

(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
2018年2月15日(15.02.2018)



(10) 国際公開番号

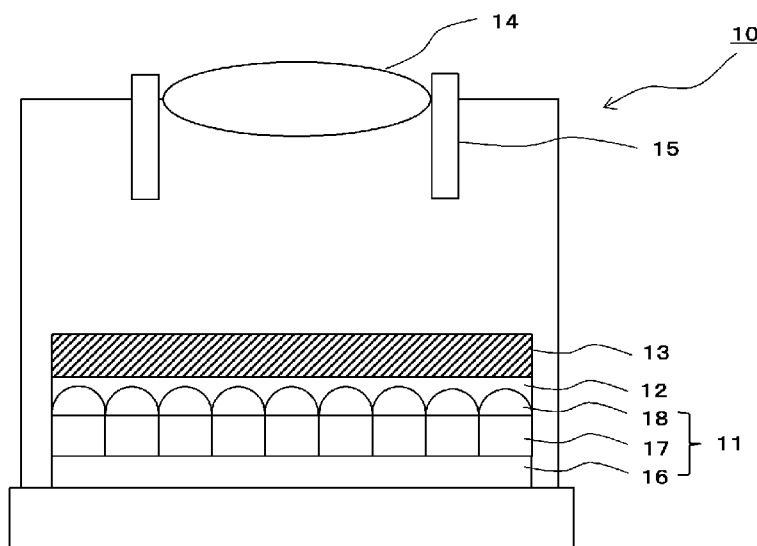
WO 2018/030247 A1

- (51) 国際特許分類:
G02B 5/22 (2006.01) *G09F 9/00* (2006.01)
G02B 5/28 (2006.01) *H01L 27/146* (2006.01)
G03B 11/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/028153
- (22) 国際出願日: 2017年8月3日(03.08.2017)
- (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 2016-157821 2016年8月10日(10.08.2016) JP
特願 2017-006446 2017年1月18日(18.01.2017) JP
- (71) 出願人: 富士フイルム株式会社 (FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布2丁目26番30号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 人見 誠一 (HITOMI Seiichi); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 有村 啓佑 (ARIMURA Keisuke); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 川島 敬史 (KAWASHIMA Takashi); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 大河原 昂広 (OKAWARA Takahiro); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 津山 博昭 (TSUYAMA Hiroaki);

(54) Title: NEAR-IR-CUT FILTER, SOLID STATE IMAGING DEVICE, CAMERA MODULE, AND IMAGE DISPLAY DEVICE

(54) 発明の名称: 近赤外線カットフィルタ、固体撮像素子、カメラモジュールおよび画像表示装置

[図1]



(57) Abstract: Provided are a near-IR-cut filter which is excellent in visible transparency and IR shielding property and, when incorporated in a solid state imaging device, makes it possible to obtain an image in which purple fringes are suppressed; a solid state imaging device; a camera module; and an image display device. The near-IR-cut filter includes a copper complex and has the transmittance T_{450} of 85% or more, the ratio T_{350}/T_{450} , which is the ratio of the transmittance T_{350} and the transmittance T_{450} , of 0-0.3, and the ratio T_{700}/T_{550} , which is the



WO 2018/030247 A1



〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番
地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP).

(74) 代理人:特許業務法人特許事務所サイクス(SIKS
& CO.); 〒1040031 東京都中央区京橋一丁目 8
番 7 号 京橋日殖ビル 8 階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, 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,
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))

ratio of the transmittance T_{700} and the transmittance T_{550} , of 0-0.2. The average value of the reflectance of the near-IR-cut filter is 80% or less in the range of 800-1000 nm.

(57) 要約: 可視透明性および赤外線遮蔽性が良好で、かつ、固体撮像素子などに組み込んだ際に、パープルフリッジが抑制された画像を得ることが可能な近赤外線カットフィルタ、固体撮像素子、カメラモジュールおよび画像表示装置を提供する。銅錯体を含有する近赤外線カットフィルタであって、透過率 T_{450} が 85% 以上であり、透過率 T_{350} と透過率 T_{450} との比である T_{350}/T_{450} が 0~0.3 であり、透過率 T_{700} と透過率 T_{550} との比である T_{700}/T_{550} が 0~0.2 であり、波長 800~1000 nm の範囲において近赤外線カットフィルタの反射率の平均値が 80% 以下である。

明 細 書

発明の名称：

近赤外線カットフィルタ、固体撮像素子、カメラモジュールおよび画像表示装置

技術分野

[0001] 本発明は、近赤外線カットフィルタ、固体撮像素子、カメラモジュールおよび画像表示装置に関する。

背景技術

[0002] ビデオカメラ、デジタルスチルカメラ、カメラ機能付き携帯電話などにはカラー画像の固体撮像素子である、電荷結合素子（CCD）や、相補型金属酸化膜半導体（CMOS）などが用いられている。これら固体撮像素子は、その受光部において近赤外線に感度を有するシリコンフォトダイオードを使用している。このため、視感度補正のために近赤外線カットフィルタを用いることが多い。

[0003] 特許文献1には、1層または多層構造の透明樹脂体を有し、透明樹脂が特定の近紫外線吸収性の色素と、波長600～800nmに吸収極大を持つ近赤外線吸収性の色素とを含む近赤外線カットフィルタが記載されている。波長600～800nmに吸収極大を持つ近赤外線吸収性の色素として、スクアリリウム色素、フタロシアニン色素、シアニン色素が挙げられている。

[0004] 特許文献2には、ホスホン酸化合物とリン酸エステル化合物と銅塩とから得られる近赤外線吸収剤、および、樹脂から形成される近赤外線カットフィルタが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：国際公開WO2016/043166号公報

特許文献2：特開2011-203467号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 近赤外線カットフィルタは、可視透明性および赤外線遮蔽性が良好であることが望まれている。特許文献1では、波長600～800nmに吸収極大を持つ近赤外線吸収性の色素として、スクアリリウム色素を用いている。しかしながら、本発明者らの検討によれば、特許文献1に記載された近赤外線カットフィルタは、可視透明性および赤外線遮蔽性が十分ではないことが分かった。

[0007] 一方、赤外線吸収剤として銅錯体を用いた近赤外線カットフィルタは、可視透明性および赤外線遮蔽性が良好である。しかしながら、本発明者が銅錯体を用いた近赤外線カットフィルタについて検討を進めたところ、銅錯体を用いた近赤外線カットフィルタを組み込んだカメラモジュールなどによる撮像により得られた画像において、パープルFRINGEと称される紫色の輪郭ぼけが認識される場合があることが分かった。また、本発明者の検討によれば、特許文献2に記載された近赤外線カットフィルタにおいてもパープルFRINGEが生じやすいことが分かった。

[0008] よって、本発明の目的は、可視透明性および赤外線遮蔽性が良好で、かつ、固体撮像素子などに組み込んだ際に、パープルFRINGEが抑制された画像などを得ることが可能な近赤外線カットフィルタ、固体撮像素子、カメラモジュールおよび画像表示装置を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者が鋭意検討を行った結果、銅錯体を含有する近赤外線カットフィルタにおいて、可視領域近傍の紫外線の遮蔽性を高めることでパープルFRINGEを抑制できることを見出し、本発明を完成するに至った。本発明は以下を提供する。

<1> 銅錯体を含有する近赤外線カットフィルタであって、

近赤外線カットフィルタの垂直方向から測定した場合の波長450nmにおける透過率 T_{450} が85%以上であり、

近赤外線カットフィルタの垂直方向から測定した場合の波長350nmに

おける透過率 T_{350} と、近赤外線カットフィルタの垂直方向から測定した場合の波長 450 nm における透過率 T_{450} との比である T_{350}/T_{450} が $0\sim 0.3$ であり、

近赤外線カットフィルタの垂直方向から測定した場合の波長 700 nm における透過率 T_{700} と、近赤外線カットフィルタの垂直方向から測定した場合の波長 550 nm における透過率 T_{550} との比である T_{700}/T_{550} が $0\sim 0.2$ であり、

波長 $800\sim 1000\text{ nm}$ の範囲において、近赤外線カットフィルタの反射率の平均値が 80% 以下である、近赤外線カットフィルタ。

<2> 波長 $430\sim 580\text{ nm}$ の範囲において、近赤外線カットフィルタの垂直方向から測定した場合の透過率の平均値が 85% 以上である、<1>に記載の近赤外線カットフィルタ。

<3> 波長 $350\sim 450\text{ nm}$ の範囲において、近赤外線カットフィルタの垂直方向から測定した場合の透過率が 70% となる最も長波長側の波長と、近赤外線カットフィルタの垂直方向から測定した場合の透過率が 30% となる最も短波長側の波長との差の絶対値が 25 nm 以下である、<1>または<2>に記載の近赤外線カットフィルタ。

<4> 波長 $800\sim 1000\text{ nm}$ の範囲において、近赤外線カットフィルタの垂直方向から測定した場合の透過率の平均値が 20% 以下である、<1>~<3>のいずれか1つに記載の近赤外線カットフィルタ。

<5> 波長 $280\sim 425\text{ nm}$ の範囲に極大吸収波長を有する紫外線吸収剤を含有する、<1>~<4>のいずれか1つに記載の近赤外線カットフィルタ。

<6> 銅錯体を含有する層と、紫外線吸収剤を含有する層とを有する、<5>に記載の近赤外線カットフィルタ。

<7> 銅錯体および紫外線吸収剤を含有する層を有する、<5>に記載の近赤外線カットフィルタ。

<8> 銅錯体を含有する層と、誘電体多層膜とを有する、<1>~<7>

のいずれか1つに記載の近赤外線カットフィルタ。

<9> 銅錯体が、銅に対して4個または5個の配位部位を有する化合物を配位子として有する銅錯体である、<1>～<8>のいずれか1つに記載の近赤外線カットフィルタ。

<10> <1>～<9>のいずれか1つに記載の近赤外線カットフィルタを有する固体撮像素子。

<11> <1>～<9>のいずれか1つに記載の近赤外線カットフィルタを有するカメラモジュール。

<12> <1>～<9>のいずれか1つに記載の近赤外線カットフィルタを有する画像表示装置。

発明の効果

- [0010] 本発明によれば、可視透明性および赤外線遮蔽性が良好で、かつ、固体撮像素子などに組み込んだ際に、パープルFRINGEが抑制された画像などを得ることが可能な近赤外線カットフィルタ、固体撮像素子、カメラモジュールおよび画像表示装置を提供することが可能となった。

図面の簡単な説明

- [0011] [図1]近赤外線カットフィルタを有するカメラモジュールの構成を示す概略断面図である。
- [図2]カメラモジュールにおける近赤外線カットフィルタの周辺部分の一例を示す概略断面図である。
- [図3]カメラモジュールにおける近赤外線カットフィルタの周辺部分の一例を示す概略断面図である。
- [図4]カメラモジュールにおける近赤外線カットフィルタの周辺部分の一例を示す概略断面図である。

発明を実施するための形態

- [0012] 以下において、本発明の内容について詳細に説明する。

本明細書において「～」とはその前後に記載される数値を下限値および上限値として含む意味で使用する。

本明細書において、「(メタ) アクリレート」は、アクリレートおよびメタクリレートを表し、「(メタ) アリル」は、アリルおよびメタリルを表し、「(メタ) アクリル」は、アクリルおよびメタクリルを表し、「(メタ) アクリロイル」は、アクリロイルおよびメタクリロイルを表す。

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

本明細書において、化学式中のMeはメチル基を、Etはエチル基を、Prはプロピル基を、Buはブチル基を、Phはフェニル基をそれぞれ示す。

本明細書において、近赤外線とは、波長領域が700～2500nmの光(電磁波)をいう。

本明細書において、全固形分とは、組成物の全成分から溶剤を除いた成分の総質量をいう。

本明細書において、重量平均分子量および数平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)測定によるポリスチレン換算値として定義される。

[0013] <近赤外線カットフィルタ>

本発明の近赤外線カットフィルタは、銅錯体を含有する近赤外線カットフィルタであって、

近赤外線カットフィルタの垂直方向から測定した場合の波長450nmにおける透過率 T_{450} が85%以上であり、

近赤外線カットフィルタの垂直方向から測定した場合の波長350nmにおける透過率 T_{350} と、近赤外線カットフィルタの垂直方向から測定した場合の波長450nmにおける透過率 T_{450} との比である T_{350}/T_{450} が0～0.3であり、

近赤外線カットフィルタの垂直方向から測定した場合の波長700nmにおける透過率 A_{700} と、近赤外線カットフィルタの垂直方向から測定した場合の波長550nmにおける透過率 T_{550} との比である T_{700}/T_{550} が0～0

． 2 であり、

波長 800～1000 nm の範囲において、近赤外線カットフィルタの反射率の平均値が 80 % 以下であることを特徴とする。

[0014] 一般的に、銅錯体を含有する近赤外線カットフィルタは、波長 800～1000 nm の範囲における反射率が低く、 T_{700} が低く、 T_{550} が高い傾向にある。本発明の近赤外線カットフィルタは、銅錯体を含有し、さらに T_{700}/T_{550} が 0～0.2 であるので、可視透明性および赤外線遮蔽性が良好である。また、 T_{450} が 85 % 以上であり、 T_{350}/T_{450} が 0～0.3 であるため、紫外領域近傍における可視光の透過性が良好であり、かつ、紫外線の遮蔽性が良好である。また、波長 800～1000 nm の範囲における反射率の平均値が 80 % 以下であるので、反射光による干渉を抑制できる。そして、紫外線の遮蔽性に優れつつ、上記の反射率の平均値が 80 % 以下であるので、紫外線による軸上色収差の影響を低減できパープルフリンジを効果的に抑制することができる。このため、本発明の近赤外線カットフィルタによれば、可視透明性および赤外線遮蔽性が良好であり、かつ、近赤外線カットフィルタ固体撮像素子などに組み込んだ際に、パープルフリンジが抑制された画像を得ることができる。

また、本発明の近赤外線カットフィルタは、銅錯体を含有するので、近赤外線の反射率を低くすることができ、視野角が広く、赤外線遮蔽性に優れた近赤外線カットフィルタとすることができる。

また、近赤外線カットフィルタの T_{450} を 85 % 以上とし、かつ、 T_{350}/T_{450} を 0～0.3 とすることにより、近赤外線カットフィルタの耐熱性を高めることもできる。このような効果が得られる理由は以下によるものと推測する。銅錯体を含有する近赤外線カットフィルタを加熱すると、近赤外線カットフィルタに含まれる樹脂などの成分の分解によって発生したラジカルが銅錯体と作用し、銅錯体に変色することがある。しかし、近赤外線カットフィルタの紫外線の遮蔽性を高めることで加熱時におけるラジカルの発生を抑制でき、その結果、加熱時における銅錯体の変色を抑制でき、優れた耐熱性

が得られると推測する。銅錯体および紫外線吸収剤を含有する層を有する近赤外線カットフィルタを用いた場合において、特に優れた耐熱性が得られやすい。

[0015] 上記の特性を有する近赤外線カットフィルタは、（１）銅錯体の種類および含有量を調整する方法、（２）銅錯体と紫外線吸収剤とを併用し両者の種類および含有量を調整する方法、（３）銅錯体を含有する層と紫外線カット層とを組み合わせる方法などの方法により達成できる。紫外線カット層としては、紫外線吸収剤を含む層、誘電体多層膜などが挙げられる。

