

(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
2020年6月25日(25.06.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/129909 A1

(51) 国際特許分類:

G02B 1/115 (2015.01) C09B 23/04 (2006.01)
G02B 5/22 (2006.01) C09B 57/00 (2006.01)
H01L 27/146 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2019/049223

(22) 国際出願日: 2019年12月16日(16.12.2019)

(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 2018-237748 2018年12月19日(19.12.2018) JP

(71) 出願人: A G C 株式会社 (AGC INC.) [JP/JP];
〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 東田 盛 さゆり (HIGASHITAMORI Sayuri); 〒9630215 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 Fukushima (JP). 塩野 和彦 (SHIONO Kazuhiko); 〒9630215 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 Fukushima (JP). 長谷川 誠 (HASEGAWA Makoto); 〒9630215 福島県郡山市待池台一

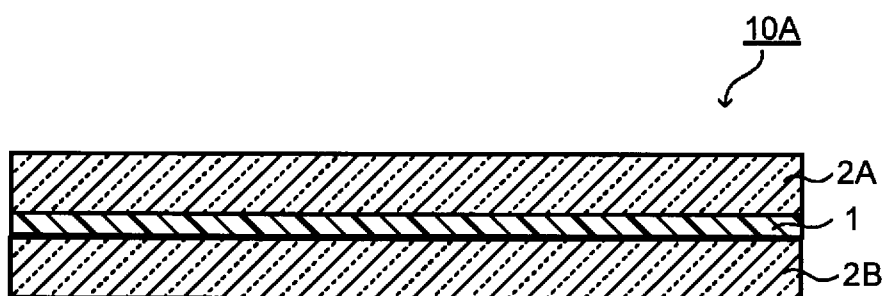
丁目8番地 A G C エレクトロニクス株式会社内 Fukushima (JP). 島田 拓郎 (SHIMADA Takuro); 〒9630215 福島県郡山市待池台一丁目8番地 A G C エレクトロニクス株式会社内 Fukushima (JP). 若林 剛守 (WAKABAYASHI Takeru); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 A G C 株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人栄光特許事務所 (EIKOH PATENT FIRM, P.C.); 〒1050003 東京都港区西新橋一丁目7番13号 虎ノ門イーストビルディング10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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, 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,

(54) Title: OPTICAL FILTER, IMAGING DEVICE, AND OPTICAL SENSOR

(54) 発明の名称: 光学フィルタ、撮像装置および光学センサー



(57) Abstract: The present invention provides an optical filter comprising a first glass substrate and a second glass substrate having an average transmittance of 80% or more of light having a wavelength of 400-600 nm, and an absorption layer provided between the first glass substrate and the second glass substrate, wherein the absorption layer contains at least one near-infrared-absorbing dye (A) selected from a squarylium dye, a cyanine dye, and a diimonium dye, and a transparent resin having a glass transition temperature of 130°C or above.

(57) 要約: 波長400~600nmの光の平均透過率が80%以上の第1のガラス基材および第2のガラス基材と、第1のガラス基材と第2のガラス基材の間に設けられる吸収層と、を備える光学フィルタであって、前記吸収層が、特定の吸光特性を有する、スクアリリウム色素、シアニン色素およびジイモニウム色素から選ばれる少なくとも1種の近赤外線吸収色素(A)と、ガラス転移温度が130°C以上の透明樹脂とを含有する、光学フィルタ。

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), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 一 国際調査報告(条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：光学フィルタ、撮像装置および光学センサー

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および該光学フィルタを備えた撮像装置および光学センサーに関する。

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。該光学フィルタにおいては、透明基板上に、樹脂中に遮蔽が求められる近赤外光を吸収する近赤外線吸収色素を分散した吸収層を形成した光学フィルタが知られている。

[0003] このような、光学フィルタにおいては、上記吸収層が最表層を構成しているか、あるいは、上記吸収層の表面に誘電体多層膜を形成した構成が一般的である。しかしながら、該構成の光学フィルタにおいて、吸収層が含有する近赤外線吸収色素は、耐久性が十分でない点が指摘されていた。さらに、吸収層やその表面に誘電体多層膜を形成した構成では光学フィルタの該表面における硬度の点でも改善が求められていた。

[0004] このような問題を解決するために、例えば、特許文献1には、プラズマディスプレイ用または光半導体素子用の光学フィルタにおいて、近赤外線吸収色素とともに特定のホウ酸塩を用いることで、近赤外線吸収色素の耐久性、特に耐熱性および耐湿熱性を向上させる技術が記載されている。また、特許文献2のプラズマディスプレイ用フィルタによれば、近赤外線吸収色素として特定のフタロシアニン色素を用いて、耐熱性、耐光性および耐候性等に優れる光学フィルタを得る技術が記載されている。

[0005] また、特許文献1および特許文献2には、耐久性を向上させた上記近赤外

線吸収色素を接着剤等に含有させて接着剤層として、これを1対の透明基材で挟持した構成が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：日本国特許第5033632号公報

特許文献2：日本国特許第3949603号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、特許文献1の光学フィルタにおいては、近赤外線吸収色素を含有する吸収層や該吸収層上の誘電体多層膜が最表面にある場合においても、近赤外線吸収色素を含有する接着剤層を1対の透明基材で挟持した構成においても、耐久性、特に耐光性が十分とは言えなかった。また、特許文献2の光学フィルタにおいては、近赤外線吸収色素の耐久性は改善されているものの、上記いずれの構成の光学フィルタにおいても可視光の透過性が十分でなかった。

[0008] 本発明は、可視光の透過性を良好に維持しながら、近赤外光の遮蔽性に優れるとともに、近赤外光の遮蔽性の耐久性、特に耐光性と、表面の硬度特性に優れる光学フィルタ、および該光学フィルタを用いた色再現性および耐久性に優れる撮像装置および光学センサーの提供を目的とする。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明の一態様に係る光学フィルタは、波長400～600nmの光の平均透過率が80%以上の第1のガラス基材、波長400～600nmの光の平均透過率が80%以上の第2のガラス基材、および、前記第1のガラス基材と前記第2のガラス基材の間に設けられる吸収層、を備え、前記吸収層は、スクアリリウム色素、シアニン色素およびジイモニウム色素から選ばれる少なくとも1種の近赤外線吸収色素（A）とガラス転移温度が130℃以上の透明樹脂を含有し、前記近赤外線吸収色素（A）をジクロロメタンに溶解

して測定される波長 350～1200 nm の吸光度曲線において下記特性 (1-1)～(1-4) を満足する。

(1-1) 最大吸収波長 $\lambda_{\max(A)DCM}$ が 650～1200 nm の波長領域にある。

(1-2) 最大吸収波長 $\lambda_{\max(A)DCM}$ における吸光度 $ABS_{\lambda_{\max(A)DCM}}$ に対する波長 430 nm における吸光度 $ABS_{430(A)DCM}$ の比 $ABS_{430(A)DCM}/ABS_{\lambda_{\max(A)DCM}}$ が 0.06 以下である。

(1-3) 最大吸収波長 $\lambda_{\max(A)DCM}$ における吸光度 $ABS_{\lambda_{\max(A)DCM}}$ に対する波長 550 nm における吸光度 $ABS_{550(A)DCM}$ の比 $ABS_{550(A)DCM}/ABS_{\lambda_{\max(A)DCM}}$ が 0.04 以下である。

(1-4) 最大吸収波長 $\lambda_{\max(A)DCM}$ における吸光度 $ABS_{\lambda_{\max(A)DCM}}$ に対する波長 630 nm における吸光度 $ABS_{630(A)DCM}$ の比 $ABS_{630(A)DCM}/ABS_{\lambda_{\max(A)DCM}}$ が 0.06 以下である。

[0010] 本発明はまた、本発明の光学フィルタを備えた撮像装置および光学センサーを提供する。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、可視光の透過性を良好に維持しながら、近赤外光の遮蔽性に優れるとともに、近赤外光の遮蔽性の耐久性、特に耐光性と、表面の硬度特性に優れる光学フィルタが得られる。さらに、本発明によれば、該光学フィルタを用いた色再現性および耐久性に優れる撮像装置および光学センサーを提供できる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]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]実施形態の光学フィルタの他の例を概略的に示す断面図である。

[図3]実施形態の光学フィルタの他の例を概略的に示す断面図である。

[図4]実施例で評価した色素 (A) の吸光度曲線を示す図である。

[図5]実施例で評価した色素 (A) の吸光度曲線を示す図である。

[図6]実施例で評価した色素 (A) の吸光度曲線を示す図である。

[図7]実施例で評価した色素（A）の吸光度曲線を示す図である。

[図8]実施例で評価した色素（A）の吸光度曲線を示す図である。

[図9]実施例で評価した色素（A）の吸光度曲線を示す図である。

[図10]実施例で評価した色素（A）の要件を満たさない色素の吸光度曲線を示す図である。

[図11]実施例の光学フィルタの分光透過率曲線を示す図である。

[図12]実施例の光学フィルタの分光透過率曲線を示す図である。

[図13]実施例の光学フィルタの分光透過率曲線を示す図である。

[図14]実施例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

[0013] 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、必要に応じて、紫外線または紫外域の光を「UV」、近赤外線または近赤外域の光を「NIR」と略記し、屈折率は、波長589nmの光に対する屈折率を意味する。本明細書において、「硬化性材料」とは、加熱や光照射により硬化して硬化材料となる、硬化前の未硬化の材料をいい、「硬化材料」とは硬化性材料が加熱や光照射により硬化して得られる硬化物をいう。

[0014] 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。例えば、後述の式（ACi）で示される化合物を化合物（ACi）といい、該化合物からなる色素を色素（ACi）ともいう。また、例えば、式（1x）で表される基を基（1x）とも記し、他の式で表される基も同様である。

[0015] 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%を下回らないことをいい、同様に透過率が例えば1%以下とは、その全波長領域において透過率が1%を超えないことをいう。特定の波長域における平均透過率は、該波長域の1nm毎の透過率の相加平均である。

本明細書において、数値範囲を表す「～」では、上下限を含む。

[0016] <光学フィルタ>

本発明の実施形態の光学フィルタ（以下、「本フィルタ」ともいう）は、波長400～600nmの光の平均透過率が80%以上の第1のガラス基材、波長400～600nmの光の平均透過率が80%以上の第2のガラス基材、および、前記第1のガラス基材と前記第2のガラス基材の間に設けられる、下記特性を有する近赤外線吸収色素（A）とガラス転移温度が130℃以上の透明樹脂（以下、樹脂（B）ともいう。）を含有する吸収層を有する。以下、第1のガラス基材および第2のガラス基材における波長400～600nmの光の平均透過率を「 $T_{\text{Gave}}(400-600)$ 」と示す。

[0017] 本フィルタにおける近赤外線吸収色素（A）は、ジクロロメタンに溶解して測定される波長350～1200nmの吸光度曲線において下記（1-1）～（1-4）の要件を全て満足する、スクアリウム色素、シアニン色素およびジイモニウム色素から選ばれる少なくとも1種である。

（1-1）最大吸収波長 $\lambda_{\text{max}}(A)_{\text{DCM}}$ が650～1200nmの波長領域にある。

（1-2）最大吸収波長 $\lambda_{\text{max}}(A)_{\text{DCM}}$ における吸光度 $ABS_{\lambda_{\text{max}}(A)_{\text{DCM}}}$ に対する波長430nmにおける吸光度 $ABS_{430(A)_{\text{DCM}}}$ の比 $ABS_{430(A)_{\text{DCM}}} / ABS_{\lambda_{\text{max}}(A)_{\text{DCM}}}$ が0.06以下である。

（1-3）最大吸収波長 $\lambda_{\text{max}}(A)_{\text{DCM}}$ における吸光度 $ABS_{\lambda_{\text{max}}(A)_{\text{DCM}}}$ に対する波長550nmにおける吸光度 $ABS_{550(A)_{\text{DCM}}}$ の比 $ABS_{550(A)_{\text{DCM}}} / ABS_{\lambda_{\text{max}}(A)_{\text{DCM}}}$ が0.04以下である。

（1-4）最大吸収波長 $\lambda_{\text{max}}(A)_{\text{DCM}}$ における吸光度 $ABS_{\lambda_{\text{max}}(A)_{\text{DCM}}}$ に対する波長630nmにおける吸光度 $ABS_{630(A)_{\text{DCM}}}$ の比 $ABS_{630(A)_{\text{DCM}}} / ABS_{\lambda_{\text{max}}(A)_{\text{DCM}}}$ が0.06以下である。

[0018] なお、近赤外吸収色素（A）（以下、単に「色素（A）」ともいう。）を、ジクロロメタンに溶解させて測定される波長350～1200nmの吸光度曲線は、色素（A）の添加量を、最大吸収波長 $\lambda_{\text{max}}(A)_{\text{DCM}}$ での吸光度が

1 となるように、すなわち、光の透過率が 10% になるように調整した際の吸光度曲線である。

[0019] 本フィルタは、第 1 のガラス基材と第 2 のガラス基材の間に吸収層を有し、これらが、それぞれ上記光学特性を有するまたは上記構成を有することで、可視光の透過性を良好に維持しながら、近赤外光の遮蔽性に優れるとともに、近赤外光の遮蔽性の耐久性、特に耐光性と、表面の硬度特性に優れる。

[0020] 具体的には、本フィルタは、吸収層が第 1 のガラス基材と第 2 のガラス基材の間に設けられることで、吸収層中の色素 (A) が、大気から隔絶され酸素の影響を受けにくく、これにより光照射による色素 (A) の劣化が抑制されている。さらに、本フィルタにおける吸収層が含有する樹脂 (B) は、接着剤として機能する樹脂と異なりガラス転移温度 (以下、「 T_g 」ともいう。) が高く、色素 (A) の近赤外光遮蔽性を劣化させることが殆どない。さらに、本フィルタは、吸収層の両側にガラス基材 (第 1 のガラス基材と第 2 のガラス基材) を有することで、表面の硬度特性に優れる。

[0021] 本フィルタは、表面の硬度特性に関し、具体的には、下記 (3-0) の要件を満足するのが好ましい。

(3-0) 本フィルタの両主面の最表面において、JIS K 5600-5-4 に規定された方法により測定される鉛筆硬度が、4H 以上である。本フィルタの両主面の最表面において該鉛筆硬度は 9H 以上であるのがより好ましい。

[0022] 本フィルタは、光学特性に関し、具体的には、下記 (3-1) ~ (3-7) の要件をすべて満足することが好ましく、さらに、これらに加えて、下記 (3-8) および (3-9) の要件を満足することがより好ましい。

[0023] (3-1) 入射角 0 度の分光透過率曲線において透過率が 50% となる波長 λ_{0-T50} が 550 ~ 650 nm の波長領域にある。

(3-2) 入射角 0 度の分光透過率曲線において波長 450 ~ 600 nm の光の平均透過率 $T_{0-ave(450-600)}$ が 60% 以上である。

(3-3) 入射角0度の分光透過率曲線において波長700~1200nmの光の平均透過率 $T_{0-ave(700-1200)}$ が5%以下である。

(3-4) 入射角30度の分光透過率曲線において透過率が50%となる波長 λ_{30-T50} が550~650nmの波長領域にある。

(3-5) 入射角30度の分光透過率曲線において波長450~600nmの光の平均透過率 $T_{30-ave(450-600)}$ が60%以上である。

(3-6) λ_{0-T50} から λ_{30-T50} を引いた値が0nm以上10nm未満である。

(3-7) $T_{0-ave(450-600)}$ から $T_{30-ave(450-600)}$ を引いた値が0%以上5%未満である。

[0024] (3-8) 入射角0度における波長940nmの光に対するOD値(OD_{0-940})が3以上である。

(3-9) 入射角30度における波長940nmの光に対するOD値(OD_{30-940})が3以上である。

[0025] 本フィルタは、吸収層と第1のガラス基材の間および吸収層と第2のガラス基材の間の少なくとも一方に光硬化材料または熱硬化材料を含む接着剤層を有してもよい。すなわち、接着剤層は、吸収層と第1のガラス基材の間および吸収層と第2のガラス基材の間のいずれか一方にあってもよく、両方にあってもよい。

[0026] 本フィルタが接着剤層を有する場合、接着剤層の態様は吸収層の作製方法に応じて適宜選択される。例えば、吸収層を、色素(A)と樹脂(B)を溶媒(以下、「ホスト溶媒」ともいう)に溶解させた塗工液を第1または第2のガラス基材の一方の主面上に塗工し乾燥させ、さらに必要に応じて硬化させて形成する場合、接着剤層を、吸収層と第2または第1のガラス基材の間に設けることができる。

[0027] 吸収層を第1または第2のガラス基材とは別の剥離性の基材上で上記同様に作製し該基材から剥離して用いる場合、または押出成形によりフィルム状に製造する場合には、接着剤層は、吸収層と第1のガラス基材の間および吸

収層と第2のガラス基材の間の両方に設けることが好ましい。

[0028] 吸収層は、本フィルタの中に1層有してもよく、2層以上有してもよい。吸収層を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。吸収層を2層以上有する場合、いずれの吸収層も第1のガラス基材と第2のガラス基材の間に設けられるのが好ましい。吸収層を2層有する本フィルタの構成としては、例えば、第1のガラス基材上に第1の吸収層を有し、第2のガラス基材上に第2の吸収層を有し、第1の吸収層と第2の吸収層が接着剤層で接着された構成が挙げられる。

[0029] 本フィルタは、さらに、誘電体多層膜を有してもよい。誘電体多層膜としては、例えば、吸収層と相補的にNIRを遮蔽するNIR反射層や、UVを反射するUV反射層、NIRとUVを共に反射するNIR・UV反射層、可視光の透過率損失を抑制する反射防止層が挙げられ、反射防止層が好ましい。誘電体多層膜の配設位置は、本フィルタの表面硬度を向上させる観点から、第1のガラス基材と第2のガラス基材の間が好ましい。また、本フィルタのNIR遮蔽性の耐久性をより高める観点から、誘電体多層膜は吸収層と接着剤層の間に設けられるのがより好ましい。

[0030] 次に、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は、第1のガラス基材2Aと第2のガラス基材2Bが吸収層1を挟持してなる光学フィルタ10Aの構成例を概略的に示す断面図である。光学フィルタ10Aにおいて、第1のガラス基材2Aと第2のガラス基材2Bは、ともに $T_{\text{Ga ve}}(400-600)$ が80%以上の構成であり、吸収層11は、色素(A)と樹脂(B)とを含有する層で構成できる。

[0031] 図2は、図1に示す光学フィルタ10Aにおいて、吸収層1と第2のガラス基材2Bの間に接着剤層3を有する以外は、光学フィルタ10Aと同様に構成される光学フィルタ10Bの構成例を概略的に示す断面図である。接着剤層3は、光硬化材料または熱硬化材料を含む接着剤層である。光学フィルタ10Bにおいて、接着剤層3は吸収層1と第2のガラス基材2Bの間に代わって、吸収層1と第1のガラス基材2Aの間にあってもよい。さらに、接

着剤層 3 は吸収層 1 と第 2 のガラス基材 2 B の間および吸収層 1 と第 1 のガラス基材 2 A の間の両方にあってもよい。

[0032] 図 3 は、図 2 に示す光学フィルタ 10 B において、吸収層 1 と接着剤層 3 の間に誘電体多層膜 4 を有する以外は、光学フィルタ 10 B と同様に構成される光学フィルタ 10 C の構成例を概略的に示す断面図である。光学フィルタ 10 C において、誘電体多層膜 4 は、図 3 に示される位置ではなく、第 1 のガラス基材 2 A の吸収層 1 側と反対側の主面にあってもよく、第 1 のガラス基材 2 A と吸収層 1 の間にあってもよく、接着剤層 3 と第 2 のガラス基材 2 B の間にあってもよく、第 2 のガラス基材 2 B の接着剤層 3 側と反対側の主面にあってもよい。

[0033] さらに、光学フィルタ 10 A に、誘電体多層膜 4 を組み合わせた光学フィルタ 10 D (図示せず) も本フィルタに含まれる。光学フィルタ 10 D において、誘電体多層膜 4 は、第 1 のガラス基材 2 A の吸収層 1 側と反対側の主面にあってもよく、第 1 のガラス基材 2 A と吸収層 1 の間にあってもよく、吸収層 1 と第 2 のガラス基材 2 B の間にあってもよく、第 2 のガラス基材 2 B の吸収層 1 側と反対側の主面にあってもよい。

[0034] さらに、本フィルタが誘電体多層膜を有する場合、誘電体多層膜の数は複数あってもよい。例えば、光学フィルタ 10 C において、誘電体多層膜 4 は、図 3 に示される位置すなわち吸収層 1 と接着剤層 3 の間、第 1 のガラス基材 2 A の吸収層 1 側と反対側の主面、第 1 のガラス基材 2 A と吸収層 1 の間、接着剤層 3 と第 2 のガラス基材 2 B の間、および第 2 のガラス基材 2 B の接着剤層 3 側と反対側の主面の 5 箇所から選ばれる複数箇所に設けられてもよい。

[0035] なお、本フィルタが誘電体多層膜を有する場合、例えば、光学フィルタ 10 C において、誘電体多層膜 4 が第 1 のガラス基材 2 A の吸収層 1 側と反対側の主面および／または第 2 のガラス基材 2 B の接着剤層 3 側と反対側の主面に設けられる場合、本フィルタの主面の少なくとも一方の最表面は、誘電体多層膜 4 の主面で構成される。この場合であっても、本フィルタの両主面

の最表面においては、上記（３－０）に係る鉛筆硬度の４Ｈ以上を満足できる。

[0036] また、本フィルタにおいて、図１～図３に示す光学フィルタ１０Ａ～１０Ｃでは、いずれの場合も、光学フィルタの両主面の最表面がガラス基材で構成される。この場合、本フィルタの両主面の最表面においては、鉛筆硬度の９Ｈ以上を満足できる。

[0037] 本フィルタが誘電体多層膜を複数有する場合、複数の誘電体多層膜は、ＮＩＲ反射層、ＵＶ反射層、ＮＩＲ・ＵＶ反射層、および反射防止層の組み合わせであってもよく、同じ機能を有する複数の誘電体多層膜の組み合わせであってもよい。光学フィルタ１０Ｄが複数の誘電体多層膜を有する場合も、同じ機能を有する複数の誘電体多層膜の組み合わせであっても、機能の異なる複数の誘電体多層膜の組み合わせであってもよい。

[0038] 以下、吸収層、第１のガラス基材、第２のガラス基材、接着剤層、および誘電体多層膜について説明する。

[0039] （第１のガラス基材、第２のガラス基材）

本フィルタに用いる第１のガラス基材および第２のガラス基材は、ともに $T_{\text{Gave}}(400-600)$ が８０％以上である。以下に、第１のガラス基材および第２のガラス基材の光学特性、材質、形状等を説明する。第１のガラス基材および第２のガラス基材は、ともに $T_{\text{Gave}}(400-600)$ が８０％以上であれば、 $T_{\text{Gave}}(400-600)$ を含む以下に説明する特性等は同じであっても異なってもよい。

[0040] 第１のガラス基材および第２のガラス基材を構成するガラスとしては、フッ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）、ソーダライムガラス、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。なお、「リン酸塩系ガラス」は、ガラスの骨格の一部が SiO_2 で構成されるケイリン酸塩ガラスも含む。

[0041] 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。

[0042] 第1のガラス基材および第2のガラス基材の $T_{\text{Gave}}(400-600)$ は、それぞれ80%以上であり、83%以上が好ましく、85%以上がより好ましい。

[0043] 第1のガラス基材および第2のガラス基材は、いずれか一方が以下の（2-1）および（2-2）の要件を満足する近赤外線吸収ガラス基材であることが好ましく、両方が（2-1）および（2-2）の要件を満足する近赤外線吸収ガラス基材であることがより好ましい。

[0044] 第1のガラス基材および第2のガラス基材が、上記構成を有することで、本フィルタにおいて、より少ない構成要素からなる光学フィルタ、例えば、図1に示す光学フィルタ10Aや図2に示す光学フィルタ10Bの構成で、上記（3-1）～（3-7）の、特には（3-1）～（3-9）の光学特性の要件をすべて満足することが可能となる。

[0045] （2-1）透過率が50%となる波長 λ_{GT50} が600～700nmの波長領域にある。

（2-2）波長750～1000nmの光の平均透過率 $T_{\text{Gave}}(750-1000)$ が20%以下である。

[0046] 上記（2-1）の要件について、 λ_{GT50} は600～680nmの波長領域にあるのがより好ましく、610～660nmの波長領域にあるのがさらに好ましい。上記（2-2）の要件について、 $T_{\text{Gave}}(750-1000)$ は15%以下がより好ましく、10%以下がさらに好ましい。

[0047] 第1のガラス基材および第2のガラス基材の屈折率は、特に制限されない。具体的には、1.50～1.60が好ましく、1.53～1.59がより好ましい。

[0048] 第1のガラス基材および第2のガラス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。第1のガラス基材および第2のガラス

基材の厚さは、それぞれについて、例えば、0.03～5 mmが好ましく、薄型化の観点からは、0.03～1.0 mmがより好ましい。加工性の観点から言えば、0.05～0.09 mmが好ましい。第1のガラス基材および第2のガラス基材の厚さは同じであっても異なってもよい。本フィルタの薄型化の観点から第1のガラス基材および第2のガラス基材の合計の厚さは、0.06～2.0 mmが好ましく、0.10～0.18 mmがより好ましい。

[0049] (吸収層)

吸収層は、上記(1-1)～(1-4)の特性を有するスクアリウム色素、シアニン色素およびジイモニウム色素から選ばれる少なくとも1種の色素(A)と樹脂(B)を含有する。吸収層は、典型的には、樹脂(B)中に色素(A)が均一に溶解または分散した層である。吸収層は、本発明の効果を損なわない範囲で色素(A)以外にその他のNIR吸収色素を含有してもよい。さらに、吸収層は、本発明の効果を損なわない範囲でNIR吸収色素以外の色素、特にはUV吸収色素を含有してもよい。

[0050] [色素(A)]

色素(A)は、(1-1)において、最大吸収波長 $\lambda_{\max(A)DCM}$ が650～1200 nmの波長領域にある。色素(A)の最大吸収波長 $\lambda_{\max(A)DCM}$ は、本フィルタの要求特性および組み合わせる構成要素を勘案して、650～1200 nmの波長領域内で適宜選択される。

[0051] 本フィルタにおいて、NIRのうちでも長波長側の高い遮蔽性が要求される場合には、最大吸収波長 $\lambda_{\max(A)DCM}$ は、例えば、800～1100 nmの波長領域にあるのが好ましい。

[0052] 色素(A)は、(1-2)において、 $ABS_{430(A)DCM}/ABS_{\lambda_{\max(A)DCM}}$ が0.06以下である。色素(A)の $ABS_{430(A)DCM}/ABS_{\lambda_{\max(A)DCM}}$ は、0.05以下が好ましく、0.04以下がより好ましい。

[0053] 色素(A)は、(1-3)において、 $ABS_{550(A)DCM}/ABS_{\lambda_{\max(A)DCM}}$ が0.04以下である。色素(A)の $ABS_{550(A)DCM}/ABS_{\lambda_{\max(A)DCM}}$

D_{CM} は、0.03以下が好ましく、0.02以下がより好ましい。

[0054] 色素(A)は、(1-4)において、 $ABS_{630(A)DCM}/ABS_{\lambda_{max}(A)DCM}$ が0.06以下である。色素(A)の $ABS_{630(A)DCM}/ABS_{\lambda_{max}(A)DCM}$ は、0.05以下が好ましく、0.04以下がより好ましい。

[0055] 色素(A)は、上記(1-2)～(1-4)を満足することで、最大吸収波長での吸収が大きく、かつ可視光の透過率が高いシャープな分光特性を有すると言える。

[0056] なお、色素(A)を樹脂(B)に含有させて測定される波長350～1200nmの吸光度曲線においては、下記(1'-1)～(1'-4)を全て満足するのが好ましい。色素(A)を、樹脂(B)に含有させて測定される波長350～1200nmの吸光度曲線は、色素(A)の添加量を、最大吸収波長 $\lambda_{max(A)TR}$ での吸光度が1となるように、すなわち、光の透過率が10%になるように調整した際の吸光度曲線である。

[0057] (1'-1) 最大吸収波長 $\lambda_{max(A)TR}$ が650～1200nmの波長領域にある。

(1'-2) 最大吸収波長 $\lambda_{max(A)TR}$ における吸光度 $ABS_{\lambda_{max(A)TR}}$ に対する波長430nmにおける吸光度 $ABS_{430(A)TR}$ の比 $ABS_{430(A)TR}/ABS_{\lambda_{max(A)TR}}$ が0.30以下である。

(1'-3) 最大吸収波長 $\lambda_{max(A)TR}$ における吸光度 $ABS_{\lambda_{max(A)TR}}$ に対する波長550nmにおける吸光度 $ABS_{550(A)TR}$ の比 $ABS_{550(A)TR}/ABS_{\lambda_{max(A)TR}}$ が0.20以下である。

(1'-4) 最大吸収波長 $\lambda_{max(A)TR}$ における吸光度 $ABS_{\lambda_{max(A)TR}}$ に対する波長630nmにおける吸光度 $ABS_{630(A)DCM}$ の比 $ABS_{630(A)TR}/ABS_{\lambda_{max(A)TR}}$ が0.20以下である。

[0058] 色素(A)が、(1'-1)～(1'-4)を満足することで、ジクロロメタン中の色素(A)の吸光特性を、光学フィルタで使用する際の樹脂(B)中で再現性よく維持できる。

[0059] 色素(A)は、さらに以下の(1'-5)の特性を有することが好ましい

。

(1' - 5) 樹脂 (B) に含有させたときの質量吸光係数が $200 / (cm \cdot \text{質量}\%)$ 以上である。

[0060] なお、質量吸光係数は、波長 $350 \sim 1200 \text{ nm}$ の範囲における最大吸収波長での光の内部透過率 $T [\%]$ ($= \text{実測透過率} [\%] / (100 - \text{実測反射率} [\%]) \times 100 [\%]$) を算出し、 $-\log_{10} (T / 100)$ によって計算できる。以下、特に断りのない限り、色素の「質量吸光係数」は、上記方法により計算された質量吸光係数である。

[0061] 色素 (A) は、(1' - 5) において、質量吸光係数が $300 / (cm \cdot \text{質量}\%)$ 以上である。質量吸光係数は $1000 / (cm \cdot \text{質量}\%)$ 以上が好ましい。

[0062] 色素 (A) は、(1 - 1) ~ (1 - 4) の要件を満たすスクアリリウム色素、シアニン色素およびジイモニウム色素から選ばれる少なくとも 1 種である。色素 (A) としては、可視光高透過性の観点からシアニン色素およびスクアリリウム色素が特に好ましい。

[0063] 色素 (A) としては、ジクロロメタンに溶解して測定される波長 $350 \sim 1200 \text{ nm}$ の吸光度曲線において、以下の (4 - 1) の要件を満足する、NIR のうちでも長波長側に高い遮蔽性と可視域の高い透過率を有する、シアニン色素およびスクアリリウム色素が好ましい。

