

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016年10月6日(06.10.2016)



(10) 国際公開番号

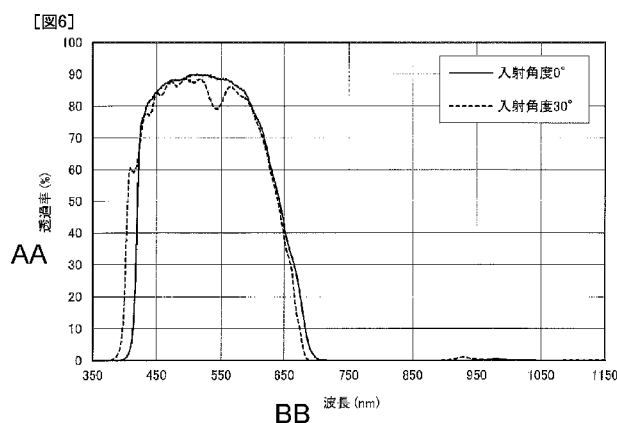
WO 2016/158461 A1

- (51) 国際特許分類:
G02B 5/22 (2006.01) *G02B 5/28* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/058543
- (22) 国際出願日: 2016年3月17日(17.03.2016)
- (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 2015-066671 2015年3月27日(27.03.2015) JP
- (71) 出願人: J S R 株式会社 (JSR CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目9番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 長屋 勝也 (NAGAYA, Katsuya); 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目9番2号 J S R 株式会社内 Tokyo (JP). 重岡 大介 (SHIGEOKA, Daisuke); 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目9番2号 J S R 株式会社内 Tokyo (JP). 堀内 正子 (HORIUCHI, Masako); 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目9番2号 J S R 株式会社内 Tokyo (JP). 葛西 達也 (KASAI, Tatsuya); 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目9番2号 J S R 株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人 S S I N P A T (SSINPAT PATENT FIRM); 〒1410031 東京都品川区西五反田七丁目13番6号 五反田山崎ビル6階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロパ (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ユーロパ (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).

[続葉有]

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

(54) 発明の名称: 光学フィルターおよび光学フィルターを用いた装置



AA Transmittance
BB Wavelength
CC Incidence angle

(57) Abstract: The present invention addresses the problem of providing an optical filter that has little incidence angle dependency, and that is capable of reducing multiple reflections when a near-infrared light comes in from an oblique direction. The optical filter according to the present invention has a basal material and a dielectric multilayer film provided on at least one surface of the basal material. The basal material is characterized by having a transparent resin layer containing a compound (A) that has an absorption maximum at a wavelength equal to or higher than 600 nm but lower than 750 nm and a compound (S) that has an absorption maximum at a wavelength of 750-1050 nm, or having a transparent resin layer containing the compound (A) and a transparent resin layer containing the compound (S). The basal material is also characterized by satisfying the following requirement (a): (a) the average value of transmittance when a measurement is made in the vertical direction to the optical filter within a wavelength range of 800-1000 nm is equal to or less than 5%.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2016/158461 A1



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

本発明の課題は、入射角依存性が少なく、近赤外光が斜め方向から入射した際の多重反射を低減可能な光学フィルターを提供することにある。本発明の光学フィルターは、基材と該基材の少なくとも一方の面に誘電体多層膜とを有し、基材が、波長 600 nm 以上 750 nm 未満に吸収極大を有する化合物 (A) と、波長 750 nm 以上 1050 nm 以下に吸収極大を有する化合物 (S) とを含む透明樹脂層を有し、または、前記化合物 (A) を含む透明樹脂層および前記化合物 (S) を含む透明樹脂層を有し、下記要件 (a) を満たすことを特徴とする：(a) 波長 800 ~ 1000 nm の領域において、光学フィルターの垂直方向から測定した場合の透過率の平均値が 5 % 以下である。

明 細 書

発明の名称：光学フィルターおよび光学フィルターを用いた装置 技術分野

[0001] 本発明は、光学フィルターおよび光学フィルターを用いた装置に関する。
詳しくは、特定の波長域に吸収を有する化合物を含む光学フィルター、ならびに該光学フィルターを用いた固体撮像装置およびカメラモジュールに関する。

背景技術

[0002] ビデオカメラ、デジタルスチルカメラ、カメラ機能付き携帯電話などの固体撮像装置にはカラー画像の固体撮像素子であるCCDやCMOSイメージセンサーが使用されているが、これら固体撮像素子は、その受光部において人間の目では感知できない近赤外線に感度を有するシリコンフォトダイオードが使用されている。これらの固体撮像素子では、人間の目で見ても自然な色合いにさせる視感度補正を行うことが必要であり、特定の波長領域の光線を選択的に透過もしくはカットする光学フィルター（例えば近赤外線カットフィルター）を用いることが多い。

[0003] このような近赤外線カットフィルターとしては、従来から、各種方法で製造されたものが使用されている。例えば、基材として透明樹脂を用い、透明樹脂中に近赤外線吸収色素を含有させた近赤外線カットフィルターが知られている（例えば特許文献1参照）。しかしながら、特許文献1に記載された近赤外線カットフィルターは、近赤外線吸収特性が必ずしも充分ではない場合があった。

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

[0005] また、本出願人は、鋭意検討の結果、特定の波長領域に吸収極大がある近

赤外線吸収色素を含有する透明樹脂製基板を用いることで、入射角度を変化させても光学特性の変化が少ない近赤外線カットフィルターが得られることを見出し、特許文献3にて広い視野角および高い可視光透過率を兼ね備えた近赤外線カットフィルターを提案している。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開平6－200113号公報

特許文献2：特開2005－338395号公報

特許文献3：特開2011－100084号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 近年ではモバイル機器等においてもカメラ画像に要求される画質レベルが非常に高くなってきている。本発明者らの検討によれば、高画質化の要求を満たすためには、光学フィルターにおいて、広い視野角および高い可視光透過率に加え、比較的長波長領域においても高い光線カット特性が必要となる。さらに、カメラモジュールの小型化に伴い、特に画面端部において光線の入射角度が従来よりも大きくなる傾向にあるが、従来の光学フィルターでは光学フィルターとレンズ間の多重反射、光学フィルター内部の多重反射、および光学フィルターと固体撮像素子間の多重反射に起因するゴーストが問題となる場合が有った（図1－（a）～（d）参照）。

[0008] 本発明は、入射角依存性が少なく、近赤外光が斜め方向から入射した際の多重反射を低減可能な光学フィルターを提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは、前記課題を解決するために鋭意検討した結果、特定の波長域に吸収極大を有する2種以上の化合物を組み合わせることで適用することにより、目的とする近赤外線カット特性、可視透過率、および近赤外波長領域の多重反射光低減を達成可能な光学フィルターが得られることを見出し、本発明

を完成するに至った。本発明の態様の例を以下に示す。

[0010] [1] 基材と該基材の少なくとも一方の面に誘電体多層膜とを有し、
該基材が、波長600nm以上750nm未満に吸収極大を有する化合物
(A)と、波長750nm以上1050nm以下に吸収極大を有する化合物
(S)とを含む透明樹脂層を有し、または、前記化合物(A)を含む透明樹脂層
および前記化合物(S)を含む透明樹脂層を有し、

下記要件(a)を満たすことを特徴とする光学フィルター：

(a) 波長800～1000nmの領域において、光学フィルターの垂直方向
から測定した場合の透過率の平均値が5%以下である。

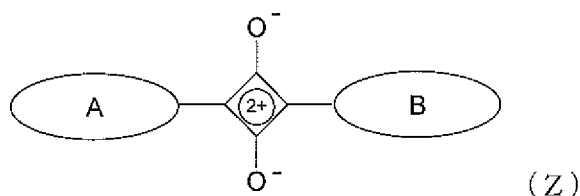
[0011] [2] さらに下記要件(b)を満たすことを特徴とする項[1]に記載
の光学フィルター：

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

[0012] [3] 前記化合物(S)が、スクアリリウム系化合物、シアニン系化合物、
ピロロピロール系化合物および金属ジチオラート系化合物からなる群より
選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする、項[1]または[2]
に記載の光学フィルター。

[0013] [4] 前記化合物(S)が下記式(Z)で表されるスクアリリウム系化合物
であることを特徴とする、項[1]～[3]のいずれか1項に記載の光学
フィルター。

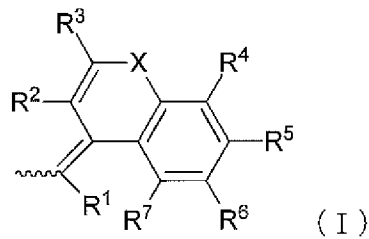
[0014] [化1]



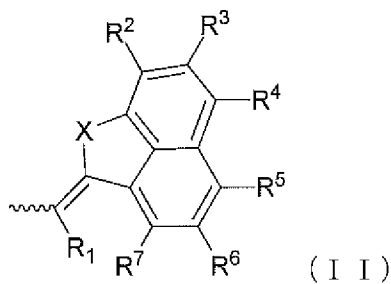
式(Z)中、置換ユニットAおよびBは、それぞれ独立に下記式(I)および(I')で表される置換ユニットのいずれかを表す。

[0015]

[化2]



[0016] [化3]



式 (I) および (I I) 中、波線で表した部分が中央四員環との結合部位を表し、

Xは、独立に酸素原子、硫黄原子、セレン原子、テルル原子または $-N R^8$ を表し、

$R^1 \sim R^8$ は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、スルホ基、水酸基、シアノ基、ニトロ基、カルボキシ基、リン酸基、 $-N R^g R^h$ 基、 $-S R^i$ 基、 $-S O_2 R^i$ 基、 $-O S O_2 R^i$ 基または下記 $L^a \sim L^h$ のいずれかを表し、 R^g および R^h は、それぞれ独立に水素原子、 $-C(O) R^i$ 基または下記 $L^a \sim L^e$ のいずれかを表し、 R^i は下記 $L^a \sim L^e$ のいずれかを表し、

(L^a) 炭素数1～12の脂肪族炭化水素基

(L^b) 炭素数1～12のハロゲン置換アルキル基

(L^c) 炭素数3～14の脂環式炭化水素基

(L^d) 炭素数6～14の芳香族炭化水素基

(L^e) 炭素数3～14の複素環基

(L^f) 炭素数1～12のアルコキシ基

(L^g) 置換基Lを有してもよい炭素数1～12のアシル基、

(L^h) 置換基Lを有してもよい炭素数1～12のアルコキシカルボニル基

置換基Lは、炭素数1～12の脂肪族炭化水素基、炭素数1～12のハロゲン置換アルキル基、炭素数3～14の脂環式炭化水素基、炭素数6～14の芳香族炭化水素基および炭素数3～14の複素環基からなる群より選ばれる少なくとも1種である。

[0017] [5] 基材の両面に誘電体多層膜を有することを特徴とする項[1]～[4]のいずれか1項に記載の光学フィルター。

[6] 前記化合物(A)がスクアリリウム系化合物、フタロシアニン系化合物およびシアニン系化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物であることを特徴とする項[1]～[5]のいずれか1項に記載の光学フィルター。

[0018] [7] 前記透明樹脂が、環状(ポリ)オレフィン系樹脂、芳香族ポリエーテル系樹脂、ポリイミド系樹脂、フルオレンポリカーボネート系樹脂、フルオレンポリエステル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリアリレート系樹脂、ポリサルホン系樹脂、ポリエーテルサルホン系樹脂、ポリパラフェニレン系樹脂、ポリアミドイミド系樹脂、ポリエチレンナフタレート系樹脂、フッ素化芳香族ポリマー系樹脂、(変性)アクリル系樹脂、エポキシ系樹脂、アリルエステル系硬化型樹脂、シルセスキオキサン系紫外線硬化型樹脂、アクリル系紫外線硬化型樹脂およびビニル系紫外線硬化型樹脂からなる群より選ばれる少なくとも1種の樹脂であることを特徴とする項[1]～[6]のいずれか1項に記載の光学フィルター。

[0019] [8] 前記基材が、化合物(A)および化合物(S)を含む透明樹脂製基板を含有することを特徴とする項[1]～[7]のいずれか1項に記載の光学フィルター。

[9] 固体撮像装置用である項[1]～[8]のいずれか1項に記載の光学フィルター。

[0020] [10] 項[1]～[8]のいずれか1項に記載の光学フィルターを具備する固体撮像装置。

[11] 項[1]～[8]のいずれか1項に記載の光学フィルターを具

備するカメラモジュール。

発明の効果

[0021] 本発明によれば、近赤外線カット特性に優れ、入射角依存性が少なく、可視波長域での透過率特性および近赤外波長領域の多重反射光低減効果に優れた光学フィルターを提供することができる。

図面の簡単な説明

[0022] [図1-(a)]図1-(a)は、光学フィルターとレンズの間で多重反射した光線が固体撮像素子に入射することを示す概略図である。

[図1-(b)]図1-(b)は、光学フィルター内部で多重反射した光線が固体撮像素子に入射することを示す概略図である。

[図1-(c)]図1-(c)は、光学フィルターと固体撮像素子の間で多重反射した光線が固体撮像素子に入射することを示す概略図である。

[図1-(d)]図1-(d)は、光学フィルターと固体撮像素子の間で多重反射した光線が固体撮像素子に入射することを示す概略図である。

[図2]図2(a)は、光学フィルターの垂直方向から測定した場合の透過率を測定する方法を示す概略図である。図2(b)は、光学フィルターの垂直方向に対して30°の角度から測定した場合の透過率を測定する方法を示す概略図である。図2(c)は、光学フィルターの垂直方向に対して30°の角度から測定した場合の反射率を測定する方法を示す概略図である。図2(d)は、蒸着モニター用ガラスの垂直方向に対して5°の角度から測定した場合の反射率を測定する方法を示す概略図である。

[図3]図3(a)、(b)は、本発明の光学フィルターの好ましい構成の例を示した模式図である。

[図4]図4は、実施例1で得られた基材の分光透過スペクトルである。

[図5]図5(a)は、実施例1で作成した誘電体多層膜(Ⅰ)の垂直方向に対して5°の角度から測定した場合の分光反射スペクトルであり、図5(b)は、実施例1で作成した誘電体多層膜(ⅠⅠ)の垂直方向に対して5°の角度から測定した場合の分光反射スペクトルである。

[図6]図6は、実施例1で得られた光学フィルターの分光透過スペクトルである。

[図7]図7は、実施例1で得られた光学フィルターについて、光線の入射面を誘電体多層膜(11)(第二光学層)側とした際の、光学フィルターの垂直方向に対して30°の角度から測定した分光反射スペクトルである。

[図8]図8は、実施例2で得られた基材の分光透過スペクトルである。

[図9]図9は、実施例2で得られた光学フィルターの分光透過スペクトルである。

[図10]図10は、実施例2で得られた光学フィルターについて、光線の入射面を誘電体多層膜(1V)(第二光学層)側とした際の、光学フィルターの垂直方向に対して30°の角度から測定した分光反射スペクトルである。

発明を実施するための形態

[0023] 以下、本発明について具体的に説明する。

[光学フィルター]

本発明に係る光学フィルターは、波長600nm以上750nm未満に吸収極大を有する化合物(A)と、波長750nm以上1050nm以下に吸収極大を有する化合物(S)とをそれぞれ1種以上含む透明樹脂層を有する基材(i)、または、化合物(A)を含む透明樹脂層および化合物(S)を含む透明樹脂層を有する基材(i)と、前記基材(i)の少なくとも一方の面上に形成された誘電体多層膜とを有する。このため、本発明の光学フィルターは、近赤外線カット特性に優れ、入射角依存性が少なく、可視波長域での透過率特性および近赤外波長領域の多重反射光低減効果に優れた光学フィルターである。

[0024] 本発明の光学フィルターを固体撮像素子用を使用する場合、近赤外波長域の透過率が低い方が好ましい。特に、波長800~1000nmの領域は固体撮像素子の受光感度が比較的高いことが知られており、この波長域の透過率を低減させることにより、カメラ画像と人間の目の視感度補正を効果的に行うことができ、優れた色再現性を達成することができる。

[0025] 本発明の光学フィルターは、波長800～1000nmの領域において、光学フィルターの垂直方向から測定した場合の平均透過率が5%以下、好ましくは4%以下、さらに好ましくは3%以下、特に好ましくは2%以下である。波長800～1000nmの平均透過率がこの範囲にあると、近赤外線を十分にカットすることができ、優れた色再現性を達成できるため好ましい。

[0026] 本発明の光学フィルターを固体撮像素子などに使用する場合、可視光透過率が高い方が好ましい。具体的には、波長430～580nmの領域において、光学フィルターの垂直方向から測定した場合の平均透過率が好ましくは75%以上、より好ましくは80%以上、さらに好ましくは83%以上、特に好ましくは85%以上である。この波長域において平均透過率がこの範囲にあると、本発明の光学フィルターを固体撮像素子用途として使用した場合、優れた撮像感度を達成することができる。

[0027] 本発明の光学フィルターは、波長560～800nmの範囲において、光学フィルターの垂直方向から測定した時の透過率が50%となる最も短い波長の値（Xa）と、光学フィルターの垂直方向に対して30°の角度から測定した時の透過率が50%となる波長の値（Xb）との差の絶対値が小さい方が好ましい。（Xa）と（Xb）との差の絶対値は、好ましくは20nm未満、より好ましくは15nm未満、特に好ましくは10nm未満である。このような光学フィルターは、前記基材（i）上に誘電体多層膜を形成することで得られる。

[0028] 本発明の光学フィルターは、前記基材（i）の少なくとも一方の面に誘電体多層膜を有する。本発明の誘電体多層膜は、近赤外線を反射する能力を有する膜である。本発明では、近赤外線反射膜は前記基材（i）の片面に設けてもよいし、両面に設けてもよい。片面に設ける場合、製造コストや製造容易性に優れ、両面に設ける場合、高い強度を有し、反りやねじれが生じにくい光学フィルターを得ることができる。光学フィルターを固体撮像素子用途に適用する場合、光学フィルターの反りやねじれが小さい方が好ましいことから

、誘電体多層膜を樹脂製基板の両面に設けることが好ましい。

[0029] 前記誘電体多層膜は、波長700～1100nmの範囲全体にわたって反射特性を有することが好ましく、さらに好ましくは波長700～1150nm、特に好ましくは700～1200nmの範囲全体にわたって反射特性を有することが好ましい。基材(i)の両面に誘電体多層膜を有する形態として、光学フィルターの垂直方向に対して5°の角度から測定した場合に波長700～950nm付近に主に反射特性を有する第一光学層を基材(i)の片面に有し、基材(i)の他方の面上に光学フィルターの垂直方向に対して5°の角度から測定した場合に900nm～1150nm付近に主に反射特性を有する第二光学層を有する形態(図3(a)参照)や、光学フィルターの垂直方向に対して5°の角度から測定した場合に波長700～1150nm付近に主に反射特性を有する第三光学層を基材(i)の片面に有し、基材(i)の他方の面上に可視域の反射防止特性を有する第四光学層を有する形態(図3(b)参照)などが挙げられる。