[0016] 本発明の近赤外線カットフィルタは、銅錯体の含有量が５～９０質量％が好ましい。下限は１０質量％以上が好ましく、１５質量％以上がより好ましく、２０質量％以上が更に好ましい。上限は、７０質量％以下が好ましく、６０質量％以下がより好ましく、５０質量％以下が更に好ましい。また、本発明の近赤外線カットフィルタが、銅錯体を含有する層（以下、銅錯体層ともいう）の他に、紫外線カット層を有する場合においては、銅錯体層中における銅錯体の含有量は１０～９０質量％が好ましい。下限は１０質量％以上が好ましく、１５質量％以上がより好ましく、２０質量％以上が更に好ましい。上限は、７０質量％以下が好ましく、６０質量％以下がより好ましく、５０質量％以下が更に好ましい。銅錯体の詳細については後述する。なかでも、銅錯体は、銅に対して４個または５個の配位部位を有する化合物を配位子として有することが好ましい。この態様によれば、近赤外線カットフィルタの可視透明性および赤外線遮蔽性をより向上できる。

[0017] 本発明の近赤外線カットフィルタは、 T_{350}/T_{450} が０～０．３であり、０～０．２５であることが好ましく、０～０．２であることがより好ましい。また、 T_{700}/T_{550} が０～０．２であり、０～０．１５であることが好ましく、０～０．１０であることがより好ましい。 T_{350}/T_{450} の値、および、 T_{700}/T_{550} の値は、いずれも低いことが好ましいが、下限値は０よりも大きな値とすることもできる。

[0018] 本発明の近赤外線カットフィルタは、 T_{450} が８５％以上であり、８７％以

上であることが好ましく、90%以上であることがより好ましい。

本発明の近赤外線カットフィルタは、 T_{350} が20%以下であることが好ましく、10%以下であることがより好ましく、5%以下であることが更に好ましい。

本発明の近赤外線カットフィルタは、 T_{550} が85%以上であることが好ましく、87%以上であることがより好ましく、90%以上であることが更に好ましい。

本発明の近赤外線カットフィルタは、 T_{700} が20%以下であることが好ましく、10%以下であることがより好ましく、5%以下であることが更に好ましい。

[0019] 本発明の近赤外線カットフィルタは、近赤外線カットフィルタの垂直方向から測定した場合の波長360nmにおける透過率 T_{360} が20%以下であることが好ましく、10%以下であることがより好ましく、5%以下であることが更に好ましい。また、 T_{360}/T_{450} が0~0.3であることが好ましく、0~0.25であることがより好ましく、0~0.2であることが更に好ましい。

本発明の近赤外線カットフィルタは、近赤外線カットフィルタの垂直方向から測定した場合の波長370nmにおける透過率 T_{370} が20%以下であることが好ましく、10%以下であることがより好ましく、5%以下であることが更に好ましい。また、 T_{370}/T_{450} が0~0.3であることが好ましく、0~0.25であることがより好ましく、0~0.2であることが更に好ましい。

本発明の近赤外線カットフィルタは、近赤外線カットフィルタの垂直方向から測定した場合の波長380nmにおける透過率 T_{380} が20%以下であることが好ましく、10%以下であることがより好ましく、5%以下であることが更に好ましい。また、 T_{380}/T_{450} が0~0.3であることが好ましく、0~0.25であることがより好ましく、0~0.2であることが更に好ましい。

本発明の近赤外線カットフィルタは、近赤外線カットフィルタの垂直方向から測定した場合の波長 390 nm における透過率 T_{390} が 20% 以下であることが好ましく、 10% 以下であることがより好ましく、 5% 以下であることが更に好ましい。また、 T_{390}/T_{450} が $0\sim0.3$ であることが好ましく、 $0\sim0.25$ であることがより好ましく、 $0\sim0.2$ であることが更に好ましい。

[0020] 本発明の近赤外線カットフィルタは、波長 $430\sim580\text{ nm}$ の範囲において、近赤外線カットフィルタの垂直方向から測定した場合の透過率の平均値が 85% 以上であることが好ましく、 87% 以上であることがより好ましく、 90% 以上であることが更に好ましい。また、本発明の近赤外線カットフィルタは、波長 $430\sim580\text{ nm}$ の全範囲において、近赤外線カットフィルタの垂直方向から測定した場合の透過率が 85% 以上であることが好ましく、 87% 以上であることがより好ましく、 90% 以上であることが更に好ましい。この態様によれば、可視透明性に優れた近赤外線カットフィルタとすることができる。

[0021] 本発明の近赤外線カットフィルタは、波長 $800\sim1000\text{ nm}$ の範囲において、近赤外線カットフィルタの垂直方向から測定した場合の透過率の平均値が 20% 以下であることが好ましく、 10% 以下であることがより好ましく、 5% 以下であることが更に好ましい。また、本発明の近赤外線カットフィルタは、波長 $800\sim1000\text{ nm}$ の全範囲において、近赤外線カットフィルタの垂直方向から測定した場合の透過率が 20% 以下であることが好ましく、 10% 以下であることがより好ましく、 5% 以下であることが更に好ましい。この態様によれば、赤外線遮蔽性に優れた近赤外線カットフィルタとすることができる。

[0022] 本発明の近赤外線カットフィルタは、波長 $350\sim450\text{ nm}$ の範囲において、近赤外線カットフィルタの垂直方向から測定した場合の透過率が 70% となる最も長波長側の波長と、近赤外線カットフィルタの垂直方向から測定した場合の透過率が 30% となる最も短波長側の波長との差の絶対値が 2

5 nm以下であることが好ましく、20 nm以下であることがより好ましく、15 nm以下であることが更に好ましい。この態様によれば、可視領域と紫外領域との境界付近の透過率の傾斜が急峻であるため、可視透明性を高めつつ、紫外線を効果的に遮光できる。

[0023] 本発明の近赤外線カットフィルタは、波長800～1000 nmの範囲における反射率の平均値が80%以下であり、70%以下であることが好ましく、60%以下であることがより好ましい。また、本発明の近赤外線カットフィルタは、波長800～1000 nmの全範囲において反射率が80%以下であることが好ましく、70%以下であることがより好ましく、60%以下であることが更に好ましい。この態様によれば、視野角が広く、赤外線遮蔽性に優れた近赤外線カットフィルタとすることができる。上記反射率は、U-4100（日立ハイテクノロジーズ社製）を用い、近赤外線カットフィルタの表面法線方向を0°として、入射角度を5°に設定して測定した。

[0024] 本発明の近赤外線カットフィルタは、紫外線吸収剤を含有することが好ましい。この態様によれば、紫外線の遮蔽性を高めることができる。紫外線吸収剤は、銅錯体層に含まれていてもよく、紫外線カット層に含まれていてもよい。紫外線吸収剤は、波長280～425 nmの範囲に極大吸収波長を有する化合物が好ましく、波長300～400 nmの範囲に極大吸収波長を有する化合物がより好ましい。紫外線吸収剤の詳細については後述する。

[0025] 本発明の近赤外線カットフィルタにおいて、銅錯体層が紫外線吸収剤を含有する場合、銅錯体層中における紫外線吸収剤の含有量は0.1～50質量%が好ましく、1～40質量%がより好ましく、1～30質量%が更に好ましい。また、銅錯体100質量部に対し、紫外線吸収剤を0.1～20質量部含有することが好ましく、1～15質量部含有することがより好ましく、1～10質量部含有することが更に好ましい。

また、本発明の近赤外線カットフィルタにおいて、紫外線カット層が紫外線吸収剤を含有する場合、紫外線カット層中における紫外線吸収剤の含有量は1～90質量%が好ましく、5～80質量%がより好ましく、5～70質

量％が更に好ましい。

[0026] 本発明の近赤外線カットフィルタにおいて、銅錯体層中における未反応のモノマーの含有量は、1質量％以下であることが好ましく、500質量ppm以下であることがより好ましく、100質量ppm以下が更に好ましい。この態様によれば、近赤外線カットフィルタの耐熱性をより向上させることができる。

[0027] 本発明の近赤外線カットフィルタにおいて、銅錯体層中における溶剤の含有量は、5質量％以下であることが好ましく、3質量％以下であることがより好ましく、1質量％以下が更に好ましい。この態様によれば、近赤外線カットフィルタの耐熱性をより向上させることができる。

[0028] 本発明の近赤外線カットフィルタは、銅錯体層の他に、誘電体多層膜をさらに有することも好ましい。誘電体多層膜は、紫外線カット層であることが好ましい。なお、本発明において、誘電体多層膜は、光の干渉の効果を利用して紫外線などを遮光する膜である。具体的には、屈折率の異なる誘電体層（高屈折率材料層と低屈折率材料層）を、交互に2層以上積層してなる膜である。

[0029] 高屈折率材料層を構成する材料としては、屈折率が1.7以上の材料（好ましくは屈折率が1.7～2.5の材料）を用いることができる。例えば、酸化チタン、酸化ジルコニウム、五酸化タンタル、五酸化ニオブ、酸化ランタン、酸化イットリウム、酸化亜鉛、硫化亜鉛または酸化インジウムを主成分とし酸化チタン、酸化錫および／または酸化セリウムなどを少量含有させた材料などが挙げられる。

[0030] 低屈折率材料層を構成する材料としては、屈折率が1.6以下の材料（好ましくは屈折率が1.2～1.6の材料）を用いることができる。例えば、シリカ、アルミナ、フッ化ランタン、フッ化マグネシウムおよび六フッ化アルミニウムナトリウムが挙げられる。

[0031] 誘電体多層膜の形成方法としては、特に制限はないが、例えば、CVD（chemical vapor deposition）法、スパッタ法、

真空蒸着法などにより、高屈折率材料層と低屈折率材料層とを交互に積層した誘電体多層膜を形成し、これを、銅錯体層などと接着剤で張り合わせる方法、銅錯体層などの表面に、高屈折率材料層と低屈折率材料層とを交互に積層して誘電体多層膜を形成する方法を挙げることができる。

[0032] 高屈折率材料層および低屈折率材料層の各層の厚みは、遮断しようとする紫外線の波長 λ (nm) に対して $1/4\lambda \sim \lambda$ の厚みであることが好ましく、 $1/4\lambda$ の厚みであることがより好ましい。また、誘電体多層膜における積層数は、3～41層が好ましく、11～41層がより好ましく、21～41層が更に好ましい。

[0033] 本発明の近赤外線カットフィルタは、樹脂、架橋性基を有する化合物の架橋物、触媒、熱安定性付与剤、界面活性剤などをさらに含んでいてもよい。これらの詳細については後述する。

[0034] 本発明の近赤外線カットフィルタの好ましい態様としては以下の(1)～(4)の態様が挙げられる。(1)の態様の場合、単層で済むという利点がある。以下のいずれの態様においても、各層を支持体上に積層したものであってもよい。支持体は可視光の透過性の高い材料で構成されたものであれば特に限定されない。例えば、ガラス、結晶、樹脂などが挙げられる。ガラスとしては、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、石英ガラスなどが挙げられる。結晶としては、例えば、水晶、ニオブ酸リチウム、サファイヤ等が挙げられる。樹脂としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等のポリエステル樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン酢酸ビニル共重合体等のポリオレフィン樹脂、ノルボルネン樹脂、ポリアクリレート、ポリメチルメタクリレート等のアクリル樹脂、ウレタン樹脂、塩化ビニル樹脂、フッ素樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリビニルブチラル樹脂、ポリビニルアルコール樹脂等が挙げられる。

(1) 銅錯体および紫外線吸収剤を含有する層を含む近赤外線カットフィルタ

(2) 銅錯体層と、紫外線吸収剤を含む層とを有する近赤外線カットフィ

ルタ

(3) 銅錯体層と、誘電体多層膜とを有する近赤外線カットフィルタ

(4) 銅錯体層と、紫外線吸収剤を含む層と、誘電体多層膜とを有する近赤外線カットフィルタ。

[0035] 上記(1)の態様において、銅錯体および紫外線吸収剤を含有する層の膜厚は10～500 μ mであることが好ましく、50～300 μ mであることがより好ましい。銅錯体および紫外線吸収剤を含有する層は支持体上に形成されていてもよい。

[0036] 上記(1)の態様の近赤外線カットフィルタは、銅錯体と紫外線吸収剤とを少なくとも含む組成物を用いて形成できる。この組成物は、更に、樹脂、架橋性基を有する化合物、触媒、重合開始剤、熱安定性付与剤、界面活性剤などをさらに含んでもよい。これらの詳細については後述する。

[0037] 上記(1)の態様の近赤外線カットフィルタは、例えば、銅錯体と紫外線吸収剤とを少なくとも含む組成物を支持体上に適用して膜を形成する工程、膜を乾燥する工程などを経て製造できる。また、更にパターンを形成する工程を行ってもよい。

[0038] 膜を形成する工程において、上記組成物の適用方法としては、公知の方法を用いることができる。例えば、滴下法（ドロップキャスト）；スリットコート法；スプレー法；ロールコート法；回転塗布法（スピンコーティング）；流延塗布法；スリットアンドスピン法；プリウエット法（たとえば、特開2009-145395号公報に記載されている方法）；インクジェット（例えばオンデマンド方式、ピエゾ方式、サーマル方式）、ノズルジェット等の吐出系印刷、フレキソ印刷、スクリーン印刷、グラビア印刷、反転オフセット印刷、メタルマスク印刷法などの各種印刷法；金型等を用いた転写法；ナノインプリント法などが挙げられる。インクジェットによる適用方法としては、組成物を吐出可能な方法であれば特に限定されず、例えば「広がる・使えるインクジェットー特許に見る無限の可能性ー、2005年2月発行、住ベテクノリサーチ」に示された特許公報に記載の方法（特に115ページ

～133ページ)や、特開2003-262716号公報、特開2003-185831号公報、特開2003-261827号公報、特開2012-126830号公報、特開2006-169325号公報などに記載の方法を用いることができる。

[0039] 滴下法(ドロップキャスト)の場合、所定の膜厚で、均一な膜が得られるように、支持体上にフォトレジストを隔壁とする組成物の滴下領域を形成することが好ましい。組成物の滴下量、固形分濃度、滴下領域の面積を調整することで、所望の膜厚が得られる。乾燥後の膜の厚みとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

[0040] 支持体は、ガラスなどの透明基板であってもよい。また、固体撮像素子であってもよい。また、固体撮像素子の受光側に設けられた別の基板であってもよい。また、固体撮像素子の受光側に設けられた平坦化層等の層であってもよい。

[0041] 膜を乾燥する工程において、乾燥条件としては、各成分の種類や配合量等によって異なる。例えば、60～150℃の温度で、30秒間～15分間が好ましい。

[0042] パターンを形成工程としては、フォトリソグラフィ法を用いたパターン形成方法、ドライエッチング法を用いたパターン形成方法が挙げられる。フォトリソグラフィ法を用いたパターン形成方法において、現像液としては、アルカリ剤を純水で希釈したアルカリ性水溶液が好ましく使用される。アルカリ性水溶液のアルカリ剤の濃度は、0.001～10質量%が好ましく、0.01～1質量%がより好ましい。現像液は、移送や保管の便宜などの観点より、一旦濃縮液として製造し、使用時に必要な濃度に希釈してもよい。希釈倍率は特に限定されないが、例えば1.5～100倍の範囲に設定することができる。

[0043] 近赤外線カットフィルタの製造方法においては、その他の工程を含んでもよい。その他の工程としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。例えば、基材の表面処理工程、膜の前加熱工程(プリベ

ーク工程)、膜の硬化処理工程、膜の後加熱工程(ポストベーク工程)などが挙げられる。

[0044] 前加熱工程および後加熱工程における加熱温度は、 $80\sim 200^{\circ}\text{C}$ が好ましい。上限は 150°C 以下が好ましい。下限は 90°C 以上が好ましい。また、前加熱工程および後加熱工程における加熱時間は、 $30\sim 240$ 秒が好ましい。上限は 180 秒以下が好ましい。下限は 60 秒以上が好ましい。