(4 - 1) 最大吸収波長 $\lambda_{\text{max}} (A)_{\text{DCM}}$ が $800 \sim 1100 \text{ nm}$ の波長領域にある。

色素 (A) としては、ジクロロメタンに溶解して測定される波長 $350 \sim 1200 \text{ nm}$ の吸光度曲線において、以下の (5 - 1) の要件を満足する、NIR のうちでも短波長側に高い遮蔽性を有するスクアリリウム色素も好ましい。

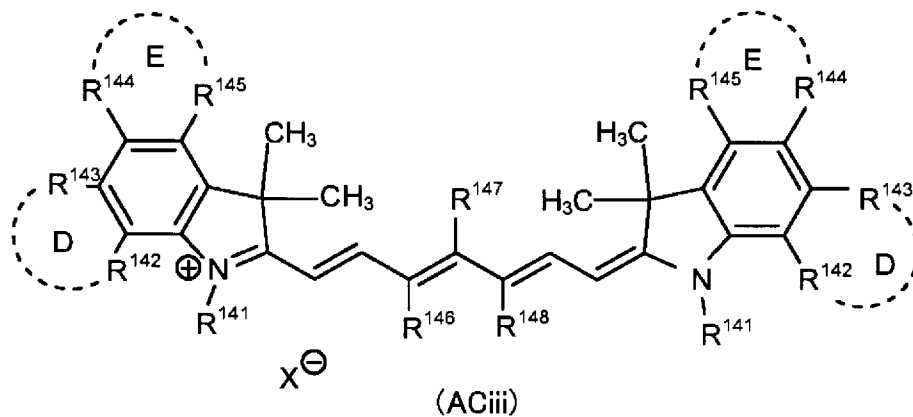
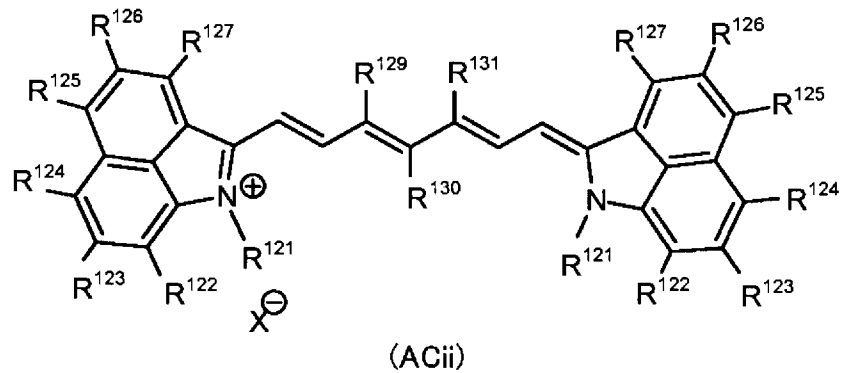
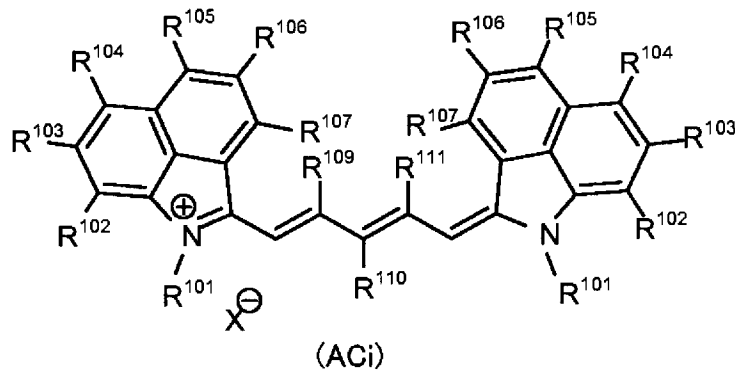
(5 - 1) 最大吸収波長 $\lambda_{\text{max}} (A)_{\text{DCM}}$ が $650 \sim 750 \text{ nm}$ の波長領域にある。

[0064] 色素 (A) であり、(4 - 1) を満足するシアニン色素としては、以下の

(4-2) の分子構造を有するシアニン色素が好ましい。

(4-2) 下記式 (ACi) ~ (ACiii) のいずれかで表されるシアニン色素。

[0065] [化1]



[0066] ただし、式 (ACi) ~ (ACiii) 中の記号は以下のとおりである。

なお、式 (ACi) ~ (ACiii) において、左右の環構造が有する基について同じ符号を用いているが、これらは独立して、以下の基または原子

である。すなわち、構造式の左右における同じ符号は同じ基または原子であってもよく、異なる基または原子であってもよい。

[0067] $R^{101} \sim R^{107}$ 、 $R^{121} \sim R^{127}$ および R^{141} は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、スルホ基、ヒドロキシ基、シアノ基、ニトロ基、カルボキシル基、リン酸基、 $-NR^{112}R^{113}$ 基、 $-NH SO_2 R^{114}$ 基、 $-NH CO R^{115}$ 基、 $-SR^{116}$ 基、 $-SO_2 R^{117}$ 基、 $-OSO_2 R^{118}$ 基、炭素数1～20のアルキル基またはアルコキシ基、炭素数1～12のハロゲン置換アルキル基、炭素数3～14のシクロアルキル基、炭素数6～14のアリール基、もしくは員数が3～14の複素環基である。

[0068] $R^{102} \sim R^{107}$ および $R^{122} \sim R^{127}$ は隣り合う2つが互いに連結して5員環、6員環、または7員環を形成していてもよい。式(ACi)については、特に、 R^{105} および R^{106} が連結して、骨格のベンゼン環の一部($C=C$)と共に芳香環を形成した構造が好ましい。また、式(ACii)については、特に、 R^{125} および R^{126} が連結して、骨格のベンゼン環の一部($C=C$)と共に芳香環を形成した構造が好ましい。

[0069] R^{142} と R^{143} は水素原子または互いに結合して員数が6の芳香環Dを形成していてもよい。 R^{145} と R^{144} は水素原子または互いに結合して員数が6の芳香環Eを形成していてもよい。ただし、芳香環Dと芳香環Eは両方が形成されることはない。

[0070] $R^{109} \sim R^{111}$ 、 $R^{129} \sim R^{131}$ 、および $R^{146} \sim R^{148}$ はそれぞれ独立して、水素原子、炭素数1～6のアルキル基、 $-NR^{112}R^{113}$ 基、炭素数3～14のシクロアルキル基、または炭素数6～14のアリール基である。

[0071] R^{109} と R^{111} 、 R^{129} と R^{131} 、および R^{146} と R^{148} は、互いに結合して5員環または6員環を形成してもよい。環を形成する場合、環に結合する水素原子は炭素数1～6のアルキル基に置換されていてもよく、環の構成原子の2つがメチレン基で架橋されていてもよい。

[0072] $R^{112} \sim R^{118}$ は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数1～20のアルキル基またはアルコキシ基、炭素数1～12のハロゲン置換アルキル基、炭素

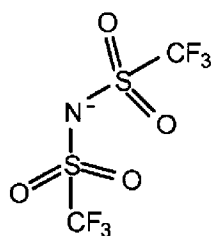
数3～14のシクロアルキル基、炭素数6～14のアリール基、もしくは員数が3～14の複素環基である。

X⁻は一価のアニオンを示す。

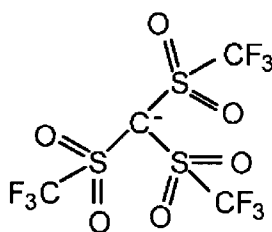
[0073] 上記において、アルキル基およびアルコキシ基のアルキル基は直鎖であってもよく、分岐構造や飽和環構造を含んでもよい。アリール基は芳香族化合物が有する芳香環、例えば、ベンゼン環、ナフタレン環、ビフェニル、フラン環、チオフェン環、ピロール環等を構成する炭素原子を介して結合する基をいう。ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられ、フッ素原子および塩素原子が好ましい。

[0074] X⁻としては、I⁻、BF₄⁻、PF₆⁻、ClO₄⁻、式(X1)、(X2)で示されるアニオン等が挙げられ、好ましくは、BF₄⁻、PF₆⁻およびアニオン(X1)である。

[0075] [化2]



(X1)

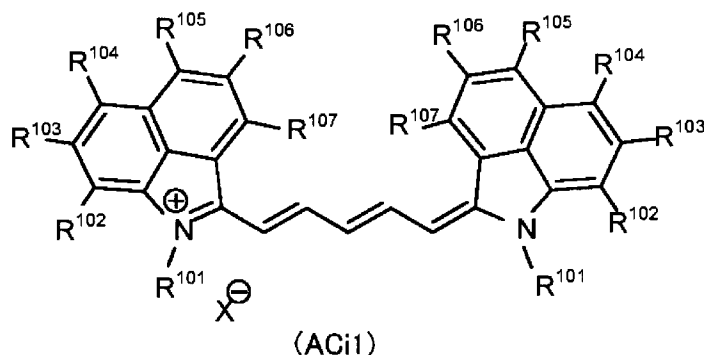


(X2)

[0076] 色素(ACi)としては、下式(ACi1)で示される、式(ACi)におけるR¹⁰⁹～R¹¹¹が水素原子の化合物が、樹脂(B)中での高い可視透過性維持の観点から好ましい。

[0077]

[化3]

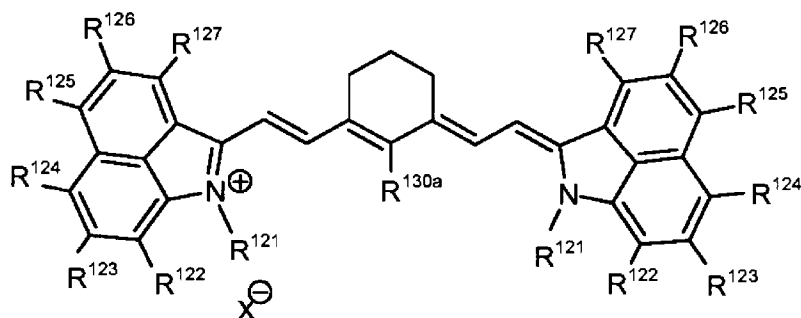


[0078] 式 (ACi1) における $R^{101} \sim R^{107}$ および X^- は好ましい態様を含めて上記式 (ACi) ~ (ACiii) において説明したのと同様である。 R^{101} としては、透明樹脂や、ホスト溶媒への溶解性の観点から、直鎖もしくは分岐構造を有する炭素数 1 ~ 20 のアルキル基であることが好ましく、直鎖もしくは分岐構造を有する炭素数 4 ~ 20 のアルキル基であることがより好ましい。 $R^{102} \sim R^{107}$ は、それぞれ独立して、水素原子、 $-NR^{112}R^{113}$ 基、 $-NH\text{SO}_2R^{114}$ 基、 $-NHCOR^{115}$ 基、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基またはアルコキシ基、もしくは員数が 3 ~ 14 の複素環基が好ましく、水素原子、もしくは炭素数 1 ~ 20 のアルキル基またはアルコキシ基がより好ましい。この場合の、 $R^{112} \sim R^{115}$ は、上記式 (ACi) ~ (ACiii) において説明したのと同様にできる。

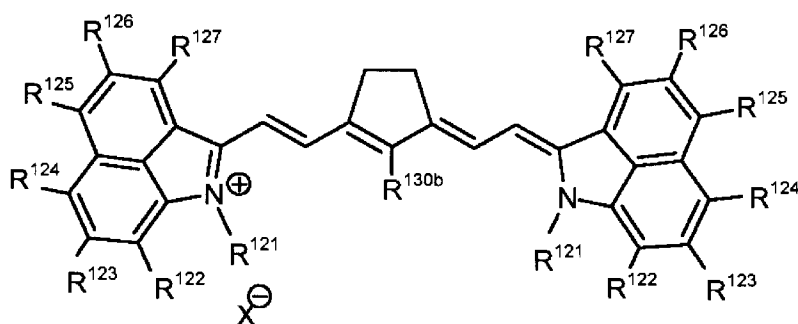
[0079] 色素 (ACii) としては、下式 (ACii1) で示される、式 (ACi) における R^{129} と R^{131} が結合して 6 員環を形成した化合物、下式 (ACii2) で示される、式 (ACi) における R^{129} と R^{131} が結合して 5 員環を形成した化合物が、透明樹脂中での高い可視透過性維持の観点から好ましい。

[0080]

[化4]



(ACii1)



(ACii2)

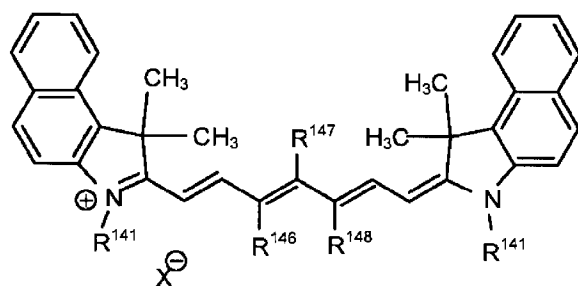
[0081] 式 (ACii1)、(ACii2) における $R^{121} \sim R^{127}$ および X^- は好ましい態様を含めて上記式 (ACi) ~ (ACiii) において説明したのと同様である。式 (ACii1) において、 R^{130a} は、水素原子、フェニル基、メチル基であり、好ましくはフェニル基である。式 (ACii2) において、 R^{130b} は、水素原子、フェニル基、メチル基、ジフェニルアミノ基であり、好ましくはフェニル基またはジフェニルアミノ基である。

[0082] R^{121} としては、透明樹脂やホスト溶媒への溶解性の観点から、直鎖もしくは分岐構造を有する炭素数 1 ~ 20 のアルキル基であることが好ましく、直鎖もしくは分岐構造を有する炭素数 4 ~ 20 のアルキル基であることがより好ましい。 $R^{122} \sim R^{127}$ は、それぞれ独立して、水素原子、ジメチルアミノ基、 $-NH SO_2 R^{114}$ 基、 $-NH CO R^{115}$ 基、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基またはアルコキシ基、もしくは員数が 3 ~ 14 の複素環基が好ましく、水素原子もしくは炭素数 1 ~ 20 のアルキル基またはアルコキシ基がより好ましい。この場合の、 $R^{114} \sim R^{115}$ は、上記式 (ACi) ~ (ACiii) に

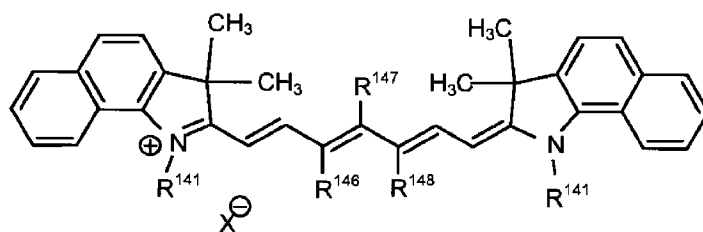
において説明したのと同様にできる。

[0083] 色素 (ACiii) として、具体的には、下式 (ACiii1) で示される、式 (ACiii) において芳香環Eのみを有する化合物、下式 (ACiii2) で示される、式 (ACiii) において芳香環Dのみを有する化合物が挙げられる。

[0084] [化5]



(ACiii1)



(ACiii2)

[0085] 式 (ACiii1) および (ACiii2) における R^{141} 、 $R^{146} \sim R^{148}$ および X^- は好ましい態様を含めて上記式 (ACi) ~ (ACiii)、(ACiv) において説明したのと同様である。 R^{141} としては、透明樹脂やホスト溶媒への溶解性の観点から、直鎖もしくは分岐構造を有する炭素数 1 ~ 20 のアルキル基であることが好ましく、さらに、合成容易性の観点から、直鎖もしくは分岐構造を有する炭素数 1 ~ 3 のアルキル基であることがより好ましい。 R^{147} は、水素原子、メチル基、フェニル基が好ましく、水素原子またはフェニル基がより好ましい。

[0086] R^{146} および R^{148} は、いずれも水素原子であるか、または R^{146} と R^{148} が結合してこれらが結合する主鎖 (メチン鎖) とともに 5 員環または 6 員環を形成しているのが好ましい。環を形成する場合、環に結合する水素原子は

炭素数 1 ～ 6 のアルキル基に置換されていてもよく、環の構成原子の 2 つがメチレン基で架橋されていてもよい。R¹⁴⁶とR¹⁴⁸が結合して主鎖とともに 5 員環を形成した、後述の $-(CH_2)_2-$ で示される構成または 6 員環を形成した、後述の $-(CH_2)_3-$ で示される構成がより好ましい。

[0087] 式 (AC i 1)、式 (AC i i 1)、式 (AC i i 2)、式 (AC i i i 1)、および式 (AC i i i 2) 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 ～ 5 に示される化合物が挙げられる。表 1 に示す全ての化合物において、R¹⁰¹ ～ R¹⁰⁷ は式の左右で全て同一である。表 2、表 3 に示す全ての化合物において、R¹²¹ ～ R¹²⁷ は式の左右で同一である。表 4、表 5 に示す全ての化合物において、R¹⁴¹ は式の左右で同一である。表 1 ～ 5 中、 $-C_nH_{2n+1}$ (n は 3 以上の整数) で示されるアルキル基は、直鎖のアルキル基を、 $-Ph$ はフェニル基をそれぞれ示す。

[0088] 表 4、表 5 において R¹⁴⁶とR¹⁴⁸が結合してメチン鎖の 3 個の炭素原子 ($C-C=C$) とともに 5 員環を形成した場合の R¹⁴⁶とR¹⁴⁸を $-(CH_2)_2-$ と示し、R¹⁴⁶とR¹⁴⁸が結合してメチン鎖の 3 個の炭素原子 ($C-C=C$) とともに 6 員環を形成した場合の R¹⁴⁶とR¹⁴⁸を $-(CH_2)_3-$ と示す。他の環や、環の水素原子が置換されている場合についても、上記記載に準じて記載する。

[0089] 表 1 ～ 表 5 には、X⁻を示さないが、いずれの化合物においても X⁻は BF_4^- 、 PF_6^- またはアニオン X 1 である。色素 (AC i 1 - 1) において X⁻が、 BF_4^- の場合を色素 (AC i 1 - 1 B)、 PF_6^- の場合を色素 (AC i 1 - 1 P)、アニオン (X 1) の場合を色素 (AC i 1 - 1 X 1) と示す。表 1 ～ 表 5 に示す他の色素においても同様である。

[0090]

[表1]

表1

色素略号	置換基						
	R ¹⁰¹	R ¹⁰²	R ¹⁰³	R ¹⁰⁴	R ¹⁰⁵	R ¹⁰⁶	R ¹⁰⁷
ACi1-1	-C ₄ H ₉	H	H	H	H	H	H
ACi1-2	-C ₄ H ₉	H	H	-O-C ₄ H ₉	H	H	H
ACi1-3	-C ₄ H ₉	H	H	-CH ₃	H	H	H
ACi1-4	-C ₄ H ₉	H	H	-O-CH ₂ -CH(C ₂ H ₅)(C ₄ H ₉)	H	H	H
ACi1-5	-C ₄ H ₉	H	H	-O-CH ₂ -CH(C ₈ H ₁₇)(C ₆ H ₁₃)	H	H	H
ACi1-6	-C ₄ H ₉	H	H	-NH-SO ₂ -C ₈ H ₁₇	H	H	H
ACi1-7	-C ₈ H ₁₇	H	H	H	H	H	H
ACi1-8	-C ₈ H ₁₇	H	H	-O-C ₄ H ₉	H	H	H
ACi1-9	-C ₁₂ H ₂₅	H	H	H	H	H	H
ACi1-10	-C ₁₂ H ₂₅	H	H	-O-C ₄ H ₉	H	H	H
ACi1-11	-CH ₂ -CH(C ₂ H ₅)(C ₄ H ₉)	H	H	H	H	H	H
ACi1-12	-CH ₂ -CH(C ₂ H ₅)(C ₄ H ₉)	H	H	-O-C ₄ H ₉	H	H	H
ACi1-13	-CH ₂ -CH(C ₈ H ₁₇)(C ₆ H ₁₃)	H	H	H	H	H	H
ACi1-14	-CH ₂ -CH(C ₈ H ₁₇)(C ₆ H ₁₃)	H	H	-O-C ₄ H ₉	H	H	H
ACi1-15	-CH ₂ -CH(C ₈ H ₁₇)(C ₆ H ₁₃)	H	H	-O-CH ₂ -CH(C ₈ H ₁₇)(C ₆ H ₁₃)	H	H	H

[0091] 色素 (ACi1) としては、これらの中でも、色素 (ACi1-1B)、色素 (ACi1-1P)、色素 (ACi1-1X1)、色素 (ACi1-2B)、色素 (ACi1-2P)、色素 (ACi1-14B)、色素 (ACi1-15B) 等が好ましい。

[0092]

[表2]

表2

色素略号	置換基							
	R ¹²¹	R ¹²²	R ¹²³	R ¹²⁴	R ¹²⁵	R ¹²⁶	R ¹²⁷	R ^{130a}
ACii1-1	-C ₄ H ₉	H	H	H	H	H	H	-Ph
ACii1-2	-C ₄ H ₉	H	H	-CH ₃	H	H	H	-Ph
ACii1-3	-C ₄ H ₉	H	H	-O-C ₄ H ₉	H	H	H	-Ph
ACii1-4	-C ₈ H ₁₇	H	H	H	H	H	H	-Ph
ACii1-5	-C ₁₂ H ₂₅	H	H	H	H	H	H	-Ph
ACii1-6	-CH ₂ -CH(C ₂ H ₅)(C ₄ H ₉)	H	H	H	H	H	H	-Ph
ACii1-7	-CH ₂ -CH(C ₈ H ₁₇)(C ₆ H ₁₃)	H	H	H	H	H	H	-Ph
ACii1-8	-C ₄ H ₉	H	H	H	H	H	H	-CH ₃
ACii1-9	-C ₈ H ₁₇	H	H	H	H	H	H	-CH ₃
ACii1-10	-C ₁₂ H ₂₅	H	H	H	H	H	H	-CH ₃
ACii1-11	-CH ₂ -CH(C ₂ H ₅)(C ₄ H ₉)	H	H	H	H	H	H	-CH ₃
ACii1-12	-CH ₂ -CH(C ₈ H ₁₇)(C ₆ H ₁₃)	H	H	H	H	H	H	-CH ₃
ACii1-13	-C ₄ H ₉	H	H	H	H	H	H	H
ACii1-14	-C ₈ H ₁₇	H	H	H	H	H	H	H
ACii1-15	-C ₁₂ H ₂₅	H	H	H	H	H	H	H
ACii1-16	-CH ₂ -CH(C ₂ H ₅)(C ₄ H ₉)	H	H	H	H	H	H	H
ACii1-17	-CH ₂ -CH(C ₈ H ₁₇)(C ₆ H ₁₃)	H	H	H	H	H	H	H

[0093] 色素 (ACii1) としては、これらの中でも、色素 (ACii1-1B)、色素 (ACii1-1P)、色素 (ACii1-7B)、色素 (ACii1-7P) 等が好ましい。

[0094]

[表3]

表3

色素略号	置換基							
	R ¹²¹	R ¹²²	R ¹²³	R ¹²⁴	R ¹²⁵	R ¹²⁶	R ¹²⁷	R ^{130b}
ACii2-1	-C ₄ H ₉	H	H	H	H	H	H	-Ph
ACii2-2	-C ₄ H ₉	H	H	H	H	H	H	-NPh ₂
ACii2-3	-C ₄ H ₉	H	H	-CH ₃	H	H	H	-Ph
ACii2-4	-C ₄ H ₉	H	H	-O-C ₄ H ₉	H	H	H	-Ph
ACii2-5	-C ₈ H ₁₇	H	H	H	H	H	H	-Ph
ACii2-6	-C ₈ H ₁₇	H	H	H	H	H	H	-NPh ₂
ACii2-7	-C ₁₂ H ₂₅	H	H	H	H	H	H	-Ph
ACii2-8	-C ₁₂ H ₂₅	H	H	H	H	H	H	-NPh ₂
ACii2-9	-CH ₂ -CH(C ₂ H ₅)(C ₄ H ₉)	H	H	H	H	H	H	-Ph
ACii2-10	-CH ₂ -CH(C ₂ H ₅)(C ₄ H ₉)	H	H	H	H	H	H	-NPh ₂
ACii2-11	-CH ₂ -CH(C ₈ H ₁₇)(C ₆ H ₁₃)	H	H	H	H	H	H	-Ph
ACii2-12	-CH ₂ -CH(C ₈ H ₁₇)(C ₆ H ₁₃)	H	H	H	H	H	H	-NPh ₂
ACii2-13	-C ₄ H ₉	H	H	H	H	H	H	-CH ₃
ACii2-14	-C ₈ H ₁₇	H	H	H	H	H	H	-CH ₃
ACii2-15	-C ₁₂ H ₂₅	H	H	H	H	H	H	-CH ₃
ACii2-16	-CH ₂ -CH(C ₂ H ₅)(C ₄ H ₉)	H	H	H	H	H	H	-CH ₃
ACii2-17	-CH ₂ -CH(C ₈ H ₁₇)(C ₆ H ₁₃)	H	H	H	H	H	H	-CH ₃
ACii2-18	-C ₄ H ₉	H	H	H	H	H	H	H
ACii2-19	-C ₈ H ₁₇	H	H	H	H	H	H	H
ACii2-20	-C ₁₂ H ₂₅	H	H	H	H	H	H	H
ACii2-21	-CH ₂ -CH(C ₂ H ₅)(C ₄ H ₉)	H	H	H	H	H	H	H
ACii2-22	-CH ₂ -CH(C ₈ H ₁₇)(C ₆ H ₁₃)	H	H	H	H	H	H	H

[0095] 色素 (ACii2) としては、これらの中でも、色素 (ACii2-1B)、色素 (ACii2-1P)、色素 (ACii2-2B)、色素 (ACii2-2P)、色素 (ACii2-11B)、色素 (ACii2-11P)、色素 (ACii2-12B)、色素 (ACii2-12P) 等が好ましい。

[0096]

[表4]

表4

色素略号	置換基			
	R ¹⁴¹	R ¹⁴⁷	R ¹⁴⁶	R ¹⁴⁸
ACiii1-1	-C ₂ H ₅	H	H	H
ACiii1-2	-C ₂ H ₅	-Ph	-(CH ₂) ₃ -	
ACiii1-3	-C ₂ H ₅	H	-CH ₂ -C(CH ₃) ₂ -CH ₂ -	
ACiii1-4	-C ₂ H ₅	-CH ₃	-(CH ₂) ₃ -	
ACiii1-5	-C ₂ H ₅	-Ph	-(CH ₂) ₂ -	
ACiii1-6	-CH ₃	H	H	H
ACiii1-7	-CH ₃	-Ph	-(CH ₂) ₃ -	
ACiii1-8	-CH ₃	-CH ₃	-(CH ₂) ₃ -	
ACiii1-9	-CH ₃	H	-CH ₂ -C(CH ₃) ₂ -CH ₂ -	
ACiii1-10	-CH ₃	-Ph	-(CH ₂) ₂ -	
ACiii1-11	-C ₃ H ₇	H	H	H
ACiii1-12	-C ₃ H ₇	-Ph	-(CH ₂) ₃ -	
ACiii1-13	-C ₃ H ₇	-CH ₃	-(CH ₂) ₃ -	
ACiii1-14	-C ₃ H ₇	H	-CH ₂ -C(CH ₃) ₂ -CH ₂ -	
ACiii1-15	-C ₃ H ₇	-Ph	-(CH ₂) ₂ -	
ACiii1-16	-CH(CH ₃)CH ₃	H	H	H
ACiii1-17	-CH(CH ₃)CH ₃	-Ph	-(CH ₂) ₃ -	
ACiii1-18	-CH(CH ₃)CH ₃	-CH ₃	-(CH ₂) ₃ -	
ACiii1-19	-CH(CH ₃)CH ₃	H	-CH ₂ -C(CH ₃) ₂ -CH ₂ -	
ACiii1-20	-CH(CH ₃)CH ₃	-Ph	-(CH ₂) ₂ -	
ACiii1-21	-C ₄ H ₉	H	H	H
ACiii1-22	-C ₄ H ₉	-Ph	-(CH ₂) ₃ -	
ACiii1-23	-C ₄ H ₉	-CH ₃	-(CH ₂) ₃ -	
ACiii1-24	-C ₄ H ₉	H	-CH ₂ -C(CH ₃) ₂ -CH ₂ -	
ACiii1-25	-C ₄ H ₉	-Ph	-(CH ₂) ₂ -	

[0097] 色素 (AC i i i 1) としては、これらの中でも、色素 (AC i i i 1-1 B)、色素 (AC i i i 1-1 P)、色素 (AC i i i 1-2 B)、色素 (AC i i i 1-2 P)、色素 (AC i i i 1-5 B)、色素 (AC i i i 1-5 P)、色素 (AC i i i 1-7 B)、色素 (AC i i i 1-7 P)、色素 (AC i i i 1-10 B)、色素 (AC i i i 1-10 P)、色素 (A

C i i i 1-12 B)、色素 (A C i i i 1-12 P)、色素 (A C i i i 1-15 B)、色素 (A C i i i 1-15 P)、色素 (A C i i i 1-17 B)、色素 (A C i i i 1-17 P)、色素 (A C i i i 1-20 B)、色素 (A C i i i 1-20 P)、色素 (A C i i i 1-22 B)、色素 (A C i i i 1-22 P)、色素 (A C i i i 1-25 B)、色素 (A C i i i 1-25 P) 等が好ましい。

[0098] [表5]

表 5

色素略号	置換基			
	R ¹⁴¹	R ¹⁴⁷	R ¹⁴⁶	R ¹⁴⁸
ACiii2-1	-C ₂ H ₅	H	H	H
ACiii2-2	-C ₂ H ₅	-Ph	-(CH ₂) ₃ -	
ACiii2-3	-C ₂ H ₅	H	-CH ₂ -C(CH ₃) ₂ -CH ₂ -	
ACiii2-4	-C ₂ H ₅	-CH ₃	-(CH ₂) ₃ -	
ACiii2-5	-C ₂ H ₅	-Ph	-(CH ₂) ₂ -	
ACiii2-6	-CH ₃	H	H	H
ACiii2-7	-CH ₃	-Ph	-(CH ₂) ₃ -	
ACiii2-8	-CH ₃	-CH ₃	-(CH ₂) ₃ -	
ACiii2-9	-CH ₃	H	-CH ₂ -C(CH ₃) ₂ -CH ₂ -	
ACiii2-10	-CH ₃	-Ph	-(CH ₂) ₂ -	
ACiii2-11	-C ₃ H ₇	H	H	H
ACiii2-12	-C ₃ H ₇	-Ph	-(CH ₂) ₃ -	
ACiii2-13	-C ₃ H ₇	-CH ₃	-(CH ₂) ₃ -	
ACiii2-14	-C ₃ H ₇	H	-CH ₂ -C(CH ₃) ₂ -CH ₂ -	
ACiii2-15	-C ₃ H ₇	-Ph	-(CH ₂) ₂ -	
ACiii2-16	-CH(CH ₃)CH ₃	H	H	H
ACiii2-17	-CH(CH ₃)CH ₃	-Ph	-(CH ₂) ₃ -	
ACiii2-18	-CH(CH ₃)CH ₃	-CH ₃	-(CH ₂) ₃ -	
ACiii2-19	-CH(CH ₃)CH ₃	H	-CH ₂ -C(CH ₃) ₂ -CH ₂ -	
ACiii2-20	-CH(CH ₃)CH ₃	-Ph	-(CH ₂) ₂ -	
ACiii2-21	-C ₄ H ₉	H	H	H
ACiii2-22	-C ₄ H ₉	-Ph	-(CH ₂) ₃ -	
ACiii2-23	-C ₄ H ₉	-CH ₃	-(CH ₂) ₃ -	
ACiii2-24	-C ₄ H ₉	H	-CH ₂ -C(CH ₃) ₂ -CH ₂ -	
ACiii2-25	-C ₄ H ₉	-Ph	-(CH ₂) ₂ -	