[0030] 本発明の光学フィルターは、基材(i)中に化合物(S)を含有しているため、近赤外線反射特性を有する誘電体多層膜を有していても光学フィルターの少なくとも一方の面の斜め方向から近赤外線が入射した際の反射率を低減することができる。特に、光学フィルターの片方の面上に第一光学層を有し他方の面上に第二光学層を有する場合や、光学フィルターの片方の面上に第三光学層を有し他方の面上に第四光学層を有する場合にこの傾向が顕著となる。本出願人は、鋭意検討の結果、垂直方向に対して斜め方向から入射した近赤外波長域の光、特に波長815～935nmの斜め入射光が多重反射時に各種ゴーストの主な原因となることを見出した。波長815～935nmの領域において、光学フィルターの垂直方向に対して30°の角度から測定した場合の、少なくとも一方の面から測定した反射率の最低値が、好ましくは80%以下、さらに好ましくは75%以下、特に好ましくは70%以下である。前記反射率がこのような範囲であると、固体撮像素子用に使用する場合、特に暗い場所で光源を含む場面を撮影する場合において多重反射光に由

来する各種ゴーストを低減できる傾向にあるため好ましい。

[0031] 本発明の光学フィルターの厚みは、所望の用途に応じて適宜選択すればよいが、近年の固体撮像装置の薄型化、軽量化等の流れによれば、本発明の光学フィルターの厚みも薄いことが好ましい。本発明の光学フィルターは、前記基材 (i) を含むため、薄型化が可能である。

[0032] 本発明の光学フィルターの厚みは、例えば、好ましくは $200\ \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $180\ \mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $150\ \mu\text{m}$ 以下、特に好ましくは $120\ \mu\text{m}$ 以下であることが望ましく、下限は特に制限されないが、例えば、 $20\ \mu\text{m}$ であることが望ましい。

[0033] [基材 (i)]

前記基材 (i) は、単層であっても多層であってもよく、化合物 (A) および化合物 (S) をそれぞれ 1 種以上含む透明樹脂層を有し、または、化合物 (A) を含む透明樹脂層および化合物 (S) を含む透明樹脂層を有すればよい。基材 (i) が単層の場合は、例えば、化合物 (A) と化合物 (S) を含む透明樹脂製基板 (ii) からなる基材を挙げることができ、この透明樹脂製基板 (ii) が前記透明樹脂層となる。多層の場合は、例えば、ガラス支持体やベースとなる樹脂製支持体などの支持体上に化合物 (A) と化合物 (S) を含有する硬化性樹脂等からなるオーバーコート層などの透明樹脂層が積層された基材、化合物 (S) を含む透明樹脂製基板 (iii) 上に化合物 (A) を含む硬化性樹脂等からなるオーバーコート層などの樹脂層が積層された基材、化合物 (A) を含む透明樹脂製基板 (iv) 上に化合物 (S) を含む硬化性樹脂等からなるオーバーコート層などの樹脂層が積層された基材、化合物 (A) と化合物 (S) を含む透明樹脂製基板 (ii) 上に硬化性樹脂等からなるオーバーコート層などの樹脂層が積層された基材などを挙げることができる。製造コストや光学特性調整の容易性、さらに、樹脂製支持体や透明樹脂製基板 (ii) の傷消し効果を達成できることや基材 (i) の耐傷つき性向上等の点から、化合物 (A) と化合物 (S) を含有する透明樹脂製基板 (ii) 上に硬化性樹脂からなるオーバーコート層などの樹脂層が積層された基材が特に好

ましい。なお、基材 (i) の支持体としてガラス支持体を用いる場合、基材の強度や薄型化対応の観点から近赤外吸収剤を含まないガラス支持体が特に好ましい。

[0034] 以下、化合物 (A) および化合物 (S) から選ばれる少なくとも 1 種と透明樹脂とを含有する層を「透明樹脂層」ともいい、それ以外の樹脂層を単に「樹脂層」ともいう。

波長 600 nm 以上 750 nm 未満の領域において、前記基材 (i) の垂直方向から測定した最も低い透過率 (Ta) は、好ましくは 40% 以下、さらに好ましくは 25% 以下、特に好ましくは 10% 以下である。

[0035] 波長 600 nm 以上の領域における前記基材 (i) の垂直方向から測定した透過率が 50% 超から 50% 以下となる最も短い波長 (Xc) は、好ましくは 610~670 nm、さらに好ましくは 620~665 nm、特に好ましくは 630~660 nm である。

[0036] 基材 (i) の (Ta) および (Xc) がこのような範囲にあれば、不要な近赤外線を選択的に効率よくカットすることができるとともに、基材 (i) 上に誘電体多層膜を製膜した際、可視波長~近赤外波長域付近の光学特性の入射角依存性を低減することができる。

[0037] 波長 800 nm 以上 1050 nm 以下の領域において、前記基材 (i) の垂直方向から測定した最も低い透過率 (Tb) は、好ましくは 80% 以下、さらに好ましくは 70% 以下、特に好ましくは 60% 以下である。

[0038] 基材 (i) の (Tb) がこのような範囲にあれば、可視光透過率を高く保った上で、基材 (i) 上に誘電体多層膜を製膜した際、斜め方向から近赤外線が入射した際の反射率を低減することができる。

[0039] 基材 (i) の波長 430~580 nm における平均透過率は、好ましくは 75% 以上、さらに好ましくは 78% 以上、特に好ましくは 80% 以上である。このような透過特性を有する基材を用いると、可視域において高い光線透過特性を達成でき、高感度なカメラ機能を達成することができる。

[0040] 前記基材 (i) の厚みは、所望の用途に応じて適宜選択することができ、特

に制限されないが、得られる光学フィルターの入射角依存性を低減するように適宜選択することが望ましく、好ましくは $10 \sim 200 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $15 \sim 180 \mu\text{m}$ 、特に好ましくは $20 \sim 150 \mu\text{m}$ である。

[0041] 基材 (i) の厚みが前記範囲にあると、該基材 (i) を用いた光学フィルターを薄型化および軽量化することができ、固体撮像装置等の様々な用途に好適に用いることができる。特に、前記透明樹脂製基板 (ii) からなる基材 (i) をカメラモジュール等のレンズユニットに用いた場合には、レンズユニットの低背化、軽量化を実現することができるため好ましい。

[0042] <化合物 (A)>

化合物 (A) は、波長 600 nm 以上 750 nm 未満に吸収極大を有すれば特に制限されないが、溶剤可溶型の色素化合物であることが好ましく、スクアリリウム系化合物、フタロシアニン系化合物およびシアニン系化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種であることがより好ましく、スクアリリウム系化合物を含むことがさらに好ましく、スクアリリウム系化合物とその他の化合物 (A) をそれぞれ1種以上含むことがさらに好ましく、その他の化合物 (A) としてはフタロシアニン系化合物およびシアニン系化合物が特に好ましい。

[0043] スクアリリウム系化合物は、優れた可視光透過性、急峻な吸収特性および高いモル吸光係数を有するが、光線吸収時に散乱光の原因となる蛍光を発生させる場合がある。そのような場合、スクアリリウム系化合物とその他の化合物 (A) とを組み合わせる使用することにより、散乱光が少なくカメラ画質がより良好な光学フィルターを得ることができる。

[0044] 化合物 (A) の吸収極大波長は、好ましくは 620 nm 以上 748 nm 以下、さらに好ましくは 650 nm 以上 745 nm 以下、特に好ましくは 660 nm 以上 740 nm 以下である。

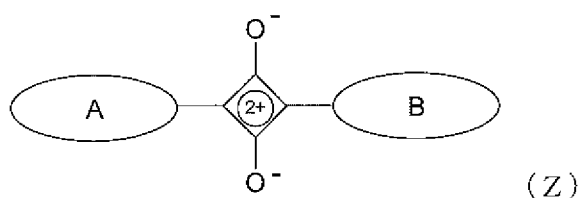
[0045] 化合物 (A) の含有量は、前記基材 (i) として、例えば、化合物 (A) と化合物 (S) を含有する透明樹脂製基板 (ii) からなる基材や、化合物 (A) を含有する透明樹脂製基板 (iv) 上に化合物 (S) を含有する硬化性樹脂

等からなるオーバーコート層などの樹脂層が積層された基材を用いる場合には、透明樹脂 100 重量部に対して、好ましくは 0.01 ~ 2.0 重量部、より好ましくは 0.02 ~ 1.5 重量部、特に好ましくは 0.03 ~ 1.0 重量部であり、前記基材 (i) として、ガラス支持体やベースとなる樹脂製支持体に化合物 (A) と化合物 (S) を含有する硬化性樹脂等からなるオーバーコート層などの透明樹脂層が積層された基材や、化合物 (S) を含有する透明樹脂製基板 (iii) 上に化合物 (A) を含有する硬化性樹脂等からなるオーバーコート層などの樹脂層が積層された基材を用いる場合には、化合物 (A) を含む透明樹脂層を形成する樹脂 100 重量部に対して、好ましくは 0.1 ~ 5.0 重量部、より好ましくは 0.2 ~ 4.0 重量部、特に好ましくは 0.3 ~ 3.0 重量部である。

[0046] <化合物 (S)>

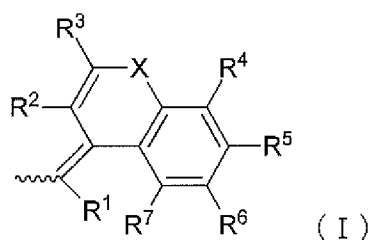
化合物 (S) は、波長 750 nm 以上 1050 nm 以下に吸収極大を有すれば特に制限されないが、溶剤可溶型の色素化合物であることが好ましく、スクアリリウム系化合物、フタロシアニン系化合物、シアニン系化合物、ナフタロシアニン系化合物、ピロロピロール系化合物、クロコニウム系化合物、ヘキサフィリン系化合物、金属ジチオラート系化合物、および環拡張 BODIPY (ボロンジピロメテン) 系化合物からなる群より選ばれる少なくとも 1 種であることがより好ましく、スクアリリウム系化合物、シアニン系化合物、ピロロピロール系化合物、および金属ジチオラート系化合物からなる群より選ばれる少なくとも 1 種であることがさらに好ましく、下記式 (Z) で表されるスクアリリウム系化合物であることが特に好ましい。このような化合物 (S) を用いることにより、吸収極大付近での高い近赤外線カット特性と良好な可視光透過率を同時に達成することができる。

[0047] [化4]

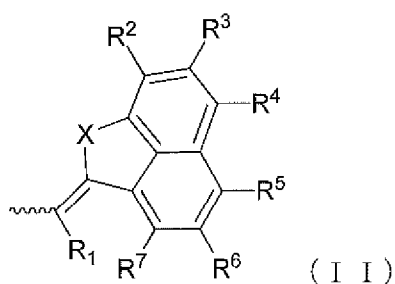


式（Z）中、置換ユニットAおよびBは、それぞれ独立に下記式（I）および（I'）で表される置換ユニットのいずれかを表す。

[0048] [化5]



[0049] [化6]



式（I）および（I'）中、波線で表した部分が中央四員環との結合部位を表し、

Xは、独立に酸素原子、硫黄原子、セレン原子、テルル原子または $-NR^8$ を表し、

$R^1 \sim R^8$ は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、スルホ基、水酸基、シアノ基、ニトロ基、カルボキシ基、リン酸基、 $-NR^gR^h$ 基、 $-SR^i$ 基、 $-SO_2R^i$ 基、 $-OSO_2R^i$ 基または下記 $L^a \sim L^h$ のいずれかを表し、 R^g および R^h は、それぞれ独立に水素原子、 $-C(O)R^i$ 基または下記 $L^a \sim L^e$ のいずれかを表し、 R^i は下記 $L^a \sim L^e$ のいずれかを表し、

(L^a) 炭素数1～12の脂肪族炭化水素基

(L^b) 炭素数1～12のハロゲン置換アルキル基

(L^c) 炭素数3～14の脂環式炭化水素基

(L^d) 炭素数6～14の芳香族炭化水素基

(L^e) 炭素数3～14の複素環基

(L^f) 炭素数1～12のアルコキシ基

(L^g) 置換基Lを有してもよい炭素数1～12のアシル基、

(L^h) 置換基Lを有してもよい炭素数1～12のアルコキシカルボニル基

置換基Lは、炭素数1～12の脂肪族炭化水素基、炭素数1～12のハロゲン置換アルキル基、炭素数3～14の脂環式炭化水素基、炭素数6～14の芳香族炭化水素基および炭素数3～14の複素環基からなる群より選ばれる少なくとも1種である。

[0050] 前記R¹としては、好ましくは水素原子、塩素原子、フッ素原子、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、シクロヘキシル基、フェニル基、水酸基、アミノ基、ジメチルアミノ基、ニトロ基であり、より好ましくは水素原子、塩素原子、フッ素原子、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、水酸基である。

[0051] 前記R²～R⁷としては、好ましくはそれぞれ独立に水素原子、塩素原子、フッ素原子、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、シクロヘキシル基、フェニル基、水酸基、アミノ基、ジメチルアミノ基、シアノ基、ニトロ基、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、アセチルアミノ基、プロピオニルアミノ基、*N*-メチルアセチルアミノ基、トリフルオロメタノイルアミノ基、ペンタフルオロエタノイルアミノ基、*t*-ブタノイルアミノ基、シクロヘキシノイルアミノ基、*n*-ブチルスルホニル基、メチルチオ基、エチルチオ基、*n*-プロピルチオ基、*n*-ブチルチオ基であり、より好ましくは水素原子、塩素原子、フッ素原子、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*tert*-ブチル基、水酸基、ジメチルアミノ基、メトキシ基、エトキシ基、アセチルアミノ基、プロピオニルアミノ基、トリフルオロメタノイルアミノ基、ペンタフルオロエタノイルアミノ基、*t*-ブタノイルアミノ基、シクロヘキシノイルアミノ基、メチルチオ基、エチルチオ基である。

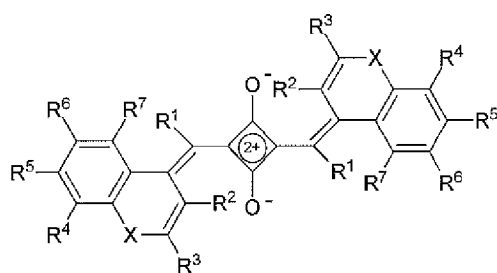
[0052] 前記R⁸としては、好ましくは水素原子、メチル基、エチル基、*n*-プロピ

ル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、シクロヘキシル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、*n*-オクチル基、*n*-ノニル基、*n*-デシル基、フェニル基であり、より好ましくは水素原子、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-デシル基である。

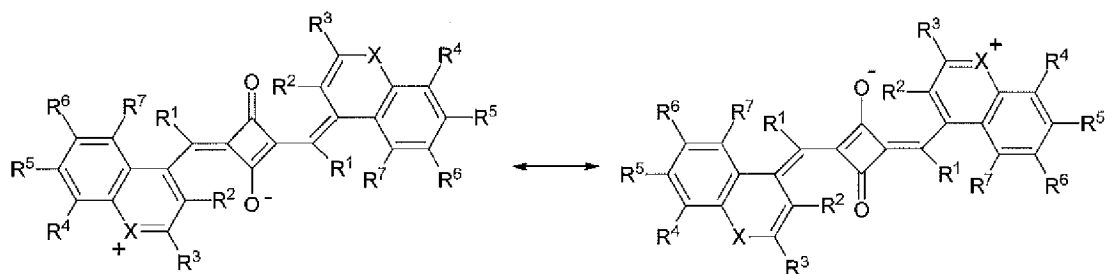
[0053] 前記Xとしては、好ましくは酸素原子、硫黄原子、 $-NR^8-$ であり、特に好ましくは式(1)の置換ユニットにおいては酸素原子、硫黄原子であり、式(11)の置換ユニットにおいては $-NR^8-$ である。

[0054] スクアリリウム系化合物は、下記式(S1)のような記載方法に加え、下記式(S2)のように共鳴構造を取るような記載方法でも構造を表すことができる。つまり、下記式(S1)と下記式(S2)との違いは構造の記載方法のみであり、どちらも同一の化合物を表す。本発明中では特に断りのない限り、下記式(S1)のような記載方法にてスクアリリウム系化合物の構造を表すものとする。

[0055] [化7]



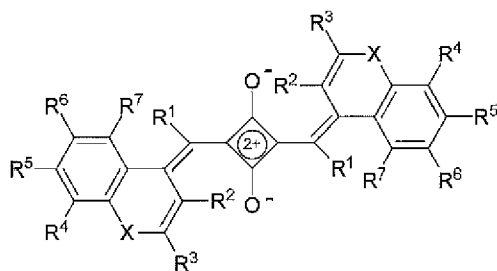
(S1)



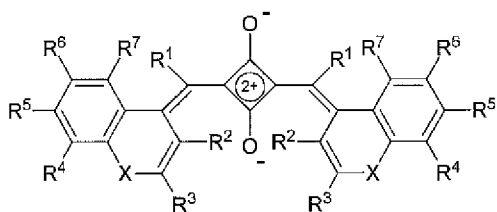
(S2)

[0056] さらに、例えば、下記式（S1）で表される化合物と下記式（S3）で表される化合物は、同一の化合物であると見なすことができる。

[0057] [化8]



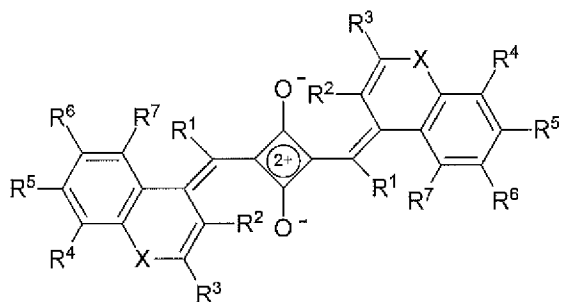
(S1)



(S3)

[0058] 式（Z）で表される化合物において、中央の四員環に結合している左右のユニットはそれぞれ式（I）または式（II）で表されるものであれば同一であっても異なってもよいが、ユニット中の置換基も含めて同一であった方が合成上容易であるため好ましい。つまり、式（Z）で表される化合物のうち、下記式（III）または式（IV）で表されるものが好ましい。