[0045] 硬化処理工程は、必要に応じ、形成された上記膜に対して硬化処理を行う工程であり、この処理を行うことにより、近赤外線カットフィルタの機械的強度が向上する。硬化処理工程としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。例えば、露光処理、加熱処理などが好適に挙げられる。ここで、本発明において「露光」とは、各種波長の光の照射のみならず、電子線、X線などの放射線照射をも包含する意味で用いられる。

[0046] 露光は放射線の照射により行うことが好ましく、露光に際して用いることができる放射線としては、特に、電子線、KrF、ArF、g線、h線、i線等の紫外線や可視光が好ましい。露光方式としては、ステッパー露光や、高圧水銀灯による露光などが挙げられる。露光量は $5\sim 3000\text{ mJ}/\text{cm}^2$ が好ましい。上限は、 $2000\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 以下が好ましく、 $1000\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 以下がより好ましい。下限は、 $10\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 以上が好ましく、 $50\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 以上がより好ましい。露光処理の方法としては、例えば、形成された膜の全面を露光する方法が挙げられる。露光装置としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、超高圧水銀灯などの紫外線露光機が好適に挙げられる。

[0047] 加熱処理の方法としては、形成された膜の全面を加熱する方法が挙げられる。加熱処理により、パターンの膜強度が高められる。加熱温度は、 $100\sim 260^{\circ}\text{C}$ が好ましい。下限は 120°C 以上が好ましく、 160°C 以上がより好ましい。上限は 240°C 以下が好ましく、 220°C 以下がより好ましい。加熱温度が上記範囲であれば、強度に優れた膜が得られやすい。加熱時間は、 $1\sim 180$ 分が好ましい。下限は 3 分以上が好ましい。上限は 120 分

以下が好ましい。加熱装置としては、特に制限はなく、公知の装置の中から、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ドライオーブン、ホットプレート、赤外線ヒーターなどが挙げられる。

[0048] 上記（２）の態様において、銅錯体層の膜厚は $10 \sim 500 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $50 \sim 300 \mu\text{m}$ であることがより好ましい。また、紫外線吸収剤を含有する層の膜厚は $1 \sim 200 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $1 \sim 100 \mu\text{m}$ であることがより好ましい。

上記（２）の態様において、銅錯体層はさらに紫外線吸収剤を含んでいてもよい。上記（２）の態様において、紫外線吸収剤を含む層は銅錯体層の片面のみに有してもよく、銅錯体層の両面に有していてもよい。また、支持体の一方の面上に紫外線吸収剤を含む層が形成され、他方の面上に銅錯体層が形成されていてもよい。上記（２）の態様の近赤外線カットフィルタとしては、例えば以下の態様が挙げられる。

（２－１）銅錯体層／紫外線吸収剤を含む層

（２－２）紫外線吸収剤を含む層／銅錯体層／紫外線吸収剤を含む層

（２－３）支持体／銅錯体層／紫外線吸収剤を含む層

（２－４）支持体／紫外線吸収剤を含む層／銅錯体層

（２－５）支持体／紫外線吸収剤を含む層／銅錯体層／紫外線吸収剤を含む層

（２－６）銅錯体層／支持体／紫外線吸収剤を含む層

（２－７）紫外線吸収剤を含む層／支持体／紫外線吸収剤を含む層／銅錯体層

（２－８）紫外線吸収剤を含む層／支持体／銅錯体層／紫外線吸収剤を含む層

[0049] 上記（２）の態様の近赤外線カットフィルタは、紫外線吸収剤を含む層を形成する工程と、銅錯体層を形成する工程とを経て製造できる。紫外線吸収剤を含む層と銅錯体層との形成順序は特に限定されない。銅錯体層は、上述した（１）の態様で説明した方法にて形成することができる。また、紫外線

吸収剤を含む層も上述した（１）の態様で説明した銅錯体層の形成方法と同様の方法で形成できる。また、上記（２）の態様の近赤外線カットフィルタにおいて、銅錯体層は、銅錯体を少なくとも含む組成物を用いて形成できる。また、紫外線吸収剤を含有する層は、紫外線吸収剤を少なくとも含む組成物を用いて形成できる。これらの組成物は、更に、樹脂、架橋性基を有する化合物、触媒、重合開始剤、熱安定性付与剤、界面活性剤などをさらに含んでいてもよい。これらの詳細については後述する。

[0050] 上記（３）の態様において、銅錯体層の膜厚は $10 \sim 500 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $50 \sim 300 \mu\text{m}$ であることがより好ましい。また、誘電体多層膜の膜厚は $0.5 \sim 10 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $1 \sim 5 \mu\text{m}$ であることがより好ましい。

上記（３）の態様において、銅錯体層はさらに紫外線吸収剤を含んでいてもよい。上記（３）の態様において、誘電体多層膜は銅錯体層の片面のみに有してもよく、銅錯体層の両面に有していてもよい。また、支持体の一方の面上に誘電体多層膜が形成され、他方の面上に銅錯体層が形成されていてもよい。上記（３）の態様の近赤外線カットフィルタとしては、例えば以下の態様が挙げられる。

- （３－１）銅錯体層／誘電体多層膜
- （３－２）誘電体多層膜／銅錯体層／誘電体多層膜
- （３－３）支持体／銅錯体層／誘電体多層膜
- （３－４）支持体／誘電体多層膜／銅錯体層
- （３－５）支持体／誘電体多層膜／銅錯体層／誘電体多層膜
- （３－６）銅錯体層／支持体／誘電体多層膜
- （３－７）誘電体多層膜／支持体／誘電体多層膜／銅錯体層
- （３－８）誘電体多層膜／支持体／銅錯体層／誘電体多層膜

[0051] 上記（３）の態様の近赤外線カットフィルタは、誘電体多層膜を形成する工程と、銅錯体層を形成する工程とを経て製造できる。誘電体多層膜と銅錯体層との形成順序は特に限定されない。銅錯体層は、上述した（１）の態様

で説明した方法にて形成することができる。また、上記（３）の態様の近赤外線カットフィルタにおいて、銅錯体層は、銅錯体を少なくとも含む組成物を用いて形成できる。また、誘電体多層膜は上述した方法で形成できる。

[0052] 上記（４）の態様において、銅錯体層の膜厚は $10 \sim 500 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $50 \sim 300 \mu\text{m}$ であることがより好ましい。また、紫外線吸収剤を含有する層の膜厚は $1 \sim 200 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $1 \sim 100 \mu\text{m}$ であることがより好ましい。また、誘電体多層膜の膜厚は $0.5 \sim 10 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $1 \sim 5 \mu\text{m}$ であることがより好ましい。

上記（４）の態様において、銅錯体層はさらに紫外線吸収剤を含んでもよい。上記（４）の態様において、銅錯体層と、紫外線吸収剤を含有する層と、誘電体多層膜との積層順序は特に限定されない。

- （４－１）銅錯体層／紫外線吸収剤を含有する層／誘電体多層膜
- （４－２）銅錯体層／誘電体多層膜／紫外線吸収剤を含有する層
- （４－３）誘電体多層膜／銅錯体層／紫外線吸収剤を含有する層
- （４－４）支持体／銅錯体層／紫外線吸収剤を含有する層／誘電体多層膜
- （４－５）支持体／銅錯体層／誘電体多層膜／紫外線吸収剤を含有する層
- （４－６）支持体／誘電体多層膜／銅錯体層／紫外線吸収剤を含有する層
- （４－７）支持体／誘電体多層膜／紫外線吸収剤を含有する層／銅錯体層
- （４－８）支持体／紫外線吸収剤を含有する層／銅錯体層／誘電体多層膜
- （４－９）支持体／紫外線吸収剤を含有する層／誘電体多層膜／銅錯体層
- （４－１０）銅錯体層／支持体／紫外線吸収剤を含有する層／誘電体多層膜
- （４－１１）銅錯体層／支持体／誘電体多層膜／紫外線吸収剤を含有する層
- （４－１２）誘電体多層膜／支持体／銅錯体層／紫外線吸収剤を含有する層
- （４－１３）誘電体多層膜／支持体／紫外線吸収剤を含有する層／銅錯体層
- （４－１４）紫外線吸収剤を含有する層／支持体／銅錯体層／誘電体多層膜
- （４－１５）紫外線吸収剤を含有する層／支持体／誘電体多層膜／銅錯体層
- （４－１６）誘電体多層膜／支持体／誘電体多層膜／銅錯体層／紫外線吸収剤を含有する層

(4-17) 誘電体多層膜／支持体／銅錯体層／誘電体多層膜／紫外線吸収剤を含有する層

[0053] 上記(4)の態様の近赤外線カットフィルタは、紫外線吸収剤を含む層を形成する工程と、誘電体多層膜を形成する工程と、銅錯体層を形成する工程とを経て製造できる。各層の形成順序は特に限定されない。銅錯体層は、上述した(1)の態様で説明した方法にて形成することができる。また、紫外線吸収剤を含む層は、上述した(1)の態様で説明した銅錯体層の形成方法と同様の方法で形成できる。また、誘電体多層膜は、上述した方法で形成できる。また、上記(4)の態様の近赤外線カットフィルタにおいて、銅錯体層は、銅錯体を少なくとも含む組成物を用いて形成できる。また、紫外線吸収剤を含有する層は、紫外線吸収剤を少なくとも含む組成物を用いて形成できる。

[0054] 本発明の近赤外線カットフィルタは、CCD（電荷結合素子）やCMOS（相補型金属酸化膜半導体）などの固体撮像素子や、赤外線センサ、画像表示装置などの各種装置に用いることができる。

[0055] <銅錯体層形成用組成物>

次に、本発明の近赤外線カットフィルタの形成に好ましく用いることができる組成物について説明する。まず、銅錯体層の形成に用いることができる組成物（以下、銅錯体層形成用組成物ともいう）について説明する。

[0056] <<銅錯体>>

銅錯体層形成用組成物は、銅錯体を含有する。銅錯体としては、銅と、銅に対する配位部位を有する化合物（配位子）との錯体が好ましい。銅に対する配位部位としては、アニオンで配位する配位部位、非共有電子対で配位する配位原子が挙げられる。銅錯体は、配位子を2つ以上有していてもよい。配位子を2つ以上有する場合は、それぞれの配位子は同一であってもよく、異なってもよい。銅錯体は、4配位、5配位および6配位が例示され、4配位および5配位がより好ましく、5配位がさらに好ましい。また、銅錯体は、銅と配位子によって、5員環および／または6員環が形成されている

ことが好ましい。このような銅錯体は、形状が安定であり、錯体安定性に優れる。

[0057] 銅錯体中における銅以外の金属の含有量としては、銅錯体の固形分に対して10質量%以下が好ましく、5質量%以下がより好ましく、2質量%以下が更に好ましい。この態様によれば、異物欠陥の抑制された膜を形成し易い。また、銅錯体のリチウム含有量は100質量ppm以下であることが好ましい。また、銅錯体のカリウム含有量は30質量ppm以下であることが好ましい。銅錯体中における銅以外の金属の含有量を低減させる方法としては、再沈殿、再結晶、カラムクロマトグラフィー、昇華精製などの方法で、銅錯体を精製する方法が挙げられる。また、銅錯体を溶剤に溶解させた後にフィルタでろ過して精製する方法を用いることもできる。フィルタの好ましい態様としては、後述の組成物の調製の欄で説明するフィルタが挙げられる。銅錯体中における銅以外の金属の含有量は、誘導結合プラズマ発光分光分析法にて測定することができる。

[0058] 銅錯体中の水分としては、5質量%以下が好ましく、3質量%以下がより好ましく、1質量%以下が更に好ましい。この態様によれば、経時安定性に優れた組成物を調製し易い。

[0059] 銅錯体中の遊離したハロゲン陰イオンおよびハロゲン化合物の合計量としては、銅錯体の全固形分に対して5質量%以下が好ましく、3質量%以下がより好ましく、1質量%以下が更に好ましい。この態様によれば、経時安定性に優れた組成物を調製し易い。

[0060] 本発明において、銅錯体は、フタロシアニン銅錯体以外の銅錯体であることも好ましい。ここで、フタロシアニン銅錯体とは、フタロシアニン骨格を有する化合物を配位子とする銅錯体である。フタロシアニン骨格を有する化合物は、分子全体に π 電子共役系が広がり、平面構造を取る。フタロシアニン銅錯体は、 $\pi-\pi^*$ 遷移で光を吸収する。 $\pi-\pi^*$ 遷移で赤外領域の光を吸収するには、配位子をなす化合物が長い共役構造をとる必要がある。しかしながら、配位子の共役構造を長くすると、可視透明性が低下する傾向にあ

る。このため、フタロシアニン銅錯体は、可視透明性が不十分な場合がある。

また、銅錯体は、400～600 nmの波長領域に極大吸収波長を有さない化合物を配位子とする銅錯体であることも好ましい。400～600 nmの波長領域に極大吸収波長を有する化合物を配位子とする銅錯体は、可視領域（例えば、400～600 nmの波長領域）に吸収を有するため、可視透明性が不十分な場合がある。400～600 nmの波長領域に極大吸収波長を有する化合物としては、長い共役構造を有し、 $\pi-\pi^*$ 遷移の光の吸収の大きい化合物が挙げられる。具体的には、フタロシアニン骨格を有する化合物が挙げられる。

[0061] 銅錯体は、例えば銅成分（銅または銅を含む化合物）に対して、銅に対する配位部位を有する化合物（配位子）を混合・反応等させて得ることができる。銅に対する配位部位を有する化合物（配位子）は、低分子化合物であってもよく、ポリマーであってもよい。両者を併用することもできる。銅成分はメタノールで希釈または溶解したのち、ろ過してから使用することが好ましい。ろ過に用いるろ紙やフィルタの孔径は1 μm 以下であることが好ましい。

[0062] 銅と配位子とが、銅：配位子＝1：pのモル比で量論的に配位するような配位子に関しては、銅錯体合成において銅成分と配位子の反応のモル比を1：q（ただし、 $q \geq p$ であり、qは任意の数である）とすることが好ましい。q < pとなる場合は原料である銅成分が銅錯体中に残存しやすく、可視透明性が低下したり、異物欠陥の要因となる。銅錯体中における原材料である銅成分の残存率（配位子と配位していない銅成分の含有量）としては、銅錯体の固形分に対して10質量%以下が好ましく、5質量%以下がより好ましく、2質量%以下が更に好ましい。また、銅錯体中に配位子が過剰に残存していると可視透明性が低下したり、異物欠陥数が増加したり、組成物の熱安定性が低下することがあるので、 $p \leq q \leq 2p$ であることが好ましく、 $p \leq q \leq 1.5p$ であることがより好ましく、 $p \leq q \leq 1.2p$ であることが更

に好ましい。銅錯体中における配位子の残存率（銅と配位していない配位子の含有量）としては銅錯体の固形分に対して10質量%以下が好ましく、5質量%以下がより好ましく、2質量%以下が更に好ましい。また、銅錯体の製造にあたり、複数回の晶析工程を設けることが好ましい。晶析の際は、良溶媒は貧溶媒より少ないことが好ましい。また、複数回晶析工程を設ける場合は、銅錯体の固形分を80質量%としてから次の晶析工程に移ることが好ましい。

