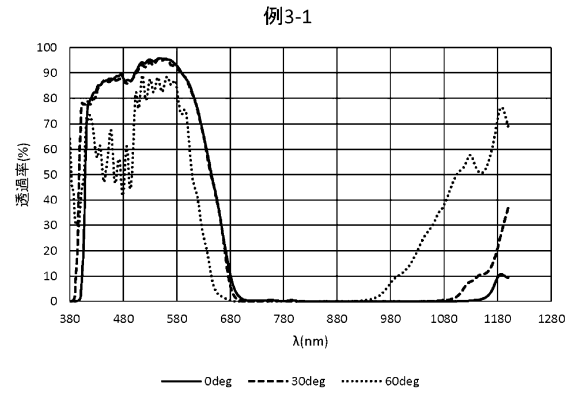
40

50

【 図 5 】



【 図 6 】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

(56)参考文献 国際公開第2019/022069(WO,A1)
国際公開第2019/168090(WO,A1)
国際公開第2019/151348(WO,A1)
特開2021-081520(JP,A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
G02B 5/22
G02B 5/28
C09B 23/08
C09B 57/00
C09B 23/14