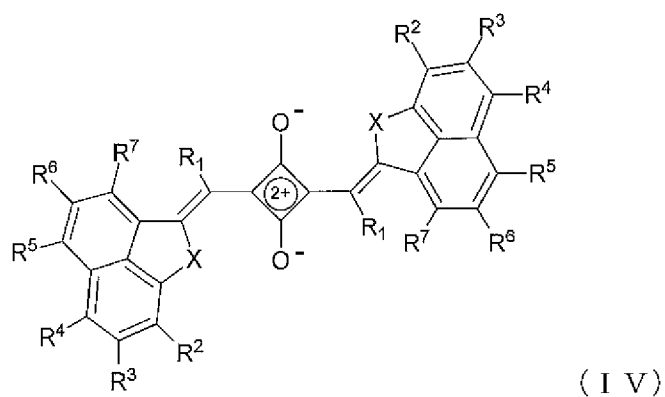
[0059] [化9]



(III)

[0060]

[化10]



式 (Z) で表される化合物の具体例としては、例えば、下記表 1 および表 2 に記載の化合物 (s - 1) ~ (s - 5 8) 、ならびに、下記化学式で表わされる化合物 (s - 5 9) および化合物 (s - 6 0) を挙げることができる。

[0061]

[表1]

表 1

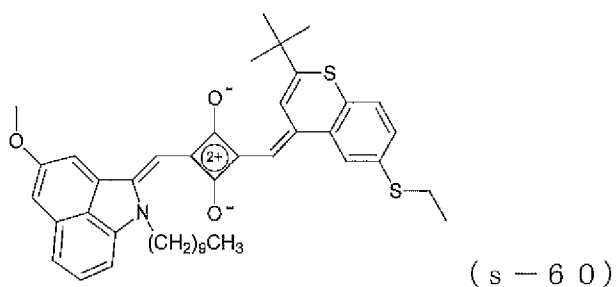
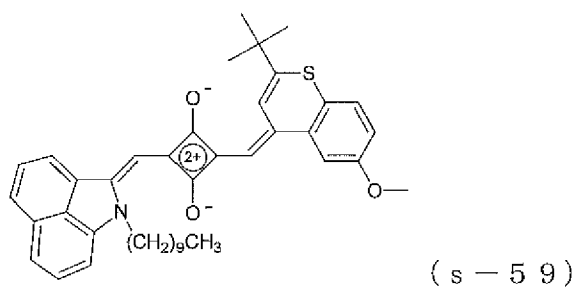
化合物	構造	X	置換基							
			R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷	R ⁸
(s-1)	式(III)	O	H	H	H	H	H	H	H	—
(s-2)		S	H	H	Me	H	H	H	H	—
(s-3)		Se	H	H	Me	H	H	H	H	—
(s-4)		—NR ⁸ —	Me	H	H	H	H	H	H	H
(s-5)		O	H	H	t-Bu	H	H	H	H	—
(s-6)		O	Me	H	Et	H	H	H	H	—
(s-7)		S	H	H	t-Bu	H	Me	H	H	—
(s-8)		O	H	H	i-Bu	H	H	Me	H	—
(s-9)		Se	H	Me	i-Pr	H	H		H	—
(s-10)		S	Me	Me	Me	H	H	H	Me	—
(s-11)		O	H	H	t-Bu	H	H	i-Pr	H	—
(s-12)		O	H	H		H	Me	H	Me	—
(s-13)		—NR ⁸ —	H	H	t-Bu	H		H	H	Me
(s-14)		O	H	H	t-Bu	H		H	H	—
(s-15)		S	H	H	t-Bu	H		H	H	—
(s-16)		O	H	H	t-Bu	H	Me	Me	H	—
(s-17)		S	Et	H	Et	Me	—N(CH ₂ CH ₃)	H	H	—
(s-18)		O	H	H	i-Pr	H	H		H	—
(s-19)		O	H	H	t-Bu	Me	H	Me	H	—
(s-20)		O	Me	H	Me	H		H	H	—
(s-21)		S	H	H	t-Bu		H	H	H	—
(s-22)		O	H	H	t-Bu	H	H	Cl	H	—
(s-23)		O	H	H	t-Bu	H	Me	Cl	H	—
(s-24)		O	H	H	t-Bu	Cl	H	t-Bu	H	—
(s-25)		O	H	H	t-Bu	Cl	H	i-Pr	H	—
(s-26)		Te	Me	H	F	H	H	t-Bu	H	—
(s-27)		S	H	H	t-Bu	H	H	i-Pr	H	—
(s-28)		S	H	H	t-Bu	Cl	H	t-Bu	H	—
(s-29)		S	H	Cl	t-Bu	H	H	t-Bu	H	—
(s-30)		O	H	H	t-Bu	H		F	H	—
(s-31)		O	H	H	t-Bu	H	H		H	—
(s-32)		—NR ⁸ —	H	H	t-Bu	H	Et		t-Bu	n-Bu
(s-33)		O	H	H	i-Pr	H	Me		H	—
(s-34)		S	H	Et	t-Bu	H	H		H	—
(s-35)		S	H	H	t-Bu	H	H	—OMe	H	—
(s-36)		S	H	H	t-Bu	Me	H	—OEt	H	—
(s-37)		—NR ⁸ —	H	H	t-Bu	H	H	t-Bu	H	n-Bu
(s-38)		S	H	H	i-Pr	H	H	Cl	Me	—
(s-39)		S	H	H	t-Bu	H	H	—SMe	H	—
(s-40)		S	H	H		H	H	—SEt	H	—

[0062] [表2]

表 2

化合物	構造	X	置換基							
			R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷	R ⁸
(s-41)	式(IV)	O	H	H	H	H	H	H	H	-
(s-42)		-NR ⁸ -	H	H	Me	Me	H	H	H	H
(s-43)		S	H	H	t-Bu	H	Me	H	H	-
(s-44)		-NR ⁸ -	H	H	H	H	H	H	H	n-Bu
(s-45)		-NR ⁸ -	H	H	H	H	H	H	H	-C ₉ H ₁₉ CH ₃
(s-46)		O	Me	H	H	H	H	Cl	H	-
(s-47)		-NR ⁸ -	H	H	i-Pr	H	H	H	H	n-Pr
(s-48)		O	H	Et	H	H	H	Me	Cl	-
(s-49)		S	H	H	t-Bu	H	H		H	-
(s-50)		-NR ⁸ -	H	H	t-Bu	H	H		H	-C ₉ H ₁₉ CH ₃
(s-51)		O	Et	H	H	F	H	i-Pr	H	-
(s-52)		-NR ⁸ -	H	H		H	Me	H	Me	t-Bu
(s-53)		-NR ⁸ -	H	H	t-Bu	H		H	H	n-Bu
(s-54)		-NR ⁸ -	H	H	i-Pr	H	H		H	-C ₉ H ₁₉ CH ₃
(s-55)		O	H	H	t-Bu		H	Me	H	-
(s-56)		-NR ⁸ -	Me	H	Me	H		H	H	Et
(s-57)		-NR ⁸ -	H	H	H	H	H	-OMe	H	-C ₉ H ₁₉ CH ₃
(s-58)		-NR ⁸ -	H	H	H	H	H	-SMe	H	-C ₉ H ₁₉ CH ₃

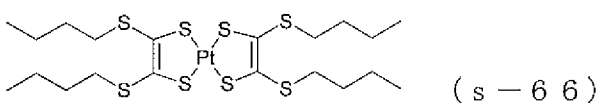
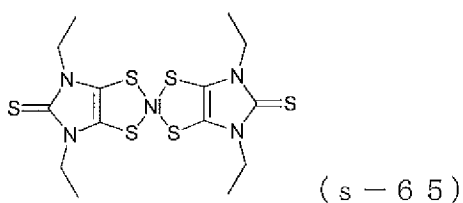
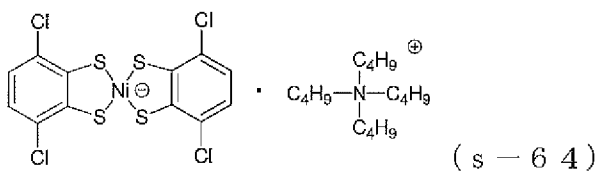
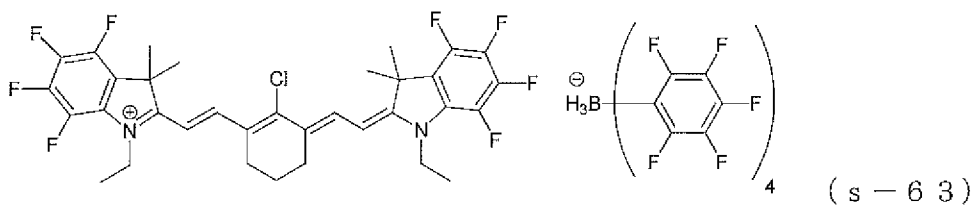
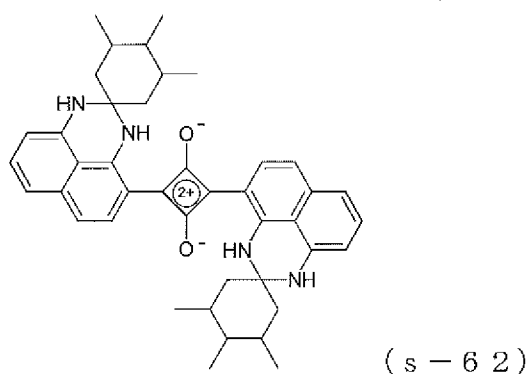
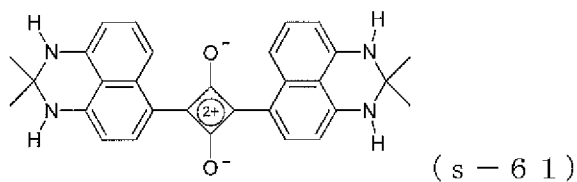
[0063] [化11]



[0064] 上記式 (Z) で表されるスクアリリウム系化合物以外のスクアリリウム系

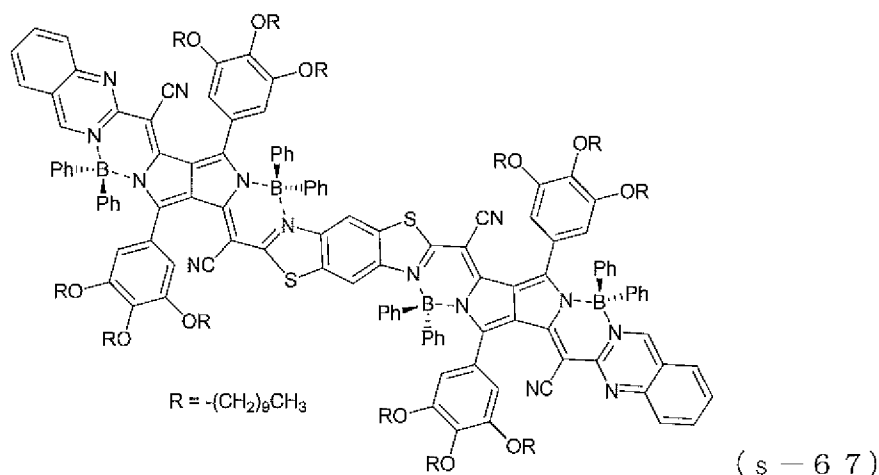
化合物、シアニン系化合物、ピロロピロール系化合物、金属ジチオラート系化合物としては、波長750nm以上1050nm以下に吸収極大を有すれば特に限定されないが、例えば、下記のような化合物類(s-61)～(s-67)を挙げることができる。

[0065] [化12]



[0066]

[化13]



[0067] 化合物（S）の吸収極大波長は750nm以上1050nm以下であり、好ましくは770nm以上1000nm以下、より好ましくは780nm以上970nm以下、さらに好ましくは790nm以上960nm以下、特に好ましくは800nm以上950nm以下である。化合物（S）の吸収極大波長がこのような範囲にあると、各種ゴーストの原因となる不要な近赤外線を効率よくカットすることができる。

[0068] 化合物（S）は、一般的に知られている方法で合成すればよく、例えば、特開平1-228960号公報、特開2001-40234号公報、特許第3094037号公報、特許第3196383号公報等に記載されている方法などを参照して合成することができる。

[0069] 化合物（S）の含有量は、前記基材（i）として、例えば、化合物（A）と化合物（S）を含有する透明樹脂製基板（ii）からなる基材や、化合物（S）を含有する透明樹脂製基板（iii）上に化合物（A）を含有する硬化性樹脂等からなるオーバーコート層などの樹脂層が積層された基材を用いる場合には、透明樹脂100重量部に対して、好ましくは0.01～2.0重量部、より好ましくは0.02～1.5重量部、特に好ましくは0.03～1.0重量部であり、前記基材（i）として、ガラス支持体やベースとなる樹脂製支持体に化合物（A）と化合物（S）を含有する硬化性樹脂等からなるオーバーコート層などの透明樹脂層が積層された基材や、化合物（A）を含有する

透明樹脂製基板 (iv) 上に化合物 (S) を含有する硬化性樹脂等からなるオーバーコート層などの樹脂層が積層された基材を用いる場合には、化合物 (A) を含む透明樹脂層を形成する樹脂 100 重量部に対して、好ましくは 0.1 ~ 5.0 重量部、より好ましくは 0.2 ~ 4.0 重量部、特に好ましくは 0.3 ~ 3.0 重量部である。化合物 (S) の含有量が前記範囲内にあると、良好な近赤外線吸収特性と高い可視光透過率とを両立した光学フィルターを得ることができる。

[0070] <その他の色素 (X)>

前記基材 (i) には、さらに、化合物 (A) および化合物 (S) に該当しない、その他の色素 (X) が含まれていてもよい。

[0071] その他の色素 (X) としては、吸収極大波長が 600 nm 未満もしくは 1050 nm 超のものであれば特に制限されないが、吸収極大波長が 1050 nm 超のものが好ましい。このような色素としては、例えば、スクアリリウム系化合物、フタロシアニン系化合物、シアニン系化合物、ナフタロシアニン系化合物、クロコニウム系化合物、オクタフィリン系化合物、ジイモニウム系化合物、ピロロピロール系化合物、ボロンジピロメテン (BODIPY) 系化合物、ペリレン系化合物、および金属ジチオラート系化合物からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の化合物が挙げられる。

[0072] <透明樹脂>

樹脂製支持体やガラス支持体などに積層する透明樹脂層および透明樹脂製基板 (ii) ~ (iv) は、透明樹脂を用いて形成することができる。

前記基材 (i) に用いる透明樹脂としては、1 種単独でもよいし、2 種以上でもよい。

[0073] 透明樹脂としては、本発明の効果を損なわないものである限り特に制限されないが、例えば、熱安定性およびフィルムへの成形性を確保し、かつ、100℃以上の蒸着温度で行う高温蒸着により誘電体多層膜を形成しうるフィルムとするため、ガラス転移温度 (T_g) が、好ましくは 110 ~ 380℃、より好ましくは 110 ~ 370℃、さらに好ましくは 120 ~ 360℃で

ある樹脂が挙げられる。また、前記樹脂のガラス転移温度が140℃以上であると、誘電体多層膜をより高温で蒸着形成しえるフィルムが得られるため、特に好ましい。

[0074] 透明樹脂としては、当該樹脂からなる厚さ0.1mmの樹脂板を形成した場合に、この樹脂板の全光線透過率（JIS K7105）が、好ましくは75～95%、さらに好ましくは78～95%、特に好ましくは80～95%となる樹脂を用いることができる。全光線透過率がこのような範囲となる樹脂を用いれば、得られる基板は光学フィルムとして良好な透明性を示す。

[0075] 透明樹脂のゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）法により測定される、ポリスチレン換算の重量平均分子量（ M_w ）は、通常15,000～350,000、好ましくは30,000～250,000であり、数平均分子量（ M_n ）は、通常10,000～150,000、好ましくは20,000～100,000である。

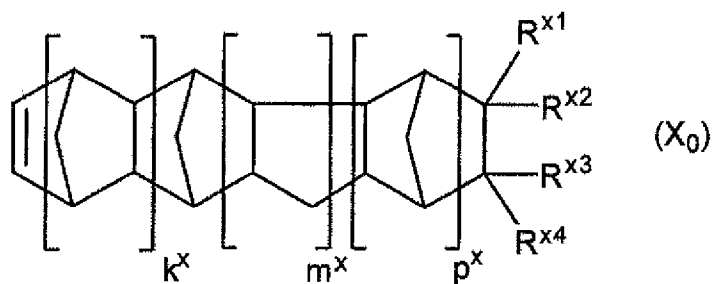
[0076] 透明樹脂としては、例えば、環状（ポリ）オレフィン系樹脂、芳香族ポリエーテル系樹脂、ポリイミド系樹脂、フルオレンポリカーボネート系樹脂、フルオレンポリエステル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリアミド（アラミド）系樹脂、ポリアリレート系樹脂、ポリサルホン系樹脂、ポリエーテルサルホン系樹脂、ポリパラフェニレン系樹脂、ポリアミドイミド系樹脂、ポリエチレンナフタレート（PEN）系樹脂、フッ素化芳香族ポリマー系樹脂、（変性）アクリル系樹脂、エポキシ系樹脂、アリルエステル系硬化型樹脂、シルセスキオキサン系紫外線硬化型樹脂、アクリル系紫外線硬化型樹脂およびビニル系紫外線硬化型樹脂を挙げることができる。

[0077] 《環状（ポリ）オレフィン系樹脂》

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

[0078]

[化14]



式 (X₀) 中、R^{x1}～R^{x4}はそれぞれ独立に、下記 (i') ～ (ix') より選ばれる原子または基を表し、k^x、m^xおよびp^xはそれぞれ独立に、0または正の整数を表す。

(i') 水素原子

(ii') ハロゲン原子

(iii') トリアルキルシリル基

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

(v') 置換または非置換の炭素数1～30の炭化水素基

(vi') 極性基（但し、(iv')を除く。）

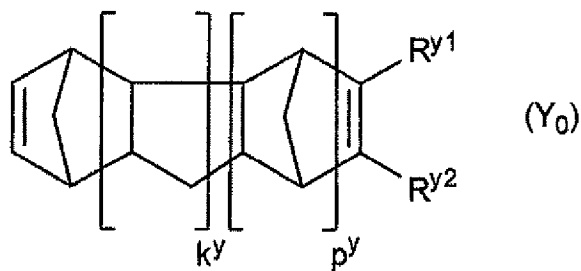
(vii') R^{x1}とR^{x2}またはR^{x3}とR^{x4}とが、相互に結合して形成されたアルキリデン基（但し、前記結合に関与しないR^{x1}～R^{x4}は、それぞれ独立に前記 (i') ～ (vi') より選ばれる原子または基を表す。）

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

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

[0079]

[化15]