[0099] 色素 (AC i i i 2) としては、これらの中でも、色素 (AC i i i 2-1 B)、色素 (AC i i i 2-1 P)、色素 (AC i i i 2-2 B)、色素 (AC i i i 2-2 P)、色素 (AC i i i 2-5 B)、色素 (AC i i i 2-5 P)、色素 (AC i i i 2-7 B)、色素 (AC i i i 2-7 P)、色素 (AC i i i 2-10 B)、色素 (AC i i i 2-10 P)、色素 (AC i i i 2-12 B)、色素 (AC i i i 2-12 P)、色素 (AC i i i 2-15 B)、色素 (AC i i i 2-15 P)、色素 (AC i i i 2-17 B)、色素 (AC i i i 2-17 P)、色素 (AC i i i 2-20 B)、色素 (AC i i i 2-20 P)、色素 (AC i i i 2-22 B)、色素 (AC i i i 2-22 P)、色素 (AC i i i 2-25 B)、色素 (AC i i i 2-25 P) 等が好ましい。

[0100] なお、色素 (AC i) および色素 (AC i i) は、例えば、J. H e t e r o c y c l i c C h e m. , 42 (2005), 959に記載された方法で製造可能である。色素 (AC i i i) はUKRAINSKII KHIMICHESKII ZHURNAL, 44 (8), 838, (1978)に記載された方法で製造可能である。

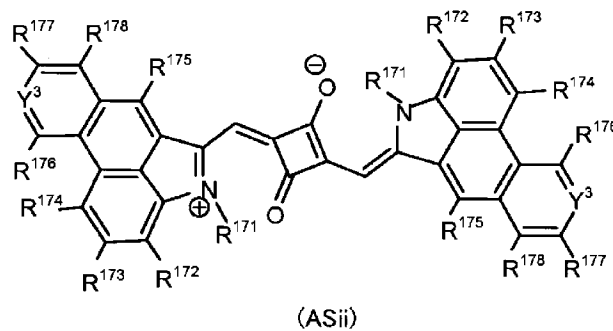
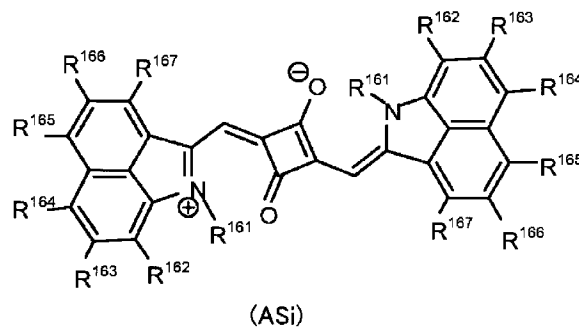
[0101] また、色素 (AC i 1-1 B)、色素 (AC i 1-2 B)、および色素 (AC i i 2-2 B) は、それぞれ、市販品であるFew Chemicals社製の商品名、S0772 (化合物名: 1-Butyl-2-[5-(1-butyl-1H-benzo [cd] indol-2-ylidene)-penta-1, 3-dienyl]-benzo [cd] indolium tetrafluoroborate)、S2437 (化合物名: 6-Butoxy-2-[5-(6-butoxy-1-butyl-1H-benzo [cd] indol-2-ylidene)-penta-1, 3-dienyl]-1-butyl-benzo [cd] indolium tetrafluoroborate)、およびS2007 (化合物名: 1-Butyl-2-(2-[3-[2-(1-butyl-1H-benzo [cd] indol-2-ylidene)-ethyliden

e] 2-diphenylamino-cyclopent-1-enyl
[vinyl) benzo[cd]indolium tetrafluoroborate) を使用できる。

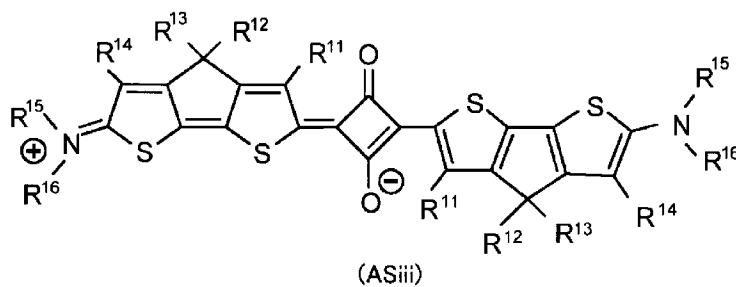
[0102] 色素 (A) であり、(4-1) を満足するスクアリリウム色素としては、
以下の (4-3) の分子構造を有するスクアリリウム色素が好ましい。

(4-3) 下記式 (ASi) ~ (ASiii) のいずれかで表されるスクアリリウム色素。

[0103] [化6]



[0104] [化7]



[0105] ただし、式 (ASi) ~ (ASiii) 中の記号は以下のとおりである。
なお、式 (ASi) ~ (ASiii) において、スクアリリウム環の左右

に結合する環構造が有する基について同じ符号を用いているが、これらは独立して、以下の基または原子である。すなわち、構造式の左右における同じ符号は同じ基または原子であってもよく、異なる基または原子であってもよい。

式 (A S i) ~ (A S i i i) は、それぞれ共鳴構造の 1 つを示すものであり、化合物 (A S i) ~ (A S i i i) にはそれぞれ他の共鳴構造も含まれる。

[0106] 式 (A S i) 中、 R^{161} は、それぞれ独立して、炭素数 3 ~ 20 の分岐アルキル基、炭素数 13 ~ 20 の直鎖アルキル基である。 R^{161} は、透明樹脂やホスト溶媒への溶解性の観点から、炭素数 8 ~ 20 の分岐アルキル基が好ましく、炭素数 16 ~ 20 の直鎖アルキル基がより好ましい。 R^{161} は、透明樹脂中での高透過率維持の観点から炭素数 8 ~ 20 の分岐アルキル基がより好ましい。

[0107] 式 (A S i i) 中、 Y^3 は C - R^{179} または N である。

式 (A S i) および式 (A S i i) 中、 $R^{162} \sim R^{167}$ および $R^{171} \sim R^{179}$ は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、スルホ基、ヒドロキシ基、シアノ基、ニトロ基、カルボキシル基、リン酸基、 $-NR^{112}R^{113}$ 基、 $-NH SO_2 R^{114}$ 基、 $-NH CO R^{115}$ 基、 $-SR^{116}$ 基、 $-SO_2 R^{117}$ 基、 $-OSO_2 R^{118}$ 基、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基またはアルコキシ基、炭素数 1 ~ 12 のハロゲン置換アルキル基、炭素数 3 ~ 14 のシクロアルキル基、炭素数 6 ~ 14 のアリール基、もしくは員数が 3 ~ 14 の複素環基である。

[0108] 員数が 3 ~ 14 の複素環基としては、ヘテロ原子として、N、O および S から選ばれる少なくとも 1 種を含む複素環基が挙げられる。 R^{171} は、透明樹脂やホスト溶媒への溶解性の観点から、炭素数 8 ~ 20 の直鎖アルキル基および炭素数 8 ~ 20 の分岐アルキル基が好ましい。 R^{171} は、透明樹脂中での高透過率維持の観点から炭素数 16 ~ 20 の分岐アルキル基がより好ましい。 $R^{162} \sim R^{167}$ および $R^{172} \sim R^{178}$ は、それぞれ独立して、水素原子、炭

素数 1 ～ 20 のアルキル基またはアルコキシ基、 $-\text{NH}\text{SO}_2\text{R}^{114}$ 基、 $-\text{NHCO}\text{R}^{115}$ 基が好ましく、水素原子、炭素数 1 ～ 20 のアルコキシ基、 $-\text{NHCO}\text{R}^{115}$ 基がより好ましい。R¹⁷⁹は、水素原子、炭素数 1 ～ 20 のアルキル基またはアルコキシ基が好ましく、水素原子、炭素数 1 ～ 8 のアルキル基またはアルコキシ基がより好ましい。

[0109] R¹¹²～R¹¹⁸は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数 1 ～ 20 のアルキル基またはアルコキシ基、炭素数 1 ～ 12 のハロゲン置換アルキル基、炭素数 3 ～ 14 のシクロアルキル基、炭素数 6 ～ 14 のアリール基、もしくは員数が 3 ～ 14 の複素環基である。ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられ、フッ素原子および塩素原子が好ましい。

[0110] R¹¹²～R¹¹⁸は、それぞれ独立して、炭素数 1 ～ 20 のアルキル基またはアルコキシ基が好ましく、炭素数 3 ～ 16 のアルキル基またはアルコキシ基がより好ましい。

[0111] 上記式 (AS i) および式 (AS i i) の説明において、特に断りのないアルキル基およびアルコキシ基のアルキル基は直鎖であってもよく、分岐構造や飽和環構造を含んでもよい。アリール基は芳香族化合物が有する芳香環、例えば、ベンゼン環、ナフタレン環、ビフェニル、フラン環、チオフェン環、ピロール環等を構成する炭素原子を介して結合する基をいう。ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられ、フッ素原子および塩素原子が好ましい。

[0112] 式 (AS i i i) 中、R¹¹～R¹⁴は、それぞれ独立して、置換基を有してもよく、炭素-炭素原子間に不飽和結合または酸素原子を含んでよいアルキル基、アルコキシ基、アリール基またはアルアリール基であり、R¹⁵およびR¹⁶は、それぞれ独立して、置換基を有してもよく、アリール基、炭素-炭素原子間に不飽和結合、酸素原子、脂環または芳香環を含んでよいアルキル基またはアルコキシ基であるか、または、R¹⁵およびR¹⁶が互いに連結して窒素原子とともに員数が 5 ～ 10 のシクロヘテロ環を形成し、前記シクロヘ

テロ環は置換基を有してもよい。

[0113] 色素 (A S i i i) は、分子構造の中央にスクアリリウム骨格を有し、スクアリリウム骨格の左右に各 1 個のシクロペンタジチオフェン環が結合している。シクロペンタジチオフェン環は、スクアリリウム骨格とは反対側のチオフェン環が、窒素含有置換基である $-N R^{15} R^{16}$ を有する構造である。スクアリリウム骨格の左右の $R^{11} \sim R^{16}$ は、異なってもよいが、合成が容易な点から同じが好ましい。

[0114] $R^{11} \sim R^{14}$ における置換基としては、ハロゲン原子、水酸基、カルボキシ基、スルホ基、シアノ基、アミノ基、N-置換アミノ基、ニトロ基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、N-置換カルバモイル基、イミド基、炭素数 1 ～ 10 のアルコキシ基が挙げられる。 $R^{11} \sim R^{14}$ がアリール基またはアルアリール基の場合、置換基は、芳香環に結合する水素原子またはこれらが有するアルキル基の水素原子を置換する基であり、前記置換基の他にさらにアリール基を含む。

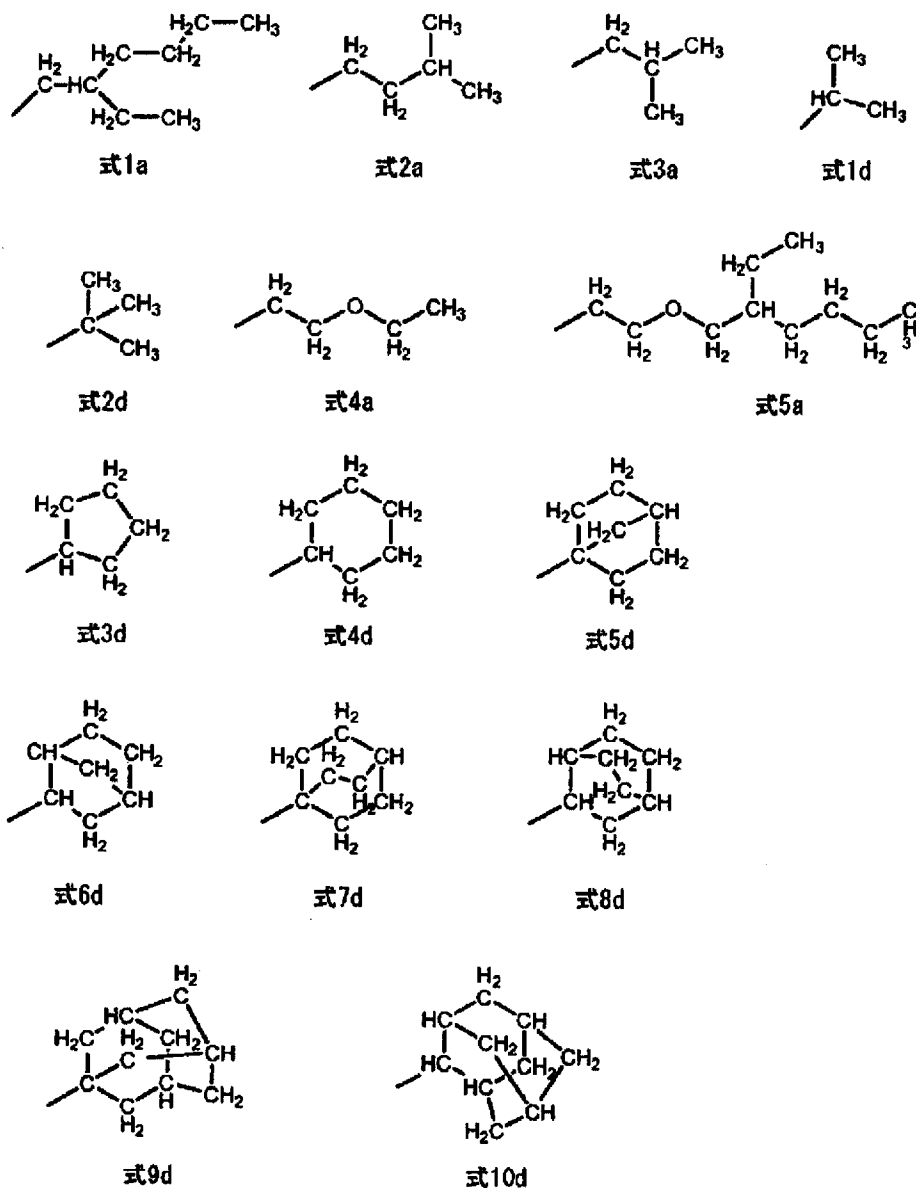
[0115] $R^{11} \sim R^{14}$ がアルキル基またはアルコキシ基の場合、炭素数は 1 ～ 20 が好ましく、1 ～ 15 がより好ましく、1 ～ 12 がさらに好ましい。 $R^{11} \sim R^{14}$ がアリール基の場合、炭素数は 6 ～ 20 が好ましく、6 ～ 17 がより好ましく、6 ～ 14 がさらに好ましい。 $R^{11} \sim R^{14}$ がアルアリール基の場合、炭素数は 7 ～ 20 が好ましく、7 ～ 18 がより好ましく、7 ～ 15 がさらに好ましい。 $R^{11} \sim R^{14}$ が置換基を有する場合、炭素数は置換基の炭素数を含む炭素数である。

[0116] R^{11} は、光安定性の観点から、水素原子または炭素数 1 ～ 12 のアルキル基が好ましく、水素原子が特に好ましい。

[0117] R^{12} および R^{13} は、可視光透過性や、耐光性や、溶媒への溶解性の観点からは、炭素-炭素原子間に酸素原子を含んでよい炭素数 1 ～ 20 の直鎖状、分岐鎖状または環状のアルキル基が好ましい。アルキル基の炭素数は、直鎖状の場合、1 ～ 12 がより好ましく、分岐鎖状の場合、3 ～ 10 がより好ましく、環状の場合、5 ～ 10 がより好ましい。 R^{12} および R^{13} は、基 1 a ～

基 5 a、および基 1 d～基 10 d から選ばれる基がさらに好ましく、基 1 a、基 3 a、または基 5 d が特に好ましい。

[0118] [化8]

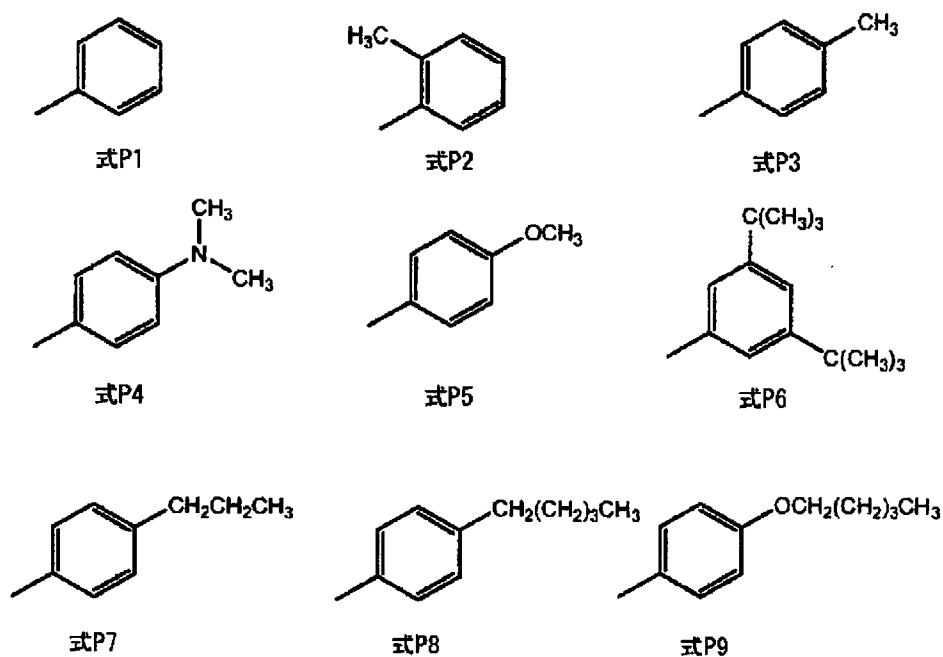


[0119] R^{12} および R^{13} は、耐熱性や、耐光性や、吸収波長の長波長化の点からは、1～5個の置換基を有してもよいフェニル基または、1～7個の置換基を有してもよいナフチル基または、炭素数5～10の環状アルキル基が好ましい。フェニル基およびナフチル基の水素原子を置換してもよい置換基としては、炭素-炭素原子間に不飽和結合または酸素原子を含んでよい炭素数1～

12のアルキル基、もしくはアルコキシ基、またはアルキルアミノ基（アルキル基の炭素数は1～12）が挙げられる。フェニル基およびナフチル基は、非置換または、水素原子が1～3個置換されているのが好ましく、置換基としては、メチル基、ターシャリーブチル基、ジメチルアミノ基、メトキシ基等が好ましい。

[0120] 1～5個の置換基を有してもよいフェニル基として、具体的には、基P1～基P9が挙げられる。

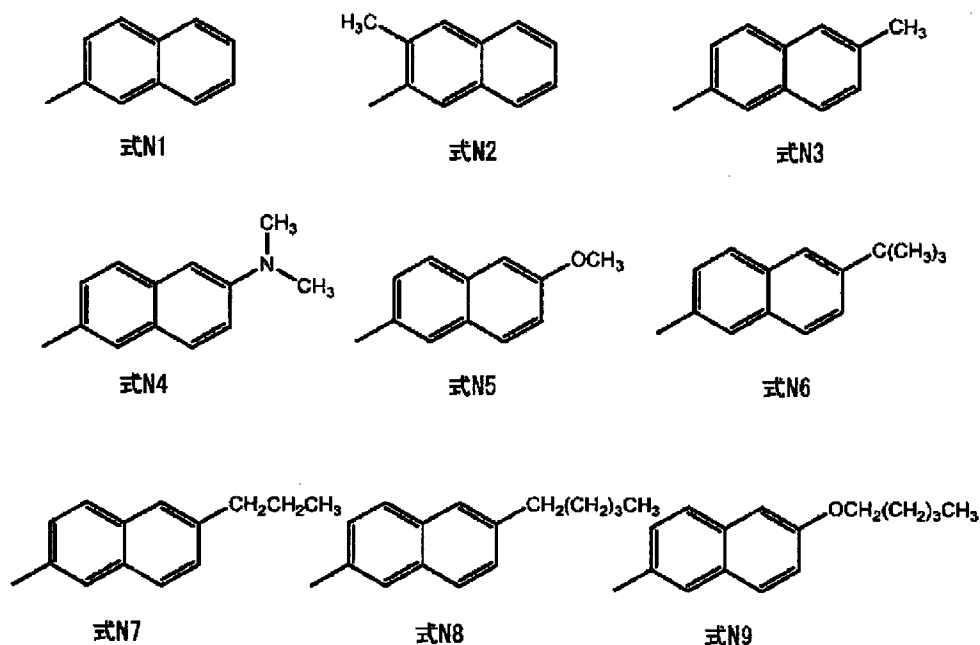
[0121] [化9]



[0122] 1～7個の置換基を有してもよいナフチル基として、具体的には、基N1～基N9が挙げられる。

[0123]

[化10]



[0124] R^{12} および R^{13} は、具体的には、メチル基、フェニル基、ナフチル基、トリル基、3,5-ジターシャリーブチルフェニル基、シクロヘキシル基、イソプロピル基、2-エチルヘキシル基等が好ましく、フェニル基、シクロヘキシル基、イソプロピル基が特に好ましい。

[0125] R^{14} は、可視光透過性や、溶媒への溶解性の点からは、 R^{12} および R^{13} と同様に、炭素-炭素原子間に酸素原子を含んでよい炭素数1~20の直鎖状、分岐鎖状または環状のアルキル基が好ましい。アルキル基の炭素数は、直鎖状の場合、1~12がより好ましく、分岐鎖状の場合、3~10がより好ましく、環状の場合、5~10がより好ましい。 R^{14} は、例えば、基1a~基5a、基1d~基10dから選ばれる基がさらに好ましく、基1dが特に好ましい。

[0126] R^{14} は、製造容易性の観点からは、水素原子または炭素数1~8のアルキル基が好ましく、水素原子が特に好ましい。

[0127] R^{15} および R^{16} は、それぞれ独立して、置換基を有してもよく、アリール基、炭素-炭素原子間に不飽和結合、酸素原子、脂環または芳香環を含んでよいアルキル基またはアルコキシ基である。 R^{15} および R^{16} は、互いに連結

して窒素原子とともに員数が5～10のシクロヘテロ環を形成してもよく、その場合、シクロヘテロ環に結合する水素原子は置換基で置換されていてもよい。

[0128] R^{15} および R^{16} における置換基としては、 $R^{11} \sim R^{14}$ における置換基と同様の置換基が挙げられる。 R^{15} および R^{16} がアルアリール基の場合、これらが有するアルキル基はさらにアリール基で置換されていてもよい。

[0129] R^{15} および R^{16} は、芳香環を有する基であってもよく、芳香環を有しない基であってもよい。 R^{15} および R^{16} が、芳香環を有する場合、耐熱性や、吸収波長の長波長化の点で好ましい。 R^{15} および R^{16} が、芳香環を有しない場合、耐光性や、製造容易性や、溶媒への溶解性の点で好ましい。

[0130] R^{15} および R^{16} がアリール基の場合、アリール基としては、 R^1 および R^2 で挙げたものと同じものを例示できる。

[0131] R^{15} および R^{16} が、アルキル基またはアルコキシ基の場合、炭素数は1～20が好ましく、1～12がより好ましく、1～10がさらに好ましい。 R^{15} および R^{16} は、可視光透過性や、溶媒への溶解性の点からは、 R^{12} および R^{13} と同様に、炭素－炭素原子間に酸素原子を含んでよい炭素数3～20の直鎖状、分岐鎖状または環状のアルキル基が好ましい。アルキル基の炭素数は、直鎖状の場合、3～12がより好ましく、分岐鎖状の場合、3～10がより好ましく、環状の場合、5～10がより好ましい。 R^{15} および R^{16} が置換基を有する場合、炭素数は置換基の炭素数を含む炭素数である。 R^{15} および R^{16} は、例えば、基1a～基5a、基1d～基10dから選ばれる基がさらに好ましく、基1dが特に好ましい。

[0132] R^{15} および R^{16} が互いに連結して窒素原子とともにシクロヘテロ環を形成する態様は、化合物2の R^5 および R^6 と同じ態様が挙げられ、好ましい態様も同じである。

[0133] 色素(AS_ii_ii)において、 $R^{11} \sim R^{16}$ のうち、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{15} および R^{16} から選ばれる2以上、より好ましくは3以上、さらに好ましくは4つの全てが、炭素－炭素原子間に酸素原子を含んでよい炭素数3～20の直鎖

状または分岐鎖状のアルキル基が好ましい。それにより、化合物は、可視光透過性や、溶媒への溶解性に優れる。

[0134] 式 (A S i) で示される化合物としては、より具体的には、各骨格に結合する原子または基が、以下の表 6、7 に示される化合物が挙げられる。なお、表 6 は、 $R^{161} \sim R^{167}$ における原子または基の 31 種類の組合せに S-1 ~ S-31 の番号を付した表である。表 6 中、 $-C_4H_9$ 等のアルキル基は全て直鎖のアルキル基である。

[0135] 表 7 は、色素 (A S i) に分類される色素 (A S i-1) ~ 色素 (A S i-496) において、スクアリリウム環の右側と左側の $R^{161} \sim R^{167}$ がそれぞれ S-1 ~ S-31 のいずれの組合せを有するかを示す表である。表 7 に示す色素 (A S i-1) ~ 色素 (A S i-31) は、 $R^{161} \sim R^{167}$ の組合せが式の左右で同一の対象構造の化合物である。色素 (A S i-32) ~ 色素 (A S i-496) は、 $R^{161} \sim R^{167}$ の組合せが式の左右で異なる非対象の構造の化合物である。

[0136] 表 7 中の色素 (A S i-32) ~ 色素 (A S i-61) は、右側の $R^{161} \sim R^{167}$ の組合せが S-1 であり、左側の $R^{161} \sim R^{167}$ の組合せが S-2 ~ S-31 のいずれかである色素をまとめて示したものである。右が S-1 である色素 (A S i) において、左が S-2 の場合を色素 (A S i-32)、左が S-3 の場合を色素 (A S i-33)、左が S-4 の場合を色素 (A S i-34) というように $R^{161} \sim R^{167}$ の組合せ番号の順に、色素番号を 1 ずつ増やすように採番した。他の場合も同様である。なお、色素 (A S i-32) は、右が S-1 であり左が S-2 である構造と、右が S-2 であり左が S-1 である構造の両方を含む。

[0137]

[表6]

表 6

置換基 組合せ番号	置換基						
	R ¹⁶¹	R ¹⁶²	R ¹⁶³	R ¹⁶⁴	R ¹⁶⁵	R ¹⁶⁶	R ¹⁶⁷
S-1	-CH ₂ -CH(C ₂ H ₅)(C ₄ H ₉)	H	H	H	H	H	H
S-2	-CH ₂ -CH(C ₈ H ₁₇)(C ₆ H ₁₃)	H	H	H	H	H	H
S-3	-CH ₂ -CH(C ₈ H ₁₇)(C ₆ H ₁₃)	H	H	-O-C ₄ H ₉	H	H	H
S-4	-C ₁₆ H ₃₃	H	H	H	H	H	H
S-5	-C ₁₆ H ₃₃	H	H	-CH ₃	H	H	H
S-6	-C ₁₆ H ₃₃	H	H	-O-C ₄ H ₉	H	H	H
S-7	-C ₁₆ H ₃₃	H	H	-O-C ₈ H ₁₇	H	H	H
S-8	-C ₁₆ H ₃₃	H	H	-O-CH ₂ -CH(C ₈ H ₁₇)(C ₆ H ₁₃)	H	H	H
S-9	-C ₁₆ H ₃₃	H	H	-NH-SO ₂ -C ₈ H ₁₇	H	H	H
S-10	-C ₂₀ H ₄₁	H	H	H	H	H	H
S-11	-C ₂₀ H ₄₁	H	H	-CH ₃	H	H	H
S-12	-C ₂₀ H ₄₁	H	H	-O-C ₄ H ₉	H	H	H
S-13	-C ₂₀ H ₄₁	H	H	-O-C ₈ H ₁₇	H	H	H
S-14	-C ₂₀ H ₄₁	H	H	-O-CH ₂ -CH(C ₈ H ₁₇)(C ₆ H ₁₃)	H	H	H
S-15	-C ₂₀ H ₄₁	H	H	-NH-SO ₂ -C ₈ H ₁₇	H	H	H
S-16	-CH ₂ -CH(C ₂ H ₅)(C ₄ H ₉)	H	H	-CH ₃	H	H	H
S-17	-CH ₂ -CH(C ₂ H ₅)(C ₄ H ₉)	H	H	-O-C ₄ H ₉	H	H	H
S-18	-CH ₂ -CH(C ₂ H ₅)(C ₄ H ₉)	H	H	-O-C ₈ H ₁₇	H	H	H
S-19	-CH ₂ -CH(C ₂ H ₅)(C ₄ H ₉)	H	H	-O-CH ₂ -CH(C ₈ H ₁₇)(C ₆ H ₁₃)	H	H	H
S-20	-CH ₂ -CH(C ₈ H ₁₇)(C ₆ H ₁₃)	H	H	-CH ₃	H	H	H
S-21	-CH ₂ -CH(C ₈ H ₁₇)(C ₆ H ₁₃)	H	H	-O-C ₈ H ₁₇	H	H	H
S-22	-CH ₂ -CH(C ₈ H ₁₇)(C ₆ H ₁₃)	H	H	-O-CH ₂ -CH(C ₈ H ₁₇)(C ₆ H ₁₃)	H	H	H
S-23	-CH ₂ -CH(C ₈ H ₁₇)(C ₆ H ₁₃)	H	H	-NH-SO ₂ -C ₈ H ₁₇	H	H	H
S-24	-CH ₂ -CH(C ₈ H ₁₇)(C ₆ H ₁₃)	H	H	-O-CH ₂ -CH(C ₂ H ₅)(C ₄ H ₉)	H	H	H
S-25	-CH ₂ -CH(C ₈ H ₁₇)(C ₆ H ₁₃)	H	H	-NH-COO-CH ₂ -CH(C ₂ H ₅)(C ₄ H ₉)	H	H	H
S-26	-C ₁₆ H ₃₃	H	H	-NH-COO-CH ₂ -CH(C ₂ H ₅)(C ₄ H ₉)	H	H	H
S-27	-C ₂₀ H ₄₁	H	H	-NH-COO-CH ₂ -CH(C ₂ H ₅)(C ₄ H ₉)	H	H	H
S-28	-CH ₂ -CH(C ₂ H ₅)(C ₄ H ₉)	H	H	-NH-COO-CH ₂ -CH(C ₈ H ₁₇)(C ₆ H ₁₃)	H	H	H
S-29	-C ₁₆ H ₃₃	H	H	-NH-COO-CH ₂ -CH(C ₈ H ₁₇)(C ₆ H ₁₃)	H	H	H
S-30	-C ₂₀ H ₄₁	H	H	-NH-COO-CH ₂ -CH(C ₈ H ₁₇)(C ₆ H ₁₃)	H	H	H
S-31	-CH ₂ -CH(C ₈ H ₁₇)(C ₆ H ₁₅)	H	H	-NH-COO-CH ₂ -CH(C ₈ H ₁₇)(C ₆ H ₁₃)	H	H	H