[0063] 銅成分は、2価の銅を含む化合物が好ましい。銅成分は、1種のみを用いてもよいし、2種以上を用いてもよい。銅成分としては、例えば、酸化銅や銅塩を用いることができる。銅塩は、例えば、カルボン酸銅（例えば、酢酸銅、エチルアセト酢酸銅、ギ酸銅、安息香酸銅、ステアリン酸銅、ナフテン酸銅、クエン酸銅、2-エチルヘキサン酸銅など）、スルホン酸銅（例えば、メタンスルホン酸銅など）、リン酸銅、リン酸エステル銅、ホスホン酸銅、ホスホン酸エステル銅、ホスフィン酸銅、アミド銅、スルホンアミド銅、イミド銅、アシルスルホンイミド銅、ビススルホンイミド銅、メチド銅、アルコキシ銅、フェノキシ銅、水酸化銅、炭酸銅、硫酸銅、硝酸銅、過塩素酸銅、フッ化銅、塩化銅、臭化銅が好ましく、カルボン酸銅、スルホン酸銅、スルホンアミド銅、イミド銅、アシルスルホンイミド銅、ビススルホンイミド銅、アルコキシ銅、フェノキシ銅、水酸化銅、炭酸銅、フッ化銅、塩化銅、硫酸銅、硝酸銅がより好ましく、カルボン酸銅、アシルスルホンイミド銅、フェノキシ銅、塩化銅、硫酸銅、硝酸銅が更に好ましく、カルボン酸銅、アシルスルホンイミド銅、塩化銅、硫酸銅が特に好ましい。

[0064] 本発明において、銅錯体は、波長700～1200nmの範囲に極大吸収波長を有する化合物が好ましい。銅錯体の極大吸収波長は、波長720～1200nmの範囲に有することがより好ましく、波長800～1100nmの範囲に有することがさらに好ましい。極大吸収波長は、例えば、Cary 5000 UV-Vis-NIR（分光光度計 アジレント・テクノロジー株式会社製）を用いて測定することができる。

銅錯体の上述した波長領域における極大吸収波長でのモル吸光係数は、120 ($\text{L}/\text{mol} \cdot \text{cm}$) 以上が好ましく、150 ($\text{L}/\text{mol} \cdot \text{cm}$) 以上がより好ましく、200 ($\text{L}/\text{mol} \cdot \text{cm}$) 以上がさらに好ましく、300 ($\text{L}/\text{mol} \cdot \text{cm}$) 以上がよりさらに好ましく、400 ($\text{L}/\text{mol} \cdot \text{cm}$) 以上が特に好ましい。上限は、特に限定はないが、例えば、3000 ($\text{L}/\text{mol} \cdot \text{cm}$) 以下とすることができる。銅錯体の上記モル吸光係数が、100 ($\text{L}/\text{mol} \cdot \text{cm}$) 以上であれば、薄膜であっても、赤外線遮蔽性に優れた近赤外線カットフィルタとすることができる。

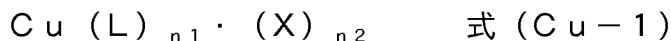
銅錯体の波長800nmでのグラム吸光係数は、0.11 ($\text{L}/\text{g} \cdot \text{cm}$) 以上が好ましく、0.15 ($\text{L}/\text{g} \cdot \text{cm}$) 以上がより好ましく、0.24 ($\text{L}/\text{g} \cdot \text{cm}$) 以上がさらに好ましい。

なお、本発明において、銅錯体のモル吸光係数およびグラム吸光係数は、銅錯体を測定溶媒に溶解させて1g/Lの濃度の溶液を調製し、銅錯体を溶解させた溶液の吸収スペクトルを測定して求めることができる。測定装置としては、島津製作所製UV-1800（波長領域200～1100nm）、Agilent製Cary 5000（波長領域200～1300nm）などを用いることができる。測定溶媒としては、水、N,N-ジメチルホルムアミド、プロピレングリコールモノメチルエーテル、1,2,4-トリクロロベンゼン、アセトンが挙げられる。本発明では、上述した測定溶媒のうち、測定対象の銅錯体を溶解できるものを選択して用いる。なかでも、プロピレングリコールモノメチルエーテルに溶解する銅錯体の場合は、測定溶媒としては、プロピレングリコールモノメチルエーテルを用いることが好ましい。なお、溶解するとは、25℃の溶媒に対する、銅錯体の溶解度が0.01g/100g Solventを超える状態を意味する。

本発明において、銅錯体のモル吸光係数およびグラム吸光係数は、上述した測定溶媒のいずれか1つを用いて測定した値であることが好ましく、プロピレングリコールモノメチルエーテルでの値であることがより好ましい。

[0065]（低分子タイプの銅錯体）

銅錯体としては、例えば、式 (Cu-1) で表される銅錯体を用いることができる。この銅錯体は、中心金属の銅に配位子 L が配位した銅錯体であり、銅は、通常 2 価の銅である。この銅錯体は、例えば銅成分に対して、配位子 L となる化合物またはその塩を反応等させて得ることができる。



上記式中、L は、銅に配位する配位子を表し、X は、対イオンを表す。n₁ は、1～4 の整数を表す。n₂ は、0～4 の整数を表す。

[0066] X は、対イオンを表す。銅錯体は、電荷を持たない中性錯体のほか、カチオン錯体、アニオン錯体になることもある。この場合、銅錯体の電荷を中和するよう、必要に応じて対イオンが存在する。

対イオンが負の対イオン（対アニオン）の場合、例えば、無機陰イオンでもよく、有機陰イオンでもよい。例えば、対イオンとしては、水酸化物イオン、ハロゲン陰イオン（例えば、フッ化物イオン、塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオン等）、置換または無置換のアルキルカルボン酸イオン（酢酸イオン、トリフルオロ酢酸イオン等）、置換または無置換のアリールカルボン酸イオン（安息香酸イオン等）、置換もしくは無置換のアルキルスルホン酸イオン（メタンスルホン酸イオン、トリフルオロメタンスルホン酸イオン等）、置換もしくは無置換のアリールスルホン酸イオン（例えば p-トルエンスルホン酸イオン、p-クロロベンゼンスルホン酸イオン等）、アリールジスルホン酸イオン（例えば 1, 3-ベンゼンジスルホン酸イオン、1, 5-ナフタレンジスルホン酸イオン、2, 6-ナフタレンジスルホン酸イオン等）、アルキル硫酸イオン（例えばメチル硫酸イオン等）、硫酸イオン、チオシアン酸イオン、硝酸イオン、過塩素酸イオン、ホウ素酸イオン（例えば、テトラフルオロホウ酸イオン、テトラアリールホウ酸イオン、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ホウ酸イオン（B⁻(C₆F₅)₄）等）、スルホネートイオン（例えば、p-トルエンスルホネートイオンなど）、イミドイオン（例えば、スルホンイミドイオン、N, N-ビス（フルオロスルホニル）イミドイオン、ビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミドイオ

ン、ビス（ノナフルオロブタンスルホニル）イミドイオン、N，N－ヘキサフルオロ－1，3－ジスルホニルイミドイオン等）、ホスフェートイオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、ピクリン酸イオン、アミドイオン（アシル基やスルホニル基で置換されたアミドを含む）、メチドイオン（アシル基やスルホニル基で置換されたメチドを含む）が挙げられ、ハロゲン陰イオン、置換もしくは無置換のアルキルカルボン酸イオン、硫酸イオン、硝酸イオン、テトラフルオロホウ酸イオン、テトラアリールホウ酸イオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、アミドイオン（アシル基やスルホニル基で置換されたアミドを含む）、メチドイオン（アシル基やスルホニル基で置換されたメチドを含む）が好ましい。

また、対アニオンは、低求核性アニオンであることが好ましい。低求核性アニオンとは、一般的に超酸（super acid）と呼ばれるpKaの低い酸がプロトンを解離してなるアニオンである。超酸の定義は、文献によっても異なるがメタンスルホン酸よりpKaが低い酸の総称であり、J. Org. Chem. 2011, 76, 391–395 Equilibrium Acidities of Super acidsに記載される構造が知られている。低求核性アニオンのpKaは、例えば、－11以下が好ましく、－11～－18が好ましい。pKaは、例えば、J. Org. Chem. 2011, 76, 391–395に記載の方法により測定することができる。本明細書におけるpKa値は、特に断りがない場合、1，2－ジクロロエタン中でのpKaである。対アニオンが、低求核性アニオンであると、銅錯体や樹脂の分解反応が生じにくく、耐熱性が良好である。低求核性アニオンは、テトラフルオロホウ酸イオン、テトラアリールホウ酸イオン（ハロゲン原子やフルオロアルキル基で置換されたアリールを含む）、ヘキサフルオロホスフェートイオン、イミドイオン（アシル基やスルホニル基で置換されたアミドを含む）、メチドイオン（アシル基やスルホニル基で置換されたメチドを含む）がより好ましく、テトラアリールホウ酸イオン（ハロゲン原子やフルオロアルキル基で置換されたアリールを含む）、イミドイオン（

スルホニル基で置換されたアミドを含む)、メチドイオン(スルホニル基で置換されたメチドを含む)が特に好ましい。

また、本発明において、対アニオンは、ハロゲン陰イオン、カルボン酸イオン、スルホン酸イオン、ホウ素酸イオン、スルホネートイオン、イミドイオンであることも好ましい。具体例としては、塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオン、酢酸イオン、トリフルオロ酢酸イオン、ホルメートイオン、ホスフェートイオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、p-トルエンスルホネートイオン、テトラフルオロホウ素酸イオン、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ホウ酸イオン、N, N-ビス(フルオロスルホニル)イミドイオン、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドイオン、ビス(ノナフルオロブタンスルホニル)イミドイオン、ノナフルオロ-N-[(トリフルオロメタン)スルホニル]ブタンスルホニルイミドイオン、N, N-ヘキサフルオロ-1, 3-ジスルホニルイミドイオン等が挙げられ、トリフルオロ酢酸イオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、テトラフルホウ素酸イオン、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ホウ酸イオン、N, N-ビス(フルオロスルホニル)イミドイオン、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドイオン、ビス(ノナフルオロブタンスルホニル)イミドイオン、ノナフルオロ-N-[(トリフルオロメタン)スルホニル]ブタンスルホニルイミドイオン、N, N-ヘキサフルオロ-1, 3-ジスルホニルイミドイオンが好ましく、トリフルオロ酢酸イオン、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ホウ酸イオン、N, N-ビス(フルオロスルホニル)イミドイオン、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドイオン、ビス(ノナフルオロブタンスルホニル)イミドイオン、ノナフルオロ-N-[(トリフルオロメタン)スルホニル]ブタンスルホニルイミドイオン、N, N-ヘキサフルオロ-1, 3-ジスルホニルイミドイオンがより好ましい。

対イオンが正の対イオン(対カチオン)の場合、例えば、無機もしくは有機のアンモニウムイオン(例えば、テトラブチルアンモニウムイオンなどのテトラアルキルアンモニウムイオン、トリエチルベンジルアンモニウムイオ

ン、ピリジニウムイオン等）、ホスホニウムイオン（例えば、テトラブチルホスホニウムイオンなどのテトラアルキルホスホニウムイオン、アルキルトリフェニルホスホニウムイオン、トリエチルフェニルホスホニウムイオン等）、アルカリ金属イオンまたはプロトンが挙げられる。

また、対イオンは金属錯体イオン（例えば銅錯体イオンなど）であってもよい。

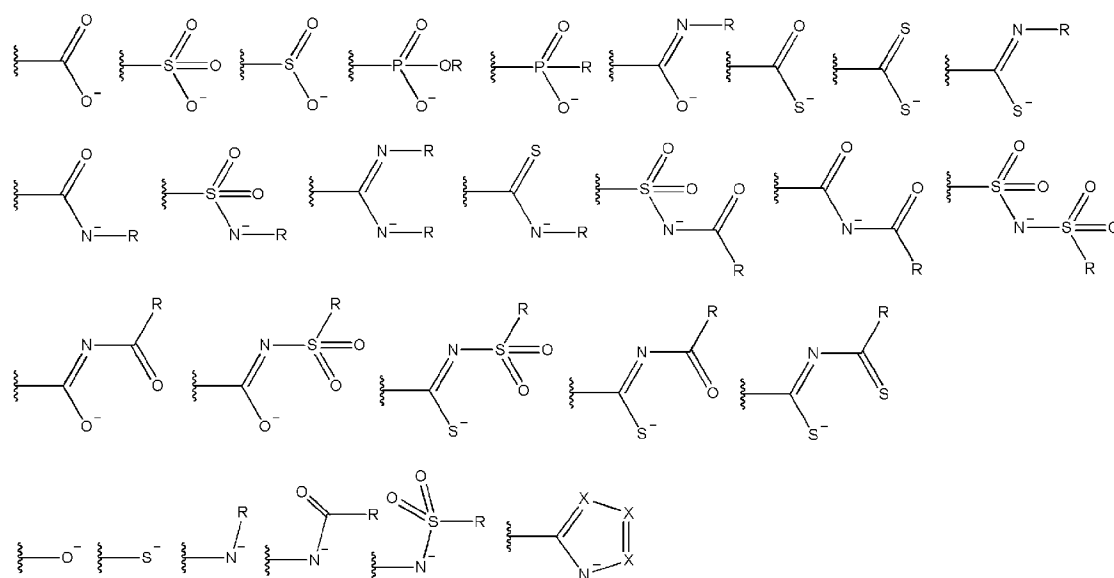
[0067] 配位子Lは、銅に対する配位部位を有する化合物であり、銅に対しアニオンで配位する配位部位、および、銅に対し非共有電子対で配位する配位原子から選ばれる1種以上を有する化合物が挙げられる。アニオンで配位する配位部位は、解離していてもよく、非解離でも良い。配位子Lは、銅に対する配位部位を2個以上有する化合物（多座配位子）が好ましい。また、配位子Lは、可視透過性を向上させるために、芳香族などの π 共役系が連続して複数結合していないことが好ましい。配位子Lは、銅に対する配位部位を1個有する化合物（単座配位子）と、銅に対する配位部位を2個以上有する化合物（多座配位子）とを併用することもできる。単座配位子としては、アニオンまたは非共有電子対で配位する単座配位子が挙げられる。アニオンで配位する配位子としては、ハライドアニオン、ヒドロキシドアニオン、アルコキシドアニオン、フェノキシドアニオン、アミドアニオン（アシル基やスルホン基で置換されたアミドを含む）、イミドアニオン（アシル基やスルホン基で置換されたイミドを含む）、アニリドアニオン（アシル基やスルホン基で置換されたアニリドを含む）、チオラートアニオン、炭酸水素アニオン、カルボン酸アニオン、チオカルボン酸アニオン、ジチオカルボン酸アニオン、硫酸水素アニオン、スルホン酸アニオン、リン酸二水素アニオン、リン酸ジエステルアニオン、ホスホン酸モノエステルアニオン、ホスホン酸水素アニオン、ホスフィン酸アニオン、含窒素ヘテロ環アニオン、硝酸アニオン、次亜塩素酸アニオン、シアニドアニオン、シアナートアニオン、イソシアナートアニオン、チオシアナートアニオン、イソチオシアナートアニオン、アジドアニオンなどが挙げられる。非共有電子対で配位する単座配位子と

しては、水、アルコール、フェノール、エーテル、アミン、アニリン、アミド、イミド、イミン、ニトリル、イソニトリル、チオール、チオエーテル、カルボニル化合物、チオカルボニル化合物、スルホキシド、ヘテロ環、あるいは、炭酸、カルボン酸、硫酸、スルホン酸、リン酸、ホスホン酸、ホスフィン酸、硝酸、または、そのエステルが挙げられる。

[0068] 上記配位子 L が有するアニオンは、銅原子に配位可能なものであればよく、酸素アニオン、窒素アニオンまたは硫黄アニオンが好ましい。アニオンで配位する配位部位は、以下の 1 価の官能基群 (AN-1)、または、2 価の官能基群 (AN-2) から選択される少なくとも 1 種であることが好ましい。なお、以下の構造式における波線は、配位子を構成する原子団との結合位置である。