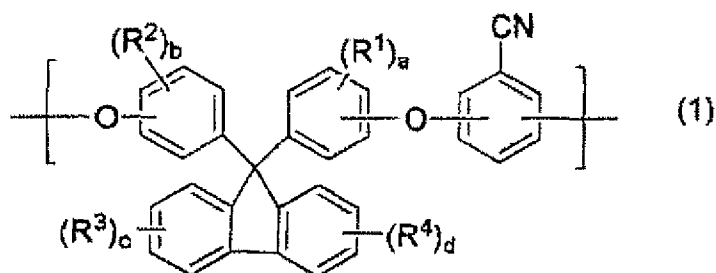


式 (Y₀) 中、 R^{y1} および R^{y2} はそれぞれ独立に、前記 (i') ~ (vi') より選ばれる原子または基を表すか、 R^{y1} と R^{y2} とが、相互に結合して形成された単環もしくは多環の脂環式炭化水素、芳香族炭化水素または複素環を表し、 k^y および p^y はそれぞれ独立に、0 または正の整数を表す。

[0080] 《芳香族ポリエーテル系樹脂》

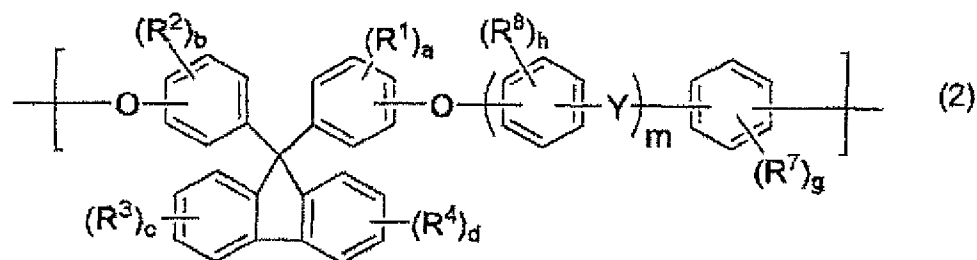
芳香族ポリエーテル系樹脂は、下記式 (1) で表される構造単位および下記式 (2) で表される構造単位からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の構造単位を有することが好ましい。

[0081] [化16]



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

[0082] [化17]

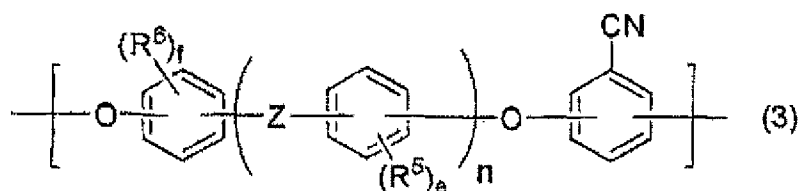


式 (2) 中、 $R^1 \sim R^4$ および $a \sim d$ はそれぞれ独立に、前記式 (1) 中の R^1

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

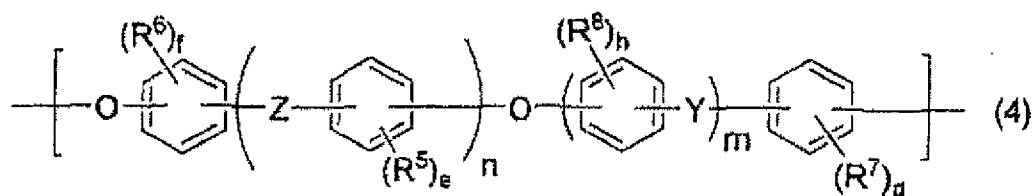
[0083] また、前記芳香族ポリエーテル系樹脂は、さらに下記式(3)で表される構造単位および下記式(4)で表される構造単位からなる群より選ばれる少なくとも1種の構造単位を有することが好ましい。

[0084] [化18]



式(3)中、 R^5 および R^6 はそれぞれ独立に、炭素数1～12の1価の有機基を示し、 Z は、単結合、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $>C=O$ 、 $-CONH-$ 、 $-COO-$ または炭素数1～12の2価の有機基を示し、 e および f はそれぞれ独立に、0～4の整数を示し、 n は0または1を示す。

[0085] [化19]



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

[0086] 《ポリイミド系樹脂》

ポリイミド系樹脂としては、特に制限されず、繰返し単位にイミド結合を含む高分子化合物であればよく、例えば、特開2006-199945号

公報や特開 2008-163107 号公報に記載されている方法で合成することができる。

[0087] 《フルオレンポリカーボネート系樹脂》

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

[0088] 《フルオレンポリエステル系樹脂》

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

[0089] 《フッ素化芳香族ポリマー系樹脂》

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

[0090] 《アクリル系紫外線硬化型樹脂》

アクリル系紫外線硬化型樹脂としては、特に制限されないが、分子内に一つ以上のアクリル基もしくはメタクリル基を有する化合物と、紫外線によって分解して活性ラジカルを発生させる化合物を含有する樹脂組成物から合成されるものを挙げることができる。アクリル系紫外線硬化型樹脂は、前記基材 (i) として、ガラス支持体上やベースとなる樹脂製支持体上に化合物 (S) および硬化性樹脂を含む透明樹脂層が積層された基材や、化合物 (S) を含有する透明樹脂製基板 (ii) 上に硬化性樹脂等からなるオーバーコート層などの樹脂層が積層された基材を用いる場合、該硬化性樹脂として特に好適に使用することができる。

[0091] 《市販品》

透明樹脂の市販品としては、以下の市販品等を挙げることができる。環状（ポリ）オレフィン系樹脂の市販品としては、J S R（株）製アートン、日本ゼオン（株）製ゼオノア、三井化学（株）製A P E L、ポリプラスチックス（株）製T O P A Sなどを挙げることができる。ポリエーテルサルホン系樹脂の市販品としては、住友化学（株）製スミカエクセルP E Sなどを挙げることができる。ポリイミド系樹脂の市販品としては、三菱ガス化学（株）製ネオプリムLなどを挙げることができる。ポリカーボネート系樹脂の市販品としては、帝人（株）製ピュアエースなどを挙げることができる。フルオレンポリカーボネート系樹脂の市販品としては、三菱ガス化学（株）製ユビゼータE P - 5 0 0 0などを挙げることができる。フルオレンポリエステル系樹脂の市販品としては、大阪ガスケミカル（株）製O K P 4 H Tなどを挙げることができる。アクリル系樹脂の市販品としては、（株）日本触媒製アクリピュアなどを挙げることができる。シルセスキオキサン系紫外線硬化型樹脂の市販品としては、新日鐵化学（株）製シルプラスなどを挙げることができる。

[0092] ＜その他成分＞

前記基材（i）は、本発明の効果を損なわない範囲において、さらに酸化防止剤、近紫外線吸収剤および蛍光消光剤等の添加剤を含有してもよい。これらその他成分は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0093] 前記近紫外線吸収剤としては、例えばアゾメチン系化合物、インドール系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物、トリアジン系化合物などが挙げられる。

前記酸化防止剤としては、例えば2，6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール、2，2'-ジオキシー-3，3'-ジ-*t*-ブチル-5，5'-ジメチルジフェニルメタン、テトラキス〔メチレン-3-（3，5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕メタン、およびトリス（2，4-ジ-*t*-ブチルフェニル）ホスファイトなどが挙げられる。

[0094] なお、これら添加剤は、基材（i）を製造する際に、樹脂などとともに混合してもよいし、樹脂を合成する際に添加してもよい。また、添加量は、所望の特性に応じて適宜選択されるものであるが、樹脂100重量部に対して、通常0.01～5.0重量部、好ましくは0.05～2.0重量部である。

[0095] <基材（i）の製造方法>

前記基材（i）が、前記透明樹脂製基板（ii）～（iv）を含む基材である場合、該透明樹脂製基板（ii）～（iv）は、例えば、溶融成形またはキャスト成形により形成することができ、さらに、必要により、成形後に、反射防止剤、ハードコート剤および／または帯電防止剤等のコーティング剤をコーティングすることで、オーバーコート層が積層された基材を製造することができる。

[0096] 前記基材（i）が、ガラス支持体やベースとなる樹脂製支持体上に化合物（A）と化合物（S）を含有する硬化性樹脂等からなるオーバーコート層などの透明樹脂層が積層された基材である場合、例えば、ガラス支持体やベースとなる樹脂製支持体に化合物（A）と化合物（S）を含む樹脂溶液を溶融成形またはキャスト成形することで、好ましくはスピンコート、スリットコート、インクジェットなどの方法にて塗工した後に溶媒を乾燥除去し、必要に応じてさらに光照射や加熱を行うことで、ガラス支持体やベースとなる樹脂製支持体上に透明樹脂層が形成された基材を製造することができる。

[0097] <<溶融成形>>

前記溶融成形としては、具体的には、樹脂と化合物（A）と化合物（S）等とを溶融混練りして得られたペレットを溶融成形する方法；樹脂と化合物（A）と化合物（S）とを含有する樹脂組成物を溶融成形する方法；または、化合物（A）、化合物（S）、樹脂および溶剤を含む樹脂組成物から溶剤を除去して得られたペレットを溶融成形する方法などが挙げられる。溶融成形方法としては、射出成形、溶融押出成形またはブロー成形などを挙げることができる。

[0098] <<キャスト成形>>

前記キャスト成形としては、化合物（A）、化合物（S）、樹脂および溶剤を含む樹脂組成物を適当な支持体の上にキャストイングして溶剤を除去する方法；または化合物（A）、化合物（S）、光硬化性樹脂および／または熱硬化性樹脂とを含む硬化性組成物を適当な支持体の上にキャストイングして溶媒を除去した後、紫外線照射や加熱などの適切な手法により硬化させる方法などにより製造することもできる。

[0099] 前記基材（i）が、化合物（A）と化合物（S）を含有する透明樹脂製基板（ii）からなる基材である場合には、該基材（i）は、キャスト成形後、支持体から塗膜を剥離することにより得ることができ、また、前記基材（i）が、ガラス支持体やベースとなる樹脂製支持体等の支持体などの上に化合物（A）と化合物（S）を含有する硬化性樹脂等からなるオーバーコート層などの透明樹脂層が積層された基材である場合には、該基材（i）は、キャスト成形後、塗膜を剥離しないことで得ることができる。

[0100] 前記支持体としては、例えば、ガラス板、スチールベルト、スチールドラムおよび透明樹脂（例えば、ポリエステルフィルム、環状オレフィン系樹脂フィルム）製支持体が挙げられる。

[0101] さらに、ガラス板、石英または透明プラスチック製の光学部品に、前記樹脂組成物をコーティングして溶剤を乾燥させる方法、または、前記硬化性組成物をコーティングして硬化および乾燥させる方法などにより、光学部品上に透明樹脂層を形成することもできる。

[0102] 前記方法で得られた透明樹脂層（透明樹脂製基板（ii））中の残留溶剤量は可能な限り少ない方がよい。具体的には、前記残留溶剤量は、透明樹脂層（透明樹脂製基板（ii））の重さに対して、好ましくは3重量%以下、より好ましくは1重量%以下、さらに好ましくは0.5重量%以下である。残留溶剤量が前記範囲にあると、変形や特性が変化しにくい、所望の機能を容易に発揮できる透明樹脂層（透明樹脂製基板（ii））が得られる。

[0103] [誘電体多層膜]

誘電体多層膜としては、高屈折率材料層と低屈折率材料層とを交互に積層

したものが挙げられる。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、屈折率が通常は 1.7 ~ 2.5 の材料が選択される。このような材料としては、例えば、酸化チタン、酸化ジルコニウム、五酸化タンタル、五酸化ニオブ、酸化ランタン、酸化イットリウム、酸化亜鉛、硫化亜鉛または酸化インジウム等を主成分とし、酸化チタン、酸化錫および／または酸化セリウム等を少量（例えば、主成分に対して 0 ~ 10 重量％）含有させたものが挙げられる。

[0104] 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、屈折率が通常は 1.2 ~ 1.6 の材料が選択される。このような材料としては、例えば、シリカ、アルミナ、フッ化ランタン、フッ化マグネシウムおよび六フッ化アルミニウムナトリウムが挙げられる。

[0105] 高屈折率材料層と低屈折率材料層とを積層する方法については、これらの材料層を積層した誘電体多層膜が形成される限り特に制限はない。例えば、基材 (i) 上に、直接、CVD 法、スパッタ法、真空蒸着法、イオンアシスト蒸着法またはイオンプレーティング法等により、高屈折率材料層と低屈折率材料層とを交互に積層した誘電体多層膜を形成することができる。

[0106] 高屈折率材料層および低屈折率材料層の各層の厚さは、通常、遮断しようとする近赤外線波長を λ (nm) とすると、 $0.1\lambda \sim 0.5\lambda$ の厚さが好ましい。 λ (nm) の値としては、例えば 700 ~ 1400 nm、好ましくは 750 ~ 1300 nm である。厚さがこの範囲であると、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、高屈折率材料層および低屈折率材料層の各層の厚さとがほぼ同じ値となって、反射・屈折の光学的特性の関係から、特定波長の遮断・透過を容易にコントロールできる傾向にある。

[0107] 誘電体多層膜における高屈折率材料層と低屈折率材料層との合計の積層数は、光学フィルター全体として 16 ~ 70 層であることが好ましく、20 ~ 60 層であることがより好ましい。各層の厚み、光学フィルター全体としての誘電体多層膜の厚みや合計の積層数が前記範囲にあると、十分な製造マ

ジンを確保できる上に、光学フィルターの反りや誘電体多層膜のクラックを低減することができる。

[0108] 本発明では、化合物（A）や化合物（S）の吸収特性に合わせて高屈折率材料層および低屈折率材料層を構成する材料種、高屈折率材料層および低屈折率材料層の各層の厚さ、積層の順番、積層数を適切に選択することで、可視域に十分な透過率を確保した上で近赤外波長域に十分な光線カット特性を有し、且つ、斜め方向から近赤外線が入射した際の反射率を低減することができる。

[0109] ここで、前記条件を最適化するには、例えば、光学薄膜設計ソフト（例えば、Essential Macleod、Thin Film Center社製）を用い、可視域の反射防止効果と近赤外域の光線カット効果を両立できるようにパラメーターを設定すればよい。上記ソフトの場合、例えば第一光学層の設計にあたっては、波長400～700nmの目標透過率を100%、Target Toleranceの値を1とした上で、波長705～950nmの目標透過率を0%、Target Toleranceの値を0.5にするなどのパラメーター設定方法が挙げられる。これらのパラメーターは基材（i）の各種特性などに合わせて波長範囲をさらに細かく区切ってTarget Toleranceの値を変えることもできる。

[0110] [その他の機能膜]

本発明の光学フィルターは、本発明の効果を損なわない範囲において、基材（i）と誘電体多層膜との間、基材（i）の誘電体多層膜が設けられた面と反対側の面、または誘電体多層膜の基材（i）が設けられた面と反対側の面に、基材（i）や誘電体多層膜の表面硬度の向上、耐薬品性の向上、帯電防止および傷消しなどの目的で、反射防止膜、ハードコート膜や帯電防止膜などの機能膜を適宜設けることができる。

[0111] 本発明の光学フィルターは、前記機能膜からなる層を1層含んでもよく、2層以上含んでもよい。本発明の光学フィルターが前記機能膜からなる層を2層以上含む場合には、同様の層を2層以上含んでもよいし、異なる層を2

層以上含んでもよい。

- [0112] 機能膜を積層する方法としては、特に制限されないが、反射防止剤、ハードコート剤および／または帯電防止剤等のコーティング剤などを基材（i）または誘電体多層膜に、前記と同様に溶融成形またはキャスト成形する方法等を挙げることができる。
- [0113] また、前記コーティング剤などを含む硬化性組成物をバーコーター等で基材（i）または誘電体多層膜上に塗布した後、紫外線照射等により硬化することによっても製造することができる。
- [0114] 前記コーティング剤としては、紫外線（UV）／電子線（EB）硬化型樹脂や熱硬化型樹脂などが挙げられ、具体的には、ビニル化合物類や、ウレタン系、ウレタンアクリレート系、アクリレート系、エポキシ系およびエポキシアクリレート系樹脂などが挙げられる。これらのコーティング剤を含む前記硬化性組成物としては、ビニル系、ウレタン系、ウレタンアクリレート系、アクリレート系、エポキシ系およびエポキシアクリレート系硬化性組成物などが挙げられる。
- [0115] また、前記硬化性組成物は、重合開始剤を含んでいてもよい。前記重合開始剤としては、公知の光重合開始剤または熱重合開始剤を用いることができ、光重合開始剤と熱重合開始剤を併用してもよい。重合開始剤は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。
- [0116] 前記硬化性組成物中、重合開始剤の配合割合は、硬化性組成物の全量を100重量%とした場合、好ましくは0.1～10重量%、より好ましくは0.5～10重量%、さらに好ましくは1～5重量%である。重合開始剤の配合割合が前記範囲にあると、硬化性組成物の硬化特性および取り扱い性が優れ、所望の硬度を有する反射防止膜、ハードコート膜や帯電防止膜などの機能膜を得ることができる。
- [0117] さらに、前記硬化性組成物には溶剤として有機溶剤を加えてもよく、有機溶剤としては、公知のものを使用することができる。有機溶剤の具体例としては、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、オクタノール

ール等のアルコール類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類；酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸エチル、 γ -ブチロラクトン、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート等のエステル類；エチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル等のエーテル類；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等のアミド類を挙げることができる。

これら溶剤は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0118] 前記機能膜の厚さは、好ましくは0.1～20 μm 、さらに好ましくは0.5～10 μm 、特に好ましくは0.7～5 μm である。

[0119] また、基材(i)と機能膜および／または誘電体多層膜との密着性や、機能膜と誘電体多層膜との密着性を上げる目的で、基材(i)、機能膜または誘電体多層膜の表面にコロナ処理やプラズマ処理等の表面処理をしてもよい。

[0120] [光学フィルターの用途]

本発明の光学フィルターは、視野角が広く、優れた近赤外線カット能等を有する。したがって、カメラモジュールのCCDやCMOSイメージセンサー等の固体撮像素子の視感度補正用として有用である。特に、デジタルスチルカメラ、スマートフォン用カメラ、携帯電話用カメラ、デジタルビデオカメラ、ウェアラブルデバイス用カメラ、PCカメラ、監視カメラ、自動車用カメラ、テレビ、カーナビゲーション、携帯情報端末、ビデオゲーム機、携帯ゲーム機、指紋認証システム、デジタルミュージックプレーヤー等に有用である。さらに、自動車や建物等のガラス板等に装着される熱線カットフィルターなどとしても有用である。

[0121] [固体撮像装置]

本発明の固体撮像装置は、本発明の光学フィルターを具備する。ここで、固体撮像装置とは、CCDやCMOSイメージセンサー等といった固体撮像素子を備えたイメージセンサーであり、具体的にはデジタルスチルカメラ、

スマートフォン用カメラ、携帯電話用カメラ、ウェアラブルデバイス用カメラ、デジタルビデオカメラ等の用途に用いることができる。例えば、本発明のカメラモジュールは、本発明の光学フィルターを具備する。