[0138]

[表7]

表 7

色素略号	置換基組合せ番号		色素略号	置換基組合せ番号	
	右	左		右	左
ASi-1	S-1	S-1	ASi-32~ASi-61	S-1	S-2~S-31のいずれか
ASi-2	S-2	S-2	ASi-62~ASi-90	S-2	S-3~S-31のいずれか
ASi-3	S-3	S-3	ASi-91~ASi-118	S-3	S-4~S-31のいずれか
ASi-4	S-4	S-4	ASi-119~ASi-145	S-4	S-5~S-31のいずれか
ASi-5	S-5	S-5	ASi-146~ASi-171	S-5	S-6~S-31のいずれか
ASi-6	S-6	S-6	ASi-172~ASi-196	S-6	S-7~S-31のいずれか
ASi-7	S-7	S-7	ASi-197~ASi-220	S-7	S-8~S-31のいずれか
ASi-8	S-8	S-8	ASi-221~ASi-243	S-8	S-9~S-31のいずれか
ASi-9	S-9	S-9	ASi-244~ASi-265	S-9	S-10~S-31のいずれか
ASi-10	S-10	S-10	ASi-266~ASi-286	S-10	S-11~S-31のいずれか
ASi-11	S-11	S-11	ASi-287~ASi-306	S-11	S-12~S-31のいずれか
ASi-12	S-12	S-12	ASi-307~ASi-325	S-12	S-13~S-31のいずれか
ASi-13	S-13	S-13	ASi-326~ASi-343	S-13	S-14~S-31のいずれか
ASi-14	S-14	S-14	ASi-344~ASi-360	S-14	S-15~S-31のいずれか
ASi-15	S-15	S-15	ASi-361~ASi-376	S-15	S-16~S-31のいずれか
ASi-16	S-16	S-16	ASi-377~ASi-391	S-16	S-17~S-31のいずれか
ASi-17	S-17	S-17	ASi-392~ASi-405	S-17	S-18~S-31のいずれか
ASi-18	S-18	S-18	ASi-406~ASi-418	S-18	S-19~S-31のいずれか
ASi-19	S-19	S-19	ASi-419~ASi-430	S-19	S-20~S-31のいずれか
ASi-20	S-20	S-20	ASi-431~ASi-441	S-20	S-21~S-31のいずれか
ASi-21	S-21	S-21	ASi-442~ASi-451	S-21	S-22~S-31のいずれか
ASi-22	S-22	S-22	ASi-452~ASi-460	S-22	S-23~S-31のいずれか
ASi-23	S-23	S-23	ASi-461~ASi-468	S-23	S-24~S-31のいずれか
ASi-24	S-24	S-24	ASi-469~ASi-475	S-24	S-25~S-31のいずれか
ASi-25	S-25	S-25	ASi-476~ASi-481	S-25	S-26~S-31のいずれか
ASi-26	S-26	S-26	ASi-482~ASi-486	S-26	S-27~S-31のいずれか
ASi-27	S-27	S-27	ASi-487~ASi-490	S-27	S-28~S-31のいずれか
ASi-28	S-28	S-28	ASi-491~ASi-493	S-28	S-29~S-31のいずれか
ASi-29	S-29	S-29	ASi-494~ASi-495	S-29	S-30~S-31のいずれか
ASi-30	S-30	S-30	ASi-496	S-30	S-31
ASi-31	S-31	S-31			

[0139] 色素 (ASi) の中でも、左右対称の色素 (ASi) として、色素 (ASi-1)、色素 (ASi-2)、色素 (ASi-3)、色素 (ASi-19)、色素 (ASi-22)、色素 (ASi-24)、色素 (ASi-25)、色素 (ASi-28)、色素 (ASi-31) 等が好ましく、色素 (ASi-1)、色素 (ASi-19)、色素 (ASi-22)、色素 (ASi-25)、色素 (ASi-31) 等がより好ましい。

[0140] 色素 (ASi) の中でも、左右非対称の色素 (ASi) として、左右の組合せが S-19 と、S-24、S-25、および S-28 のいずれかの組合

せである色素 (ASi-423)、色素 (ASi-424)、色素 (ASi-427) S-22 と、S-31 の組合せである色素 (ASi-460)、S-24 と、S-25 および S-28 のいずれかの組合せである色素 (ASi-469)、色素 (ASi-472) 等が好ましい。

[0141] 式 (ASii) で示される化合物としては、より具体的には、各骨格に結合する原子または基が、以下の表 8 に示される化合物が挙げられる。表 8 に示す全ての化合物において、 $R^{171} \sim R^{178}$ および Y^3 は式の左右で同一である。表 8 中、 $-C_4H_9$ 等のアルキル基は全て直鎖のアルキル基である。

[0142] [表 8]

表 8

色素略号	置換基								
	R^{171}	R^{172}	R^{173}	R^{174}	R^{175}	R^{176}	R^{177}	R^{178}	Y^3
ASii-1	$-C_8H_{17}$	H	H	H	H	H	H	H	C-H
ASii-2	$-CH_2-CH(C_8H_{17})(C_6H_{13})$	H	H	$-CH_3$	H	H	H	H	C-H
ASii-3	$-CH_2-CH(C_8H_{17})(C_6H_{13})$	H	H	$-OCH_3$	H	H	H	H	C-H
ASii-4	$-CH_2-CH(C_8H_{17})(C_6H_{13})$	H	H	H	H	H	H	H	C- CH_3
ASii-5	$-CH_2-CH(C_8H_{17})(C_6H_{13})$	H	H	H	H	H	H	H	C- OCH_3
ASii-6	$-CH_2-CH(C_8H_{17})(C_6H_{13})$	H	H	H	H	H	H	H	N
ASii-7	$-CH_2-CH(C_8H_{17})(C_6H_{13})$	H	H	H	H	H	H	H	C-H
ASii-8	$-CH_2-CH(C_8H_{17})(C_6H_{13})$	H	H	$-O-C_8H_{17}$	H	H	H	H	C-H
ASii-9	$-C_{16}H_{33}$	H	H	$-CH_3$	H	H	H	H	C-H
ASii-10	$-C_{16}H_{33}$	H	H	$-OCH_3$	H	H	H	H	C-H
ASii-11	$-C_{16}H_{33}$	H	H	H	H	H	H	H	C- CH_3
ASii-12	$-C_{16}H_{33}$	H	H	H	H	H	H	H	C- OCH_3
ASii-13	$-C_{16}H_{33}$	H	H	H	H	H	H	H	N
ASii-14	$-C_{16}H_{33}$	H	H	H	H	H	H	H	C-H
ASii-15	$-C_{16}H_{33}$	H	H	$-O-C_8H_{17}$	H	H	H	H	C-H
ASii-16	$-C_{20}H_{41}$	H	H	$-O-C_8H_{17}$	H	H	H	H	C-H
ASii-17	$-CH_2-CH(C_2H_5)(C_4H_9)$	H	H	$-O-C_8H_{17}$	H	H	H	H	C-H

[0143] 色素 (ASii) としては、これらの中でも、色素 (ASii-1) ~ 色素 (ASii-8)、色素 (ASii-10)、色素 (ASii-15) ~ 色素 (ASii-17) 等が好ましく、色素 (ASii-8)、色素 (ASii-15) ~ 色素 (ASii-17) 等がより好ましい。

[0144] なお、色素 (ASi) および色素 (ASii) は、例えば、European Journal of Medical Chemistry, 54 647, (2012)、さらに色素 (ASii) については、Or

g. Lett. 18, 5232 (2016)に記載された方法でスクアリリウム環の両側に導入する化合物を製造し、該化合物を、例えば、Organic Letters, 8, 111, (2006)に記載された方法でスクアリン酸の対角線上の2箇所を導入することで製造可能である。また、非対称型の構造については、Dyes and Pigments, 141, 457, (2017)に記載の方法で製造可能である。

[0145] 色素 (ASiii) としては、より具体的には、 $R^{11} \sim R^{16}$ が、以下の表9に示される化合物が挙げられる。表9に示す全ての化合物において、 $R^{11} \sim R^{16}$ は、スクアリリウム骨格の左右で全て同一である。表9中、 C_nH_{2n+1} (n は3以上の整数)で示されるアルキル基は、直鎖のアルキル基を示す。

[0146] [表9]

表9

色素略号	R^{11}	R^{12}	R^{13}	R^{14}	R^{15}	R^{16}
ASiii-1	H	基1a	基1a	H	基11	
ASiii-2	H	基1a	基1a	H	$-C_3H_7$	$-C_3H_7$
ASiii-3	H	基1a	基1a	H	基1a	基1a
ASiii-4	$-C_{12}H_{25}$	$-C_8H_{17}$	$-C_8H_{17}$	H	基11	
ASiii-5	H	基P1	基P1	H	基1a	基1a
ASiii-6	H	基P1	基P1	H	基11	
ASiii-7	H	基P6	基P6	H	基1a	基1a
ASiii-8	H	基3a	基3a	H	基1a	基1a
ASiii-9	H	基3a	基3a	H	基11	
ASiii-10	H	基9a	基9a	H	基1a	基1a
ASiii-11	H	基9a	基9a	H	基11	
ASiii-12	H	基N1	基N1	H	基1a	基1a
ASiii-13	H	基1a	基1a	H	基3a	基3a
ASiii-14	H	基3a	基3a	H	基3a	基3a
ASiii-15	H	基9a	基9a	H	基3a	基3a
ASiii-16	H	基P1	基P1	H	基3a	基3a
ASiii-17	H	基P6	基P6	H	基3a	基3a

[0147] 色素 (ASiii) のうちでも、耐光性を高く維持できる点からは、色素 (ASiii-3)、色素 (ASiii-8)、色素 (ASiii-10)

、色素 (AS i i i - 13)、色素 (AS i i i - 14)、色素 (AS i i i - 15) が好ましい。また、溶媒への溶解性の点からは、色素 (AS i i i - 1)、色素 (AS i i i - 2)、色素 (AS i i i - 3)、色素 (AS i i i - 5)、色素 (AS i i i - 7)、色素 (AS i i i - 8)、色素 (AS i i i - 10)、色素 (AS i i i - 12)、色素 (AS i i i - 13)、色素 (AS i i i - 17) が好ましい。合成が容易な点からは、色素 (AS i i i - 1)、色素 (AS i i i - 5)、色素 (AS i i i - 6)、色素 (AS i i i - 9)、色素 (AS i i i - 16) が好ましい。

[0148] 色素 (AS i i i) は、中央のスクリン骨格から両端のアミノ基 ($-NR^{15}R^{16}$) まで炭素-炭素原子の二重結合が4つ以上あることにより、 π 共役構造が大きくなるので、近赤外光の長波長側に高い吸収特性を有する。また、余計なベンゼン環を含まないので、可視光、とくに可視光の中でも短波長側の青色透過率が高い。さらに、色素 (AS i i i) は、 R^{15} と R^{16} が窒素原子に芳香環が直接結合するような構成ではない場合、 R^{15} と R^{16} が直結するアミノ基からシクロペンタジチオフェン環への電子供与性が強くなり、短波長側の可視光透過率が高くなり、かつ、より長波長側の近赤外光に高い吸収特性を発現する点で好ましい。

[0149] 色素 (AS i i i) によれば、例えば、ジクロロメタンに溶解して測定される波長400~1200nmの吸収スペクトルにおいて、最大吸収波長 λ_{max} を800~1000nmとする吸収特性が得られる。また、範囲を限定して、最大吸収波長 λ_{max} を850~980nmとする吸収特性も得られる。このような吸収特性は、例えば、850~1050nmに吸収極大が求められる近赤外光の透明指紋センサー、生体オキシセンサーに用いられる光電変換材料層として好適な特性である。

[0150] 色素 (AS i i i) は、例えば、3, 4-ジヒドロキシー-3-シクロブテン-1, 2-ジオン (スクアリン酸) と、スクアリン酸と結合して式 (AS i i i) に示す構造を形成可能なアミノ基末端を有するシクロペンタジチオフェン誘導体とを反応させて製造できる。例えば、色素 (AS i i i) が左

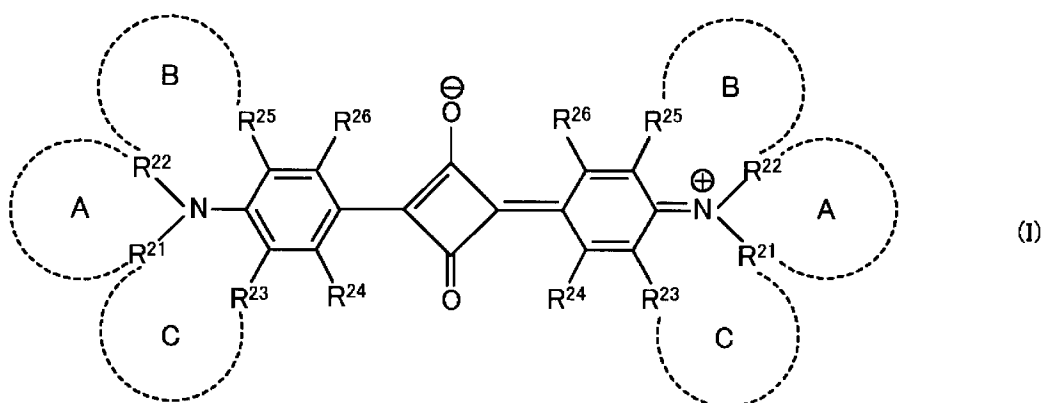
右対称の構造である場合、スクアリン酸 1 当量に対して上記範囲で所望の構造のシクロペンタジチオフェン誘導体 2 当量を反応させればよい。

[0151] 色素 (A) であり、(5-1) を満足するスクアリリウム色素としては、以下の (5-2) の分子構造を有するスクアリリウム色素が好ましい。

(5-2) 下記式 (I) ~ (I I I) のいずれかで表されるスクアリリウム色素。

[0152] 色素 (I) ~ (I I I) は、上記吸光度曲線において、 $\lambda_{\max(A)DCM}$ の吸収ピークが可視光側で急峻な傾きを有するとともに、保存安定性および光に対する安定性が高いのが好ましい。

[0153] [化11]

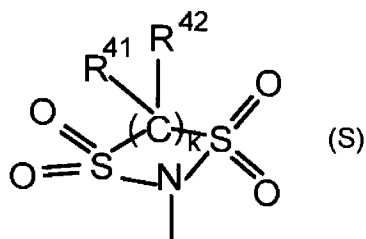


[0154] ただし、式 (I) 中の記号は以下のとおりである。

R^{24} および R^{26} 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、 $-NR^{27}R^{28}$ (R^{27} および R^{28} は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、 $-C(=O)-R^{29}$ (R^{29} は、水素原子、置換基を有していてもよい炭素数 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いてもよい炭素数 7 ~ 18 のアルアリール基)、 $-NHR^{30}$ 、または、 $-SO_2-R^{30}$ (R^{30} 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 (R^{41} 、 R^{42} は、独立して、水素原子、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。

[0155] [化12]



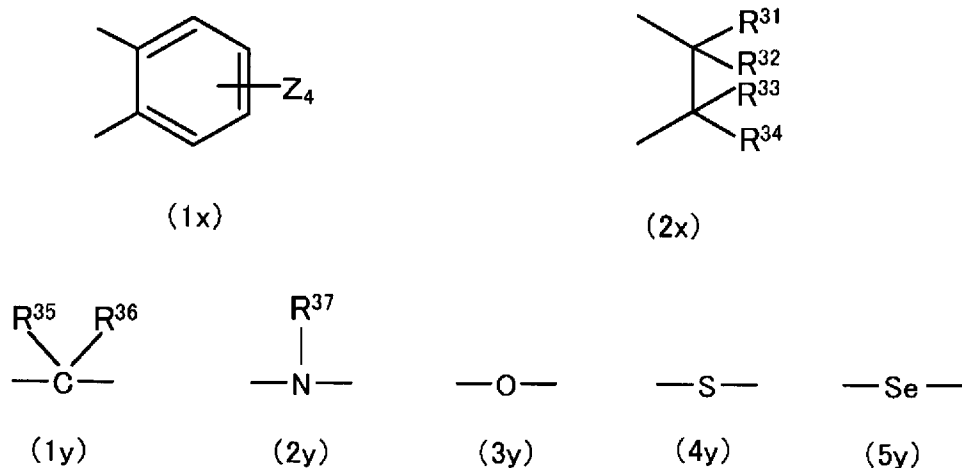
[0156] R^{21} と R^{22} 、 R^{22} と R^{25} 、および R^{21} と R^{23} は、互いに連結して窒素原子と共に員数が5または6のそれぞれ複素環A、複素環B、および複素環Cを形成してもよい。

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のアリー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。

[0157] 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-X¹-Y¹-および-X²-Y²- (窒素に結合する側がX¹およびX²)として、X¹およびX²がそれぞれ下記式(1x)または(2x)で示される基であり、Y¹およびY²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。X¹およびX²が、それぞれ下記式(2x)で示される基の場合、Y¹およびY²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。

[0158]

[化13]



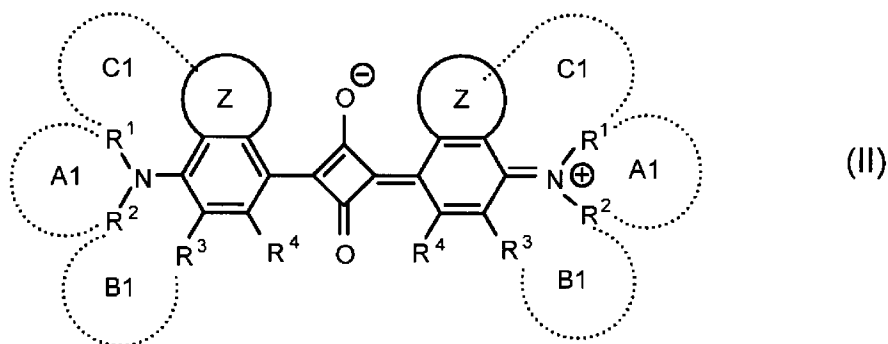
[0159] 式(1x)中、4個のZは、それぞれ独立して水素原子、水酸基、炭素数1～6のアルキル基もしくはアルコキシ基、または $\text{—NR}^{38}\text{R}^{39}$ (R^{38} および R^{39} は、それぞれ独立して、水素原子または炭素数1～20のアルキル基を示す)を示す。 $\text{R}^{31}\sim\text{R}^{36}$ はそれぞれ独立して水素原子、炭素数1～6のアルキル基または炭素数6～10のアリール基を、 R^{37} は炭素数1～6のアルキル基または炭素数6～10のアリール基を示す。

[0160] R^{27} 、 R^{28} 、 R^{29} 、 $\text{R}^{31}\sim\text{R}^{37}$ 、複素環を形成していない場合の $\text{R}^{21}\sim\text{R}^{23}$ 、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。

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。

[0161]

[化14]

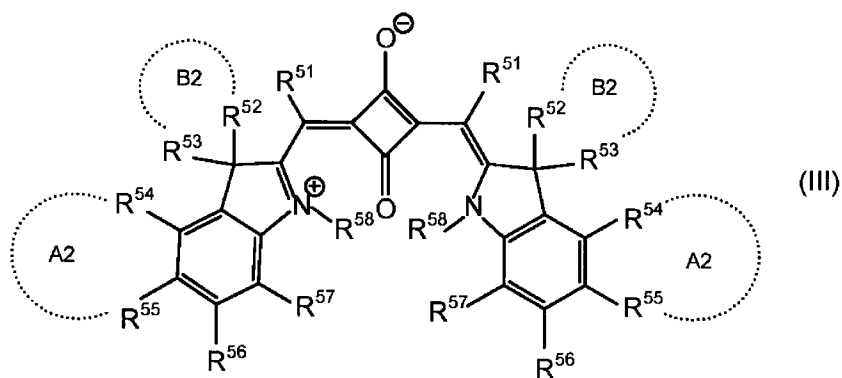


[0162] ただし、式 (I I) 中の記号は以下のとおりである。

環 Z は、それぞれ独立して、ヘテロ原子を環中に 0 ～ 3 個有し、かつ置換されていてもよい、5 員環または 6 員環であり、

R¹ と R²、R² と R³、および R¹ と環 Z を構成する炭素原子またはヘテロ原子は、互いに連結して窒素原子とともにそれぞれヘテロ環 A 1、ヘテロ環 B 1 およびヘテロ環 C 1 を形成していてもよく、ヘテロ環を形成していない場合、R¹ および R² は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、または、炭素原子間に不飽和結合、ヘテロ原子、飽和もしくは不飽和の環構造を含んでもよく、置換基を有してもよい炭化水素基を示し、R³ および R⁴ は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、または炭素原子間にヘテロ原子を含んでもよいアルキル基もしくはアルコキシ基を示す。

[0163] [化15]



[0164] ただし、式 (I I I) 中の記号は以下のとおりである。

R⁵¹ は、それぞれ独立にハロゲン原子、または、置換基を有してもよい炭

素数 1 ～ 3 のアルキル基を示し、

$R^{52} \sim R^{58}$ は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、または、置換基を有してもよい炭素数 1 ～ 10 のアルキル基を示す。

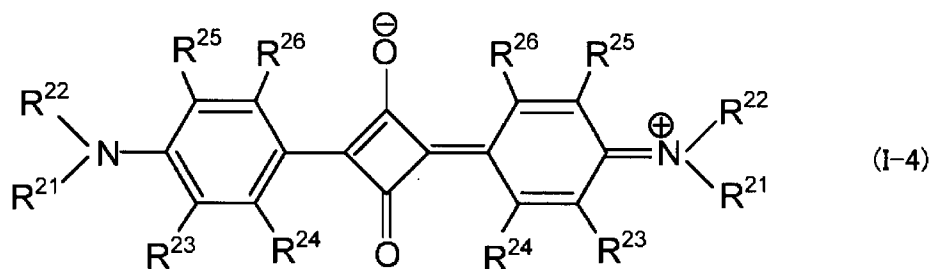
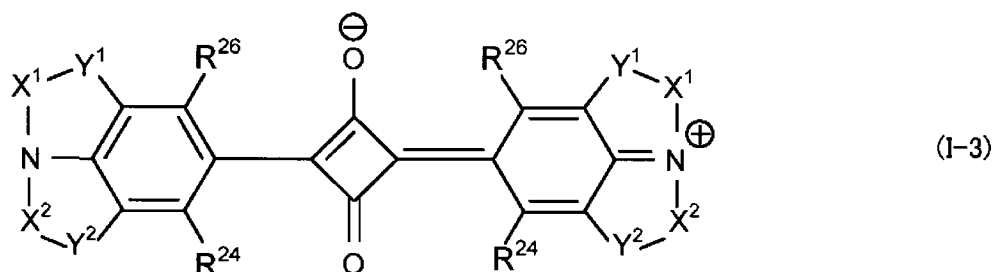
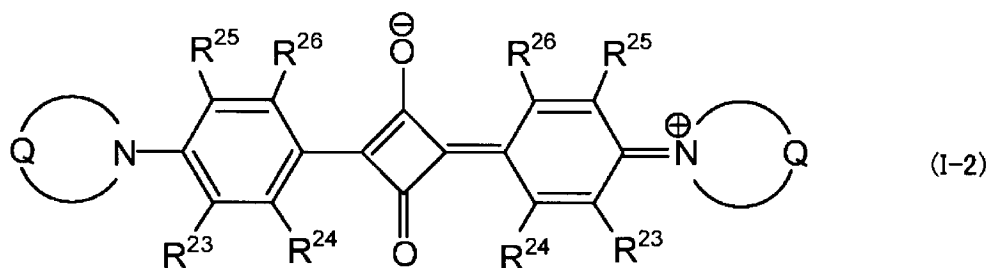
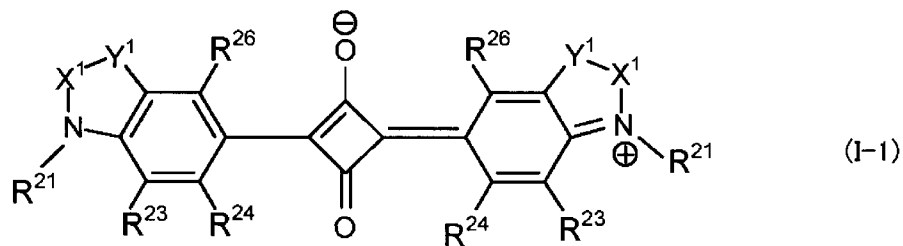
R^{52} と R^{53} は、互いに連結して、炭素数 5 ～ 15 の飽和または不飽和の炭化水素環 B 2 を形成していてもよく、炭化水素環 B 2 の水素原子は炭素数 1 ～ 10 のアルキル基に置換されていてもよく、

R^{54} と R^{55} は、互いに連結してベンゼン環 A 2 を形成していてもよく、ベンゼン環 A 2 の水素原子は炭素数 1 ～ 10 のアルキル基に置換されていてもよい。

[0165] 化合物 (I) としては、例えば、式 (I-1) ～ (I-4) のいずれかで示される化合物が挙げられる。

[0166]

[化16]

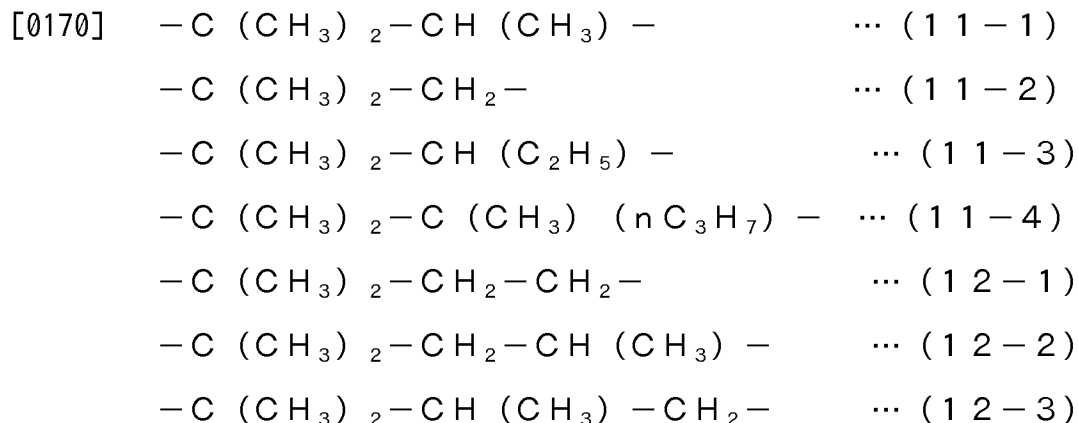


[0167] ただし、式（I-1）～式（I-4）中の記号は、式（I）における同記号の各規定と同じであり、好ましい態様も同様である。

[0168] 化合物（I-1）～（I-4）のうちでも、色素（A）としては、吸収層の可視光透過率を高くできる観点から化合物（I-1）～（I-3）が好ましく、化合物（I-1）が特に好ましい。

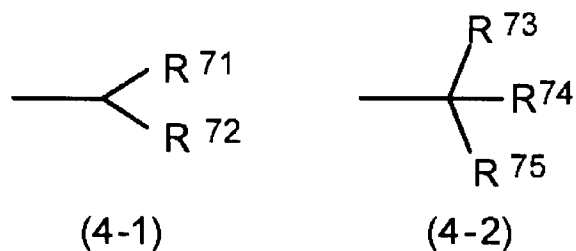
[0169] 化合物（I-1）において、X¹としては、基（2x）が好ましく、Y¹と

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。



[0171] また、化合物（1-1）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（4-2）で示される基がより好ましい。

[0172] [化17]

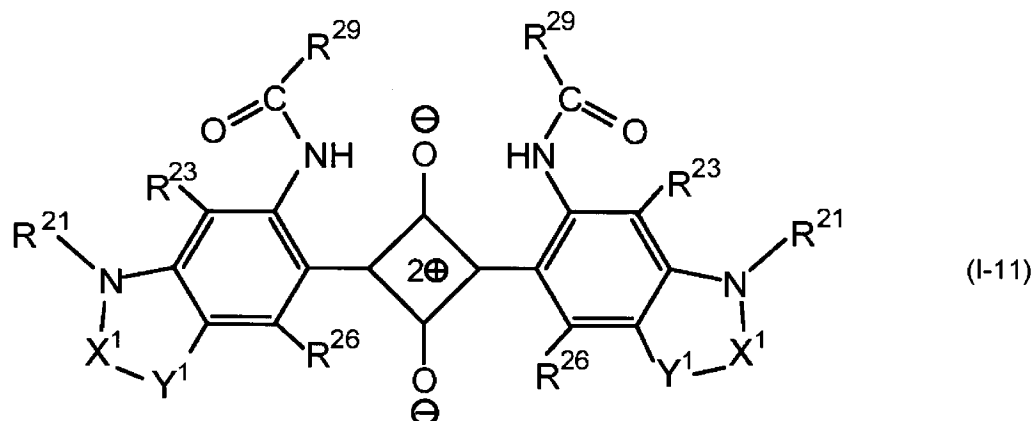


[0173] 式（4-1）および式（4-2）中、 $R^{71} \sim R^{75}$ は、独立して、水素原子、ハロゲン原子、または炭素数1～4のアルキル基を示す。

[0174] 化合物（1-1）において、 R^{24} は $-NR^{27}R^{28}$ が好ましい。 $-NR^{27}R^{28}$ としては、ホスト溶媒や透明樹脂への溶解性の観点から、 $-NH-C(=O)-R^{29}$ が好ましい。化合物（1-1）において、 R^{24} が $-NH-C(=O)-R^{29}$ の化合物を式（1-11）に示す。

[0175]

[化18]



[0176] 化合物（I-11）における、 R^{23} および R^{26} は、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が好ましく、いずれも水素原子がより好ましい。

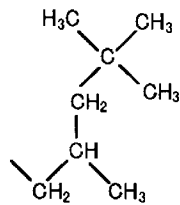
[0177] 化合物（I-11）において、 R^{29} としては、置換基を有していてもよい炭素数1～20のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数6～10のアリール基、または置換基を有していてもよく、炭素原子間に酸素原子を有していてもよい炭素数7～18のアルアリール基が好ましい。置換基としては、フッ素原子等のハロゲン原子、水酸基、カルボキシ基、スルホ基、シアノ基、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のフロロアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数1～6のアシルオキシ基等が挙げられる。