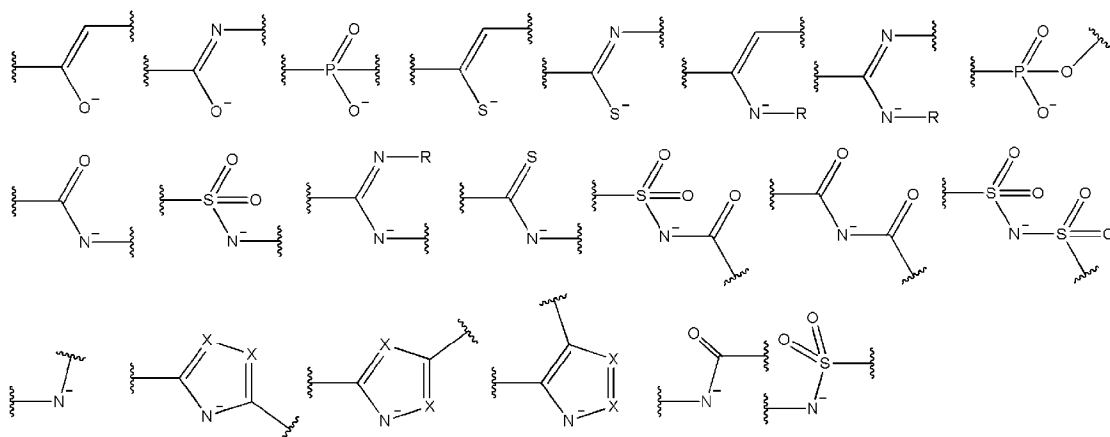
[0069] 群 (A N - 1)

[化1]



[0070] 群 (A N-2)

[化2]



[0071] 上記式中、Xは、NまたはC Rを表し、Rは、それぞれ独立して水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基またはヘテロアリール基を表す。

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

Rが表すアルケニル基は、直鎖状、分岐状または環状であってもよいが、直鎖状が好ましい。アルケニル基の炭素数は、2～10が好ましく、2～6がより好ましい。アルケニル基は、無置換であってもよく、置換基を有していてもよい。置換基としては、上述したものが挙げられる。

Rが表すアルキニル基は、直鎖状、分岐状または環状であってもよいが、直鎖状が好ましい。アルキニル基の炭素数は、2～10が好ましく、2～6がより好ましい。アルキニル基は、無置換であってもよく、置換基を有して

いてもよい。置換基としては、上述したものが挙げられる。

Rが表すアリール基は、単環であっても多環であってもよいが単環が好ましい。アリール基の炭素数は6～18が好ましく、6～12がより好ましく、6がさらに好ましい。アリール基は、無置換であってもよく、置換基を有していてもよい。置換基としては、上述したものが挙げられる。

Rが表すヘテロアリール基は、単環であっても多環であってもよい。ヘテロアリール基を構成するヘテロ原子の数は1～3が好ましい。ヘテロアリール基を構成するヘテロ原子は、窒素原子、硫黄原子、酸素原子が好ましい。ヘテロアリール基の炭素数は6～18が好ましく、6～12がより好ましい。ヘテロアリール基は、無置換であってもよく、置換基を有していてもよい。置換基としては、上述したものが挙げられる。

[0072] アニオンで配位する配位部位の例として、モノアニオン性配位部位も挙げられる。モノアニオン性配位部位は、1つの負電荷を有する官能基を介して銅原子と配位する部位を表す。例えば、酸解離定数（ pK_a ）が12以下の酸基が挙げられる。具体的には、リン原子を含有する酸基（リン酸ジエステル基、ホスホン酸モノエステル基、ホスフィン酸基等）、スルホ基、カルボキシル基、イミド酸基等が挙げられ、スルホ基、カルボキシル基が好ましい。

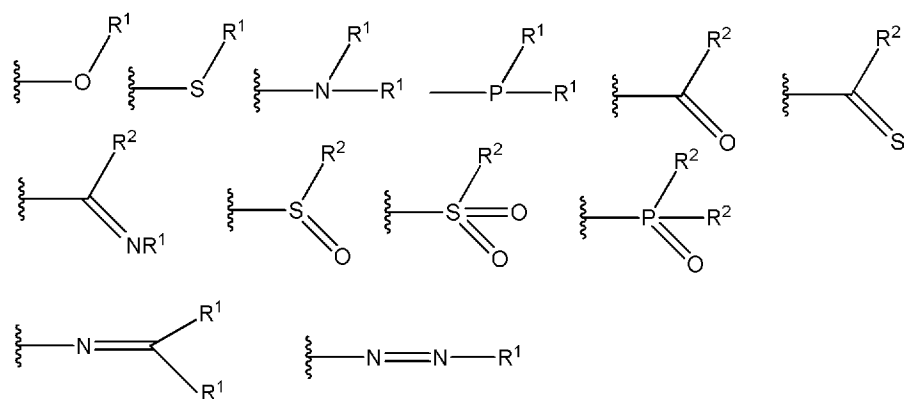
[0073] 非共有電子対で配位する配位原子は、酸素原子、窒素原子、硫黄原子またはリン原子が好ましく、酸素原子、窒素原子または硫黄原子がより好ましく、酸素原子、窒素原子がさらに好ましく、窒素原子が特に好ましい。非共有電子対で配位する配位原子が窒素原子である場合、窒素原子に隣接する原子が炭素原子、または、窒素原子であることが好ましく、炭素原子がより好ましい。

[0074] 非共有電子対で配位する配位原子は、環に含まれる、または、以下の1価の官能基群（UE-1）、2価の官能基群（UE-2）、3価の官能基群（UE-3）から選択される少なくとも1種の部分構造に含まれることが好ましい。なお、以下の構造式における波線は、配位子を構成する原子団との結

合位置である。

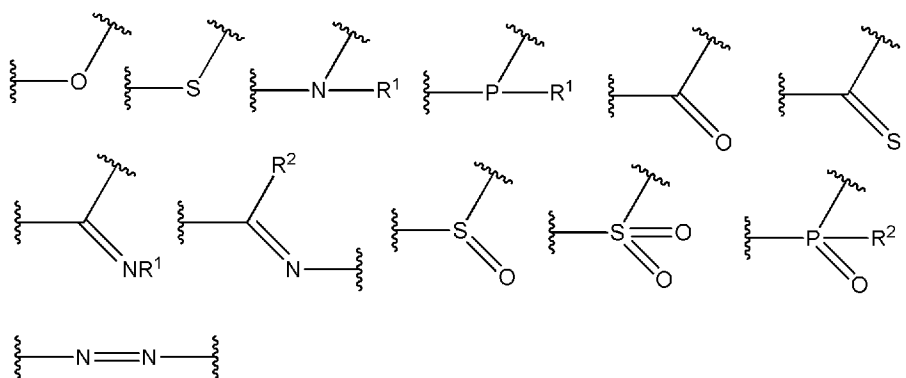
群 (UE-1)

[化3]



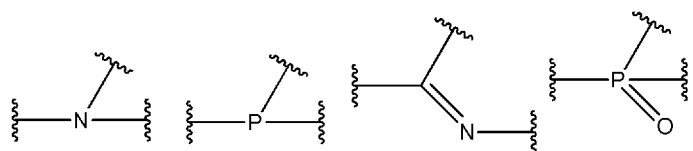
[0075] 群 (UE-2)

[化4]



[0076] 群 (UE-3)

[化5]



[0077] 群 (UE-1) ~ (UE-3) 中、 R^1 は、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基またはヘテロアリール基を表し、 R^2 は、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロアリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロアリールオキシ基、

アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロアリールチオ基、アミノ基またはアシル基を表す。

[0078] 非共有電子対で配位する配位原子は、環に含まれていてもよい。非共有電子対で配位する配位原子が環に含まれる場合、非共有電子対で配位する配位原子を含む環は、単環であっても多環であってもよく、また、芳香族であっても非芳香族であってもよい。非共有電子対で配位する配位原子を含む環は、5～12員環が好ましく、5～7員環がより好ましい。

非共有電子対で配位する配位原子を含む環は、置換基を有していてもよく、置換基としては炭素数1～10の直鎖状、分岐状または環状のアルキル基、炭素数6～12のアリール基、ハロゲン原子、ケイ素原子、炭素数1～12のアルコキシ基、炭素数2～12のアシル基、炭素数1～12のアルキルチオ基、カルボキシ基等が挙げられる。

非共有電子対で配位する配位原子を含む環が置換基を有している場合、さらに置換基を有していてもよく、非共有電子対で配位する配位原子を含む環からなる基、上述した群(UE-1)～(UE-3)から選択される少なくとも1種の部分構造を含む基、炭素数1～12のアルキル基、炭素数2～12のアシル基、ヒドロキシ基が挙げられる。

[0079] 非共有電子対で配位する配位原子が群(UE-1)～(UE-3)で表される部分構造に含まれる場合、R¹は、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基またはヘテロアリール基を表し、R²は、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロアリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロアリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロアリールチオ基、アミノ基またはアシル基を表す。

アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、およびヘテロアリール基は、上記アニオンで配位する配位部位で説明したアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、およびヘテロアリール基と同義であり、好ましい範囲も同様である。

アルコキシ基の炭素数は、1～12が好ましく、3～9がより好ましい。

アリールオキシ基の炭素数は、6～18が好ましく、6～12がより好ましい。

ヘテロアリールオキシ基は、単環であっても多環であってもよい。ヘテロアリールオキシ基を構成するヘテロアリール基は、上記アニオンで配位する配位部位で説明したヘテロアリール基と同義であり、好ましい範囲も同様である。

アルキルチオ基の炭素数は、1～12が好ましく、1～9がより好ましい。

アリールチオ基の炭素数は、6～18が好ましく、6～12がより好ましい。

ヘテロアリールチオ基は、単環であっても多環であってもよい。ヘテロアリールチオ基を構成するヘテロアリール基は、上記アニオンで配位する配位部位で説明したヘテロアリール基と同義であり、好ましい範囲も同様である。

アシル基の炭素数は、2～12が好ましく、2～9がより好ましい。

R¹は、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基が好ましく、水素原子またはアルキル基がより好ましく、アルキル基が特に好ましい。アルキル基は、炭素数1～4のアルキル基が好ましく、メチル基がより好ましい。N原子上の置換基、すなわちR¹をアルキル基とすることで、銅錯体の分子軌道への配位子寄与率が向上して、極大吸収波長でのモル吸光係数が向上し、赤外線遮蔽性および可視透明性がより向上する傾向にある。特に、耐熱性と、赤外線遮蔽性と可視透明性のバランスからアルキル基が好ましい。

[0080] 配位子が、1分子内に、アニオンで配位する配位部位と非共有電子対で配位する配位原子とを有する場合、アニオンで配位する配位部位と非共有電子対で配位する配位原子とを連結する原子数は、1～6であることが好ましく、1～3であることがより好ましい。このような構成とすることにより、銅

錯体の構造がより歪みやすくなるため、色価をより向上させることができ、可視透明性を高めつつ、モル吸光係数を大きくし易い。アニオンで配位する配位部位と非共有電子対で配位する配位原子とを連結する原子の種類は、1種または2種以上であってもよい。炭素原子、または、窒素原子が好ましい。

[0081] 配位子が、1分子内に、非共有電子対で配位する配位原子を2以上有する場合、非共有電子対で配位する配位原子は3つ以上有していてもよく、2～5つ有していることが好ましく、4つ有していることがより好ましい。非共有電子対で配位する配位原子同士を連結する原子数は、1～6であることが好ましく、1～3であることがより好ましく、2～3が更に好ましく、3が特に好ましい。このような構成とすることにより、銅錯体の構造がより歪みやすくなるため、色価をより向上させることができる。非共有電子対で配位する配位原子同士を連結する原子は、1種または2種以上であってもよい。非共有電子対で配位する配位原子同士を連結する原子は、炭素原子が好ましい。

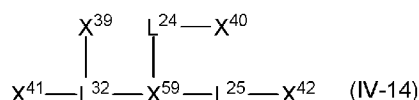
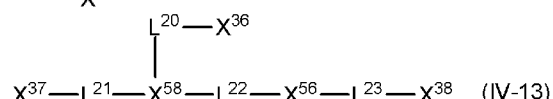
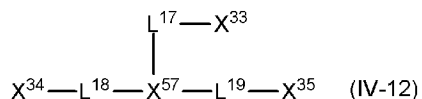
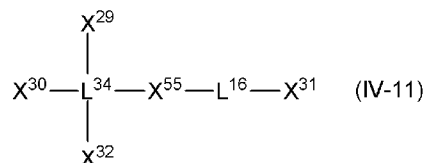
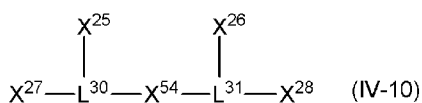
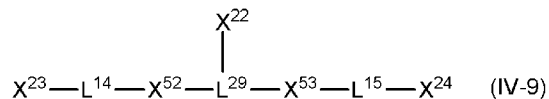
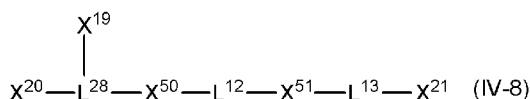
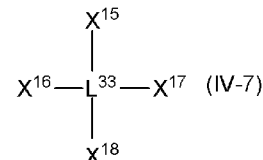
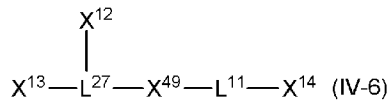
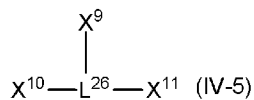
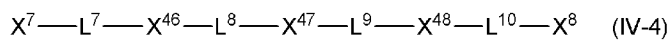
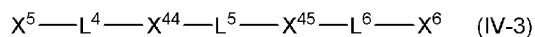
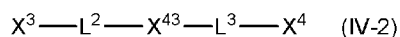
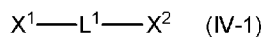
[0082] 本発明において、配位子は、少なくとも2つの配位部位を有する化合物（多座配位子ともいう）が好ましい。配位子は、配位部位を少なくとも3つ有することがより好ましく、3～5個有することが更に好ましく、4～5個有することが特に好ましい。多座配位子は、銅成分に対し、キレート配位子として働く。すなわち、多座配位子が有する少なくとも2つの配位部位が、銅とキレート配位することにより、銅錯体の構造が歪んで、優れた可視透明性が得られ、更には、赤外線吸収能力を向上でき、色価も向上すると考えられる。これにより、近赤外線カットフィルタを長期間使用しても、その特性が損なわれず、またカメラモジュールを安定的に製造することも可能となる。

[0083] 多座配位子は、アニオンで配位する配位部位を1つ以上と非共有電子対で配位する配位原子を1つ以上とを含む化合物、非共有電子対で配位する配位原子を2つ以上有する化合物、アニオンで配位する配位部位を2つ含む化合

物等が挙げられる。これらの化合物は、それぞれ独立に、1種または2種以上を組み合わせ用いることができる。また、配位子となる化合物は、配位部位を1つのみ有する化合物を用いることもできる。

[0084] 多座配位子は、下記式(ⅠV-1)～(ⅠV-14)で表される化合物であることが好ましい。例えば、配位子が4つの配位部位を有する化合物である場合は、下記式(ⅠV-3)、(ⅠV-6)、(ⅠV-7)、(ⅠV-12)で表される化合物が好ましく、金属中心により強固に配位し、耐熱性の高い安定な5配位錯体を形成しやすいという理由から、(ⅠV-12)で表される化合物がより好ましい。また、例えば、配位子が5つの配位部位を有する化合物である場合は、下記式(ⅠV-4)、(ⅠV-8)～(ⅠV-11)、(ⅠV-13)、(ⅠV-14)で表される化合物が好ましく、金属中心により強固に配位し、耐熱性の高い安定な5配位錯体を形成しやすいという理由から、(ⅠV-9)～(ⅠV-10)、(ⅠV-13)、(ⅠV-14)で表される化合物がより好ましく、(ⅠV-13)で表される化合物が特に好ましい。

[化6]