実施例

[0122] 以下、実施例に基づいて本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に何ら限定されるものではない。なお、「部」は、特に断りのない限り「重量部」を意味する。また、各物性値の測定方法および物性の評価方法は以下のとおりである。

[0123] <分子量>

樹脂の分子量は、各樹脂の溶剤への溶解性等を考慮し、下記の（a）または（b）の方法にて測定を行った。

（a）ウオターズ（WATERS）社製のゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）装置（150C型、カラム：東ソー社製Hタイプカラム、展開溶剤：o-ジクロロベンゼン）を用い、標準ポリスチレン換算の重量平均分子量（Mw）および数平均分子量（Mn）を測定した。

（b）東ソー社製GPC装置（HLC-8220型、カラム：TSKgell α -M、展開溶剤：THF）を用い、標準ポリスチレン換算の重量平均分子量（Mw）および数平均分子量（Mn）を測定した。

[0124] なお、後述する樹脂合成例3で合成した樹脂については、上記方法による分子量の測定ではなく、下記方法（c）による対数粘度の測定を行った。

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

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

t_0 ：溶媒の流下時間

t_s ：希薄高分子溶液の流下時間

C : 0.5 g / d L

[0125] <ガラス転移温度 (T_g)>

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

[0126] <分光透過率>

基材の (T_a)、(X_c)、および (T_b)、ならびに、光学フィルターの各波長域における透過率、(X_a) および (X_b) は、株式会社日立ハイテクノロジーズ製の分光光度計 (U-4100) を用いて測定した。

[0127] ここで、光学フィルターの垂直方向から測定した場合の透過率では、図 2 (a) のようにフィルターに対して垂直に透過した光を測定し、光学フィルターの垂直方向に対して 30° の角度から測定した場合の透過率では、図 2 (b) のようにフィルターの垂直方向に対して 30° の角度で透過した光を測定した。また、光学フィルターの垂直方向に対して 30° の角度から測定した場合の反射率では、図 2 (c) のように装置付属の治具に光学フィルターを設定して測定を行い、蒸着モニター用ガラスの垂直方向に対して 5° の角度から測定した場合の反射率では、図 2 (d) のように装置付属の治具に光学フィルターを設定して測定を行った。

[0128] なお、この透過率は、(X_b) を測定する場合を除き、光が基板およびフィルターに対して垂直に入射する条件で、該分光光度計を使用して測定したものである。(X_b) を測定する場合には、光がフィルターの垂直方向に対して 30° の角度で入射する条件で該分光光度計を使用して測定したものである。

[0129] [合成例]

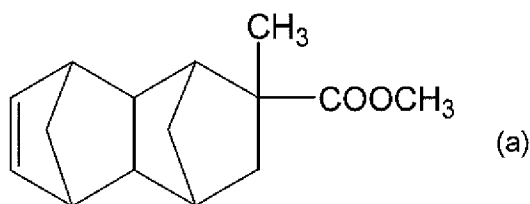
下記実施例で用いた化合物 (A) および化合物 (S) は、一般的に知られている方法で合成した。一般的合成方法としては、例えば、特許第 3366697 号公報、特許第 2846091 号公報、特許第 2864475 号公報、特許第 3703869 号公報、特開昭 60-228448 号公報、特開平 1-146846 号公報、特開平 1-228960 号公報、特許第 4081

149号公報、特開昭63-124054号公報、「フタロシアニンー化学と機能ー」（アイピーシー、1997年）、特開2007-169315号公報、特開2009-108267号公報、特開2010-241873号公報、特許第3699464号公報、特許第4740631号公報などに記載されている方法を挙げることができる。

[0130] <樹脂合成例 1>

下記式 (a) で表される 8-メチル-8-メトキシカルボニルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] ドデカ-3-エン (以下「DNM」ともいう。) 100部、1-ヘキセン (分子量調節剤) 18部およびトルエン (開環重合反応用溶媒) 300部を、窒素置換した反応容器に仕込み、この溶液を 80℃ に加熱した。次いで、反応容器内の溶液に、重合触媒として、トリエチルアルミニウムのトルエン溶液 (0. 6 mol / リットル) 0. 2部と、メタノール変性の六塩化タングステンのトルエン溶液 (濃度 0. 025 mol / リットル) 0. 9部とを添加し、この溶液を 80℃ で 3時間加熱攪拌することにより開環重合反応させて開環重合体溶液を得た。この重合反応における重合転化率は 97% であった。

[0131] [化20]



このようにして得られた開環重合体溶液 1, 000部をオートクレーブに仕込み、この開環重合体溶液に、 $\text{RuHCl}(\text{CO})[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_3$ を0.12部添加し、水素ガス圧100kg/cm²、反応温度165℃の条件下で、3時間加熱攪拌して水素添加反応を行った。得られた反応溶液（水素添加重合体溶液）を冷却した後、水素ガスを放圧した。この反応溶液を大量のメタノール中に注いで凝固物を分離回収し、これを乾燥して、水素添加重合体（以下「樹脂A」ともいう。）を得た。得られた樹脂Aは、数平均分子量

(M_n) が 32,000、重量平均分子量 (M_w) が 137,000 であり、ガラス転移温度 (T_g) が 165℃であった。

[0132] <樹脂合成例 2>

3 L の 4 つ口フラスコに 2,6-ジフルオロベンゾニトリル 35.12 g (0.253 mol)、9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン 87.60 g (0.250 mol)、炭酸カリウム 41.46 g (0.300 mol)、N,N-ジメチルアセトアミド (以下「DMAc」ともいう。) 443 g およびトルエン 111 g を添加した。続いて、4 つ口フラスコに温度計、攪拌機、窒素導入管付き三方コック、ディーンスターク管および冷却管を取り付けた。次いで、フラスコ内を窒素置換した後、得られた溶液を 140℃で 3 時間反応させ、生成する水をディーンスターク管から随時取り除いた。水の生成が認められなくなったところで、徐々に温度を 160℃まで上昇させ、そのままの温度で 6 時間反応させた。室温 (25℃) まで冷却後、生成した塩をろ紙で除去し、ろ液をメタノールに投じて再沈殿させ、ろ別によりろ物 (残渣) を単離した。得られたろ物を 60℃で一晩真空乾燥し、白色粉末 (以下「樹脂 B」ともいう。) を得た (収率 95%)。得られた樹脂 B は、数平均分子量 (M_n) が 75,000、重量平均分子量 (M_w) が 188,000 であり、ガラス転移温度 (T_g) が 285℃であった。

[0133] <樹脂合成例 3>

温度計、攪拌器、窒素導入管、側管付き滴下ロート、ディーンスターク管および冷却管を備えた 500 mL の 5 つ口フラスコに、窒素気流下、1,4-ビス(4-アミノ- α,α -ジメチルベンジル)ベンゼン 27.66 g (0.08 mol) および 4,4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル 7.38 g (0.02 mol) を入れて、 γ -ブチロラクトン 68.65 g 及び N,N-ジメチルアセトアミド 17.16 g に溶解させた。得られた溶液を、氷水バスを用いて 5℃に冷却し、同温に保ちながら 1,2,4,5-シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物 22.62 g (0.1 mol) およびイミド化触媒としてトリエチルアミン 0.50 g (0.005 mol) を一括添

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

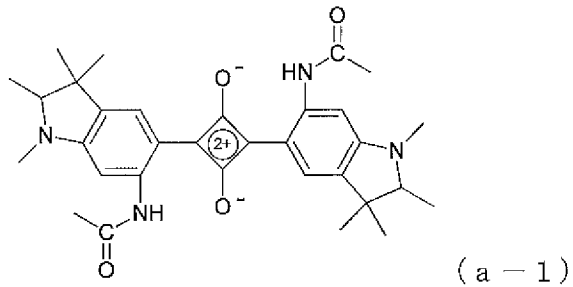
[0134] [実施例1]

実施例1では、透明樹脂製基板からなる基材を有する光学フィルターを以下の手順および条件で作成した。

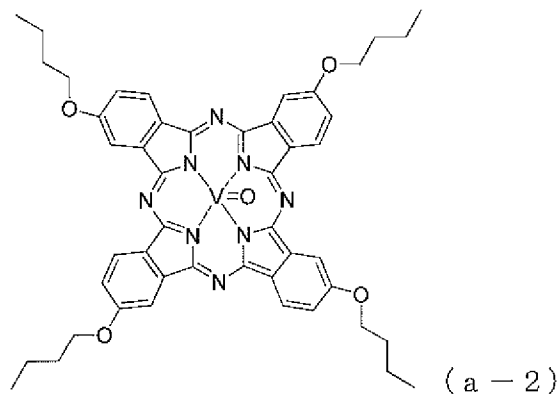
[0135] 容器に、樹脂合成例1で得られた樹脂A 100部、化合物（S）として上記表1に記載の化合物（s-11）（ジクロロメタン中での吸収極大波長 776 nm ）0.02部、化合物（A）として下記式（a-1）で表わされる化合物（a-1）（ジクロロメタン中での吸収極大波長 698 nm ）0.03部および下記式（a-2）で表わされる化合物（a-2）（ジクロロメタン中での吸収極大波長 733 nm ）0.03部、および塩化メチレンを加えて樹脂濃度が20重量%の溶液を調製した。得られた溶液を平滑なガラス板上にキャストし、 20°C で8時間乾燥した後、ガラス板から剥離した。剥離した塗膜をさらに減圧下 100°C で8時間乾燥して、厚さ0.1mm、縦60mm、横60mmの透明樹脂製基板からなる基材を得た。この基材の分光透過率を測定し、（Ta）、（Tb）および（Xc）を求めた。結果を図4および表5に示す。

[0136]

[化21]



[0137] [化22]



[0138] 続いて、得られた基材の片面に第一光学層として誘電体多層膜（Ⅰ）を形成し、さらに基材のもう一方の面に第二光学層として誘電体多層膜（ⅠⅠ）を形成し、厚さ約0.104mmの光学フィルターを得た。

[0139] 誘電体多層膜（Ⅰ）は、蒸着温度100℃でシリカ（SiO₂）層とチタニア（TiO₂）層とが交互に積層されてなる（合計26層）。誘電体多層膜（ⅠⅠ）は、蒸着温度100℃でシリカ（SiO₂）層とチタニア（TiO₂）層とが交互に積層されてなる（合計20層）。誘電体多層膜（Ⅰ）および（ⅠⅠ）のいずれにおいても、シリカ層およびチタニア層は、基材側からチタニア層、シリカ層、チタニア層、・・・シリカ層、チタニア層、シリカ層の順で交互に積層されており、光学フィルターの最外層をシリカ層とした。

[0140] 誘電体多層膜（Ⅰ）および（ⅠⅠ）の設計は、以下のようにして行った。

各層の厚さと層数については、可視域の反射防止効果と近赤外域の選択的な透過・反射性能を達成できるよう基材屈折率の波長依存特性や、適用した化合物（S）および化合物（A）の吸収特性に合わせて光学薄膜設計ソフト

(Essential Macleod、Thin Film Center社製)を用いて最適化を行った。最適化を行う際、本実施例においてはソフトへの入力パラメーター (Target 値) を下記表3の通りとした。

[0141] [表3]

表 3

誘電体多層膜	波長 (nm)	ソフトへの入力パラメーター			
		Incident Angle	Required Value	Target Tolerance	Type
(I)	380~700	0	100	1	Transmittance
	705~900	0	0	1	Transmittance
	905~950	0	0	0.5	Transmittance
(II)	420~700	0	100	1	Transmittance
	970~1100	0	0	1	Transmittance
	1105~1220	0	0	0.5	Transmittance

[0142] 膜構成最適化の結果、実施例1では、誘電体多層膜(I)は、膜厚31~157nmのシリカ層と膜厚10~95nmのチタニア層とが交互に積層されてなる、積層数26の多層蒸着膜となり、誘電体多層膜(II)は、膜厚38~199nmのシリカ層と膜厚12~117nmのチタニア層とが交互に積層されてなる、積層数20の多層蒸着膜となった。最適化を行った膜構成の一例を表4に示し、各誘電体多層膜を単体で片面に成膜した蒸着モニター用ガラス基板の垂直方向から5°の角度から測定した分光反射率スペクトルを図5に示す。なお、蒸着モニター用ガラスの反射率を測定する際は裏面反射の影響をなくすため誘電体多層膜が成膜されていない面を黒色のアクリル塗料で塗りつぶして反射防止処理を施した上で、誘電体多層膜が成膜されている面を測定光の入射面とした。

[0143]

[表4]

表 4

誘電体多層膜	層	膜材料	物理膜厚 (nm)	光学膜厚 (nd)
(I)	1	SiO ₂	78.0	0.205 λ
	2	TiO ₂	87.8	0.386 λ
	3	SiO ₂	154.1	0.405 λ
	4	TiO ₂	85.6	0.376 λ
	5	SiO ₂	149.4	0.393 λ
	6	TiO ₂	83.1	0.365 λ
	7	SiO ₂	147.4	0.388 λ
	8	TiO ₂	82.8	0.364 λ
	9	SiO ₂	147.1	0.387 λ
	10	TiO ₂	82.6	0.363 λ
	11	SiO ₂	147.0	0.387 λ
	12	TiO ₂	82.5	0.362 λ
	13	SiO ₂	147.2	0.387 λ
	14	TiO ₂	82.8	0.364 λ
	15	SiO ₂	146.9	0.386 λ
	16	TiO ₂	82.3	0.362 λ
	17	SiO ₂	147.6	0.388 λ
	18	TiO ₂	83.1	0.365 λ
	19	SiO ₂	146.9	0.386 λ
	20	TiO ₂	83.0	0.364 λ
	21	SiO ₂	150.7	0.396 λ
	22	TiO ₂	87.0	0.382 λ
	23	SiO ₂	155.9	0.413 λ
	24	TiO ₂	95.0	0.417 λ
	25	SiO ₂	31.2	0.082 λ
	26	TiO ₂	10.3	0.045 λ
基材				
(II)	27	TiO ₂	11.8	0.052 λ
	28	SiO ₂	37.9	0.1 λ
	29	TiO ₂	117.1	0.514 λ
	30	SiO ₂	192.2	0.505 λ
	31	TiO ₂	113.5	0.498 λ
	32	SiO ₂	197.6	0.52 λ
	33	TiO ₂	116.7	0.513 λ
	34	SiO ₂	198.4	0.522 λ
	35	TiO ₂	115.9	0.509 λ
	36	SiO ₂	198.6	0.522 λ
	37	TiO ₂	116.1	0.51 λ
	38	SiO ₂	196.7	0.517 λ
	39	TiO ₂	114.0	0.501 λ
	40	SiO ₂	193.3	0.508 λ
	41	TiO ₂	110.6	0.486 λ
	42	SiO ₂	185.9	0.489 λ
	43	TiO ₂	106.0	0.466 λ
	44	SiO ₂	182.6	0.48 λ
	45	TiO ₂	105.2	0.462 λ
	46	SiO ₂	91.1	0.239 λ

* $\lambda = 550\text{nm}$

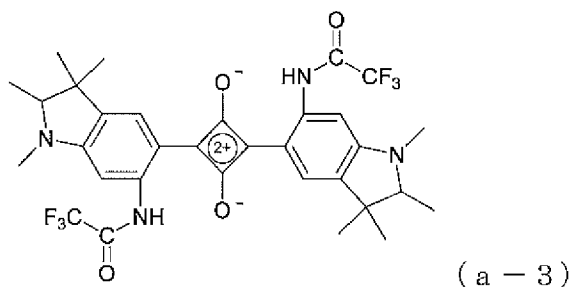
[0144] 得られた光学フィルターの垂直方向および垂直方向から30°の角度から測定した分光透過率を測定し、各波長領域における光学特性を評価した。結

果を図6および表5に示す。また、得られた光学フィルターについて、各面の垂直方向から 30° の角度から測定した分光反射率を測定したところ、光線の入射面を誘電体多層膜(11)側(第二光学層側)とした際に、波長 $815\sim 935\text{ nm}$ における最低反射率の値が小さくなることが確認された。光線の入射面を誘電体多層膜(11)側とした際の、光学フィルターの垂直方向から 30° の角度から測定した分光反射率スペクトルを図7に示す。波長 $430\sim 580\text{ nm}$ における透過率の平均値は88%、波長 $800\sim 1000\text{ nm}$ における透過率の平均値は1%以下、波長 $815\sim 935\text{ nm}$ における垂直方向に対して 30° の角度から測定した場合の、少なくとも一方の面から測定した反射率の最低値は61%、絶対値 $|Xa - Xb|$ は3nmであった。

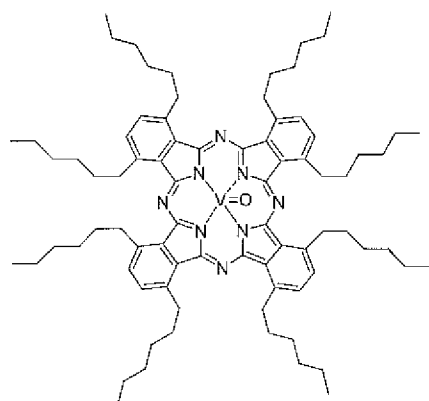
[0145] [実施例2]

実施例1において、化合物(s-11)0.02部の代わりに上記表1に記載の化合物(s-27)(ジクロロメタン中での吸収極大波長 868 nm)0.005部を用いたこと、ならびに、化合物(A)として、下記式(a-3)で表わされる化合物(a-3)(ジクロロメタン中での吸収極大波長 703 nm)0.03部および下記式(a-4)で表わされる化合物(a-4)(ジクロロメタン中での吸収極大波長 736 nm)0.07部を用いたこと以外は、実施例1と同様の手順および条件で化合物(S)および化合物(A)を含む透明樹脂製基板からなる基材を得た。この基材の分光透過率を測定し、(Ta)、(Tb)および(Xc)を求めた。結果を図8および表5に示す。

[0146] [化23]



[0147] [化24]



(a-4)

[0148] 続いて、実施例1と同様に、得られた基材の片面に第一光学層としてシリカ (SiO_2) 層とチタニア (TiO_2) 層とが交互に積層されてなる (合計26層) 誘電体多層膜 (I I I) を形成し、さらに基材のもう一方の面に第二光学層としてシリカ (SiO_2) 層とチタニア (TiO_2) 層とが交互に積層されてなる (合計20層) 誘電体多層膜 (I V) を形成し、厚さ約0.104 mmの光学フィルターを得た。誘電体多層膜の設計は、基材屈折率の波長依存性を考慮した上で、実施例1と同じ設計パラメーターを用いて行った。得られた光学フィルターの分光透過率を測定し、各波長領域における光学特性を評価した。結果を図9および表5に示す。また、得られた光学フィルターについて、各面の垂直方向から30°の角度から測定した分光反射率を測定したところ、光線の入射面を誘電体多層膜 (I V) 側 (第二光学層側) とした際に、波長815~935 nmにおける最低反射率の値が小さくなることが確認された。光線の入射面を誘電体多層膜 (I V) 側とした際の、光学フィルターの垂直方向から30°の角度から測定した分光反射率スペクトルを図10に示す。