[0178] R^{29} としては、フッ素原子で置換されてもよい直鎖状、分岐鎖状、環状の炭素数1～17のアルキル基、炭素数1～6のフロロアルキル基および／または炭素数1～6のアルコキシ基で置換されてもよいフェニル基、および炭素原子間に酸素原子を有していてもよい炭素数7～18の、末端に炭素数1～6のフッ素原子で置換されていてもよいアルキル基および／または、炭素数1～6のアルコキシ基で置換されてもよいフェニル基を有するアルアリール基から選ばれる基が好ましい。

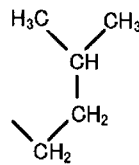
[0179] R^{29} としては、独立して1つ以上の水素原子がハロゲン原子、水酸基、カルボキシ基、スルホ基、またはシアノ基で置換されていてもよく、炭素原子

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よい、少なくとも1以上の分岐を有する炭素数5～25の炭化水素基である基も好ましく使用できる。このような R^{29} としては、例えば、下記式(11a)、(11b)、(12a)～(12e)、(13a)～(13e)で示される基が挙げられる。

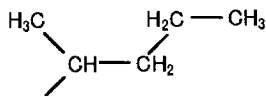
[0180] [化19]



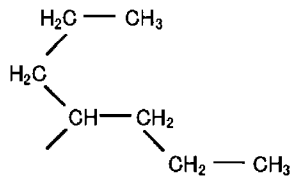
(11a)



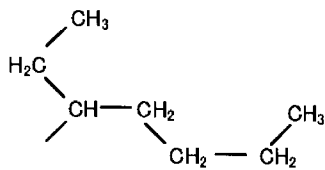
(11b)



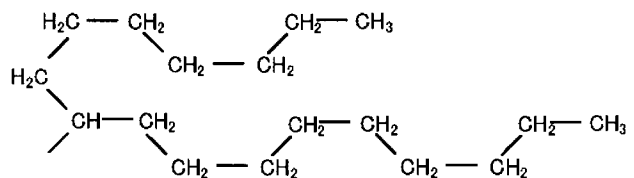
(12a)



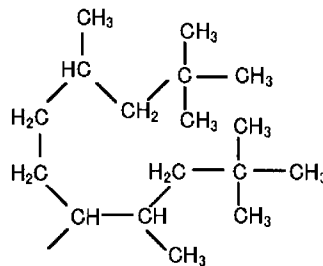
(12b)



(12c)



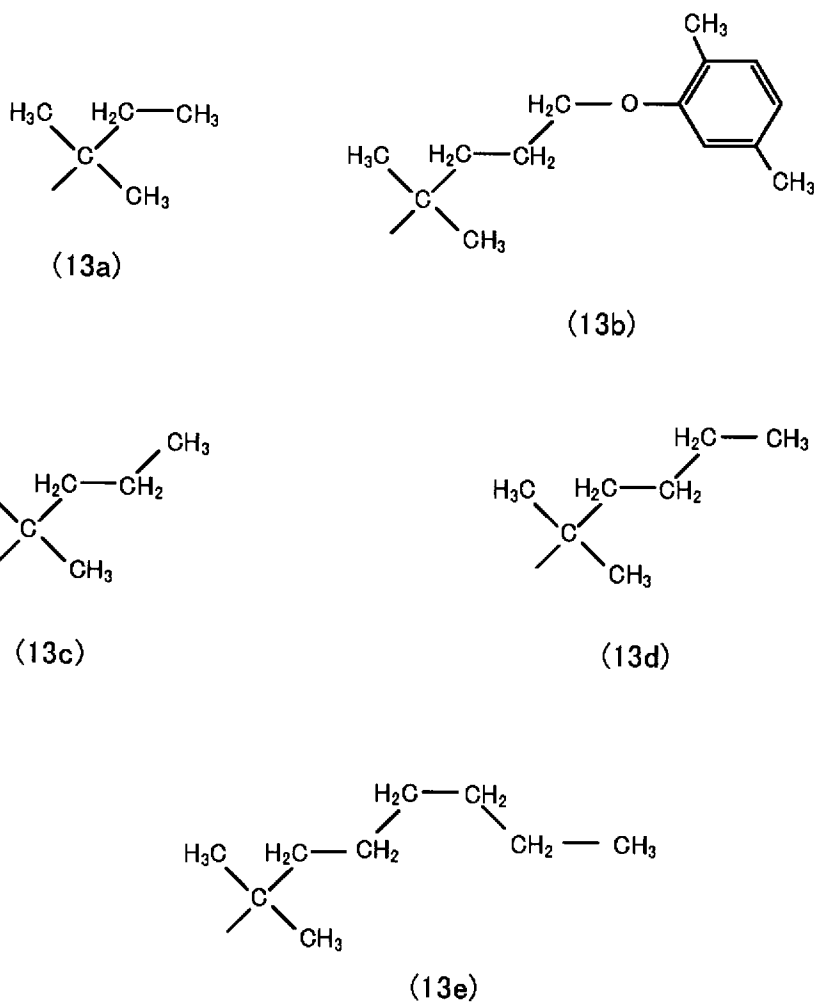
(12d)



(12e)

[0181]

[化20]



[0182] 化合物（1-11）としては、より具体的に、以下の表10に示す化合物が挙げられる。なお、表10において、基（11-1）を（11-1）と示す。他の基についても同様である。以下の他の表においても基の表示は同様である。また、表10に示す化合物は、いずれもスクアリリウム骨格の左右において各記号の意味は同一である。以下の他の表に示すスクアリリウム色素においても同様である。

[0183]

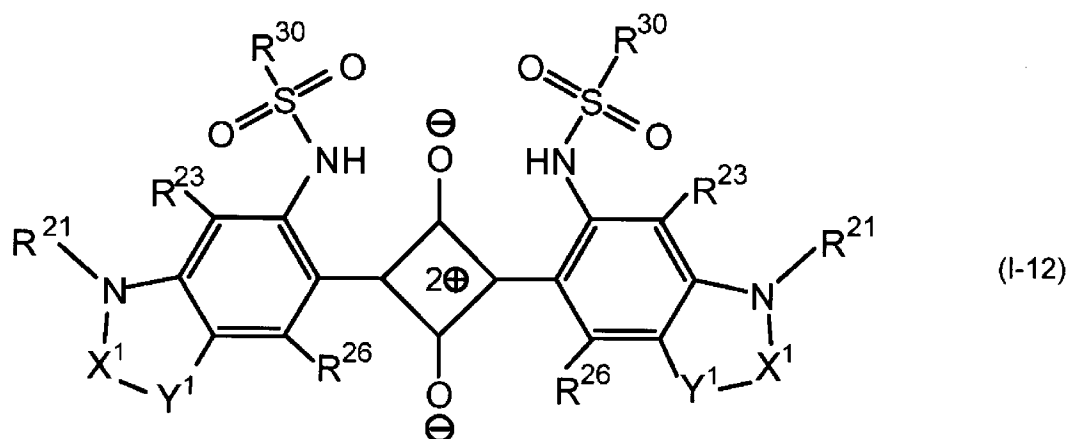
[表10]

表 10

色素略号	置換基				
	$-\text{Y}^1-\text{X}^1-$	R^{21}	R^{29}	R^{23}	R^{26}
I-11-1	(11-1)	$-\text{CH}_3$	(12b)	H	H
I-11-2	(11-1)	$-\text{CH}_3$	(12c)	H	H
I-11-3	(11-1)	$-\text{CH}_3$	(12d)	H	H
I-11-4	(11-1)	$-\text{CH}_3$	(12e)	H	H
I-11-5	(11-1)	$-\text{CH}_2\text{CH}_3$	(12c)	H	H
I-11-6	(11-1)	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	(12c)	H	H
I-11-7	(11-1)	$-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	(12c)	H	H
I-11-8	(11-1)	$-\text{CH}_2\text{CH}_3$	(13b)	H	H
I-11-9	(11-1)	$-\text{CH}_3$	(11b)	H	H
I-11-10	(11-1)	$-\text{CH}_3$	(12a)	H	H
I-11-11	(11-1)	$-\text{CH}_3$	(11a)	H	H
I-11-12	(11-1)	$-\text{CH}_3$	(13a)	H	H
I-11-13	(11-1)	$-\text{CH}_3$	(13b)	H	H
I-11-14	(11-1)	$-\text{CH}_3$	(13c)	H	H
I-11-15	(11-1)	$-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	(12c)	H	H
I-11-16	(11-1)	$-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	(13b)	H	H
I-11-17	(11-1)	$-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	(13c)	H	H
I-11-18	(11-1)	$-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	(13d)	H	H
I-11-19	(11-1)	$-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	(13e)	H	H

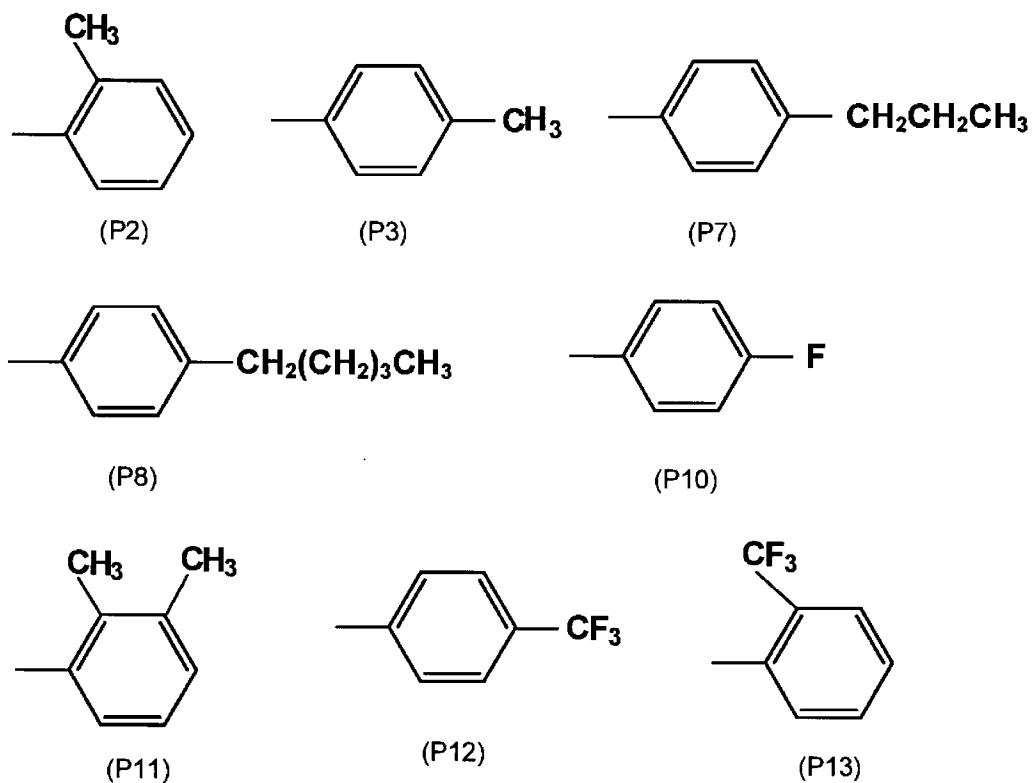
[0184] 化合物 (I-1) において、 R^{24} は、可視光の透過率、特に波長430～550nmの光の透過率を高める観点から、 $-\text{NH}-\text{SO}_2-\text{R}^{30}$ が好ましい。化合物 (I-1) において、 R^{24} が $-\text{NH}-\text{SO}_2-\text{R}^{30}$ の化合物を式 (I-12) に示す。

[0185] [化21]



- [0186] 化合物（ $1-12$ ）における、 R^{23} および R^{26} は、独立して、水素原子、ハロゲン原子、または炭素数 $1\sim6$ のアルキル基もしくはアルコキシ基が好ましく、いずれも水素原子がより好ましい。
- [0187] 化合物（ $1-12$ ）において、 R^{30} は耐光性の点から、独立して、分岐を有してもよい炭素数 $1\sim12$ のアルキル基もしくはアルコキシ基、または不飽和の環構造を有する炭素数 $6\sim16$ の炭化水素基が好ましい。不飽和の環構造としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、フラン、ベンゾフラン等が挙げられる。 R^{30} は、独立して、分岐を有してもよい炭素数 $1\sim12$ のアルキル基もしくはアルコキシ基がより好ましい。なお、 R^{30} を示す各基において、水素原子の一部または全部がハロゲン原子、特にフッ素原子に置換されていてもよい。なお、本フィルタが透明基板を含む構成の場合、水素原子のフッ素原子へ置換は、色素（ $1-12$ ）を含有する吸収層と透明基板との密着性が落ちない程度とする。
- [0188] 不飽和の環構造を有する R^{30} として具体的には、下記式（ $P2$ ）、（ $P3$ ）、（ $P7$ ）、（ $P8$ ）、（ $P10$ ）～（ $P13$ ）で示される基が挙げられる。
- [0189]

[化22]



[0190] 化合物（1-12）としては、より具体的に、以下の表11に示す化合物が挙げられる。

[0191]

[表11]

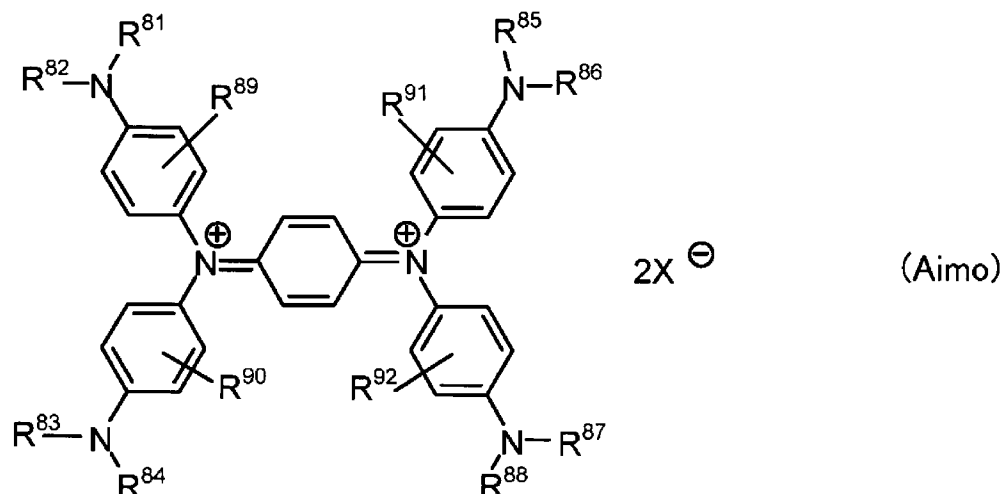
表 11

色素略号	置換基				
	$-Y^1-X^1-$	R^{21}	R^{30}	R^{23}	R^{26}
I-12-1	(11-1)	$-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$	H	H
I-12-2	(11-1)	$-\text{CH}_3$	$-\text{CF}_3$	H	H
I-12-3	(11-1)	$-\text{CH}_3$	$-\text{CF}_2(\text{CF}_2)_2\text{CF}_3$	H	H
I-12-4	(11-1)	$-\text{CH}_3$	(P13)	H	H
I-12-5	(11-1)	$-\text{CH}_3$	(P11)	H	H
I-12-6	(11-1)	$-\text{CH}_3$	(P7)	H	H
I-12-7	(11-1)	$-\text{CH}_3$	(P8)	H	H
I-12-8	(11-1)	$-\text{CH}_3$	(P12)	H	H
I-12-9	(11-1)	$-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	$-\text{CF}_3$	H	H
I-12-10	(11-1)	$-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	$-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	H	H
I-12-11	(11-1)	$-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	(P10)	H	H
I-12-12	(11-1)	$-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	(P3)	H	H
I-12-13	(11-1)	$-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	H	H
I-12-14	(11-1)	$-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	(P7)	H	H
I-12-15	(11-1)	$-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	$-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$	H	H
I-12-16	(11-1)	$-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	(P12)	H	H
I-12-17	(11-1)	$-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	$-\text{CF}_2(\text{CF}_2)_2\text{CF}_3$	H	H
I-12-18	(11-1)	$-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	(P2)	H	H
I-12-19	(11-1)	$-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	(P8)	H	H
I-12-20	(11-1)	$-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	$-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$	H	H
I-12-21	(11-1)	$-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	$-\text{CF}_3$	H	H
I-12-22	(11-1)	$-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	$-\text{CF}_2(\text{CF}_2)_2\text{CF}_3$	H	H
I-12-23	(11-4)	$-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	$-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$	H	H
I-12-24	(11-4)	$-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	$-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$	H	H

[0192] 化合物 (I) ~ (III) は、それぞれ公知の方法で、製造できる。化合物 (I) について、化合物 (I-11) は、例えば、米国特許第 5, 543, 086 号明細書に記載された方法で製造できる。化合物 (I-12) は、例えば、米国特許出願公開第 2014/0061505 号明細書、国際公開第 2014/088063 号に記載された方法で製造可能である。化合物 (III) については、国際公開第 2017/135359 号に記載された方法で製造可能である。

[0193] 色素 (A) であるジイモニウム色素として、下記式 (Aimo) で示される色素 (A) が挙げられる。

[0194] [化23]



[0195] 式 (Aimo) 中、X⁻は陰イオンを表し、例えば、Cl⁻、Br⁻、I⁻、F⁻、ClO₄⁻、BF₄⁻、PF₆⁻、SbF₆⁻、CF₃SO₃⁻、CH₃C₆H₄SO₃⁻、(R_fSO₂)₂N⁻、(R_fSO₂)₃C⁻等を挙げられる。これらのなかでも、(R_fSO₂)₂N⁻、(R_fSO₂)₃C⁻が好ましく、(R_fSO₂)₂N⁻がより好ましい。

[0196] ここで、R_fは、炭素数1～4のフルオロアルキル基であり、炭素数1～2のフルオロアルキル基であることが好ましく、炭素数1のフルオロアルキル基であることがより好ましい。炭素数が上記範囲内であると、耐熱性、耐湿性等の耐久性、および後述する有機溶媒への溶解性が良好である。このようなR_fとしては、例えば、-CF₃、-C₂F₅、-C₃F₇、-C₄F₉等のパーフルオロアルキル基、-C₂F₄H、-C₃F₆H、-C₂F₈H等が挙げられる。

[0197] 耐湿性の観点からは、上記フルオロアルキル基は、パーフルオロアルキル基であることが好ましく、トリフルオロメチル基であることがより好ましい。

[0198] 式 (Aimo) 中、R⁸¹～R⁸⁸は、水素原子、アルキル基、アリール基、アルケニル基、またはアルキニル基を表わし、それぞれ同じであっても、異なってもよい。また、R⁸⁹～R⁹²は、水素原子、ハロゲン原子、アミノ

基、シアノ基、ニトロ基、カルボキシ基、アルキル基、またはアルコキシ基を表わし、それぞれ同じであっても、異なってもよい。

[0199] $R^{81} \sim R^{88}$ の具体例としては、アルキル基として、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*s*o*-プロピル基、*n*-ブチル基、*s*-ブチル基、*i*s*o*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*t*-ペンチル基、*n*-アミル基、*n*-ヘキシル基、*n*-オクチル基、*t*-オクチル基等が挙げられる。

[0200] これらのアルキル基は、アルコキシカルボニル基、ヒドロキシ基、スルホ基、カルボキシ基、シアノ基等の置換基を有していてもよい。置換基を有する場合の $R^{81} \sim R^{88}$ の具体例としては、2-ヒドロキシエチル基、2-シアノエチル基、3-ヒドロキシプロピル基、3-シアノプロピル基、メトキシエチル基、エトキシエチル基、ブトキシエチル基等が挙げられる。

[0201] アリール基としては、例えば、フェニル基、フルオロフェニル基、クロロフェニル基、トリル基、ジエチルアミノフェニル基、ナフチル基、ベンジル基、*p*-クロロベンジル基、*p*-フロロベンジル基、*p*-メチルベンジル基、2-フェニルメチル基、2-フェニルプロピル基、3-フェニルプロピル基、 α -ナフチルメチル基、 β -ナフチルエチル基等が挙げられる。これらのアリール基は、ヒドロキシ基、カルボキシ基等の置換基を有してもよい。

[0202] アルケニル基としては、ビニル基、プロペニル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、ヘプテニル基、オクテニル基等が挙げられる。これらのアルケニル基は、ヒドロキシ基、カルボキシ基等の置換基を有してもよい。

[0203] アルキニル基としては、例えば、プロピニル基、ブチニル基、2-クロロブチニル基、ペンチニル基、ヘキシニル基等が挙げられる。これらのアルキニル基は、ヒドロキシ基、カルボキシ基等の置換基を有してもよい。

[0204] これらの中でも、炭素数4～6の直鎖状または分岐状のアルキル基が好ましい。炭素数4以上とすることにより、有機溶媒に対する溶解性が良好にな

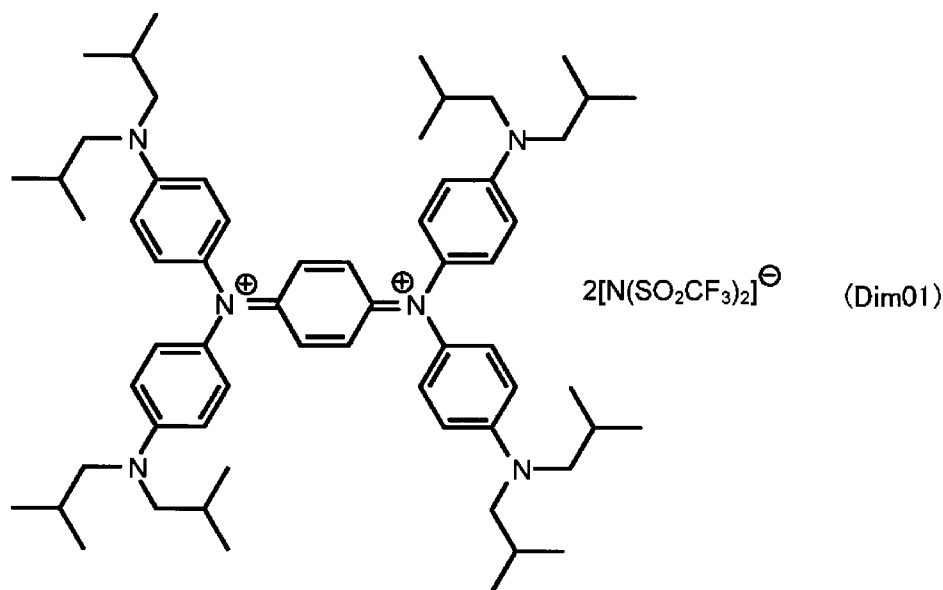
り、炭素数6以下とすることにより耐熱性が向上する。耐熱性が向上する理由としては、このジイモニウム系色素の融点が上昇するからと考えられる。

[0205] $R^{89} \sim R^{92}$ の具体例としては、水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ジエチルアミノ基、ジメチルアミノ基、シアノ基、ニトロ基、メチル基、エチル基、プロピル基、トリフルオロメチル基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基等が挙げられる。

[0206] 上記式 (A i m o) で表されるジイモニウム色素の市販品を例示すると、例えば、日本化薬 (株) 製の K a y a s o r b I R G - 0 2 2、同 I R G - 0 2 3、同 I R G - 0 2 4、同 I R G - 0 6 8、同 I R G - 0 6 9、同 I R G - 0 7 9、日本カーリット (株) 製の C I R - 1 0 8 1、C I R - 1 0 8 3、C I R - 1 0 8 5、C I R - R L (以上、いずれも商品名) 等が挙げられる。

[0207] 色素 (A) であるジイモニウム色素として、典型的には、下記式 (D i m 0 1) で示される色素 (A) が挙げられる。

[0208] [化24]



[0209] 吸収層は、色素 (A) 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。2 種以上を含有する場合、各色素 (A) の最大吸収波長 $\lambda_{\max(A) \text{ DCM}}$ が異なることが好ましい。2 種以上の色素 (A) における

最大吸収波長 $\lambda_{\max(A)DCM}$ の差は、例えば、50～300 nmの範囲が好ましく、50～200 nmがより好ましい。なお、色素(A)が2種以上の化合物からなる場合は、個々の化合物が色素(A)の性質を必ずしも有する必要はなく、混合物として、色素(A)の性質を有すればよい。

[0210] 色素(A)の好ましい2種以上の組み合わせとしては、例えば、色素(A)のうち比較的短波長側に最大吸収波長を有する色素(A)を色素Sとし、比較的長波長側に最大吸収波長を有する色素(A)を色素Lとし、色素Sと色素Lの最大吸収波長の上に最大吸収波長を有する色素(A)を色素Mとして、色素S、色素Mおよび色素Lから2種以上を選択して組み合わせるのが好ましい。

[0211] 具体的には、色素Sと色素Mの組み合わせ、色素Sと色素Lの組み合わせ、色素Mと色素Lの組み合わせ、色素Sと色素Mと色素Lの組み合わせが挙げられる。なお、色素Sの最大吸収波長 $\lambda_{\max(A)DCM}$ は、650～750 nmの波長領域にあるのが好ましく、680～730 nmの波長領域にあるのがより好ましい。色素Mの最大吸収波長 $\lambda_{\max(A)DCM}$ は、800～1100 nmの波長領域にあるのが好ましく、830～960 nmの波長領域にあるのがより好ましい。色素Lの最大吸収波長 $\lambda_{\max(A)DCM}$ は、1100～1200 nmの波長領域にあるのが好ましく、1100～1150 nmの波長領域にあるのがより好ましい。

[0212] この場合、色素Mが上記(4-1)を満足する色素(A)に相当する。また、色素Sが上記(5-1)を満足する色素(A)に相当する。

[0213] その他のNIR吸収色素としては、例えば、クロコニウム色素、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、ポリメチン色素、フタリド色素、ナフトキノン色素、アントラキノン色素、インドフェノール色素、およびジケトピロロピロール色素が挙げられる。

[0214] UV吸収色素は、具体例に、オキサゾール色素、メロシアニン色素、シアニン色素、ナフタルイミド色素、オキサジアゾール色素、オキサジン色素、オキサゾリジン色素、ナフタル酸色素、スチリル色素、アントラセン色素、

環状カルボニル色素、トリアゾール色素等の色素が挙げられる。この中でも、オキサゾール色素、メロシアニン色素の色素が好ましい。また、UV吸収色素は、吸収層に1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0215] [樹脂 (B)]

樹脂 (B) は、 T_g が 130°C 以上である。 T_g は、DSC測定 (Differential Scanning Calorimetry) により求められる。樹脂 (B) の T_g が 130°C 以上であれば、吸収層は、色素 (A) の耐光性を劣化させることが殆どなく、また、高温使用において色素 (A) の光学特性を維持する耐熱性に優れる。さらに、好ましい態様において、熱や応力による変形が生じにくく、本フィルタにおいて、第1または第2のガラス基材や誘電体多層膜との密着性に優れる。 T_g は、 140°C 以上が好ましく、 150°C 以上がより好ましい。樹脂 (B) において、 T_g の上限は特にはないが、成形加工性等の観点から、 T_g は 400°C 以下が好ましい。

[0216] 樹脂 (B) は、ジクロロメタン中で光学特性 (1-1) ~ (1-4) を満足する色素 (A) との関係において、(1'-1) から (1'-5) の要件を満足できる樹脂が好ましい。

[0217] 樹脂 (B) は、色素 (A) の種類に応じて、例えば、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、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリオレフィン樹脂、シクロオレフィン樹脂、およびポリエステル樹脂等から選ばれる1種以上が使用される。

[0218] 樹脂 (B) は、主鎖にエステル結合、カーボネート結合およびイミド結合から選ばれる少なくとも1種の結合を有する樹脂 (B) を含むことが好ましい。主鎖にこれらの結合を有する樹脂 (B) は、色素 (A) を混ぜた際の可視高透過率の維持と樹脂自体の耐熱性が優れている点で優位である。

[0219] 樹脂 (B) は、これらのなかでも、ポリイミド樹脂、ポリエステル樹脂、

ポリカーボネート樹脂およびシクロオレフィン樹脂が好ましい。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。色素(A)が色素(ACi)～色素(ACi i i)、色素(ASi)～色素(ASi i i)である場合、特に、ポリイミド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂およびシクロオレフィン樹脂が好ましい。

[0220] 樹脂(B)としては、市販品を用いてもよい。市販品としては、ポリエステル樹脂として、OKP4HT、OKP4、B-OKP2、OKP-850(以上、いずれも大阪ガスケミカル(株)製、商品名)、バイロン(登録商標)103(東洋紡(株)製、商品名)等が挙げられる。

[0221] ポリカーボネート樹脂として、Lexan(登録商標)ML9103(sabic社製、商品名)、EP5000(三菱ガス化学(株)製、商品名)、SP3810(帝人(株)製、商品名)、SP1516(帝人(株)製、商品名)、TS2020(帝人(株)製、商品名)、xylex(登録商標)7507(sabic社製、商品名)等が挙げられる。

[0222] ポリイミド樹脂として、ポリイミド樹脂ワニスのネオプリム(登録商標)C-3650(三菱ガス化学(株)製、商品名)、同C-3G30(三菱ガス化学(株)製、商品名)、同C-3450(三菱ガス化学(株)製、商品名)、JL-20(新日本理化製、商品名)、FPC-0220(三菱ガス化学(株)製、商品名)(これらのポリイミド樹脂には、シリカが含まれていてもよい)等が挙げられる。シクロオレフィン樹脂として、ARTON(JSR社製、商品名)等が挙げられる。

[0223] 樹脂(B)の屈折率は、特に制限されない。具体的には、1.45～1.70が好ましく、1.50～1.65がより好ましい。

[0224] 吸収層は、さらに、本発明の効果を損なわない範囲で、密着性付与剤、色調補正色素、レベリング剤、帯電防止剤、熱安定剤、光安定剤、酸化防止剤、分散剤、難燃剤、滑剤、可塑剤等の任意成分を有してもよい。

[0225] 吸収層は、可視光の高い透過性を維持する観点から、上記した色素(A)、その他のNIR吸収色素、UV色素等の色素と樹脂(B)のみで構成され

るのが好ましい。

[0226] 吸収層において色素（A）の含有量は、本フィルタの設計に応じて本フィルタの効果を発揮できるように適宜設定される。吸収層において色素（A）の含有量は、可視光の透過率を確保しつつ、近赤外光、特に、長波長域の近赤外光を遮光する観点から、樹脂（B）100質量部に対して1～15質量部が好ましく、溶解性の観点から1～8質量部がより好ましい。

[0227] 色素（A）において、色素S、色素Mおよび色素Lから選ばれる2種以上を用いる場合、各色素の含有量は、色素（A）全体の合計含有量を上記範囲とした上で、樹脂（B）100質量部に対して1～15質量部が好ましく、溶解性の観点から2～13質量部がより好ましい。