[0085] 式(IV-1)～(IV-14)中、 $X^1 \sim X^{59}$ はそれぞれ独立して、配位部位を表し、 $L^1 \sim L^{25}$ はそれぞれ独立して単結合または2価の連結基を表し、 $L^{26} \sim L^{32}$ はそれぞれ独立して3価の連結基を表し、 $L^{33} \sim L^{34}$ はそれぞれ独立して4価の連結基を表す。

$X^1 \sim X^{42}$ はそれぞれ独立して、非共有電子対で配位する配位原子を含む環からなる基、上述した群(AN-1)、または、群(UE-1)から選択される少なくとも1種を表すことが好ましい。

$X^{43} \sim X^{56}$ はそれぞれ独立して、非共有電子対で配位する配位原子を含む環からなる基、上述した群(AN-2)、または、群(UE-2)から選択される少なくとも1種を表すことが好ましい。

$X^{57} \sim X^{59}$ はそれぞれ独立して、上述した群(UE-3)から選択される

少なくとも1種を表すことが好ましい。

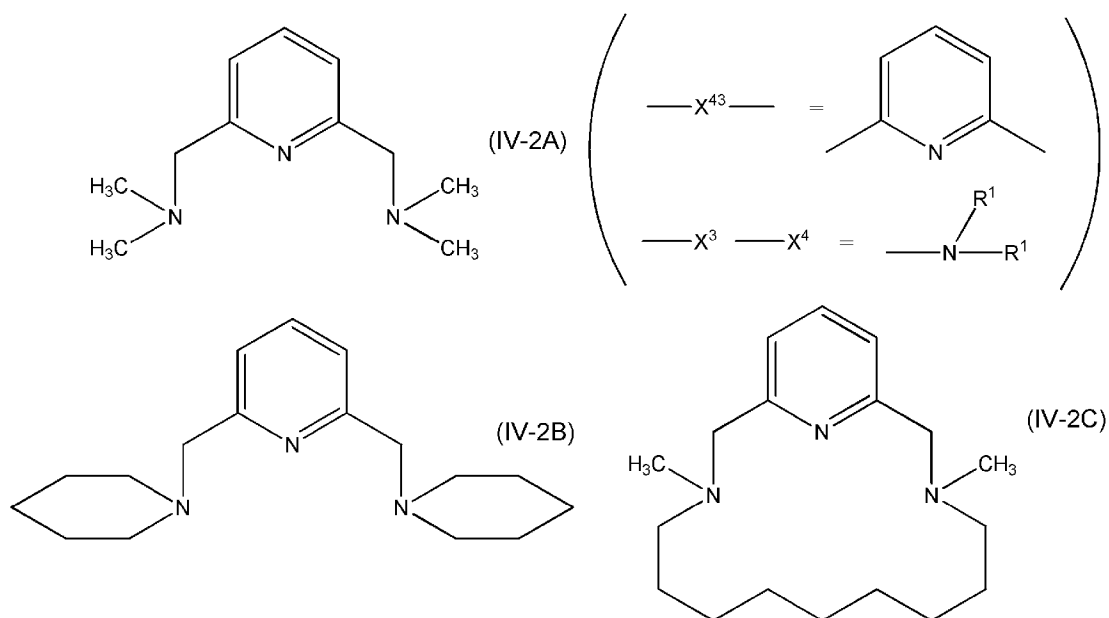
$L^1 \sim L^{25}$ はそれぞれ独立して単結合または2価の連結基を表す。2価の連結基としては、炭素数1～12のアルキレン基、炭素数6～12のアリーレン基、 $-SO-$ 、 $-O-$ 、 $-SO_2-$ または、これらの組み合わせからなる基が好ましく、炭素数1～3のアルキレン基、フェニレン基、 $-SO_2-$ またはこれらの組み合わせからなる基がより好ましい。

$L^{26} \sim L^{32}$ はそれぞれ独立して3価の連結基を表す。3価の連結基としては、上述した2価の連結基から水素原子を1つ除いた基が挙げられる。

$L^{33} \sim L^{34}$ はそれぞれ独立して4価の連結基を表す。4価の連結基としては、上述した2価の連結基から水素原子を2つ除いた基が挙げられる。

ここで、群(A N-1)～(A N-2)中のR、および、群(U E-1)～(U E-3)中の R^1 は、R同士、 R^1 同士、あるいは、Rと R^1 間で連結して環を形成しても良い。たとえば、式(IV-2)の具体例として、下の化合物(IV-2A)が挙げられる。なお、 X^3 、 X^4 、 X^{43} は以下に示した基であり、 L^2 、 L^3 はメチレン基、 R^1 はメチル基であるが、この R^1 同士が連結して環を形成し、(IV-2B)や(IV-2C)のようになっても良い。

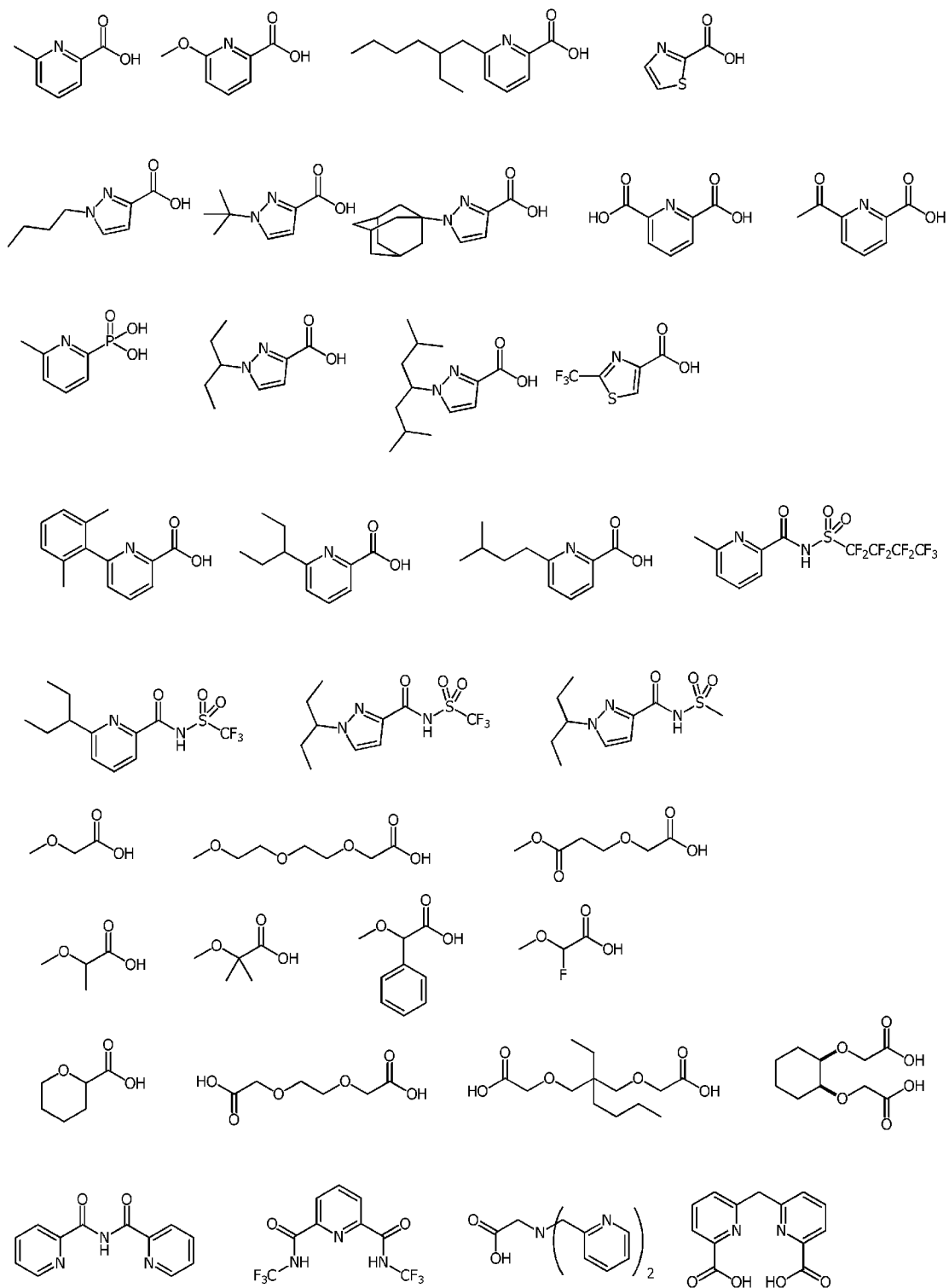
[化7]



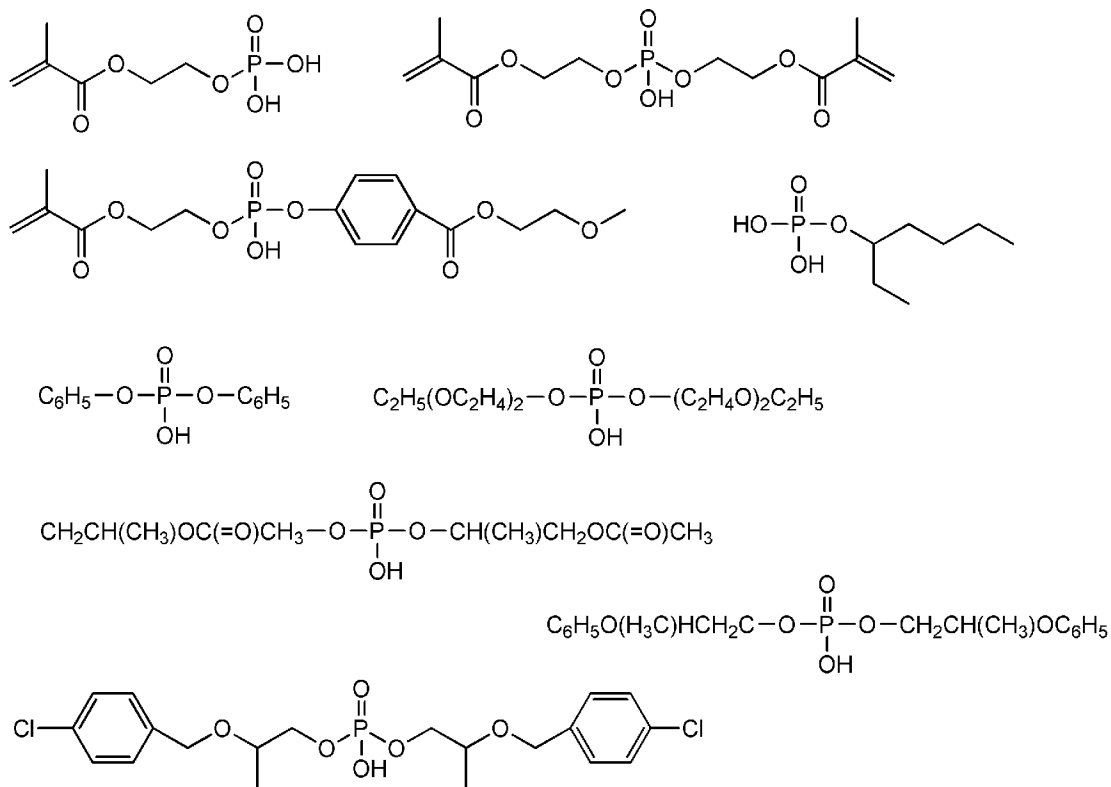
[0086] 配位子をなす化合物の具体例としては、以下に示す化合物、後述する多座配位子の好ましい具体例として示す化合物、および、これらの化合物の塩が挙げられる。塩を構成する原子としては、金属原子、テトラブチルアンモニウムなどが挙げられる。金属原子としては、アルカリ金属原子またはアルカリ土類金属原子がより好ましい。アルカリ金属原子としては、ナトリウム、カリウム等が挙げられる。アルカリ土類金属原子としては、カルシウム、マグネシウム等が挙げられる。また、特開2014-41318号公報の段落0022～0042の記載、特開2015-43063号公報の段落0021～0039の記載を参酌でき、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

[0087]

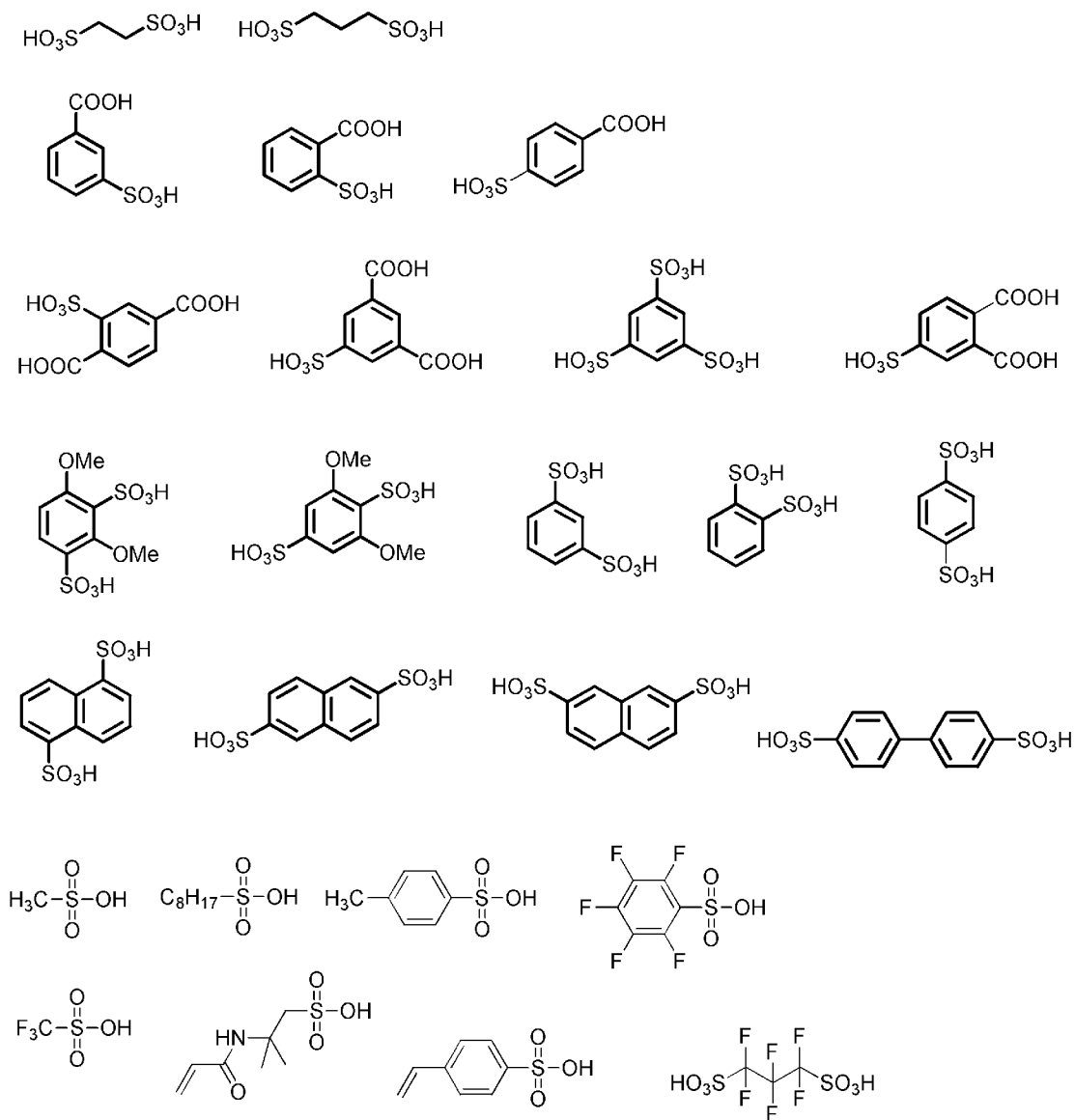
[化8]