[0149] [実施例3]

実施例3では、両面に樹脂層を有する透明樹脂製基板からなる基材を有する光学フィルターを以下の手順および条件で作成した。

[0150] 実施例1において、化合物 (s-11) 0.02部の代わりに上記表1に記載の化合物 (s-25) (ジクロロメタン中での吸収極大波長781 nm

） 0.02部を用いたこと、ならびに、化合物（A）として、化合物（a-1） 0.03部、化合物（a-3） 0.01部および化合物（a-4） 0.08部を用いたこと以外は、実施例1と同様の手順および条件で化合物（S）および化合物（A）を含む透明樹脂製基板を得た。

[0151] 得られた透明樹脂製基板の片面に、下記組成の樹脂組成物（1）をバーコーターで塗布し、オーブン中70℃で2分間加熱し、溶剤を揮発除去した。この際、乾燥後の厚みが2μmとなるように、バーコーターの塗布条件を調整した。次に、コンベア式露光機を用いて露光（露光量500mJ/cm², 200mW）を行い、樹脂組成物（1）を硬化させ、透明樹脂製基板上に樹脂層を形成した。同様に、透明樹脂製基板のもう一方の面にも樹脂組成物（1）からなる樹脂層を形成し、化合物（S）および化合物（A）を含む透明樹脂製基板の両面に樹脂層を有する基材を得た。この基材の分光透過率を測定し、（Ta）、（Tb）、および（Xc）を求めた。結果を表5に示す。

[0152] 樹脂組成物（1）：トリシクロデカンジメタノールアクリレート 60重量部、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート 40重量部、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン 5重量部、メチルエチルケトン（溶剤、固形分濃度（TSC）：30%）

[0153] 続いて、実施例1と同様に、得られた基材の片面に第一光学層としてシリカ（SiO₂）層とチタニア（TiO₂）層とが交互に積層されてなる（合計26層）誘電体多層膜（V）を形成し、さらに基材のもう一方の面に第二光学層としてシリカ（SiO₂）層とチタニア（TiO₂）層とが交互に積層されてなる（合計20層）誘電体多層膜（V1）を形成し、厚さ約0.108mmの光学フィルターを得た。誘電体多層膜の設計は、実施例1と同様に基材屈折率の波長依存性等を考慮した上で、実施例1と同じ設計パラメーターを用いて行った。この光学フィルターの分光透過率および分光反射率を測定し、各波長領域における光学特性を評価した。結果を表5に示す。

[0154] [実施例4]

実施例4では、両面に化合物（S）および化合物（A）を含む透明樹脂層

を有する樹脂製基板からなる基材を有する光学フィルターを以下の手順および条件で作成した。

[0155] 容器に、樹脂合成例 1 で得られた樹脂 A および塩化メチレンを加えて樹脂濃度が 20 重量%の溶液を調製し、得られた溶液を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして樹脂製基板を作成した。

[0156] 得られた樹脂製基板の両面に、実施例 3 と同様に下記組成の樹脂組成物 (2) からなる樹脂層を形成し、両面に化合物 (S) および化合物 (A) を含む透明樹脂層を有する樹脂製基板からなる基材を得た。この基材の分光透過率を測定し、(Ta)、(Tb) および (Xc) を求めた。結果を表 5 に示す。

[0157] 樹脂組成物 (2) : トリシクロデカンジメタノールアクリレート 100 重量部、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン 4 重量部、化合物 (s-11) 0.50 重量部、化合物 (a-1) 0.75 重量部、化合物 (a-2) 0.75 重量部、メチルエチルケトン (溶剤、TSC: 25%)

[0158] 続いて、実施例 1 と同様に、得られた基材の片面に第一光学層としてシリカ (SiO₂) 層とチタニア (TiO₂) 層とが交互に積層されてなる (合計 26 層) 誘電体多層膜 (V11) を形成し、さらに基材のもう一方の面に第二光学層としてシリカ (SiO₂) 層とチタニア (TiO₂) 層とが交互に積層されてなる (合計 20 層) 誘電体多層膜 (V111) を形成し、厚さ約 0.108 mm の光学フィルターを得た。誘電体多層膜の設計は、実施例 1 と同様に基材屈折率の波長依存性等を考慮した上で、実施例 1 と同じ設計パラメータを用いて行った。この光学フィルターの分光透過率および分光反射率を測定し、各波長領域における光学特性を評価した。結果を表 5 に示す。

[0159] [実施例 5]

実施例 5 では、片面に化合物 (S) および化合物 (A) を含む透明樹脂層を有する透明ガラス基板からなる基材を有する光学フィルターを以下の手順および条件で作成した。

[0160] 縦 60 mm、横 60 mm の大きさにカットした透明ガラス基板「OA-1

OG（厚み200 μ m）」（日本電気硝子（株）製）上に下記組成の樹脂組成物（3）をスピンコーターで塗布し、ホットプレート上80℃で2分間加熱し溶剤を揮発除去した。この際、乾燥後の厚みが2 μ mとなるように、スピンコーターの塗布条件を調整した。次に、コンベア式露光機を用いて露光（露光量500mJ/cm²，200mW）を行い、樹脂組成物（3）を硬化させ、化合物（S）および化合物（A）を含む透明樹脂層を有する透明ガラス基板からなる基材を得た。この基材の分光透過率を測定し、（Ta）、（Tb）および（Xc）を求めた。結果を表5に示す。

[0161] 樹脂組成物（3）：トリシクロデカンジメタノールアクリレート 20重量部、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート 80重量部、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン 4重量部、化合物（s-11）1.0重量部、化合物（a-1）1.5重量部、化合物（a-2）1.5重量部、メチルエチルケトン（溶剤、TSC：35%）

[0162] 続いて、実施例1と同様に、得られた基材の片面に第一光学層としてシリカ（SiO₂）層とチタニア（TiO₂）層とが交互に積層されてなる（合計26層）誘電体多層膜（IX）を形成し、さらに基材のもう一方の面に第二光学層としてシリカ（SiO₂）層とチタニア（TiO₂）層とが交互に積層されてなる（合計20層）誘電体多層膜（X）を形成し、厚さ約0.108mmの光学フィルターを得た。誘電体多層膜の設計は、実施例1と同様に基材屈折率の波長依存性等を考慮した上で、実施例1と同じ設計パラメーターを用いて行った。この光学フィルターの分光透過率を測定し、各波長領域における光学特性を評価した。結果を表5に示す。

[0163] [実施例6～15]

樹脂、溶媒、樹脂製基板の乾燥条件、化合物（S）および化合物（A）を表5に示すように変更したこと以外は、実施例3と同様にして、基材および光学フィルターを作成した。得られた基材および光学フィルターの光学特性を表5に示す。

[0164] [比較例1]

実施例 1 において、化合物 (S) および化合物 (A) を用いなかったこと以外は実施例 1 と同様にして基材および光学フィルターを作成した。得られた基材および光学フィルターの光学特性を表 5 に示す。

[0165] [比較例 2]

化合物 (S) を用いなかったこと、ならびに、化合物 (A) として化合物 (a-1) 0.03 部および化合物 (a-2) 0.03 部を用いたこと以外は実施例 3 と同様にして、基材および光学フィルターを作成した。得られた基材および光学フィルターの光学特性を表 5 に示す。

[0166] [比較例 3]

基材として透明ガラス基板「OA-10G (厚み 200 μm)」(日本電気硝子 (株) 製) を用いたこと以外は、実施例 1 と同様に光学フィルターを作成した。基材および得られた光学フィルターの光学特性を表 5 に示す。

[0167] 実施例および比較例で適用した基材の構成、各種化合物などは下記の通りである。

<基材の形態>

形態 (1) : 化合物 (S) および化合物 (A) を含む透明樹脂製基板

形態 (2) : 化合物 (S) および化合物 (A) を含む透明樹脂製基板の両面に樹脂層を有する

形態 (3) : 樹脂製基板の両面に化合物 (S) および化合物 (A) を含む透明樹脂層を有する

形態 (4) : ガラス基板の片方の面に化合物 (S) および化合物 (A) を含む透明樹脂層を有する

形態 (5) : 化合物 (S) および化合物 (A) を含まない透明樹脂製基板 (比較例)

形態 (6) : 化合物 (A) を含む透明樹脂製基板の両面に樹脂層を有する (比較例)

形態 (7) : ガラス基板 (比較例)

[0168] <透明樹脂>

樹脂A：環状オレフィン系樹脂（樹脂合成例1）

樹脂B：芳香族ポリエーテル系樹脂（樹脂合成例2）

樹脂C：ポリイミド系樹脂（樹脂合成例3）

樹脂D：環状オレフィン系樹脂「ゼオノア 1420R」（日本ゼオン（株）製）

[0169] ＜ガラス基板＞

ガラス基板（1）：縦60mm、横60mmの大きさにカットした透明ガラス基板「OA-10G（厚み200μm）」（日本電気硝子（株）製）

[0170] ＜近赤外線吸収色素＞

＜化合物（A）＞

化合物（a-1）：上記の化合物（a-1）（ジクロロメタン中での吸収極大波長698nm）

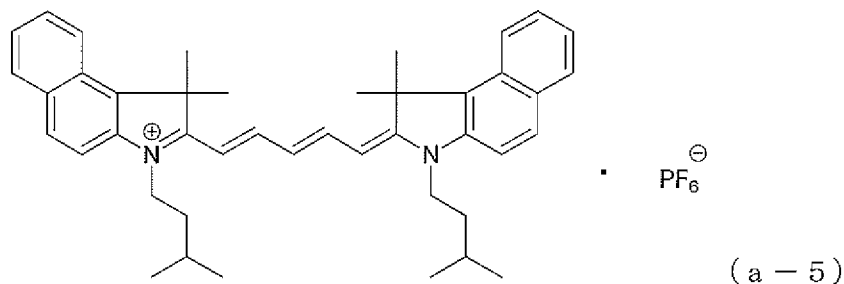
化合物（a-2）：上記の化合物（a-2）（ジクロロメタン中での吸収極大波長733nm）

化合物（a-3）：上記の化合物（a-3）（ジクロロメタン中での吸収極大波長703nm）

化合物（a-4）：上記の化合物（a-4）（ジクロロメタン中での吸収極大波長736nm）

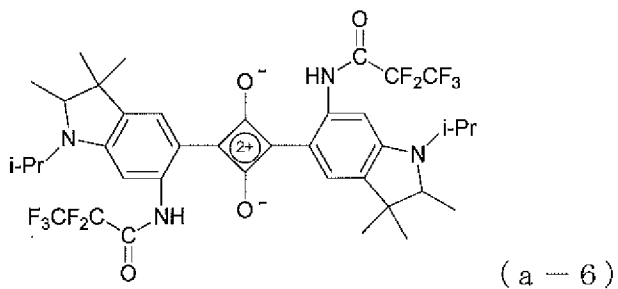
化合物（a-5）：下記式（a-5）で表されるシアニン系化合物（ジクロロメタン中での吸収極大波長681nm）

[0171] [化25]



化合物（a-6）：下記式（a-6）で表されるスクアリリウム系化合物（ジクロロメタン中での吸収極大波長713nm）

[0172] [化26]



[0173] <溶媒>

溶媒（１）：塩化メチレン

溶媒（２）：N，N－ジメチルアセトアミド

溶媒（３）：シクロヘキサン／キシレン（重量比：７／３）

[0174] 表５における、実施例および比較例の（透明）樹脂製基板の乾燥条件は以下の通りである。なお、減圧乾燥前に、塗膜をガラス板から剥離した。

<フィルム乾燥条件>

条件（１）：２０℃／８ｈｒ→減圧下 １００℃／８ｈｒ

条件（２）：６０℃／８ｈｒ→８０℃／８ｈｒ→減圧下 １４０℃／８
 ｈ

条件（３）：６０℃／８ｈｒ→８０℃／８ｈｒ→減圧下 １００℃／２４
 ｈ

[0175]

[表5]

表5

基材構成	基材の形態	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	比較例	比較例
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	1	2	3
透明樹脂基板または樹脂裂支持体の組成	樹脂A	(1)	(1)	(2)	(3)	(4)	(2)	(2)	(2)	(2)	(2)	(2)	(2)	(2)	(2)	(2)	(5)	(6)	(7)
	樹脂B	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	樹脂C																		
	樹脂D														100	100			
	s-11	0.02									0.02					100			
	s-25		0.005	0.02				0.01											
	s-27						0.005	0.005	0.005					0.005	0.005	0.005			
	s-28									0.005									
	s-35											0.005							
	s-39												0.005						
化合物(S)	a-1	0.03		0.03				0.04			0.03							0.03	
	a-2	0.03							0.01	0.03	0.01		0.04		0.04	0.04		0.03	
	a-3		0.03	0.01			0.04		0.03					0.04	0.04	0.04			
	a-4		0.07	0.08			0.08		0.06		0.05	0.08		0.08	0.08	0.08			
	a-5																		
	a-6									0.03									
乾燥条件	溶媒	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(2)	(3)	(1)	(1)	-
		(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(2)	(3)	(1)	(1)	-
		-	-	-	-	(1)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	(1)
ガラス基板		-	-	(1)	(2)	(3)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	-	(1)	-
		-	-	(1)	(2)	(3)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	-	(1)	-
	(透明)樹脂形成用組成物	-	-	(1)	(2)	(3)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	-	(1)	-
基材光学特性	Ta (%)	1	2	1	1	2	1	1	1	2	1	1	1	1	1	1	91	1	91
	Tb (%)	29	48	22	30	31	46	45	48	47	28	47	48	45	44	48	91	89	91
	Xg (nm)	642	644	639	642	643	638	645	646	641	644	637	638	636	635	639	-	645	-
誘電体多層膜(両面構成)	片面層数	26	26	26	26	26	26	26	26	26	26	26	26	26	26	26	26	26	26
	片面層数	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
光学フィルター 光学特性	波長430~580nmでの透過率の平均値 (%)	86	89	88	88	87	89		89	87	88	89	89	87	87	88	91	89	91
	波長800~1000nmでの透過率の平均値 (%)	1%	1%	1%	1%	1%	1%	1%	1%	1%	1%	1%	1%	1%	1%	1%	1%	1%	1%
	波長815~935nmにおける30度入射時の反射率最低値 (%)	61	54	55	62	63	52	53	55	56	60	52	54	53	54	53	97	96	97
	Xa-Xb (nm)	3	3	2	3	3	2	3	3	2	3	3	3	3	4	3	28	3	29

産業上の利用可能性

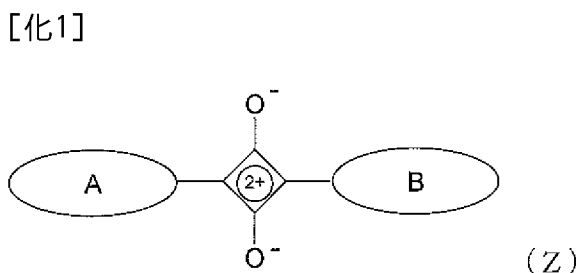
[0176] 本発明の光学フィルターは、デジタルスチルカメラ、携帯電話用カメラ、デジタルビデオカメラ、パーソナルコンピューター用カメラ、監視カメラ、自動車用カメラ、テレビ、カーナビゲーションシステム用車載装置、携帯情報端末、ビデオゲーム機、携帯ゲーム機、指紋認証システム用装置、デジタルミュージックプレーヤー等に好適に用いることができる。さらに、自動車や建物などのガラス等に装着される熱線カットフィルターなどとしても好適に用いることができる。

符号の説明

- [0177] 1 : 光学フィルター
2 : 分光光度計
3 : 光
4 : レンズ
5 : 固体撮像素子
6 : 多重反射光
7 : 反射ミラー
8 : 誘電体多層膜
9 : 蒸着モニター用ガラス（裏面を反射防止膜処理）
10 : 基材 (i)
11 : 第一光学層
12 : 第二光学層
13 : 第三光学層
14 : 第四光学層

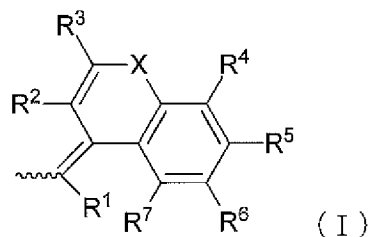
請求の範囲

- [請求項1] 基材と該基材の少なくとも一方の面に誘電体多層膜とを有し、
該基材が、波長600nm以上750nm未満に吸収極大を有する化合物（A）と、波長750nm以上1050nm以下に吸収極大を有する化合物（S）とを含む透明樹脂層を有し、または、前記化合物（A）を含む透明樹脂層および前記化合物（S）を含む透明樹脂層を有し、
下記要件（a）を満たすことを特徴とする光学フィルター：
（a）波長800～1000nmの領域において、光学フィルターの垂直方向から測定した場合の透過率の平均値が5％以下である。
- [請求項2] さらに下記要件（b）を満たすことを特徴とする請求項1に記載の光学フィルター：
（b）波長430～580nmの領域において、光学フィルターの垂直方向から測定した場合の透過率の平均値が75％以上である。
- [請求項3] 前記化合物（S）が、スクアリリウム系化合物、シアニン系化合物、ピロロピロール系化合物および金属ジチオラート系化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする、請求項1または2に記載の光学フィルター。
- [請求項4] 前記化合物（S）が下記式（Z）で表されるスクアリリウム系化合物であることを特徴とする、請求項1～3のいずれか1項に記載の光学フィルター。

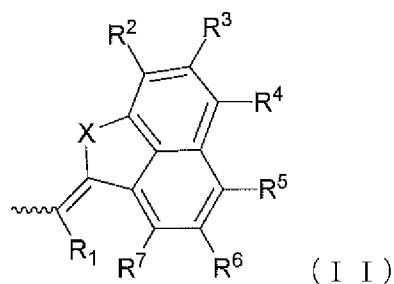


[式（Z）中、置換ユニットAおよびBは、それぞれ独立に下記式（I）および（II）で表される置換ユニットのいずれかを表す。]

[化2]



[化3]



〔式 (I) および (I I) 中、波線で表した部分が中央四員環との結合部位を表し、

Xは、独立に酸素原子、硫黄原子、セレン原子、テルル原子または $-NR^8-$ を表し、

$R^1 \sim R^8$ は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、スルホ基、水酸基、シアノ基、ニトロ基、カルボキシ基、リン酸基、 $-NR^9R^h$ 基、 $-SR^i$ 基、 $-SO_2R^i$ 基、 $-OSO_2R^i$ 基または下記 $L^a \sim L^h$ のいずれかを表し、 R^9 および R^h は、それぞれ独立に水素原子、 $-C(O)R^i$ 基または下記 $L^a \sim L^e$ のいずれかを表し、 R^i は下記 $L^a \sim L^e$ のいずれかを表し、