[0228] 本フィルタにおいて、吸収層の厚さは、0.1～100 μ mが好ましい。吸収層が複数層からなる場合、各層の合計の厚さは、0.1～100 μ mが好ましい。厚さが0.1 μ m未満では、所望の光学特性を十分に発現できないおそれがあり、厚さが100 μ m超では、層の平坦性が低下し、吸収率の面内バラツキが生じるおそれがある。吸収層の厚さは、0.3～50 μ mがより好ましい。また、反射層や、反射防止層等の他の機能層を備えた場合、その材質によっては、吸収層が厚すぎると割れ等が生ずるおそれがある。そのため、吸収層の厚さは、0.3～10 μ mがより好ましい。

[0229] 吸収層は、例えば、色素（A）と、樹脂（B）または樹脂（B）の原料成分と、必要に応じて配合される各成分とを、ホスト溶媒に溶解または分散させて塗工液を調製し、これを基材に塗工し乾燥させ、さらに必要に応じて硬化させて形成できる。上記基材は、本フィルタに含まれる第1または第2のガラス基板でもよいし、吸収層を形成する際にのみ使用する剥離性の基材でもよい。また、ホスト溶媒は、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。

[0230] 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、乾燥工程でのの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。上記塗工液を基材上に塗工後、乾燥させることにより吸収層が形成される。また、塗工液が樹脂（B）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。

[0231] また、吸収層は、押出成形によりフィルム状に製造可能でもあり、このフィルムを他の部材に積層し熱圧着等により一体化させてもよい。例えば、本フィルタにおける第1または第2のガラス基板上に、このフィルムを貼着してもよい。

[0232] （接着剤層）

本フィルタにおいて、接着剤層は任意の構成要素である。本フィルタが接着剤層を有する場合、接着剤層は、吸収層と第1のガラス基材の間および吸収層と第2のガラス基材の間の少なくとも一方に設けられ、これらの部材を互いに接着して一体化する機能を有する。接着剤層は光硬化材料または熱硬化材料を含む接着剤層であれば、特に制限なく使用できる。接着剤層は、本フィルタが透過すべき所定の波長の光、例えば、固体撮像素子が信号光として受光する波長域の光に対して透明であることが好ましい。

[0233] 接着剤層は、熱硬化性材料または光硬化性材料を用いて、加熱または紫外線等の光照射によりこれらの硬化性材料を重合固化して形成される。熱硬化性材料に比べて光硬化性材料は重合固化が短時間で完了し、生産性が高い。さらに、光硬化性材料は、硬化の際に光学素子を構成する他の部材が熱による影響を受けにくいため、耐熱性の低い部材を含む場合に有利である。

[0234] 光硬化性材料としては紫外線硬化性材料が好ましく、紫外線硬化性材料を用いる場合は、光重合開始剤を添加することが好ましい。紫外線硬化性材料に対する、光照射波長や重合感度は、紫外線硬化性材料の種類、または、光重合開始剤の種類に依存する。紫外線硬化性材料を用いる場合、照射光としては、250～400nmの波長域の光が用いられ、HgXe放電ランプの発光強度が高いi線（365nm）近傍の光が多く用いられる。

[0235] 熱硬化性材料としては、例えば、Epoxy Technology Inc. 社のエポキシ系EPO-TEK#301、#301-2、#310M

ー 1 等が使用可能である。光硬化性材料としては、例えば、紫外線硬化性材料として、Norland-Products社のメルカプトエステル系NOA60シリーズやエヌ・ティ・ティ・アドバンステクノロジー（株）社のエポキシ系AT3925M、3727E、アクリレート系#18165、#6205等、電気化学工業（株）社製のエンチオール系OP-1020K、OP-1030K、OP-1045K等、東亜合成（株）社製のアクリレート系のアロニックスLCR-0631、LCR-0632等が使用可能である。

[0236] 接着剤層は、光および／または熱で硬化する硬化性材料が硬化した硬化材料を含む層である。接着剤層は必要に応じて、本発明の効果を損なわない範囲で、硬化材料以外に非硬化材料からなる各種添加剤、例えば、UV吸収剤、NIR吸収剤等の吸収剤、重合開始剤や重合禁止剤を含んでもよい。

[0237] 接着剤層の屈折率は、第1のガラス基材、第2のガラス基材、および吸収層が含有する樹脂（B）の屈折率との差が少ないことが好ましい。接着剤層の屈折率は、具体的には、1.45～1.70が好ましく、1.5～1.65がより好ましい。

[0238] 接着剤層は、好ましくは本フィルタが透過すべき所定の波長の光に対して透明である。本フィルタが用いられる光学装置によるが、一般的には少なくとも可視光に対して高透過性を示すとよい。また、接着剤層の厚さは、透明性、接着強度、生産性等の観点から0.5～20 μ mが好ましく、0.5～10 μ mがより好ましい。

[0239] なお、紫外線硬化性材料を用いて接着剤層を形成する場合、紫外線硬化性材料を硬化させるためのUVの照射は、吸収層とは反対側から行うのが好ましい。例えば、図2に示す光学フィルタ10Bや図3に示す光学フィルタ10Cにおいては、第2のガラス基材2B側からUVを照射して接着剤層3を硬化させるのが好ましい。

[0240] （誘電体多層膜）

本フィルタにおいて、誘電体多層膜は任意の構成要素である。誘電体多層

膜は、反射防止層であってもよく、特定の波長域の光を遮蔽する機能を有する反射層であってもよい。誘電体多層膜は、吸収層と接着剤層の間に設けられる場合、接着剤層から吸収層を保護する機能をさらに有する。

[0241] 本フィルタにおいて、第1または第2のガラス基材が近赤外線吸収ガラス基材、特には、(2-1)および(2-2)の要件を満足する近赤外線吸収ガラス基材である場合には、誘電体多層膜は、反射防止層であるのが好ましい。本フィルタにおいて、第1のガラス基材および第2のガラス基材が近赤外線吸収ガラス基材でない場合には、誘電体多層膜は、反射層として吸収層と相互に機能することで、本フィルタにより高いNIR遮蔽性を付与する構成であってもよく、反射防止層であってもよい。

[0242] 反射防止層は、特に可視光の反射を効果的に防止するものが好ましい。反射層としては、例えば、可視光を透過し、吸収層の遮光域以外の波長の光を主に反射する波長選択性を有するものが挙げられる。反射層は、近赤外光を反射する反射領域を有することが好ましい。この場合、反射層の反射領域は、吸収層の近赤外域における遮光領域を含んでもよい。反射層は、上記特性に限らず、所定の波長域の光、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。

[0243] 誘電体多層膜は、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）とを交互に積層して構成される。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2.2~2.5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。

[0244] 一方、低屈折率膜は、好ましくは、屈折率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。

[0245] 誘電体多層膜の合計積層数や膜厚は誘電体多層膜に求められる機能に応じ

て設定できる。誘電体多層膜が、反射防止層の場合、合計積層数は5層～15層程度で反射防止の機能を発揮できる。また、反射防止層の場合、誘電体多層膜の膜厚は、0.5～5 μm が好ましい。

[0246] 誘電体多層膜が、反射層の場合、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、誘電体多層膜の膜厚は、2～10 μm が好ましい。

[0247] 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。

[0248] 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1200nm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。

[0249] (光学フィルタの特性)

本フィルタは、第1のガラス基材と第2のガラス基材の間に吸収層を有し、これらが、それぞれ上記光学特性を有するまたは上記構成を有することで、可視光の透過性を良好に維持しながら、近赤外光の遮蔽性に優れるとともに、近赤外光の遮蔽性の耐久性、特には耐光性と、表面の硬度特性に優れる。本フィルタは、さらに、接着剤層または誘電体多層膜を有してもよい。

[0250] 本フィルタは、表面の硬度特性に関し、具体的には、上記(3-0)の要

件を満足するのが好ましい。本フィルタは、光学特性に関し、具体的には、上記（３－１）～（３－７）の要件をすべて満足することが好ましく、さらに、これらに加えて、上記（３－８）および（３－９）の要件を満足することがより好ましい。

[0251] （３－１）において、 λ_{0-T50} は550～650 nmの波長領域にある。 λ_{0-T50} は、580～630 nmがより好ましい。

（３－２）において、 $T_{0-ave(450-600)}$ は60%以上である。 $T_{0-ave(450-600)}$ は、65%以上がより好ましい。

（３－３）において、 $T_{0-ave(700-1200)}$ は5%以下である。 $T_{0-ave(700-1200)}$ は、3%以下がより好ましい。

（３－４）において、 λ_{30-T50} は550～650 nmの波長領域にある。 λ_{30-T50} は、580～630 nmがより好ましい。

（３－５）において、 $T_{30-ave(450-600)}$ は60%以上である。 $T_{30-ave(450-600)}$ は、65%以上がより好ましい。

（３－６）において、 λ_{0-T50} から λ_{30-T50} を引いた値が0 nm以上10 nm未満である。 λ_{0-T50} から λ_{30-T50} を引いた値は、0 nm以上6 nm未満がより好ましい。

（３－７） $T_{0-ave(450-600)}$ から $T_{30-ave(450-600)}$ を引いた値が0%以上5%未満である。 $T_{0-ave(450-600)}$ から $T_{30-ave(450-600)}$ を引いた値は0%以上3%未満がより好ましい。

[0252] （３－８）入射角0度における波長940 nmの光に対するOD値（ OD_{0-940} ）が3以上である。該OD値（ OD_{0-940} ）は3.5以上がより好ましい。

（３－９）入射角30度における波長940 nmの光に対するOD値（ OD_{30-940} ）が3以上である。該OD値（ OD_{30-940} ）は4以上がより好ましい。

[0253] 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とレーザ光を用いる光学部品をともに有する機器において、撮像装置用の光学フィルタの

用途に有用である。また、本フィルタは、環境光センサー等の光学センサーの用途に有用である。

[0254] 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

[0255] 次に、本発明を実施例によりさらに具体的に説明する。まず、光学フィルタの吸収層に用いる色素（A）の合成例および特性を説明する。次いで、光学フィルタの実施例について説明する。

[0256] （色素の合成および評価）

実施例用の色素（A）として、以下の色素を使用した。

シアニン色素；色素（ACi1-2B）、色素（ACi i i 1-20B）

スクアリリウム色素；色素（ASi-25）、色素（ASi i i i-5）、
色素（I-11-7）

ジイモニウム色素；色素（Dim01）

[0257] 色素（ACi1-2B）については、市販品であるFew Chemicals社製の商品名S2437を準備した。色素（ACi i i 1-20B）、色素（ASi-25）、色素（ASi i i i-5）を以下の方法で合成した。色素（I-11-7）を日本国特許6248945号公報に記載の方法で合成した。色素（Dim01）を日本国特開2014-25016号公報に記載の方法で合成した。

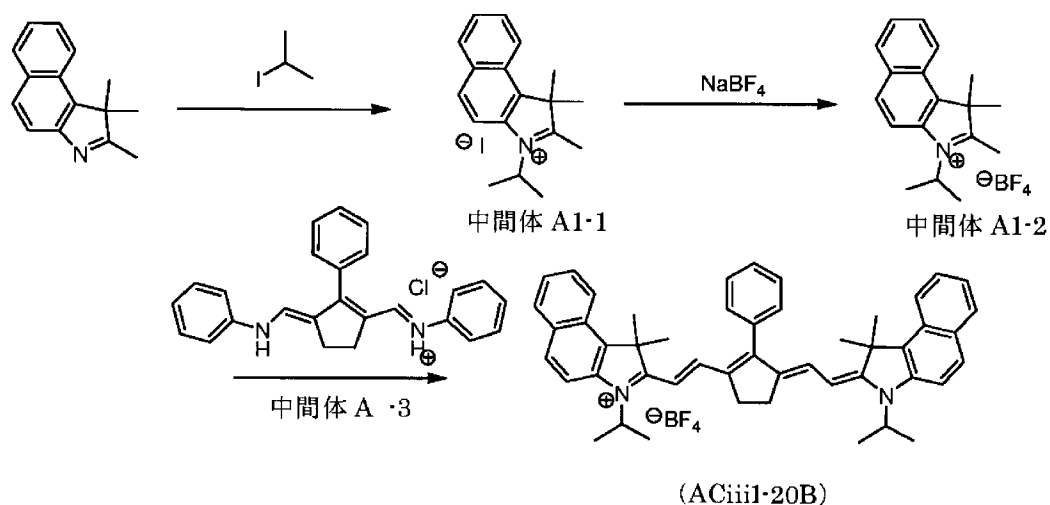
[0258] また、比較例用の色素として、TX-EX-910B（日本触媒社製、フタロシアニン色素）を準備した。

[0259] なお、これらの色素の光学特性の評価には、紫外可視分光光度計（（株）日立ハイテクノロジーズ社製、UH4150形）を用い、以下の光学特性（分光透過率曲線）の評価にも同様に、UH4150を用いた。

[0260] [合成例1]

以下に示す反応経路にしたがい、色素（ACiii1-20B）を合成した。

[0261] [化25]



[0262] <ステップ1>

1 Lナスフラスコに2, 3, 3-Trimethyl-4, 5-benzoo-3H-indole (25 g、120 mmol) と2-ヨードプロパン (82 g、450 mmol) を加え、120℃で60 h 攪拌した。得られたピンク色の固体をテトラヒドロフラン溶液で洗浄し、固体状の中間体 A1-1 (35 g、収率84%) を得た。

[0263] <ステップ2>

1 Lナスフラスコにステップ1で得られた中間体 A1-1 (25 g、64 mmol) とメタノール (100 ml)、アセトン (100 ml) を入れ、80℃で攪拌した。別に用意した500 mlのナスフラスコにテトラフルオロホウ酸ナトリウム (10 g、87 mmol)、水 (100 ml)、アセトン (100 ml) を入れ、溶解したテトラフルオロホウ酸ナトリウム溶液を中間体 A1-1 が入ったナスフラスコに注ぎ入れ、80℃で14 h 攪拌した。その後、メタノール、アセトンの溶媒を除去し、ジクロロメタンで抽出を行った。カラムクロマトグラフィー (ジクロロメタン：メタノール=1000：40) にて単離し、溶媒除去し、ヘキサン洗浄後、白色固体の中間体 A

1-2 (18 g、収率83%)を得た。

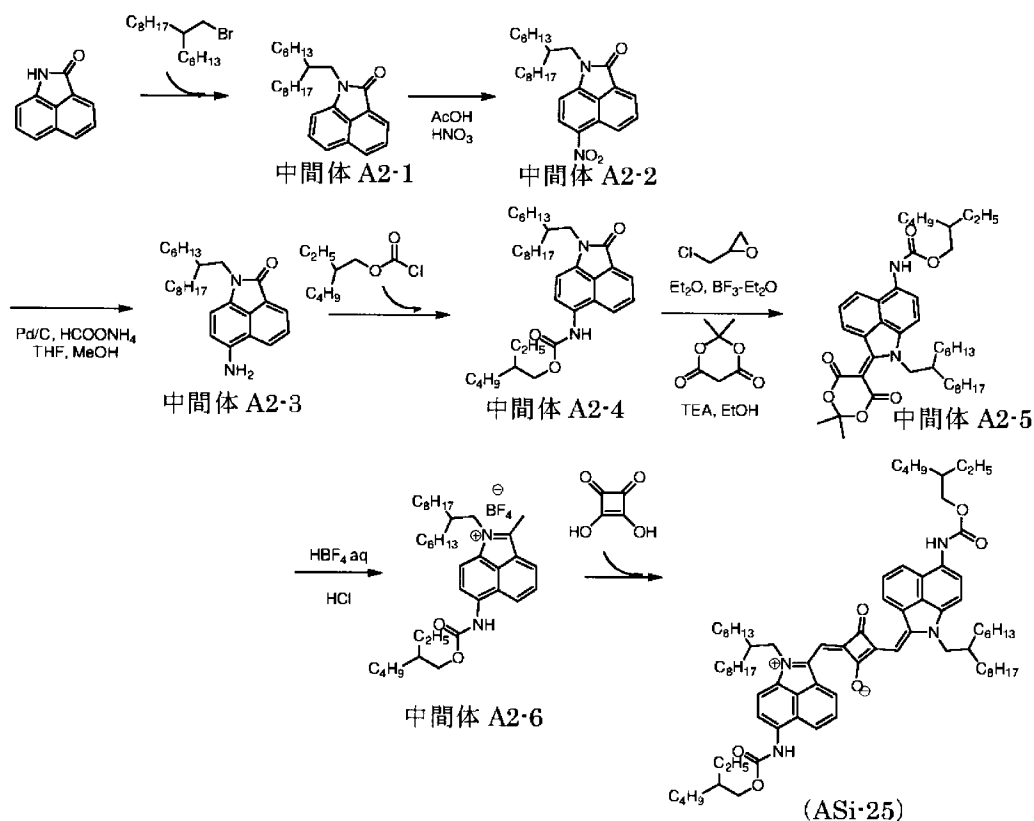
[0264] <ステップ3>

300mlナスフラスコにステップ2で得られた中間体A1-2 (4.8 g、14 mmol) と J. Heterocyclic Chem., 42, 959, (2005) を参考に合成したシアニン中間体A1-3 (3 g、7 mmol) を入れ、ピリジン170mlに溶解させ、150℃で3h 攪拌させた。トルエンで共沸させながらピリジンを除去し、得られた固体をヘキサンで洗浄した。その後、カラムクロマトグラフィー (ジクロロメタン:メタノール=1000:20) にて単離し、溶媒除去し、ジクロロメタンに少量溶解させ、ヘキサンを用いて再沈作業を複数回行い、黒色の固体ACii1-20B (2.6 g、収率45%) を得た。

[0265] [合成例2]

以下に示す反応経路にしたがい、色素(ASi-25)を合成した。

[0266] [化26]



[0267] <ステップ1>

1 LナスフラスコにBenzo [c d] indol-2 (1H)-one (30 g、177 mmol)とヨウ化カリウム (6 g、36 mmol)、N, N-dimethyl-4-aminopyridine (3 g、25 mmol)を入れ、スルホラン (400 ml)に溶解させて、70℃で2 h 攪拌させた。上記懸濁液に7-(ブロモメチル)ペンタデカン (81 g、265 mmol)、水酸化カリウム (15 g、265 mmol)を添加し、70℃で25 h 攪拌させた。反応終了後、ヘキサン：酢酸エチル=4：1を混合した有機溶媒で抽出作業を行い、溶媒を除去した後、カラムクロマトグラフィー (ヘキサン：酢酸エチル=10：1)にて黄色の油状物質の中間体A2-1 (65 g、収率94%)を単離した。

[0268] <ステップ2>

1 Lナスフラスコにステップ1で得られた中間体A2-1 (65 g、165 mmol)と酢酸 (300 ml)を入れ、攪拌し、そこに70%硝酸 (20 g)を滴下した後、60℃に昇温し、9 h 攪拌した。その後、反応液を酢酸エチルで抽出し、有機層を塩水で洗浄し、溶媒除去後、カラムクロマトグラフィー (ヘキサン：酢酸エチル=10：1)にて単離し、黄色い油状物の中間体A2-2 (54 g、収率75%)を得た。

[0269] <ステップ3>

2 Lナスフラスコにステップ2で得られた中間体A2-2 (54 g、123 mmol)とテトラヒドロフラン (600 ml)を入れ、0℃に冷却し、さらにパラジウム (10%) -活性炭素 (12 g)、メタノール (600 ml)、ギ酸アンモニウム (120 g)を追加し、室温で4 h 攪拌した。その後、反応液を濾過後、ジクロロメタンで抽出操作を実施し、カラムクロマトグラフィー (ヘキサン：酢酸エチル=8：2)にて単離し、オレンジ色の油状物質中間体A2-3 (40 g、収率79%)を得た。

[0270] <ステップ4>

500 mL三口フラスコにステップ3で得られた中間体A2-3 (6.8

g、17 mmol) とトリエチルアミン (3.3 g、33 mmol)、N, N-dimethyl-4-aminopyridine (0.06 g)、ジクロロメタン (80 mL) を入れ、0℃で攪拌した。クロロギ酸2-エチルヘキシル (4.1 g、21 mmol) をジクロロメタン (10 mL) に希釈させて、0℃の反応溶液にゆっくり滴下した後、室温で4 h 攪拌した。その後、水でクエンチし、5%の塩酸水溶液と炭酸水素ナトリウム水溶液で抽出作業を実施し、カラムクロマトグラフィー (ヘキサン: 酢酸エチル=9:1) にて単離し、黄色の油状物質中間体 A2-4 (5.3 g、収率58%) を得た。

[0271] <ステップ5>

500 mL 三口フラスコにステップ4で得られた中間体 A2-4 (5.3 g、9.4 mmol) とエピクロロヒドリン (7.2 g、75 mmol)、クロロホルム20 mL、ジエチルエーテル (10 mL) を入れ、90℃で2 h 攪拌した後、ボロントリフルオリド・エチルエーテル錯体 (14 g、99 mmol) をクロロホルム (25 mL) で希釈し滴下後、120℃に昇温し、15 h 攪拌した。反応終了後、トルエンで共沸して溶媒除去作業を2回行った。溶媒除去した反応溶液に、エタノール (10 mL) とメルドラム酸 (2 g、14 mmol) を加え、室温で攪拌後、トリエチルアミン (5 g、49 mmol) を加え、室温で15 h 攪拌した。その後、トルエンで共沸して溶媒除去作業を行い、カラムクロマトグラフィー (ヘキサン: 酢酸エチル=8:2) にて単離し、マゼンダ色の油状物質中間体 A2-5 (5.1 g、収率78%) を得た。

[0272] <ステップ6>

1 L ナスフラスコにステップ5で得られた中間体 A2-5 (5.1 g、7 mmol) と塩酸10 mLを加え、攪拌・還流を1 h 行った。そして、テトラフルオロホウ酸水溶液を2 mL加え、さらに還流・攪拌を1 h 行った。反応溶液を室温に戻し、水を加え、テトラフルオロホウ酸水溶液を6 mL加えた後、ジクロロメタンで抽出作業を行い、硫酸マグネシウムで脱水後、溶媒

除去し、黄褐色の油状物質である中間体 A 2-6 (3.7 g、収率 77%) を得た。

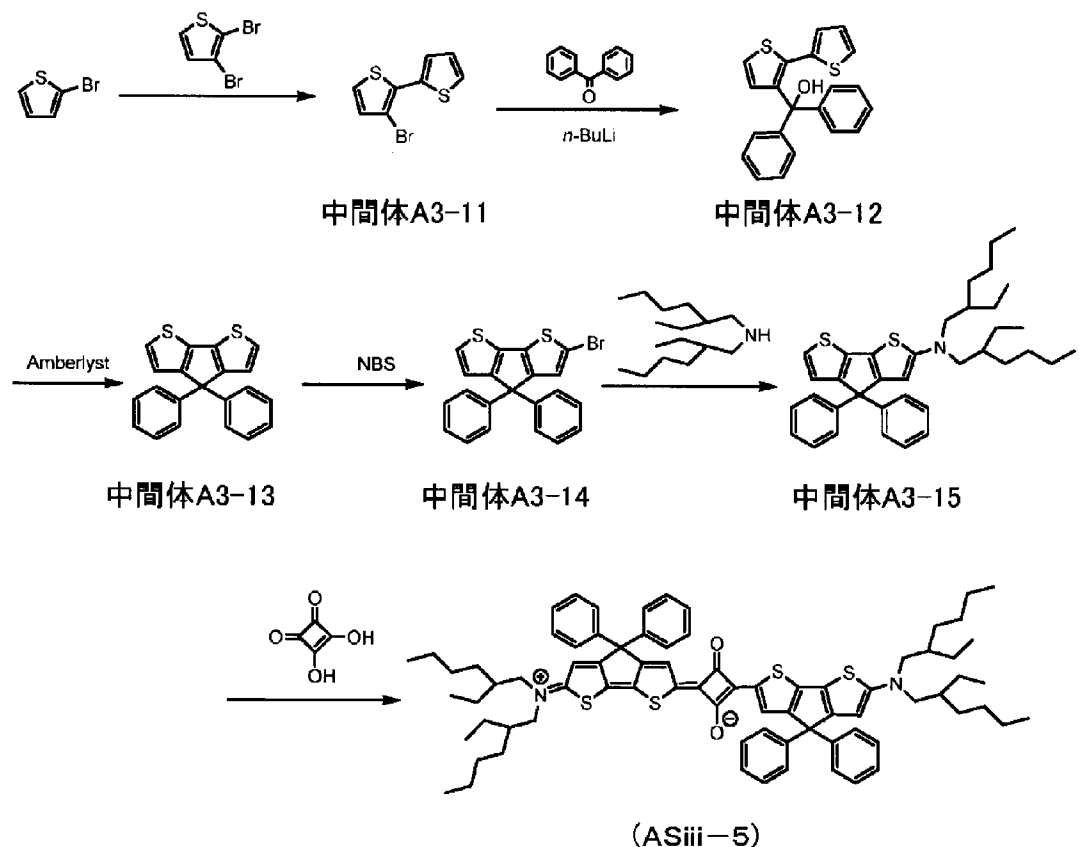
[0273] <ステップ 7>

1 L ナスフラスコにステップ 6 で得られた中間体 A 2-6 (3.7 g、5.7 mmol) とスクアリン酸 (0.34 g、0.5 mmol) とトルエン (300 mL)、1-ブタノール (100 mL)、キノリン (1 g) を加え、130℃で2 h 攪拌した。その後、溶媒除去を実施し、カラムクロマトグラフィー (ジクロロメタン：酢酸エチル=9:1) にて単離し、ジクロロメタンで少量溶解し、酢酸エチルで再沈作業を行い、黒色の固体 A S i-25 (0.96 g、収率 27%) を得た。

[0274] [合成例 3]

以下に示す反応経路に従って色素 (A S i i i-5) を合成した。

[0275] [化27]



[0276] <ステップ b 1>

フラスコに2-ブロモチオフェン (9.00 g、55.2 mmol)、マグネシウム (4.03 g、165 mmol) を入れ、窒素雰囲気下で無水テトラヒドロフラン (55 mL) に溶解した。前記混合溶液を 80℃ で 1 時間撹拌した。別フラスコに [1, 3-ビス (ジフェニルホスフィノ) プロパン] ニッケル (II) ジクロリド (1.20 g、2.21 mmol)、2, 3-ジブロモチオフェン (12.7 g、52.5 mmol) を入れ、無水ジエチルエーテル (110 mL) に溶解した。前記ジエチルエーテル混合溶液を 0℃ に冷やし、前記テトラヒドロフラン混合溶液を滴下して、室温で 3 時間撹拌した。反応終了後、前記混合溶液に水 (55 mL) を加え、酢酸エチルで抽出して、有機層を飽和食塩水で洗い、溶媒を除去して、カラムクロマトグラフィー (ヘキサン) で中間体 A 3-11 (8.93 g、収率 66%) を得た。

[0277] <ステップ b 2>

フラスコにステップ b 1 で得た中間体 A 3-11 (8.09 g、33 mmol) を入れ、窒素雰囲気下で無水ジエチルエーテル (230 mL) に溶解した。前記溶液を -78℃ に冷やし、1.6 M のノルマルブチルリチウムのヘキサン溶液 (20 mL、32.0 mmol) を滴下して、1 時間撹拌した。続いてベンゾフェノン (6.56 g、36.0 mmol) を溶かした無水ジエチルエーテル溶液 (120 mL) を滴下した。前記混合溶液を室温で 1 昼夜撹拌した。反応終了後、飽和塩化アンモニウム水溶液 (200 mL) を加え、ジイソプロピルエーテルで抽出した。得られた有機層を飽和食塩水で洗い、溶媒を除去して、カラムクロマトグラフィー (ヘキサン：ジクロロメタン = 1 : 1) で中間体 A 3-12 (8.81 g、収率 77%) を得た。

[0278] <ステップ b 3>

フラスコにステップ b 2 で得た中間体 A 3-12 (4.94 g、14.4 mmol)、アンバーリスト 15 (2.30 g) を入れ、窒素雰囲気下で無水トルエン (300 mL) に溶解した。前記混合溶液を 7 時間還流撹拌した。

。反応終了後、濾過して濾液を得て、溶媒を除去し、カラムクロマトグラフィー（ヘキサン：ジクロロメタン＝２：１）で中間体 A 3－1 3（４．２ 9 g、9 1 %）を得た。

[0279] <ステップ b 4>

フラスコにステップ b 3 で得た中間体 A 3－1 3（４．０ 0 g、1 2．1 mmol）を入れ、窒素雰囲気下で無水ジメチルホルムアミド（1 2 0 mL）に溶解した。前記溶液に、N－ブロモスクシンイミド（２．1 6 g、1 2．1 mmol）を溶かした無水ジメチルホルムアミド溶液（3 0 mL）を滴下した。前記混合液を室温で一昼夜攪拌した。反応終了後、氷水に注ぎ、ジイソプロピルエーテルで抽出した。得られた有機層を飽和食塩水で洗い、溶媒を除去した後、カラムクロマトグラフィー（ジクロロメタン）で中間体 A 3－1 4（３．６ 7 g、収率 7 4 %）を得た。

[0280] <ステップ b 5>

フラスコにステップ b 4 で得られた中間体 A 3－1 4（３．５ 0 g、8．５ 5 mmol）、削り状マグネシウム（0．４ 1 6 g、1 7．1 mmol）を入れ、窒素雰囲気下で無水テトラヒドロフラン（2 0 mL）に溶解した。上記溶液を 3 時間還流して、－4 0℃に冷やした。別フラスコに N－クロロスクシンイミド（1．0 3 g、7．7 0 mmol）を窒素雰囲気下で無水トルエン（2 0 mL）に溶解し、ビスー（2－エチルヘキシル）アミン（1．8 6 g、7．7 0 mmol）を加えて、2 0 分間攪拌した。

－4 0℃に冷やした混合溶液にオルトチタン酸テトライソプロピル（２．4 3 g、8．５ 5 mmol）を滴下し、5 分間攪拌した後、続いて N－クロロスクシンイミドとビスー（2－エチルヘキシル）アミンの混合溶液を滴下した。室温で 3 時間攪拌し、反応終了後、飽和炭酸カリウム水溶液（1 7 mL）を加えた。続いて酢酸エチルで希釈して濾過して、得られた溶液を酢酸エチルで抽出した。得られた有機層を飽和食塩水で洗い、溶媒を除去して、カラムクロマトグラフィー（ヘキサン：トリエチルアミン＝1 0 0：3）で中間体 A 3－1 5（1．3 4 g、収率 2 7．5 %）を得た。

[0281] <ステップb 6>

フラスコにステップb 5で得られた中間体A 3-15 (1.30 g、2.28 mmol)、3,4-ジヒドロキシ-3-シクロブテン-1,2-ジオン (0.130 g、1.14 mmol) を入れ、窒素雰囲気下でノルマルブタノール (6 ml) とトルエン (6 ml) の混合溶液に溶解した。3時間還流撹拌して、反応終了後、溶媒を除去して、カラムクロマトグラフィー (ジクロロメタン:メタノール:トリエチルアミン=100:1:3) で色素 (ASiii-5) (0.445 g、収率32%) を得た。