[化9]



[化10]



[0088] 銅錯体は、例えば、以下の(1)～(5)の態様が好ましい一例として挙げられ、(2)～(5)がより好ましく、(3)～(5)が更に好ましく、(4)または(5)が一層好ましい。

(1) 2つの配位部位を有する化合物の1つまたは2つを配位子として有する銅錯体。

(2) 3つの配位部位を有する化合物を配位子として有する銅錯体。

(3) 3つの配位部位を有する化合物と2つの配位部位を有する化合物とを配位子として有する銅錯体。

(4) 4つの配位部位を有する化合物を配位子として有する銅錯体。

(5) 5つの配位部位を有する化合物を配位子として有する銅錯体。

[0089] 上記(1)の態様において、2つの配位部位を有する化合物は、非共有電子対で配位する配位原子を2つ有する化合物、または、アニオンで配位する配位部位と非共有電子対で配位する配位原子とを有する化合物が好ましい。また、2つの配位部位を有する化合物の2つを配位子として有する場合、配位子の化合物は、同一であってもよく、異なってもよい。

また、(1)の態様において、銅錯体は、単座配位子を更に有することもできる。単座配位子の数は、0個とすることもでき、1～3個とすることもできる。単座配位子の種類としては、アニオンで配位する単座配位子、非共有電子対で配位する単座配位子のいずれも好ましい。2つの配位部位を有する化合物が非共有電子対で配位する配位原子を2つ有する化合物の場合は、配位力が強いという理由からアニオンで配位する単座配位子がより好ましい。2つの配位部位を有する化合物がアニオンで配位する配位部位と非共有電子対で配位する配位原子とを有する化合物の場合は、銅錯体全体が電荷を持たないという理由から非共有電子対で配位する単座配位子がより好ましい。

[0090] 上記(2)の態様において、3つの配位部位を有する化合物は、非共有電子対で配位する配位原子を有する化合物が好ましく、非共有電子対で配位する配位原子を3つ有する化合物が更に好ましい。また、(2)の態様において、銅錯体は、単座配位子を更に有することもできる。単座配位子の数は、0個とすることもできる。また、1個以上とすることもでき、1～3個以上がより好ましく、1～2個がさらに好ましく、2個が一層好ましい。単座配位子の種類としては、アニオンで配位する単座配位子、非共有電子対で配位する単座配位子のいずれも好ましく、上述した理由によりアニオンで配位する単座配位子がより好ましい。

[0091] 上記(3)の態様において、3つの配位部位を有する化合物は、アニオンで配位する配位部位と、非共有電子対で配位する配位原子とを有する化合物が好ましく、アニオンで配位する配位部位を2つ、および、非共有電子対で

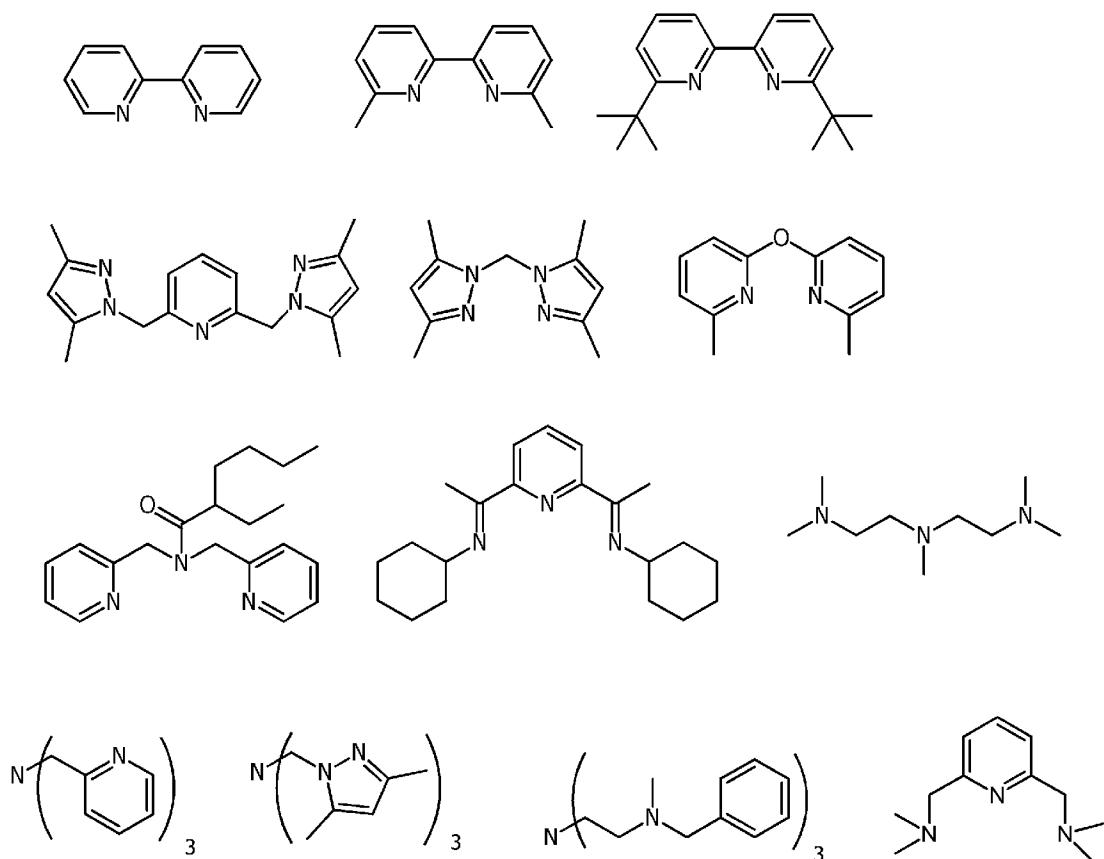
配位する配位原子を1つ有する化合物が更に好ましい。さらに、この2つのアニオンで配位する配位部位が異なっていることが特に好ましい。また、2つの配位部位を有する化合物は、非共有電子対で配位する配位原子を有する化合物が好ましく、非共有電子対で配位する配位原子を2つ有する化合物が更に好ましい。なかでも、3つの配位部位を有する化合物が、アニオンで配位する配位部位を2つ、および、非共有電子対で配位する配位原子を1つ有する化合物であり、2つの配位部位を有する化合物が、非共有電子対で配位する配位原子を2つ有する化合物である組み合わせが、特に好ましい。また、(3)の態様において、銅錯体は、単座配位子を更に有することもできる。単座配位子の数は、0個とすることもでき、1個以上とすることもできる。0個がより好ましい。

[0092] 上記(4)の態様において、4つの配位部位を有する化合物は、非共有電子対で配位する配位原子を有する化合物が好ましく、非共有電子対で配位する配位原子を2以上有する化合物がより好ましく、非共有電子対で配位する配位原子を4つ有する化合物が更に好ましい。また、(4)の態様において、銅錯体は、単座配位子を更に有することもできる。単座配位子の数は、0個とすることもでき、1個以上とすることもでき、2個以上とすることもできる。1個が好ましい。単座配位子の種類としては、アニオンで配位する単座配位子、非共有電子対で配位する単座配位子のいずれも好ましい。

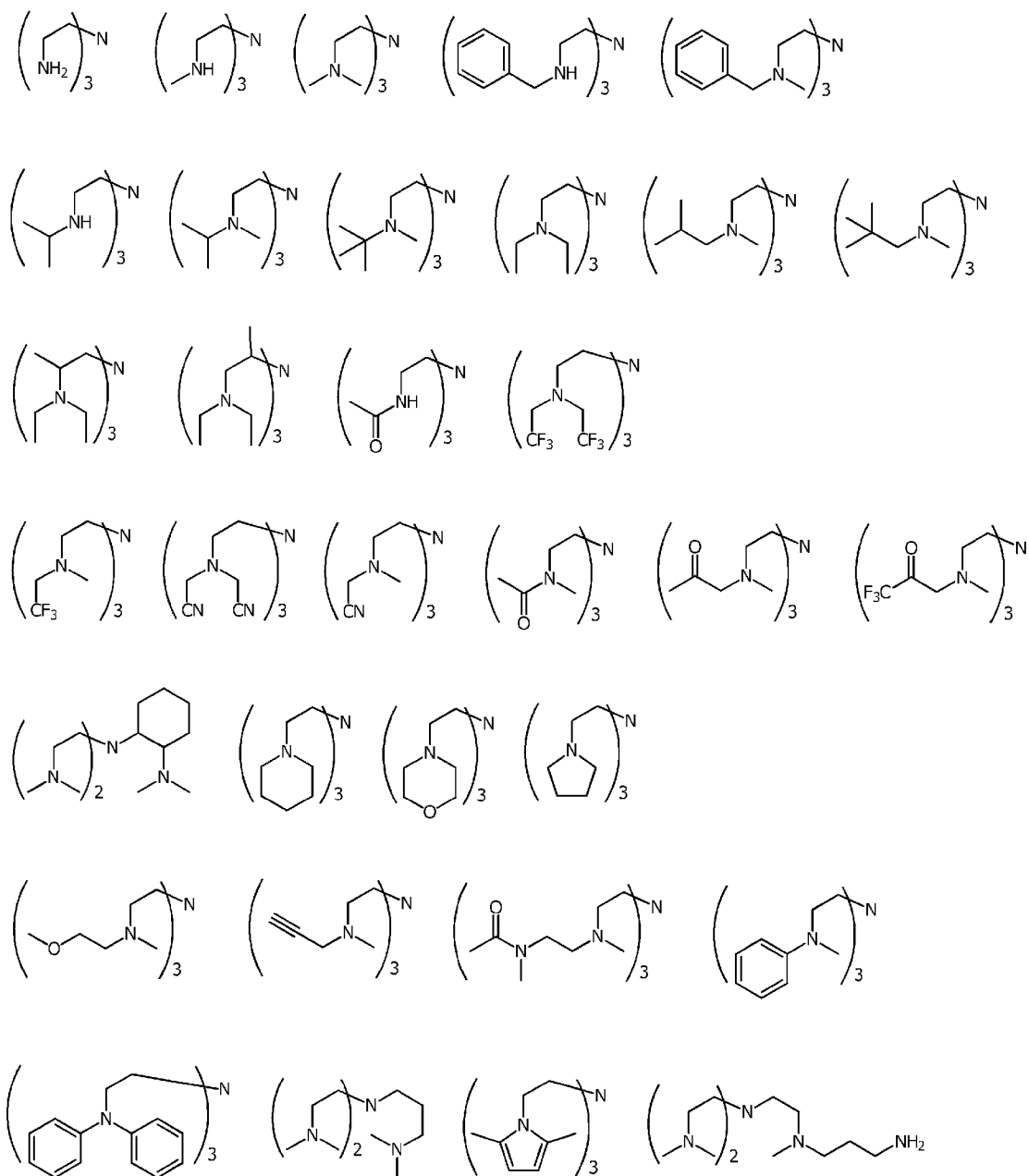
[0093] 上記(5)の態様において、5つの配位部位を有する化合物は、非共有電子対で配位する配位原子を有する化合物が好ましく、非共有電子対で配位する配位原子を2以上有する化合物がより好ましく、非共有電子対で配位する配位原子を5つ有する化合物が更に好ましい。また、(5)の態様において、銅錯体は、単座配位子を更に有することもできる。単座配位子の数は、0個とすることもでき、1個以上とすることもできる。単座配位子の数は0個が好ましい。

[0094] 多座配位子は、上述した配位子の具体例で説明した化合物のうち、配位部位を2以上有する化合物や、以下に示す化合物が挙げられる。

[化11]



[化12]



[0095] [リン酸エステル銅錯体]

本発明において、銅錯体として、リン酸エステル銅錯体を用いることもできる。リン酸エステル銅錯体は、銅を中心金属としリン酸エステル化合物を配位子とするものである。リン酸エステル銅錯体の配位子をなすリン酸エステル化合物は、下記式（L-100）で表される化合物またはその塩が好ましい。



式中、 R^1 は炭素数1～18のアルキル基、炭素数6～18のアリール基、炭素数7～18のアラルキル基、または炭素数2～18のアルケニル基を表すか、 $-\text{OR}^1$ が、炭素数4～100のポリオキシアルキル基、炭素数4～100の(メタ)アクリロイルオキシアルキル基、または、炭素数4～100の(メタ)アクリロイルポリオキシアルキル基を表し、 n は1または2を表す。 n が1のとき、 R^2 はそれぞれ同一でもよいし、異なってもよい。

[0096] リン酸エステル化合物の具体例としては、上述した配位子が挙げられる。また、特開2014-41318号公報の段落0022～0042の記載を参酌でき、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

[0097] [スルホン酸銅錯体]

本発明において、銅錯体として、スルホン酸銅錯体を用いることもできる。スルホン酸銅錯体は、銅を中心金属としスルホン酸化合物を配位子とするものである。スルホン酸銅錯体の配位子をなすスルホン酸化合物は、下記式(L-200)で表される化合物またはその塩が好ましい。



[0098] 式中、 R^2 は1価の有機基を表す。1価の有機基としては、アルキル基、アリール基、ヘテロアリール基などを挙げるができる。

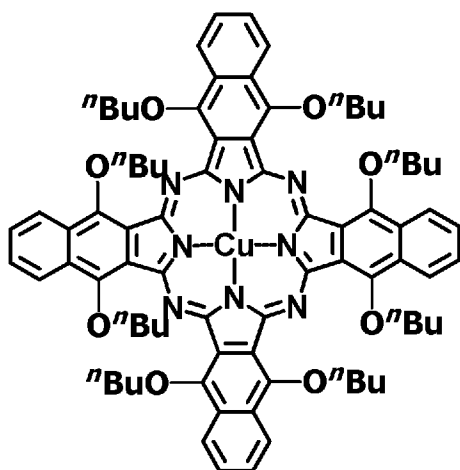
アルキル基、アリール基、ヘテロアリール基は、無置換であってもよく、置換基を有していてもよい。置換基としては、重合性基（好ましくは、ビニル基、(メタ)アクリロイルオキシ基）、(メタ)アクリロイル基などのエチレン性不飽和結合を有する基）、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）、アルキル基、カルボン酸エステル基（例えば $-\text{CO}_2\text{CH}_3$ ）、ハロゲン化アルキル基、アルコキシ基、メタクリロイルオキシ基、アクリロイルオキシ基、エーテル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルフィド基、アミド基、アシル基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、スルホン酸基、リン原子を含有する酸基、アミノ基、カルバモイル基、カルバモイルオキシ基等が挙げられる。

[0099] スルホン酸化合物の具体例としては、上述した配位子が挙げられる。また、特開2015-43063号公報の段落番号0021～0039の記載を参酌でき、この内容は本明細書に組み込まれる。

[0100] [その他の銅錯体]

本発明において、銅錯体として、フタロシアニン銅錯体、ナフトロシアニン銅錯体を用いることもできる。ナフトロシアニン銅錯体としては、下記化合物が挙げられる。以下の構造式中、Buはブチル基である。また、本発明において、銅錯体として、多核銅錯体を用いることもできる。具体的にはカルボン酸イオンなどを配位子に有する二核銅錯体等が挙げられ、これらは組成物において単核の銅錯体と平衡状態であっても良い。

[化13]



[0101] <<<ポリマータイプの銅錯体>>>

本発明において、銅錯体として、ポリマー側鎖に銅錯体部位を有する銅含有ポリマーを用いることができる。

[0102] 銅錯体部位としては、銅と、銅に対して配位する部位（配位部位）とを有するものが挙げられる。銅に対して配位する部位としては、アニオンまたは非共有電子対で配位する部位が挙げられる。また、銅錯体部位は、銅に対して4座配位または5座配位する部位を有することが好ましい。配位部位の詳細については、上述した低分子タイプの銅化合物で説明したものが挙げられ、好ましい範囲も同様である。