(L^a) 炭素数 1 ～ 12 の脂肪族炭化水素基

(L^b) 炭素数 1 ～ 12 のハロゲン置換アルキル基

(L^c) 炭素数 3 ～ 14 の脂環式炭化水素基

(L^d) 炭素数 6 ～ 14 の芳香族炭化水素基

(L^e) 炭素数 3 ～ 14 の複素環基

(L^f) 炭素数 1 ～ 12 のアルコキシ基

(L^g) 置換基Lを有してもよい炭素数 1 ～ 12 のアシル基、

(L^h) 置換基Lを有してもよい炭素数1～12のアルコキシカルボニル基

置換基Lは、炭素数1～12の脂肪族炭化水素基、炭素数1～12のハロゲン置換アルキル基、炭素数3～14の脂環式炭化水素基、炭素数6～14の芳香族炭化水素基および炭素数3～14の複素環基からなる群より選ばれる少なくとも1種である。]

[請求項5] 基材の両面に誘電体多層膜を有することを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載の光学フィルター。

[請求項6] 前記化合物(A)がスクアリリウム系化合物、フタロシアニン系化合物およびシアニン系化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物であることを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載の光学フィルター。

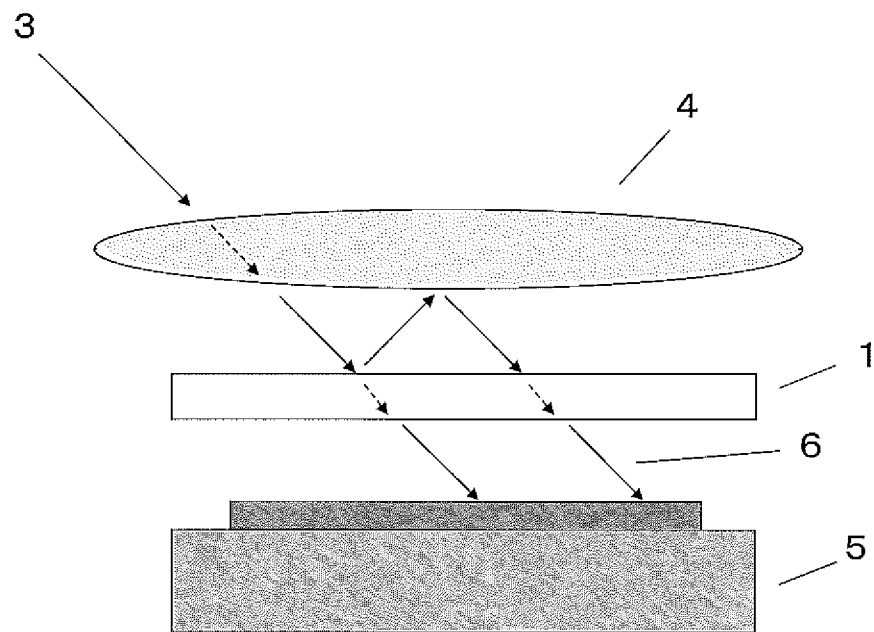
[請求項7] 前記透明樹脂が、環状(ポリ)オレフィン系樹脂、芳香族ポリエーテル系樹脂、ポリイミド系樹脂、フルオレンポリカーボネート系樹脂、フルオレンポリエステル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリアリレート系樹脂、ポリサルホン系樹脂、ポリエーテルサルホン系樹脂、ポリパラフェニレン系樹脂、ポリアミドイミド系樹脂、ポリエチレンナフタレート系樹脂、フッ素化芳香族ポリマー系樹脂、(変性)アクリル系樹脂、エポキシ系樹脂、アリルエステル系硬化型樹脂、シルセスキオキサン系紫外線硬化型樹脂、アクリル系紫外線硬化型樹脂およびビニル系紫外線硬化型樹脂からなる群より選ばれる少なくとも1種の樹脂であることを特徴とする請求項1～6のいずれか1項に記載の光学フィルター。

[請求項8] 前記基材が、化合物(A)および化合物(S)を含む透明樹脂製基板を含有することを特徴とする請求項1～7のいずれか1項に記載の光学フィルター。

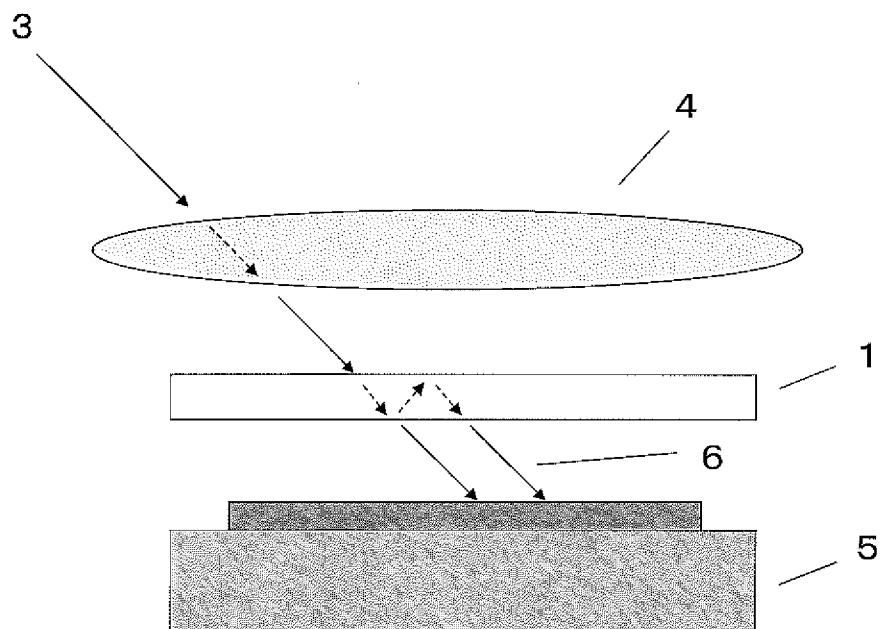
[請求項9] 固体撮像装置用である請求項1～8のいずれか1項に記載の光学フィルター。

- [請求項10] 請求項1～8のいずれか1項に記載の光学フィルターを具備する固体撮像装置。
- [請求項11] 請求項1～8のいずれか1項に記載の光学フィルターを具備するカメラモジュール。

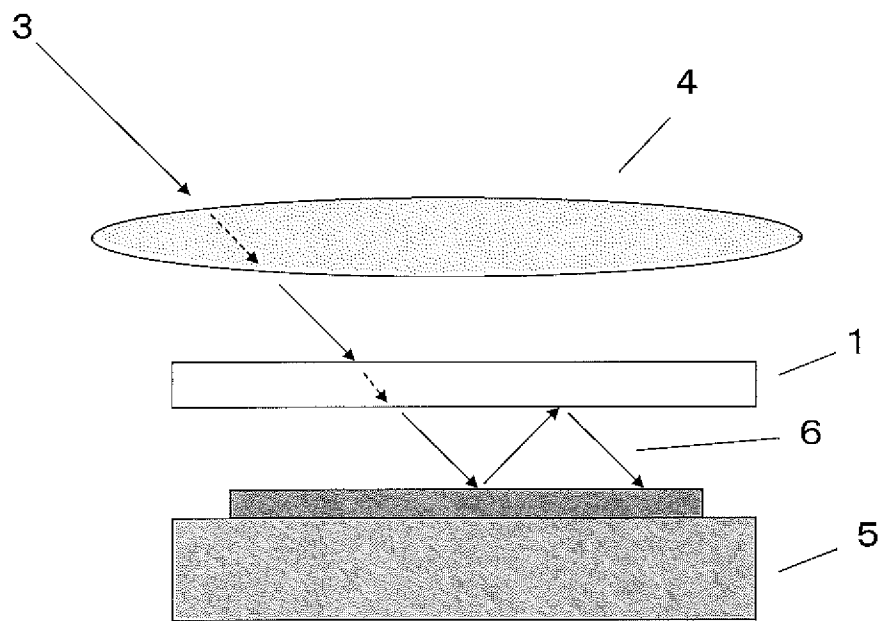
[図1-(a)]



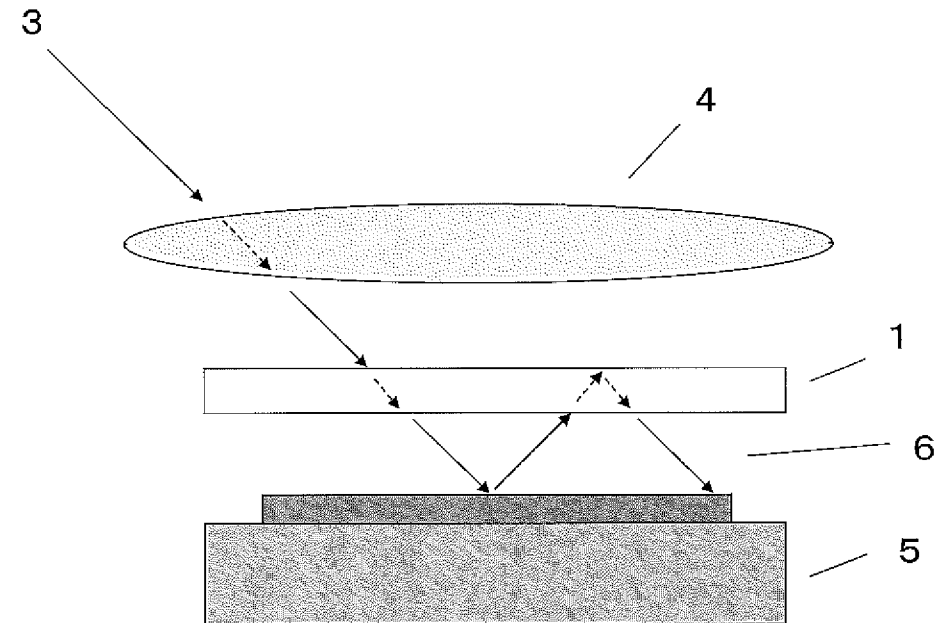
[図1-(b)]



[図1-(c)]

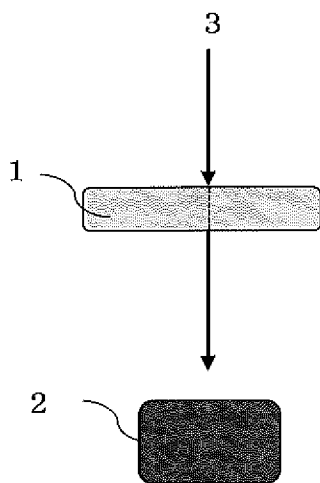


[図1-(d)]

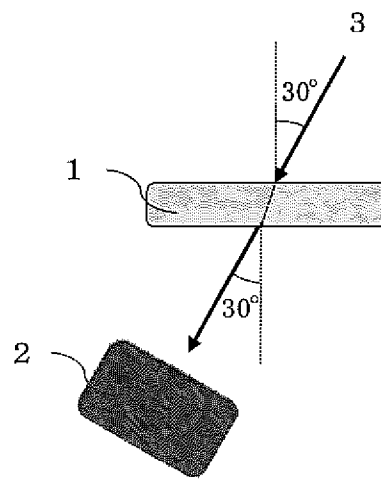


[図2]

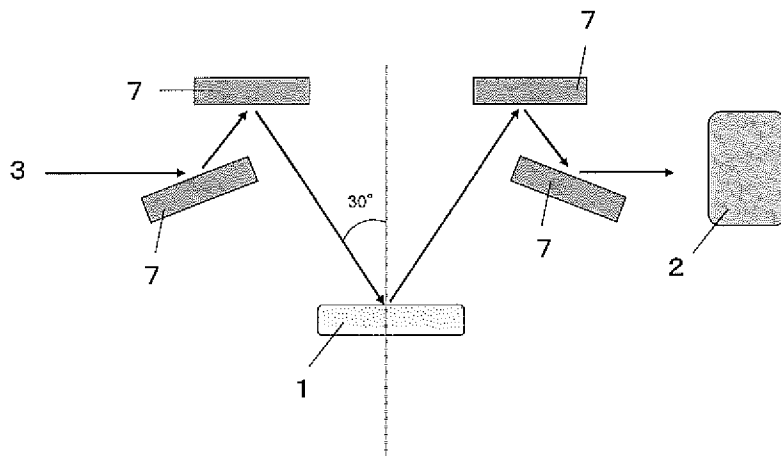
(a)



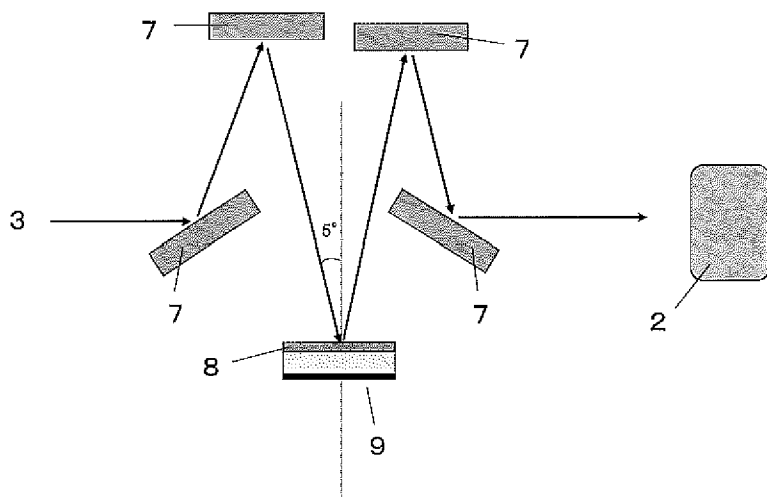
(b)



(c)

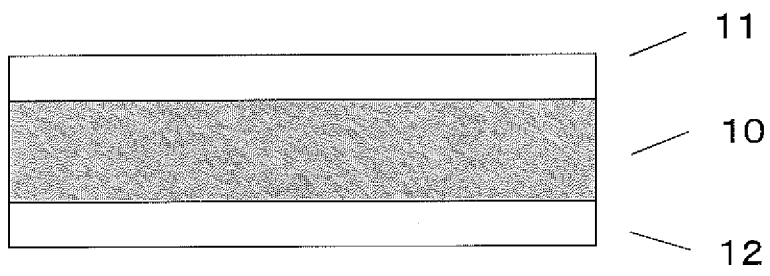


(d)

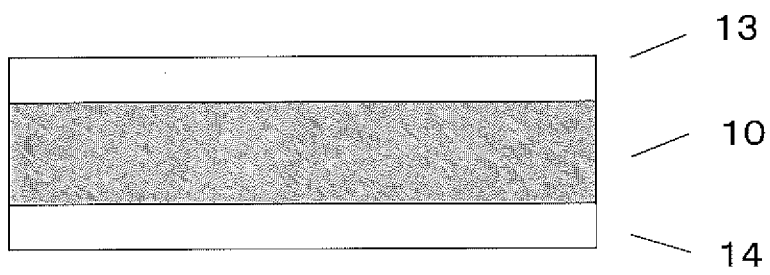


[図3]

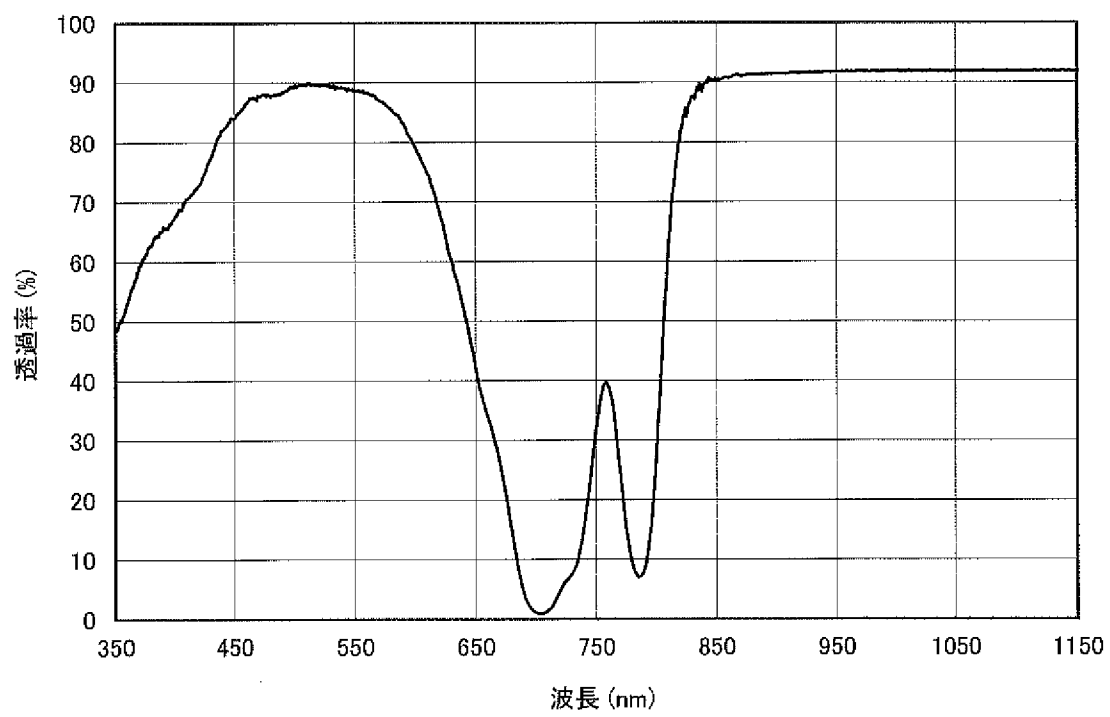
(a)



(b)