[0282] 上記各色素をジクロロメタンに溶解して波長350~1200 nmの光吸収スペクトルを測定して吸光度曲線から、最大吸収波長 $\lambda_{\max(A)DCM}$ を求めた。さらに、ジクロロメタン中の色素濃度を、最大吸収波長 $\lambda_{\max(A)DCM}$ での光の透過率が10%になるように調整した吸光度曲線から、 $ABS_{430(A)DCM}/ABS_{\lambda_{\max(A)DCM}}$ 、 $ABS_{550(A)DCM}/ABS_{\lambda_{\max(A)DCM}}$ および $ABS_{630(A)DCM}/ABS_{\lambda_{\max(A)DCM}}$ を求めた。

[0283] 各色素の吸光度曲線を図4~10に示す。また、上記で求めた吸光特性の結果を表12に示す。表12には、各色素と吸光度曲線の図面番号の対応を併せて示す。表中、ABS比1、ABS比2およびABS比3は、それぞれ $ABS_{430(A)DCM}/ABS_{\lambda_{\max(A)DCM}}$ 、 $ABS_{550(A)DCM}/ABS_{\lambda_{\max(A)DCM}}$ および $ABS_{630(A)DCM}/ABS_{\lambda_{\max(A)DCM}}$ を示す。

[0284] [表12]

表12

色素略号	$\lambda_{\max(A)DCM}$ [nm]	ABS比1	ABS比2	ABS比3	吸光度曲線 図面番号
ACi1-2B	931	0.019	0.012	0.005	図4A
Dim01	1101	0.035	0.016	0.016	図4B
ACiii1-20B	836	0.012	0.001	0.005	図4C
I-11-7	706	0.018	0.001	0.051	図4D
ASi-25	937	0.023	0.016	0.017	図4E
ASiii-5	928	0.005	0.018	0.007	図4F
TX-EX-910B	967	0.126	0.128	0.129	図4G

[0285] (光学フィルタの表面硬度)

以下に示す、ガラス基材、樹脂層、透明樹脂基材および誘電体多層膜を、表 1 4 に示す順に積層した積層体 (1-1) ~ (1-9) の 1 層目の表面の鉛筆硬度を J I S K 5 6 0 0-5-4 に規定された方法により測定することで、光学フィルタの最表面における鉛筆強度を模擬的に試験した。表 1 4 の「-」はその層がないことを示す。

[0286] (1) ガラス基材

ガラス基材として CuO 含有フツリン酸ガラスからなる厚さ 0.21 mm のガラス基材 (AGC 社製、表記: CuO 含有フツリン酸ガラス 1)、CuO 含有フツリン酸ガラスからなる厚さ 0.8 mm のガラス基材または (AGC 社製、表記: CuO 含有フツリン酸ガラス 2)、厚さ 0.2 mm のホウケイ酸ガラス (SCHOTT 製、商品名 D263) を用いた。各ガラス基材の光学特性を以下の表 1 3 に示す。

[0287] [表13]

表 13

	D263	CuO含有 フツリン酸ガラス1	CuO含有 フツリン酸ガラス2
板厚[mm]	0.2	0.21	0.8
$T_{\text{Gave}}(400-600)$	91.4	87.2	87.8
λ_{GT50}	-	645	644
$T_{\text{Gave}}(750-1000)$	-	10.3	7.6

[0288] (2) 樹脂層 (吸収層の相当)

樹脂層に用いる樹脂 (B) として、以下の樹脂 (B1) ~ (B4) を用いた。なお、表面硬度試験においては、色素 (A) を含有させない、膜厚 1 μ m の樹脂層を形成して評価した。樹脂 (B1) ~ (B4) を用いて得られた樹脂層をそれぞれ樹脂層 (B1) ~ (B4) と示す。

[0289] 樹脂 (B1) ; ネオプリム (登録商標) C-3G30 (三菱ガス化学 (株) 製、商品名、ポリイミド樹脂ワニス、 T_g : 320 $^{\circ}$ C)

樹脂 (B2) ; OKP-850 (大阪ガスケミカル (株) 製、商品名、ポリエステル樹脂、 T_g : 151 $^{\circ}$ C)

樹脂（B3）；SP3810（帝人（株）製、商品名、ポリカーボネート樹脂、 T_g ：150℃）

樹脂（B4）；ARTON（JSR社製、商品名、シクロオレフィン樹脂、 T_g ：151℃）

[0290] （3）透明樹脂基材

透明樹脂基材として、厚さ0.08mmの帝人ピュアエースWRM5-80（帝人（株）製、商品名、ポリカーボネート樹脂、 T_g 215℃）樹脂基板を使用した。

（4）誘電体多層膜

誘電体多層膜は、蒸着法により、 TiO_2 膜と SiO_2 膜を交互に13層積層した反射防止層とした。

[0291]

[0292] [例 1 ～ 24 ; 光学フィルタの製造・評価 (1)]

(光学フィルタの製造)

例 1 ～ 18 (実施例) として図 2 に示す光学フィルタ 10B と同様の構成の光学フィルタを以下の方法で製造した。例 19 ～ 24 として、第 1 のガラス基材上に吸収層が形成された比較例の光学フィルタを製造した。

[0293] 各例において、第 1 のガラス基材 2A および第 2 のガラス基材 2B として、表 15 で示すとおり、CuO 含有フツリン酸ガラス 1 または D263 を用いた。

[0294] 吸収層 1 として樹脂 (B1) ～ (B4) に色素 (ACi1-2B)、色素 (ACi1-20B)、色素 (ASi-25)、色素 (I-11-7)、色素 (Dim01) を組み合わせた吸収層を用いた。

[0295] 吸収層 1 は、第 1 のガラス基材 2A の一方の主面上に、樹脂 (B) の 100 質量部に対して色素 (A) が 6 質量部となるように、樹脂 (B) と色素 (A) をシクロヘキサノンに均一に溶解した塗工液を塗布し乾燥することで、膜厚 1 μ m として作製した。次いで、吸収層 1 の表面に接着剤層 3 を形成するための紫外線硬化性材料を含む接着剤層組成物を塗工し、その上に第 2 のガラス基材 2B を積層した。紫外線硬化性材料としては電気化学工業社製の OP-1030K または東亜合成社製の LCR-0631C を用いた。さらに、第 2 のガラス基材 2B 側から紫外線を照射して、接着剤層組成物を紫外線硬化させて、厚み 2 μ m の接着剤層とした。

[0296] (評価)

(1) 鉛筆硬度

得られた光学フィルタの両主面について JIS K 5600-5-4 に規定された方法により鉛筆硬度を測定した。結果を表 15 に示す。両主面とも 4H 以上の場合を「○」とした、9H 以上の場合を「◎」とした。いずれか一方でも 4H に達しない場合を「×」とした。

[0297] (2) 耐光試験

キセノンランプを用いたウェザーメーター試験機 (SUGA 試験機社製)

を用いて、光学フィルタに光を照射する試験を行った。例 1 ～ 18 については、第 2 のガラス基材 2 B 側から、例 19 ～ 24 については吸収層側から、300 ～ 2450 nm の波長の光を 882 W の光量で 3 時間の光照射を行った。光照射の前後で、光学フィルタの透過率を測定し、最大吸収波長の ABS を算出して、光照射の前の ABS_{Before} に対する光照射後の ABS_{After} の百分率 $((ABS_{After} / ABS_{Before}) \times 100)$ を求めた。結果を「3 時間照射残存率 %」として表 15 に示す。

[0298] なお、例 14 ～ 18 においては、近赤外線吸収ガラス基材であるフツリン酸ガラス 1 を用いているため、測定結果は、近赤外線吸収ガラスの吸収により吸収層最大吸収波長領域が不明であるため ABS の算出ができないため残存率の算出は行っていない。

[0299]

[表15]

表 15

例	構成					評価	
	1層目	2層目		3層目	4層目	鉛筆硬度	3時間照射 残存率 %
	第1のガラス基材	吸収層		接着剤層	第2のガラス基材		
		樹脂 (B)	色素 (A)				
1	D263	(B2)	ACi1-2B	OP-1030K	D263	◎	93.7
2	D263	(B2)	ASi-25	OP-1030K	D263	◎	94.9
3	D263	(B1)	I-11-7	OP-1030K	D263	◎	99.4
4	D263	(B1)	ACi1-2B	OP-1030K	D263	◎	95.8
5	D263	(B1)	ACiii1-20B	OP-1030K	D263	◎	98.8
6	D263	(B3)	ACi1-2B	OP-1030K	D263	◎	95.2
7	D263	(B3)	Dim01	OP-1030K	D263	◎	98.1
8	D263	(B4)	I-11-7	OP-1030K	D263	◎	99.6
9	D263	(B4)	ACi1-2B	OP-1030K	D263	◎	99.6
10	D263	(B4)	ASi-25	OP-1030K	D263	◎	98
11	D263	(B1)	I-11-7	LCR-0631C	D263	◎	99.2
12	D263	(B1)	ACi1-2B	LCR-0631C	D263	◎	97.2
13	D263	(B1)	ACiii1-20B	LCR-0631C	D263	◎	98.5
14	CuO含有 フツリン酸ガラス1	(B2)	ACi1-2B	OP-1030K	CuO含有 フツリン酸ガラス1	◎	-
15	CuO含有 フツリン酸ガラス1	(B1)	I-11-7	OP-1030K	CuO含有 フツリン酸ガラス1	◎	-
16	CuO含有 フツリン酸ガラス1	(B1)	ACi1-2B	OP-1030K	CuO含有 フツリン酸ガラス1	◎	-
17	CuO含有 フツリン酸ガラス1	(B1)	Dim01	OP-1030K	CuO含有 フツリン酸ガラス1	◎	-
18	CuO含有 フツリン酸ガラス1	(B4)	Dim01	OP-1030K	CuO含有 フツリン酸ガラス1	◎	-
19	D263	(B2)	ACi1-2B	-	-	×	13.7
20	D263	(B2)	ASi-25	-	-	×	44.1
21	D263	(B1)	I-11-7	-	-	×	84.6
22	D263	(B1)	ACi1-2B	-	-	×	78.3
23	D263	(B1)	ACiii1-20B	-	-	×	4.0
24	D263	(B3)	ACi1-2B	-	-	×	67.9

[0300] [例 2 5 ～ 2 8 ; 光学フィルタの製造・評価 (2)]

(光学フィルタの製造)

例 2 5 については、図 2 に示す光学フィルタ 1 0 B と同様の構成の光学フィルタを表 1 6 に示す構成部材を用いて、例 1 と同様の方法で製造した。ただし、吸収層における色素 (A) の樹脂 (B) の 1 0 0 質量部に対する質量部および吸収層の膜厚は表 1 6 に示すとおりとした。

[0301] 例 2 6 ～ 例 2 8 については、図 3 に示す光学フィルタ 1 0 C と同様の構成の光学フィルタを表 1 6 に示す構成部材を用いて、以下の方法で製造した。

[0302] すなわち、例 26～例 28 では、例 1 と同様にして第 1 のガラス基材上に吸収層を形成した後、吸収層上に、蒸着法により、 TiO_2 膜と SiO_2 膜を交互に 13 層積層した反射防止層を成膜した。反射防止層の表面に接着剤層と第 2 のガラス基材を積層する方法は、例 1 と同様に行った。なお、例 26～例 28 については吸収層に色素 (A) の 2 種類を用いた。各色素 (A) の樹脂 (B) の 100 質量部に対する質量部および吸収層の膜厚は表 16 に示すとおりとした。

[0303] (評価)

得られた例 25～例 28 の光学フィルタについて入射角 0 度と入射角 30 度の分光透過率曲線を求めた。各例における分光透過率曲線を図 11～14 に示す。表 16 に、該分光透過率曲線から得られた、(3-1) にかかる λ_{0-T50} 、(3-2) にかかる $T_{0-ave(450-600)}$ 、(3-3) にかかる $T_{0-ave(700-1200)}$ 、(3-4) にかかる λ_{30-T50} 、(3-5) にかかる $T_{30-ave(450-600)}$ 、(3-6) にかかる $\lambda_{0-T50} - \lambda_{30-T50}$ 、(3-7) にかかる $T_{0-ave(450-600)} - T_{30-ave(450-600)}$ 、(3-8) にかかる OD 値 (OD_{0-940}) (3-9) にかかる OD 値 (OD_{30-940}) を求めた。結果を表 16 に示す。表 16 には、各光学フィルタと分光透過率曲線の図面番号の対応を併せて示す。

[0304]

[表16]

表16

例		25	26	27	28
構成	第2のガラス基材	CuO含有 フツリン酸ガラス2	CuO含有 フツリン酸ガラス2	CuO含有 フツリン酸ガラス2	CuO含有 フツリン酸ガラス2
	接着剤層	OP-1030K	OP-1031K	OP-1032K	OP-1033K
	誘電体多層膜	-	反射防止層	反射防止層	反射防止層
	吸収層	(B1)	(B2)	(B3)	(B4)
		樹脂(B)			
		色素(A)種類	ACi1-2B	ASiii-5	ACi1-2B
		添加量(質量部)	6.0	2.5	1.6
		色素(A)種類	-	Dim01	Dim01
		添加量(質量部)	-	10	10
		膜厚(μm)	1.9	0.7	1.3
	第1のガラス基材	CuO含有 フツリン酸ガラス2	CuO含有 フツリン酸ガラス2	CuO含有 フツリン酸ガラス2	CuO含有 フツリン酸ガラス2
分光透過率曲線の図面番号		図5A	図5B	図5C	図5D
分光	$\lambda_{0-T50}[\text{nm}]$	598	606	601	603
	$T_{0-ave}(450-600)[\%]$	67.1	69.2	69.6	68.5
	$T_{0-ave}(700-1200)[\%]$	1.9	0.9	0.5	0.5
	OD_{0-940}	4.1	4.1	4.0	4.0
	$\lambda_{30-T50}[\text{nm}]$	594	601	600	599
	$T_{30-ave}(450-600)[\%]$	65.9	68.8	69.1	68
	$\lambda_{0-T50}-\lambda_{30-T50}[\text{nm}]$	4	5	1	4
	$T_{0-ave}(450-600)-T_{30-ave}(450-600)[\%]$	1.2	0.4	0.5	0.5
OD_{30-940}		4.4	4.2	4.2	4.1

[0305] 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2018年12月19日出願の日本特許出願（特願2018-237748）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

[0306] 本発明の光学フィルタは、可視光の透過性を良好に維持しながら、近赤外光の遮蔽性に優れるとともに、近赤外光の遮蔽性の耐久性、特に耐光性と、表面の硬度特性に優れる。本発明によれば、該光学フィルタを用いた色再現性および耐久性に優れる撮像装置を提供できる。

符号の説明

[0307] 10A, 10B, 10C…光学フィルタ、1…吸収層、2A…第1のガラス基材、2B…第2のガラス基材、3…接着剤層、4…誘電体多層膜。

請求の範囲

- [請求項1] 波長400～600nmの光の平均透過率が80%以上の第1のガラス基材、
- 波長400～600nmの光の平均透過率が80%以上の第2のガラス基材、および、
- 前記第1のガラス基材と前記第2のガラス基材の間に設けられる吸収層、を備える光学フィルタであって、
- 前記吸収層は、スクアリリウム色素、シアニン色素およびジイモニウム色素から選ばれる少なくとも1種の近赤外線吸収色素（A）とガラス転移温度が130℃以上の透明樹脂を含有し、
- 前記近赤外線吸収色素（A）をジクロロメタンに溶解して測定される波長350～1200nmの吸光度曲線において下記特性（1-1）～（1-4）を満足する、光学フィルタ。
- （1-1）最大吸収波長 $\lambda_{\max(A)DCM}$ が650～1200nmの波長領域にある。
- （1-2）最大吸収波長 $\lambda_{\max(A)DCM}$ における吸光度 $ABS_{\lambda_{\max(A)DCM}(A)DCM}$ に対する波長430nmにおける吸光度 $ABS_{430(A)DCM}$ の比 $ABS_{430(A)DCM}/ABS_{\lambda_{\max(A)DCM}(A)DCM}$ が0.06以下である。
- （1-3）最大吸収波長 $\lambda_{\max(A)DCM}$ における吸光度 $ABS_{\lambda_{\max(A)DCM}(A)DCM}$ に対する波長550nmにおける吸光度 $ABS_{550(A)DCM}$ の比 $ABS_{550(A)DCM}/ABS_{\lambda_{\max(A)DCM}(A)DCM}$ が0.04以下である。
- （1-4）最大吸収波長 $\lambda_{\max(A)DCM}$ における吸光度 $ABS_{\lambda_{\max(A)DCM}(A)DCM}$ に対する波長630nmにおける吸光度 $ABS_{630(A)DCM}$ の比 $ABS_{630(A)DCM}/ABS_{\lambda_{\max(A)DCM}(A)DCM}$ が0.06以下である。
- [請求項2] さらに、前記吸収層と前記第1のガラス基材の間および前記吸収層と前記第2のガラス基材の間の少なくとも一方に光硬化材料または熱硬化材料を含む接着剤層を有する請求項1に記載の光学フィルタ。
- [請求項3] 前記接着剤層は光硬化材料を含む請求項2に記載の光学フィルタ。

- [請求項4] さらに、誘電体多層膜を有する請求項1～3のいずれか1項に記載の光学フィルタ。
- [請求項5] 前記誘電体多層膜を、前記第1のガラス基材と前記第2のガラス基材の間に有する請求項4に記載の光学フィルタ。
- [請求項6] さらに、前記吸収層と前記接着剤層の間に誘電体多層膜を有する請求項2または3に記載の光学フィルタ。
- [請求項7] 前記光学フィルタの両主面の最表面において、J I S K 5600-5-4に規定された方法により測定される鉛筆硬度が、4H以上である請求項1～6のいずれか1項に記載の光学フィルタ。
- [請求項8] 前記光学フィルタの両主面の最表面において、J I S K 5600-5-4に規定された方法により測定される鉛筆硬度が、9H以上である請求項1～7のいずれか1項に記載の光学フィルタ。
- [請求項9] 前記第1のガラス基材および前記第2のガラス基材の少なくとも一方は、下記特性(2-1)および(2-2)を満足する近赤外線吸収ガラス基材である請求項1～8のいずれか1項に記載の光学フィルタ。
- (2-1) 透過率が50%となる波長 λ_{GT50} が600～700nmの波長領域にある。
- (2-2) 波長750～1000nmの光の平均透過率が20%以下である。
- [請求項10] 前記第1のガラス基材および前記第2のガラス基材の両方が、前記(2-1)および(2-2)を満足する近赤外線吸収ガラス基材である請求項9に記載の光学フィルタ。
- [請求項11] 前記近赤外線吸収色素(A)は、スクアリリウム色素およびシアニン色素から選ばれる1種以上を含む、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] 前記透明樹脂は、ポリイミド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂およびシクロオレフィン樹脂から選ばれる1種以上を含む

、請求項1～11のいずれか1項に記載の光学フィルタ。

[請求項13] 前記光学フィルタは、下記特性(3-1)～(3-7)を満足する請求項1～12のいずれか1項に記載の光学フィルタ。

(3-1) 入射角0度の分光透過率曲線において透過率が50%となる波長 λ_{0-T50} が550～650nmの波長領域にある。

(3-2) 入射角0度の分光透過率曲線において波長450～600nmの光の平均透過率 $T_{0-ave(450-600)}$ が60%以上である。

(3-3) 入射角0度の分光透過率曲線において波長700～1200nmの光の平均透過率 $T_{0-ave(700-1200)}$ が5%以下である。

(3-4) 入射角30度の分光透過率曲線において透過率が50%となる波長 λ_{30-T50} が550～650nmの波長領域にある。

(3-5) 入射角30度の分光透過率曲線において波長450～600nmの光の平均透過率 $T_{30-ave(450-600)}$ が60%以上である。

(3-6) λ_{0-T50} から λ_{30-T50} を引いた値が0nm以上10nm未満である。

(3-7) $T_{0-ave(450-600)}$ から $T_{30-ave(450-600)}$ を引いた値が0%以上5%未満である。

[請求項14] 前記光学フィルタは、さらに、下記特性(3-8)および(3-9)を満足する請求項13に記載の光学フィルタ。

(3-8) 入射角0度における波長940nmの光に対するOD値が3以上である。

(3-9) 入射角30度における波長940nmの光に対するOD値が3以上である。

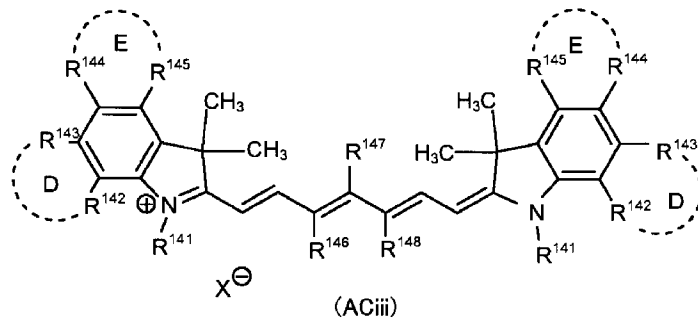
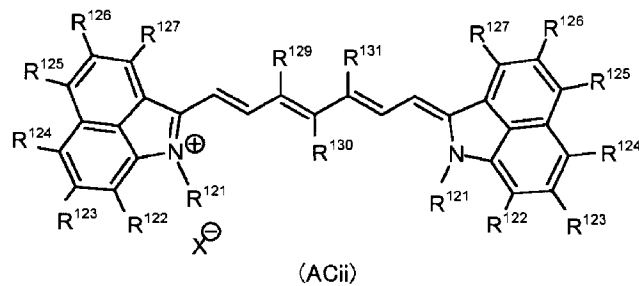
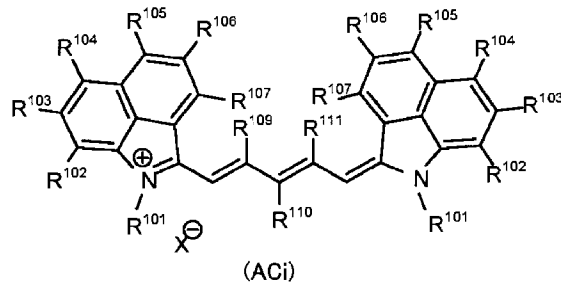
[請求項15] 前記近赤外線吸収色素(A)は下記特性(4-1)および(4-2)を満足する請求項1～14のいずれか1項に記載の光学フィルタ。

(4-1) 前記最大吸収波長 $\lambda_{max(A)DCM}$ が800～1100nmの波長領域にある。

(4-2) 式(ACi)～(ACi i i)のいずれかで表されるシア

ニン色素を含む。

[化1]



ただし、式 (ACi) ~ (ACiii) 中の記号は以下のとおりである。

$R^{101} \sim R^{107}$ 、 $R^{121} \sim R^{127}$ および R^{141} は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、スルホ基、ヒドロキシ基、シアノ基、ニトロ基、カルボキシル基、リン酸基、 $-NR^{112}R^{113}$ 基、 $-NH-SO_2R^{114}$ 基、 $-NHCOR^{115}$ 基、 $-SR^{116}$ 基、 $-SO_2R^{117}$ 基、 $-OSO_2R^{118}$ 基、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基またはアルコキシ基、炭素数 1 ~ 12 のハロゲン置換アルキル基、炭素数 3 ~ 14 のシクロアルキル基、炭素数 6 ~ 14 のアリール基、もしくは員数が 3 ~ 14 の複素環基である。 $R^{102} \sim R^{107}$ および $R^{122} \sim R^{127}$ は隣り

合う2つが互いに連結して5員環、6員環、または7員環を形成していてもよい。

R^{142} と R^{143} は、それぞれ独立して、水素原子または互いに結合して員数が6の芳香環Dを形成していてもよい。 R^{145} と R^{144} は、それぞれ独立して、水素原子または互いに結合して員数が6の芳香環Eを形成していてもよい。ただし、芳香環Dと芳香環Eは両方が形成されることはない。

$R^{109} \sim R^{111}$ 、 $R^{129} \sim R^{131}$ 、および $R^{146} \sim R^{148}$ はそれぞれ独立して、水素原子、炭素数1～6のアルキル基、 $-NR^{112}R^{113}$ 基、炭素数3～14のシクロアルキル基、または炭素数6～14のアリール基である。

R^{109} と R^{111} 、 R^{129} と R^{131} 、および R^{146} と R^{148} は、それぞれ独立して、互いに結合して5員環または6員環を形成してもよい。環を形成する場合、環に結合する水素原子は炭素数1～6のアルキル基に置換されていてもよく、環の構成原子の2つがメチレン基で架橋されていてもよい。

$R^{112} \sim R^{118}$ は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数1～20のアルキル基またはアルコキシ基、炭素数1～12のハロゲン置換アルキル基、炭素数3～14のシクロアルキル基、炭素数6～14のアリール基、もしくは員数が3～14の複素環基である。

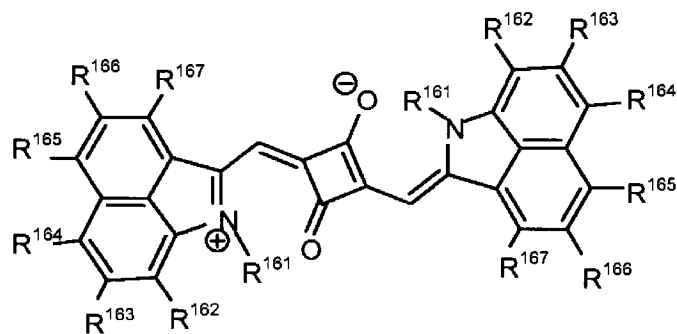
X^- は一価のアニオンを示す。

[請求項16] 前記近赤外線吸収色素(A)は下記特性(4-1)および(4-3)を満足する請求項1～14のいずれか1項に記載の光学フィルタ。

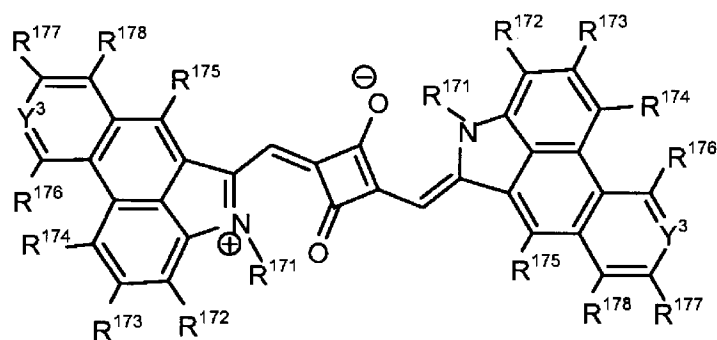
(4-1) 前記最大吸収波長 $\lambda_{\max(A)DCM}$ が800～1100nmの波長領域にある。

(4-3) 下記式 $(AS_i) \sim (AS_{iiii})$ のいずれかで表されるスクアリリウム色素を含む。

[化2]



(ASi)



(ASii)

ただし、式 (ASi) および (ASii) 中の記号は以下のとおりである。

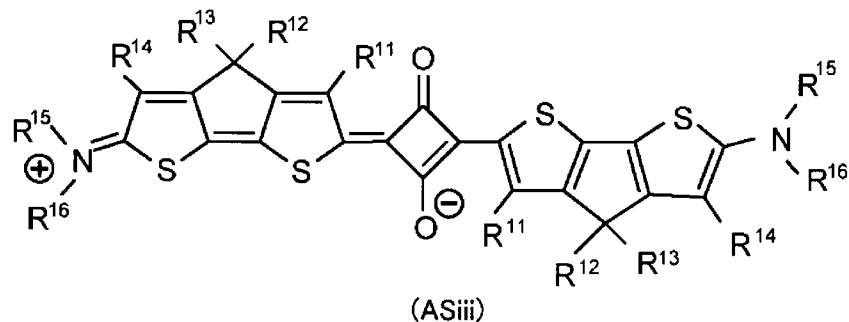
R^{161} は、それぞれ独立して、炭素数 3～20 の分岐アルキル基、炭素数 13～20 の直鎖アルキル基である。

Y^3 は、それぞれ独立して、 $C-R^{179}$ または N である。

$R^{162} \sim R^{167}$ および $R^{171} \sim R^{179}$ は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、スルホ基、ヒドロキシ基、シアノ基、ニトロ基、カルボキシ基、リン酸基、 $-NR^{112}R^{113}$ 基、 $-NHSO_2R^{114}$ 基、 $-NHCOR^{115}$ 基、 $-SR^{116}$ 基、 $-SO_2R^{117}$ 基、 $-OSO_2R^{118}$ 基、炭素数 1～20 のアルキル基またはアルコキシ基、炭素数 1～12 のハロゲン置換アルキル基、炭素数 3～14 のシクロアルキル基、炭素数 6～14 のアリール基、もしくは員数が 3～14 の複素環基である。

$R^{112} \sim R^{118}$ は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数1～20のアルキル基またはアルコキシ基、炭素数1～12のハロゲン置換アルキル基、炭素数3～14のシクロアルキル基、炭素数6～14のアリール基、もしくは員数が3～14の複素環基である。

[化3]

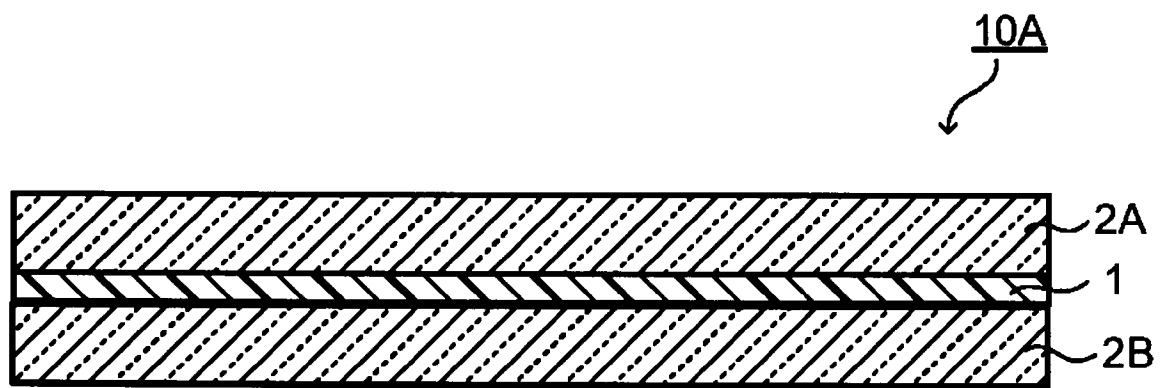


ただし、式 (ASiii) 中、 $R^{11} \sim R^{14}$ は、それぞれ独立して、置換基を有してもよく、炭素-炭素原子間に不飽和結合または酸素原子を含んでよいアルキル基、アルコキシ基、アリール基またはアルアリール基であり、 R^{15} および R^{16} は、それぞれ独立して、置換基を有してもよく、アリール基、炭素-炭素原子間に不飽和結合、酸素原子、脂環または芳香環を含んでよいアルキル基またはアルコキシ基であるか、または、 R^{15} および R^{16} が互いに連結して窒素原子とともに員数が5～10のシクロヘテロ環を形成し、前記シクロヘテロ環は置換基を有してもよい。