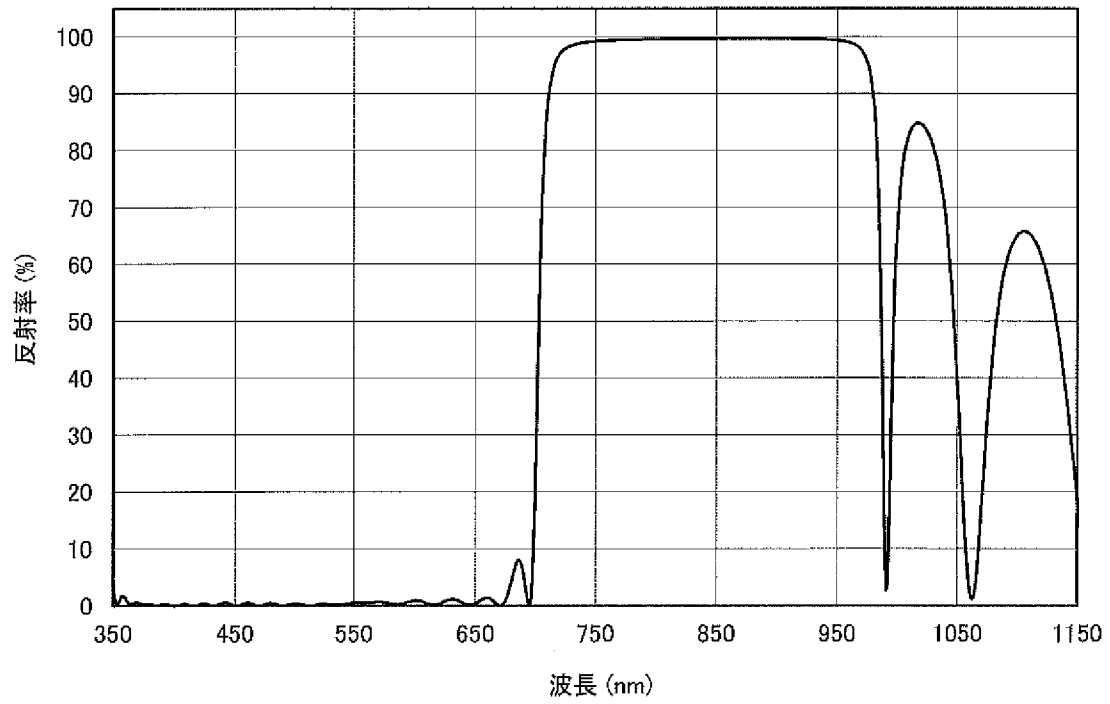


[図4]

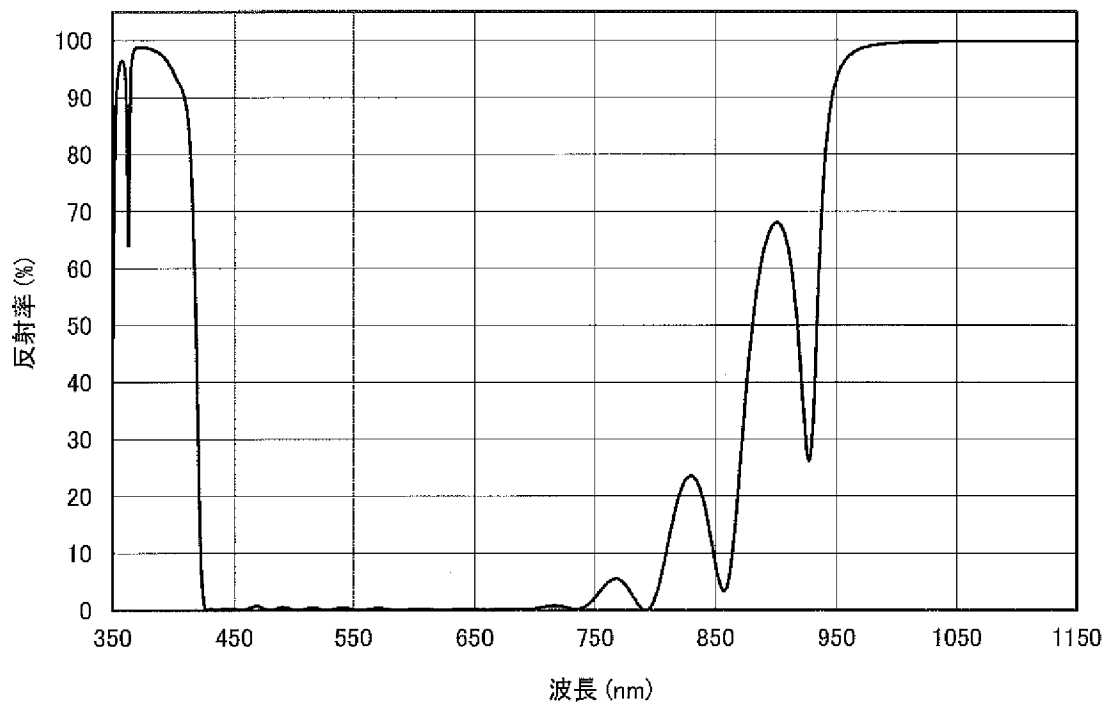


[図5]

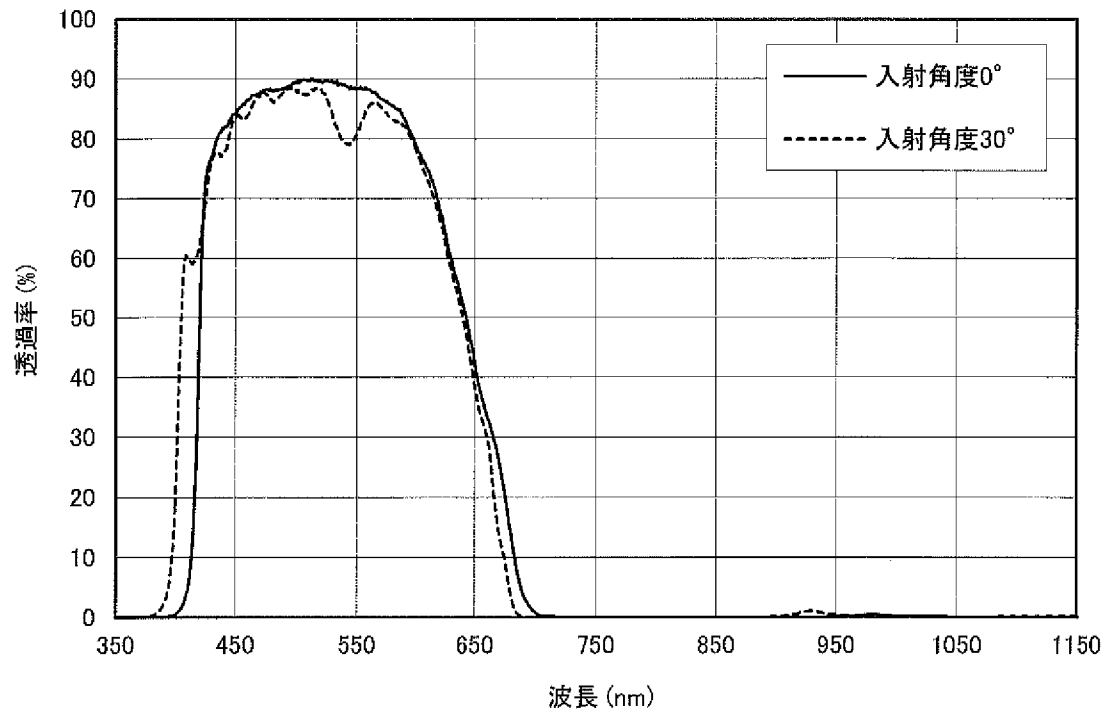
(a)



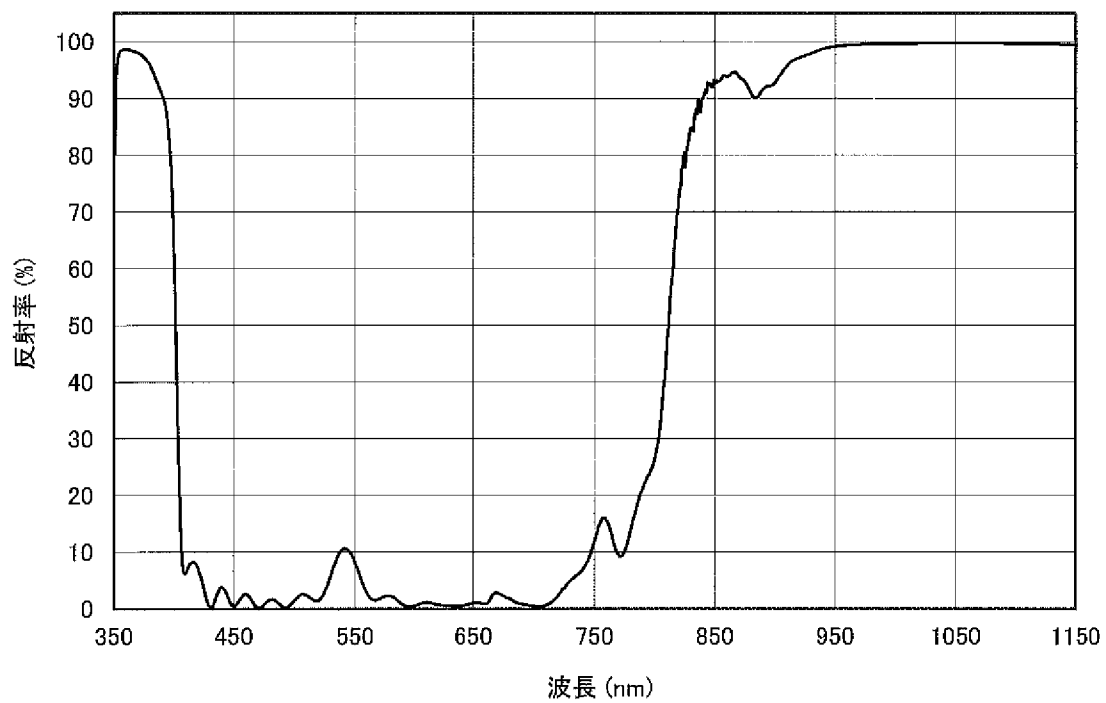
(b)



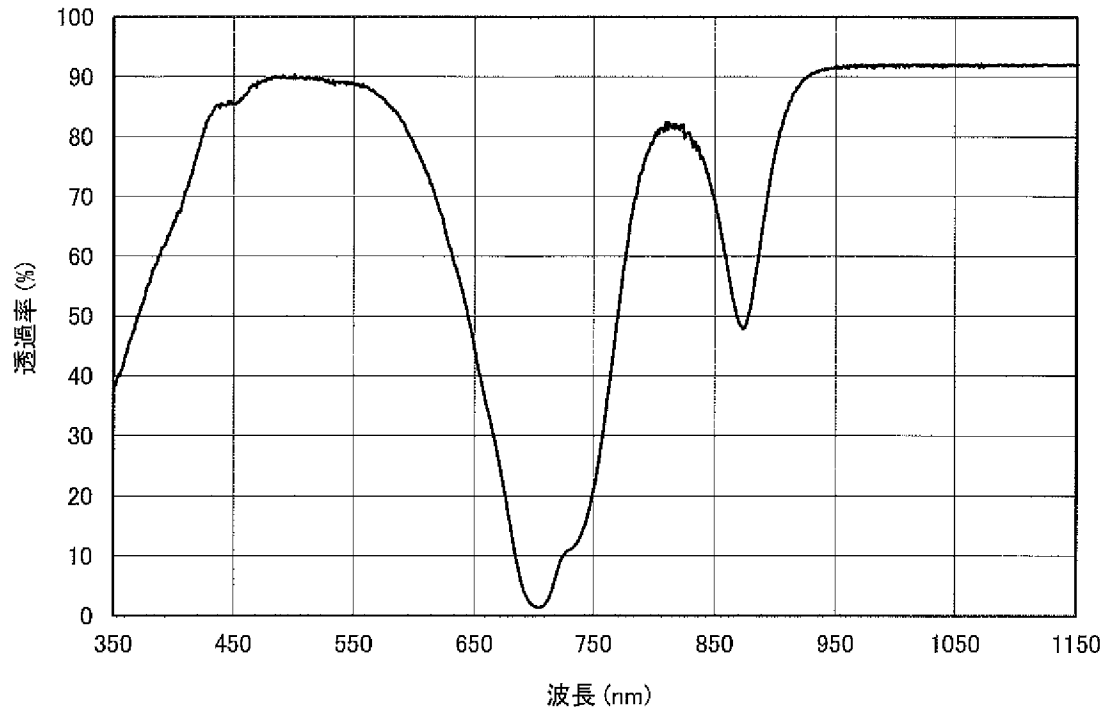
[図6]



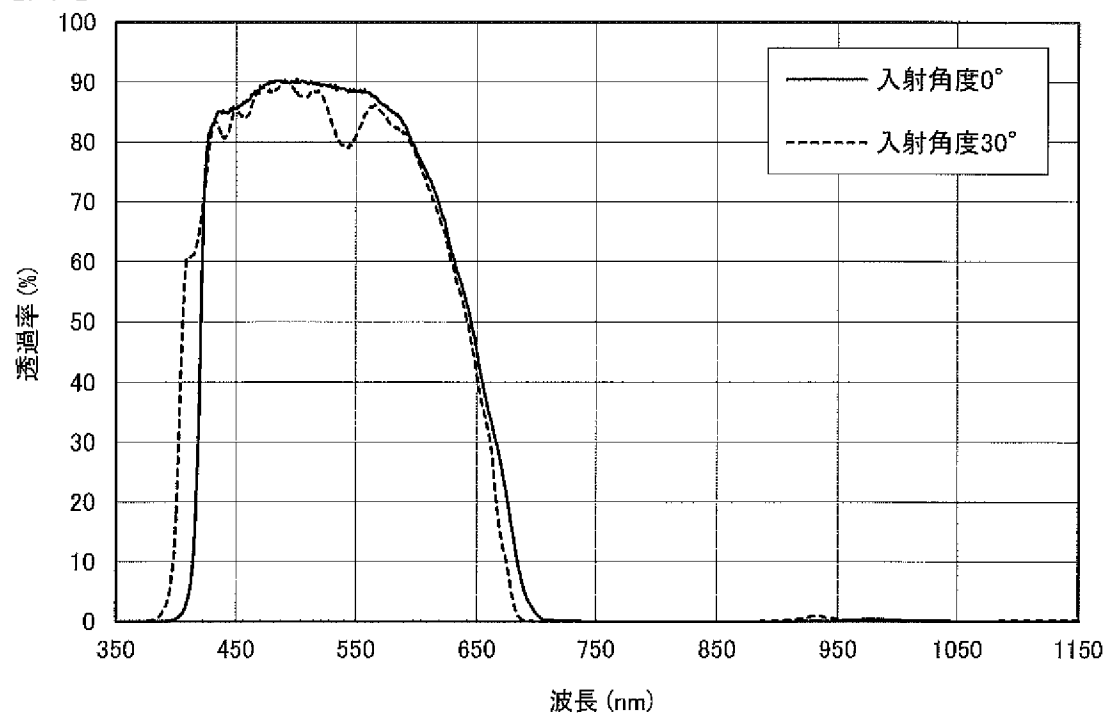
[図7]



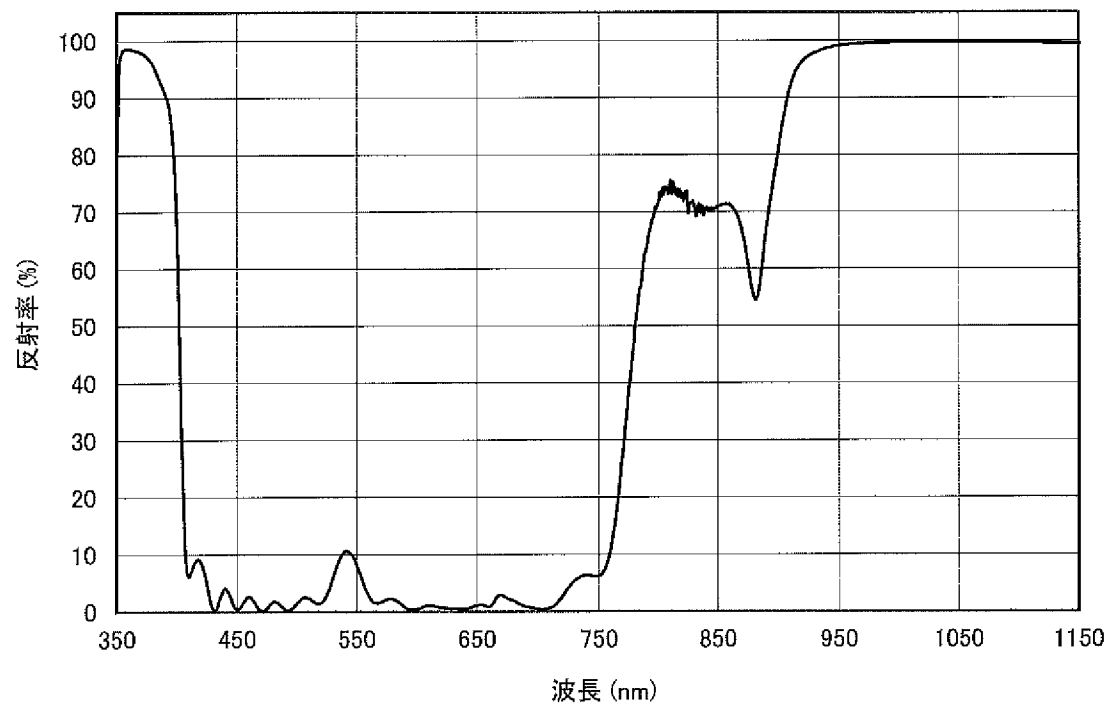
[図8]



[図9]



[図10]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/058543

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G02B5/22(2006.01) i, G02B5/28(2006.01) i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G02B5/22, G02B5/28

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

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

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

CPlus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2015-040895 A (JSR Corp.), 02 March 2015 (02.03.2015), paragraphs [0002], [0021] to [0120], [0149] to [0164] (Family: none)	1-3, 5-11 4
A	WO 2014/192714 A1 (JSR Corp.), 04 December 2014 (04.12.2014), entire text; all drawings & TW 201506461 A	1-11



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

01 June 2016 (01.06.16)

Date of mailing of the international search report

14 June 2016 (14.06.16)

Name and mailing address of the ISA/

Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/058543

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 2015-044994 A (Xerox Corp.), 12 March 2015 (12.03.2015), entire text; all drawings & US 2015/0056420 A1 entire text; all drawings & DE 102014216684 A & CA 2860564 A & CN 104419256 A & KR 10-2015-0024259 A	1-11
A	JP 2001-115050 A (Konica Corp.), 24 April 2001 (24.04.2001), entire text; all drawings (Family: none)	1-11

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, G02B5/28(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. G02B5/22, G02B5/28

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

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

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

CAplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2015-040895 A (J S R株式会社) 2015.03.02, 段落 [0002], [0021] - [0120], [0149] - [0164] (ファミリーなし)	1-3, 5-11
A		4
A	WO 2014/192714 A1 (J S R株式会社) 2014.12.04, 全文全図 & TW 201506461 A	1-11

☒ 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

01.06.2016

国際調査報告の発送日

14.06.2016

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）

大竹 秀紀

電話番号 03-3581-1101 内線 3271

20

4074

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	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 2015-044994 A (ゼロックス コーポレイション) 2015.03.12, 全文全図 & US 2015/0056420 A1 (全文全図) & DE 102014216684 A & CA 2860564 A & CN 104419256 A & KR 10-2015-0024259 A	1-11
A	JP 2001-115050 A (コニカ株式会社) 2001.04.24, 全文全図 (ファミリーなし)	1-11