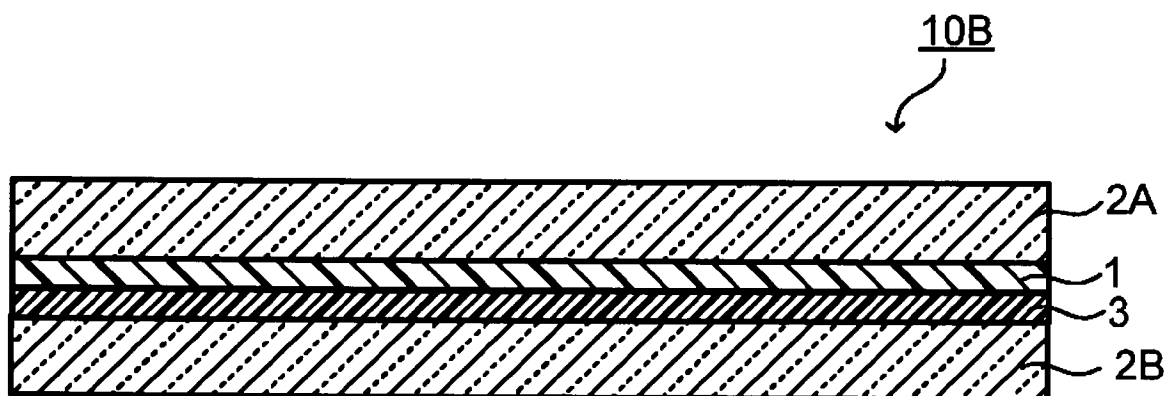
[請求項17] 請求項1～16のいずれか1項に記載の光学フィルタを備える撮像装置。

[請求項18] 請求項1～16のいずれか1項に記載の光学フィルタを備える光学センサー。

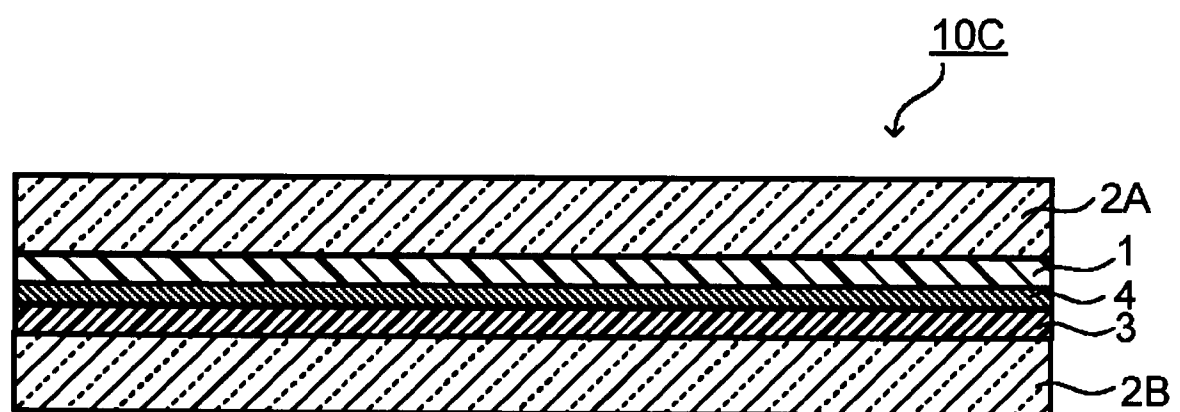
[図1]



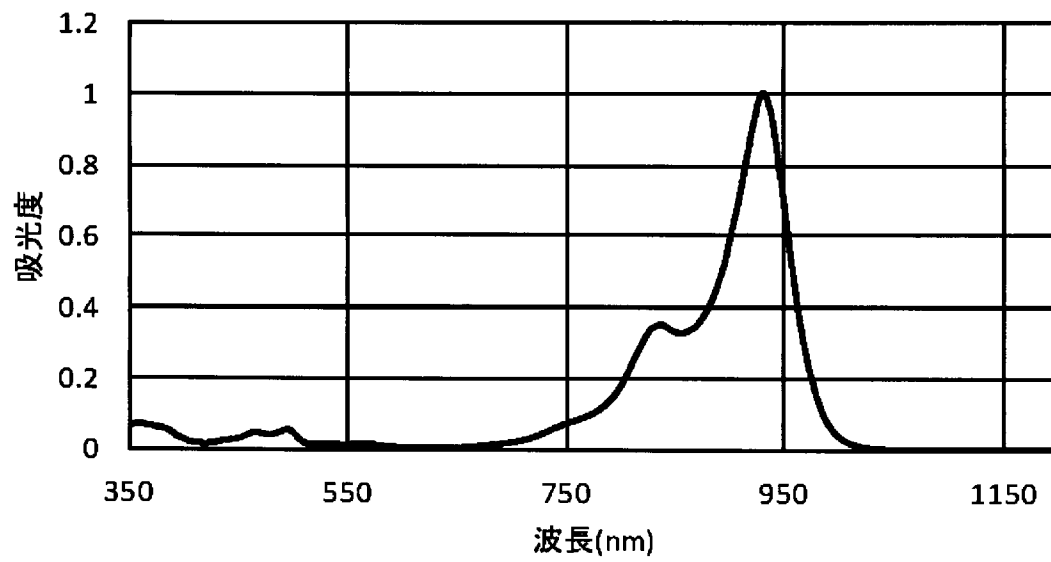
[図2]



[図3]

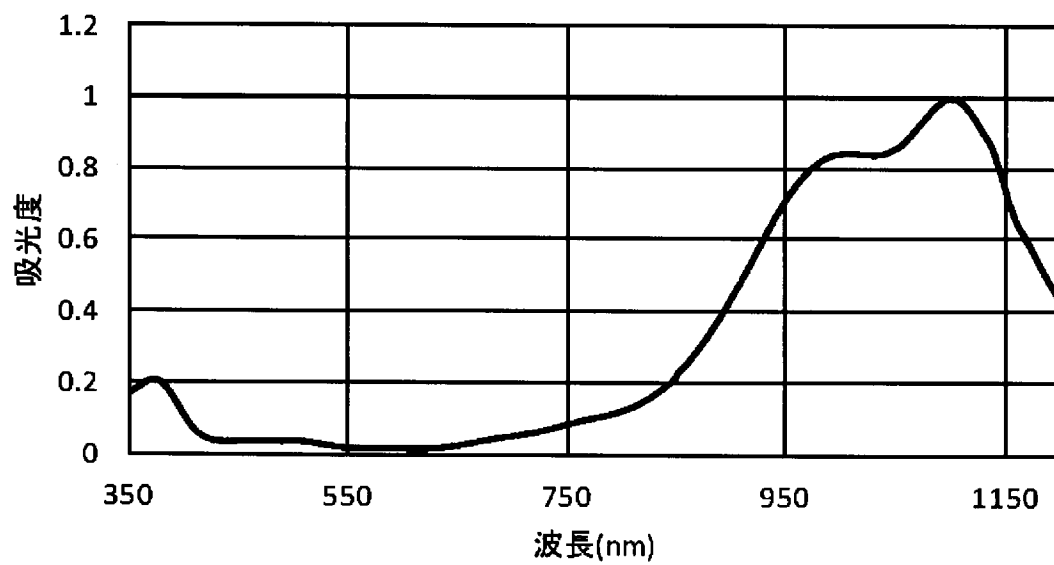


[図4]

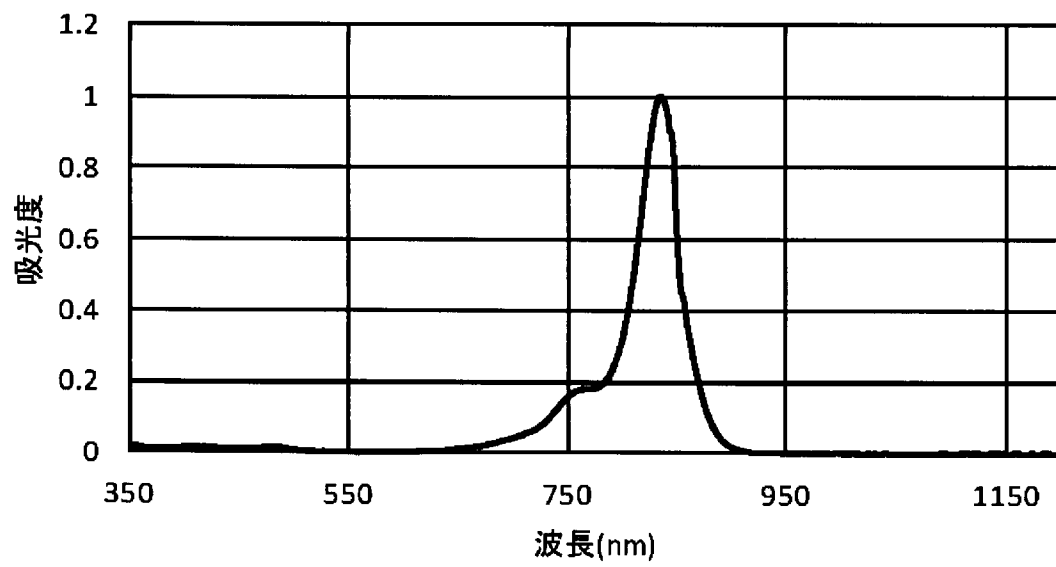


— ACI1-2B

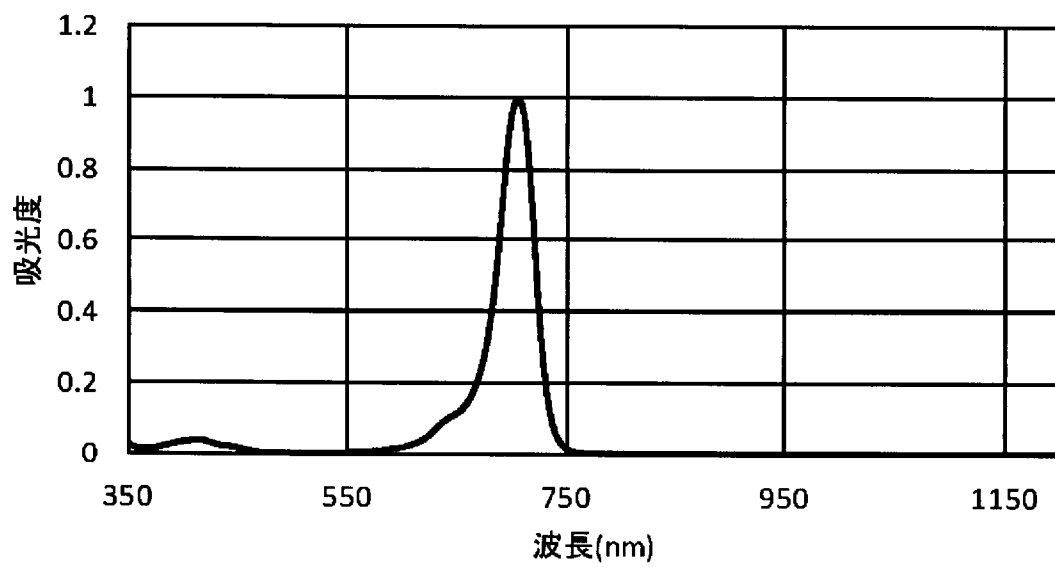
[図5]



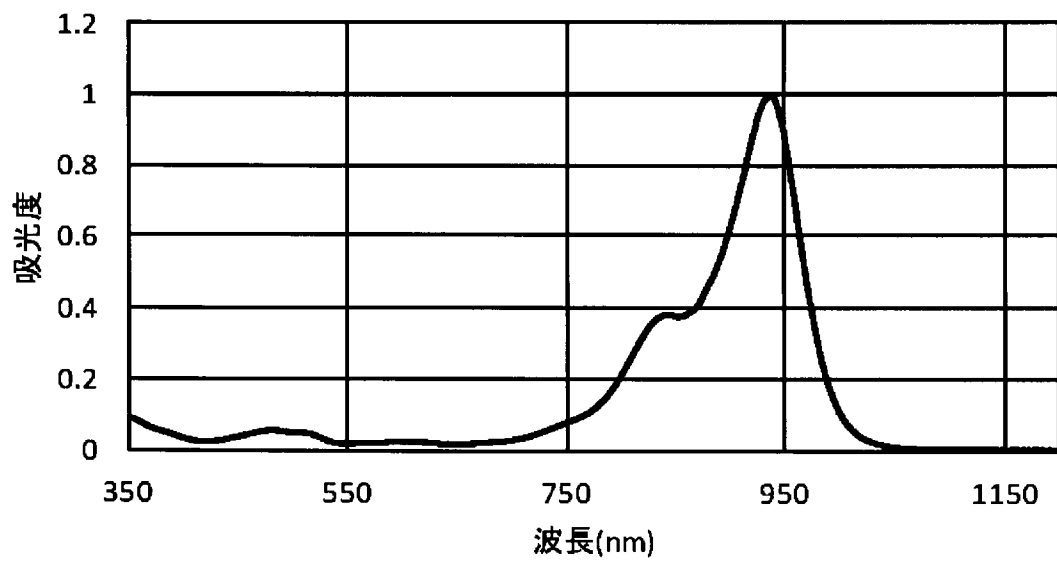
[図6]



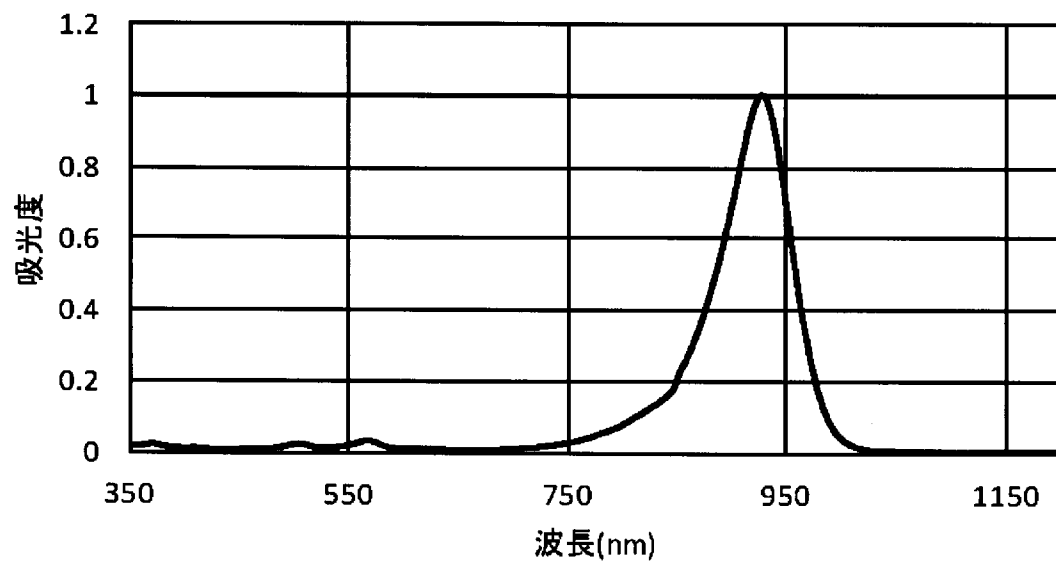
[図7]



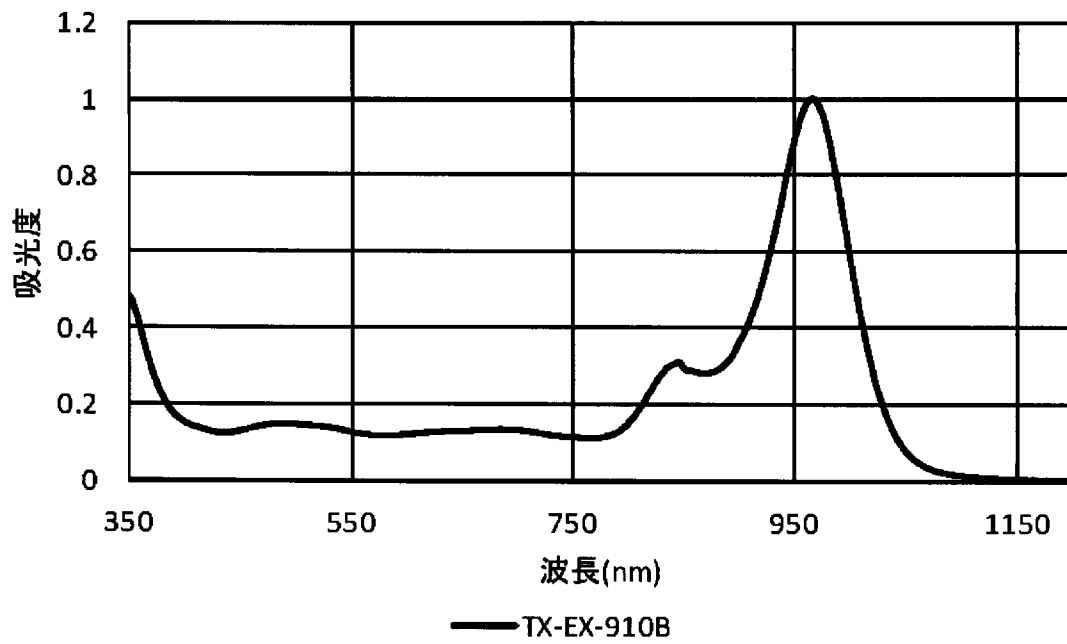
[図8]



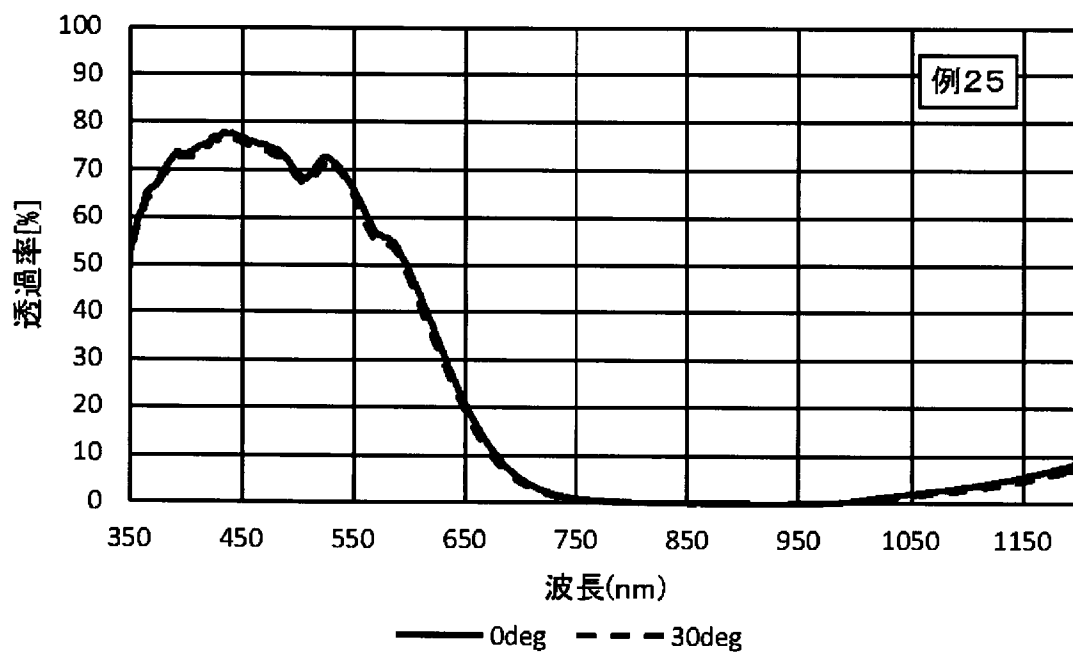
[図9]



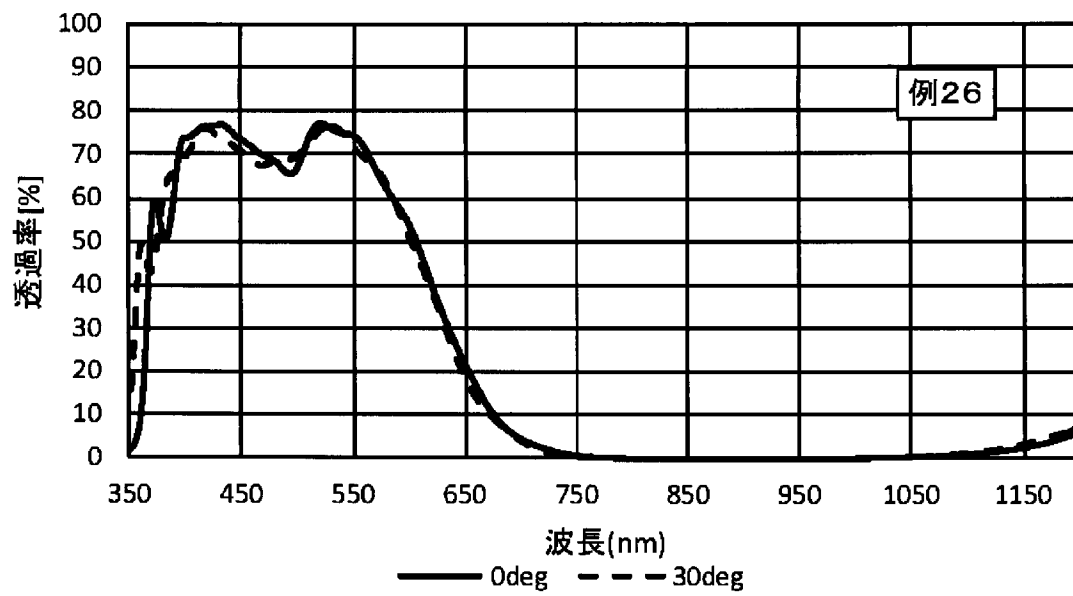
[図10]



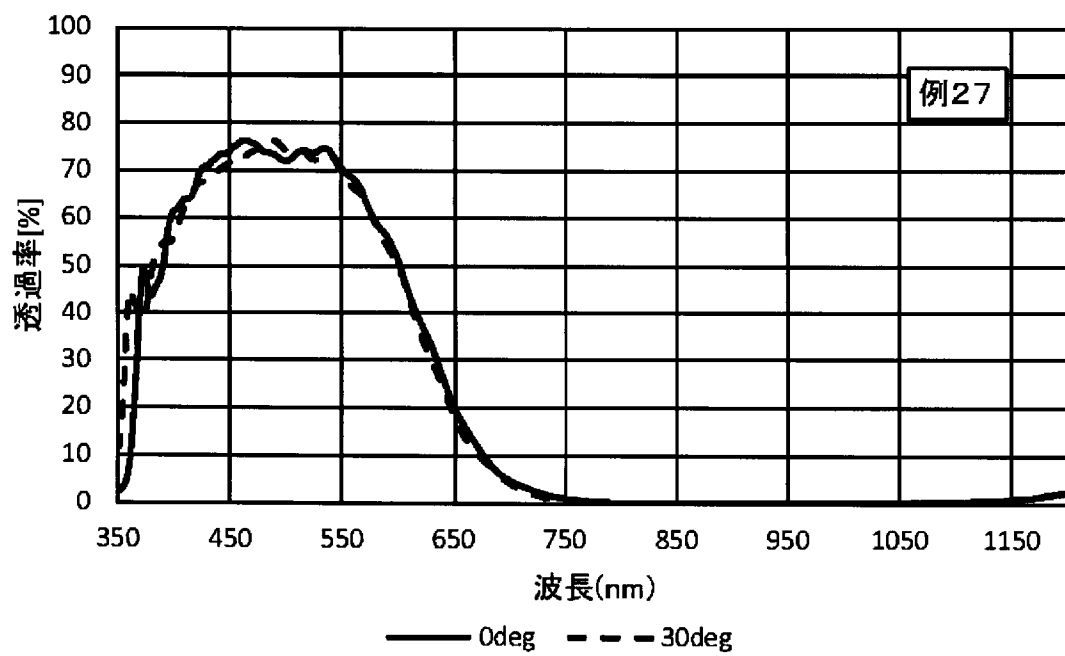
[図11]



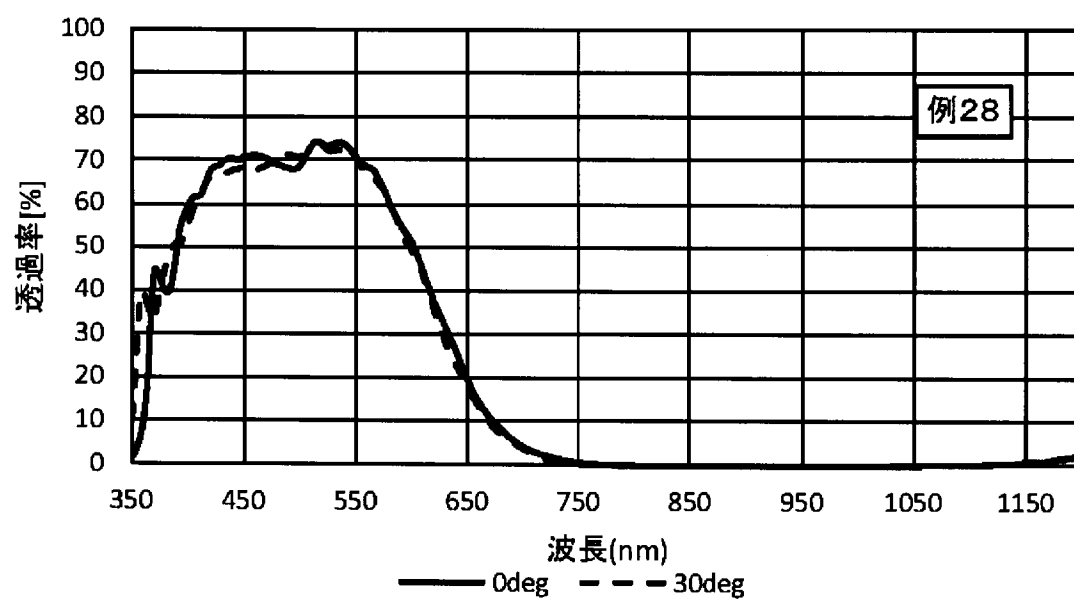
[図12]



[図13]



[図14]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/049223

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. G02B1/115 (2015.01) i, G02B5/22 (2006.01) i, H01L27/146 (2006.01) i, C09B23/04 (2006.01) i, C09B57/00 (2006.01) i
FI: G02B5/22, G02B1/115, C09B57/00X, C09B57/00Z, C09B23/04, H01L27/146D
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)

Int.Cl. G02B1/115, G02B5/22, H01L27/146, C09B23/04, C09B57/00

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2020
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	WO 2014/030628 A1 (ASAHI GLASS CO., LTD.) 27.02.2014 (2014-02-27), claims 1, 3-6, 10, paragraphs [0037], [0044], [0052]-[0130], [0151], [0152], [0157], [0163], [0172], [0183]-[0198], fig. 1, 2	1, 4, 7-14, 17-18 2-3, 5-6, 15-16
Y	JP 2017-90687 A (ASAHI GLASS CO., LTD.) 25.05.2017 (2017-05-25), claims 1, 2, 6, 8, paragraphs [0047], [0095], fig. 1C	2-3, 5-6
Y	JP 2011-213969 A (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) 27.10.2011 (2011-10-27), paragraphs [0134]-[0145]	15
Y	WO 2016/186050 A1 (FUJIFILM CORPORATION) 24.11.2016 (2016-11-24), claims 1-3, paragraph [0038]	16

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search
29.01.2020

Date of mailing of the international search report
10.02.2020

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

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2019/049223

WO 2014/030628 A1	27.02.2014	US 2015/0146057 A1 claims 1, 3-6, 10, paragraphs [0046], [0047], [0054], [0062]-[0125], [0146]-[0148], [0153], [0159], [0168], [0179]-[0195], fig. 1, 2 KR 10-2015-0046016 A CN 104755969 A
JP 2017-90687 A	25.05.2017	(Family: none)
JP 2011-213969 A	27.10.2011	WO 2010/119683 A1 paragraphs [0133]-[0144] KR 10-2011-0137385 A CN 102395642 A
WO 2016/186050 A1	24.11.2016	US 2018/0120485 A1 claims 1-3, paragraph [0196] EP 3299422 A1 CN 107533170 A KR 10-2017-0134667 A TW 201641610 A

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） G02B 1/115(2015.01)i; G02B 5/22(2006.01)i; H01L 27/146(2006.01)i; C09B 23/04(2006.01)i; C09B 57/00(2006.01)i FI: G02B5/22; G02B1/115; C09B57/00 X; C09B57/00 Z; C09B23/04; H01L27/146 D										
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（IPC）） G02B1/115; G02B5/22; H01L27/146; C09B23/04; C09B57/00										
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2020年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2020年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2020年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2020年
日本国実用新案公報	1922 - 1996年									
日本国公開実用新案公報	1971 - 2020年									
日本国実用新案登録公報	1996 - 2020年									
日本国登録実用新案公報	1994 - 2020年									
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）										
C. 関連すると認められる文献										
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号								
X	WO 2014/030628 A1 (旭硝子株式会社) 27.02.2014 (2014 - 02 - 27) [請求項1], [請求項3]-[請求項6], [請求項10], [0037], [0044], [0052]-[0130], [0151]-[0152], [0157], [0163], [0172], [0183]-[0198], [図1]-[図2]	1, 4, 7-14, 17-18								
Y		2-3, 5-6, 15-16								
Y	JP 2017-90687 A (旭硝子株式会社) 25.05.2017 (2017 - 05 - 25) [請求項1], [請求項2], [請求項6], [請求項8], [0047], [0095], [図1C]	2-3, 5-6								
Y	JP 2011-213969 A (株式会社日本触媒) 27.10.2011 (2011 - 10 - 27) [0134]-[0145]	15								
Y	WO 2016/186050 A1 (富士フイルム株式会社) 24.11.2016 (2016 - 11 - 24) [請求項1]-[請求項3], [0038]	16								
☐ 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、一般的な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抵触するものではなく、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 29.01.2020		国際調査報告の発送日 10.02.2020								
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 川口 聖司 20 4408 電話番号 03-3581-1101 内線 3271								

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2019/049223

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO	2014/030628	A1	27.02.2014	US 2015/0146057 A1 [請求項1], [請求項3]-[請求項6], [請求項10], [0046]-[0047], [0054], [0062]-[0125], [0146]-[0148], [0153], [0159], [0168], [0179]-[0195], [図1]-[図2] KR 10-2015-0046016 A CN 104755969 A	
JP	2017-90687	A	25.05.2017	(ファミリーなし)	
JP	2011-213969	A	27.10.2011	WO 2010/119683 A1 [0133]-[0144] KR 10-2011-0137385 A CN 102395642 A	
WO	2016/186050	A1	24.11.2016	US 2018/0120485 A1 [請求項1]-[請求項3], [0196] EP 3299422 A1 CN 107533170 A KR 10-2017-0134667 A TW 201641610 A	