[0103] 銅含有ポリマーは、配位部位を含むポリマー（ポリマー（B1）ともいう）と、銅成分との反応で得られるポリマーや、ポリマー側鎖に反応性部位を有するポリマー（以下ポリマー（B2）ともいう）と、ポリマー（B2）が有する反応性部位と反応可能な官能基を有する銅錯体とを反応させて得られるポリマーが挙げられる。銅含有ポリマーの重量平均分子量は、2000以上が好ましく、2000～200万がより好ましく、6000～200,000がさらに好ましい。

[0104] 銅含有ポリマーは、銅錯体部位を有する繰り返し単位の他に、他の繰り返し単位を含有していてもよい。他の繰り返し単位としては、架橋性基を有する繰り返し単位などが挙げられる。

[0105] 銅錯体層形成用組成物は、銅錯体の含有量が5～95質量%が好ましい。下限は10質量%以上が好ましく、15質量%以上がより好ましく、20質量%以上が更に好ましい。上限は、70質量%以下が好ましく、60質量%以下がより好ましく、50質量%以下が更に好ましい。

[0106] <<他の赤外線吸収剤>>

銅錯体層形成用組成物は、銅錯体以外の赤外線吸収剤（他の赤外線吸収剤ともいう）を含有することができる。他の赤外線吸収剤としては、シアニン化合物、ピロロピロール化合物、スクアリリウム化合物、フタロシアニン化合物、ナフタロシアニン化合物、ジイミニウム化合物、チオール錯体化合物、遷移金属酸化物、クアテリレン化合物、クロコニウム化合物等が挙げられる。

[0107] ピロロピロール化合物としては、例えば、特開2009-263614号公報の段落番号0016～0058に記載の化合物、特開2011-68731号公報の段落番号0037～0052に記載の化合物などが挙げられ、これらの内容は本明細書に組み込まれる。スクアリリウム化合物としては、例えば、特開2011-208101号公報の段落番号0044～0049に記載の化合物が挙げられ、この内容は本明細書に組み込まれる。シアニン化合物としては、例えば、特開2009-108267号公報の段落番号0

044～0045に記載の化合物、特開2002-194040号公報の段落番号0026～0030に記載の化合物が挙げられ、これらの内容は本明細書に組み込まれる。ジイミニウム化合物としては、例えば、特表2008-528706号公報に記載の化合物が挙げられ、この内容は本明細書に組み込まれる。フタロシアニン化合物としては、例えば、特開2012-77153号公報の段落番号0093に記載の化合物、特開2006-343631号公報に記載のオキシチタニウムフタロシアニン、特開2013-195480号公報の段落番号0013～0029に記載の化合物が挙げられ、これらの内容は本明細書に組み込まれる。ナフタロシアニン化合物としては、例えば、特開2012-77153号公報の段落番号0093に記載の化合物が挙げられ、この内容は本明細書に組み込まれる。また、シアニン化合物、フタロシアニン化合物、ジイミニウム化合物、スクアリリウム化合物及びクロコニウム化合物は、特開2010-111750号公報の段落番号0010～0081に記載の化合物を使用してもよく、この内容は本明細書に組み込まれる。また、シアニン系化合物は、例えば、「機能性色素、大河原信／松岡賢／北尾悌次郎／平嶋恒亮・著、講談社サイエンティフィック」を参照することができ、この内容は本明細書に組み込まれる。

- [0108] また、他の赤外線吸収剤として、無機微粒子を用いることもできる。無機微粒子は、赤外線遮蔽性がより優れる点で、金属酸化物微粒子または金属微粒子が好ましい。金属酸化物微粒子としては、例えば、酸化インジウムスズ（ITO）粒子、酸化アンチモンスズ（ATO）粒子、酸化亜鉛（ZnO）粒子、Alドープ酸化亜鉛（AlドープZnO）粒子、フッ素ドープ二酸化スズ（FドープSnO₂）粒子、ニオブドープ二酸化チタン（NbドープTiO₂）粒子などが挙げられる。金属微粒子としては、例えば、銀（Ag）粒子、金（Au）粒子、銅（Cu）粒子、ニッケル（Ni）粒子などが挙げられる。また、無機微粒子としては酸化タングステン系化合物が使用できる。酸化タングステン系化合物は、セシウム酸化タングステンであることが好ましい。酸化タングステン系化合物の詳細については、特開2016-0064

76号公報の段落番号0080を参酌でき、この内容は本明細書に組み込まれる。無機微粒子の形状は特に制限されず、球状、非球状を問わず、シート状、ワイヤー状、チューブ状であってもよい。

[0109] 無機微粒子の平均粒子径は、800nm以下が好ましく、400nm以下がより好ましく、200nm以下が更に好ましい。無機微粒子の平均粒子径がこのような範囲であることによって、可視透明性が良好である。光散乱を回避する観点からは、平均粒子径は小さいほど好ましいが、製造時における取り扱い容易性などの理由から、無機微粒子の平均粒子径は、通常、1nm以上である。

[0110] 銅錯体層形成用組成物が他の赤外線吸収剤を含有する場合、他の赤外線吸収剤の含有量は、銅錯体100質量部に対し、0.1～50質量部が好ましい。下限は0.1質量部以上が好ましく、0.5質量部以上がより好ましく、1質量部以上が更に好ましい。上限は、50質量部以下が好ましく、40質量部以下がより好ましく、35質量部以下が更に好ましい。

[0111] <<樹脂>>

銅錯体層形成用組成物は、樹脂を含有することが好ましい。樹脂の種類としては、光学材料に使用しうるものであれば特に制限されない。樹脂は透明性の高い樹脂が好ましい。具体的にはポリエチレン、ポリプロピレン、カルボキシ化ポリオレフィン、塩素化ポリオレフィン、シクロオレフィンポリマー等のポリオレフィン樹脂；ポリスチレン樹脂；（メタ）アクリル酸エステル樹脂、（メタ）アクリルアミド樹脂等の（メタ）アクリル樹脂；酢酸ビニル樹脂；ハロゲン化ビニル樹脂；ポリビニルアルコール樹脂；ポリアミド樹脂；ポリウレタン樹脂；ポリエチレンテレフタレート（PET）やポリアリレート（PAR）等のポリエステル樹脂；ポリカーボネート樹脂；エポキシ樹脂；ポリマレイミド樹脂；ポリウレア樹脂；ポリビニルブチラール樹脂等のポリビニルアセタール樹脂等が挙げられる。なかでも、（メタ）アクリル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリマレイミド樹脂、ポリウレア樹脂が好ましく、（メタ）アクリル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリエ

ステル樹脂がさらに好ましく、（メタ）アクリル酸エステル樹脂が特に好ましい。また、樹脂は、アルコキシシリル基を有する化合物のゾルゲル硬化物を用いることも好ましい。アルコキシシリル基を有する化合物としては、後述する架橋性化合物の欄で説明する材料が挙げられる。樹脂の重量平均分子量は、1000～300,000が好ましい。下限は、2000以上がより好ましく、3000以上がさらに好ましい。上限は、100,000以下がより好ましく、50,000以下がさらに好ましい。樹脂の数平均分子量は、500～150,000が好ましい。下限は、1000以上がより好ましく、2,000以上がさらに好ましい。上限は、200,000以下がより好ましく、100,000以下がさらに好ましい。また、エポキシ樹脂の場合、エポキシ樹脂の重量平均分子量（Mw）は、100以上が好ましく、200～2,000,000がより好ましい。上限は、1,000,000以下が好ましく、500,000以下がより好ましい。下限は、100以上が好ましく、200以上がより好ましく、2,000以上がさらに好ましく、5,000以上が特に好ましい。

[0112] エポキシ樹脂としては、例えばフェノール化合物のグリシジルエーテル化物であるエポキシ樹脂、各種ノボラック樹脂のグリシジルエーテル化物であるエポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、脂肪族系エポキシ樹脂、複素環式エポキシ樹脂、グリシジルエステル系エポキシ樹脂、グリシジルアミン系エポキシ樹脂、ハロゲン化フェノール類をグリシジル化したエポキシ樹脂、エポキシ基をもつケイ素化合物とそれ以外のケイ素化合物との縮合物、エポキシ基を持つ重合性不飽和化合物とそれ以外の他の重合性不飽和化合物との共重合体等が挙げられる。

[0113] フェノール化合物のグリシジルエーテル化物であるエポキシ樹脂としては、例えば2-[4-(2,3-エポキシプロポキシ)フェニル]-2-[4-[1,1-ビス[4-(2,3-ヒドロキシ)フェニル]エチル]フェニル]プロパン、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、4,4'-ビフェノール、テトラメチルビスフェノールA、ジメチルビスフ

エノールA、テトラメチルビスフェノールF、ジメチルビスフェノールF、テトラメチルビスフェノールS、ジメチルビスフェノールS、テトラメチル-4, 4'-ビフェノール、ジメチル-4, 4'-ビフェノール、1-(4-ヒドロキシフェニル)-2-[4-(1, 1-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)エチル)フェニル]プロパン、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、トリスヒドロキシフェニルメタン、レゾルシノール、ハイドロキノン、ピロガロール、フロログルシノール、ジイソプロピリデン骨格を有するフェノール類；1, 1-ジ-4-ヒドロキシフェニルフルオレン等のフルオレン骨格を有するフェノール類；フェノール化ポリブタジエン等のポリフェノール化合物のグリシジルエーテル化物であるエポキシ樹脂等が挙げられる。

[0114] ノボラック樹脂のグリシジルエーテル化物であるエポキシ樹脂としては、例えばフェノール、クレゾール類、エチルフェノール類、ブチルフェノール類、オクチルフェノール類、ビスフェノールA、ビスフェノールF及びビスフェノールS等のビスフェノール類、ナフトール類等の各種フェノールを原料とするノボラック樹脂、キシリレン骨格含有フェノールノボラック樹脂、ジシクロペンタジエン骨格含有フェノールノボラック樹脂、ビフェニル骨格含有フェノールノボラック樹脂、フルオレン骨格含有フェノールノボラック樹脂等の各種ノボラック樹脂のグリシジルエーテル化物等が挙げられる。

[0115] 脂環式エポキシ樹脂としては、例えば3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-(3, 4-エポキシ)シクロヘキシルカルボキシレート、ビス(3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル)アジペート等の脂肪族環骨格を有する脂環式エポキシ樹脂が挙げられる。

脂肪族系エポキシ樹脂としては、例えば1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、ポリエチレングリコール、ペンタエリスリトール等の多価アルコールのグリシジルエーテル類が挙げられる。

複素環式エポキシ樹脂としては、例えばイソシアヌル環、ヒダントイン環

等の複素環を有する複素環式エポキシ樹脂が挙げられる。

グリシジルエステル系エポキシ樹脂としては、例えばヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルエステル等のカルボン酸エステル類からなるエポキシ樹脂が挙げられる。

グリシジリアミン系エポキシ樹脂としては、例えばアニリン、トルイジン等のアミン類をグリシジル化したエポキシ樹脂が挙げられる。

ハロゲン化フェノール類をグリシジル化したエポキシ樹脂としては、例えばブロム化ビスフェノールA、ブロム化ビスフェノールF、ブロム化ビスフェノールS、ブロム化フェノールノボラック、ブロム化クレゾールノボラック、クロル化ビスフェノールS、クロル化ビスフェノールA等のハロゲン化フェノール類をグリシジル化したエポキシ樹脂が挙げられる。

[0116] エポキシ基を持つ重合性不飽和化合物とそれ以外の他の重合性不飽和化合物との共重合体としては、市場から入手可能な製品では、マーブルーフG-0150M、G-0105SA、G-0130SP、G-0250SP、G-1005S、G-1005SA、G-1010S、G-2050M、G-01100、G-01758（以上、日油（株）製）等が挙げられる。エポキシ基を持つ重合性不飽和化合物としては、例えばアクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、4-ビニル-1-シクロヘキセン-1, 2-エポキシド等が挙げられる。また他の重合性不飽和化合物の共重合体としては、例えばメチル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、スチレン、ビニルシクロヘキサンなどが挙げられ、特にメチル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、スチレンが好ましい。

[0117] エポキシ樹脂の好ましいエポキシ当量は、310～3300 g/eqであり、より好ましくは310～1700 g/eqであり、さらに好ましくは310～1000 g/eqである。エポキシ樹脂は1種又は2種以上を混合して用いても良い。

[0118] エポキシ樹脂は、市販品を用いることもできる。市販品としては、例えば

、以下のものが挙げられる。

ビスフェノールA型エポキシ樹脂として、JER827、JER828、JER834、JER1001、JER1002、JER1003、JER1055、JER1007、JER1009、JER1010（以上、三菱化学（株）製）、EPICLON860、EPICLON1050、EPICLON1051、EPICLON1055（以上、DIC（株）製）等が挙げられる。

ビスフェノールF型エポキシ樹脂として、JER806、JER807、JER4004、JER4005、JER4007、JER4010（以上、三菱化学（株）製）、EPICLON830、EPICLON835（以上、DIC（株）製）、LCE-21、RE-602S（以上、日本化薬（株）製）等が挙げられる。

フェノールノボラック型エポキシ樹脂として、JER152、JER154、JER157S70、JER157S65（以上、三菱化学（株）製）、EPICLON N-740、EPICLON N-770、EPICLON N-775（以上、DIC（株）製）等が挙げられる。

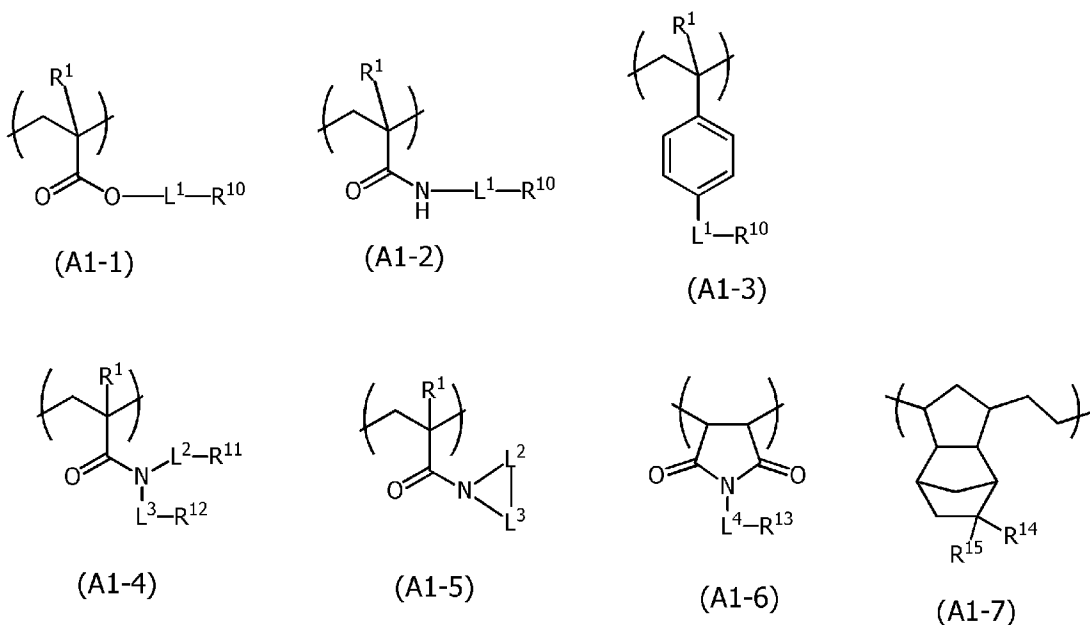
クレゾールノボラック型エポキシ樹脂として、EPICLON N-660、EPICLON N-665、EPICLON N-670、EPICLON N-673、EPICLON N-680、EPICLON N-690、EPICLON N-695（以上、DIC（株）製）、EOCN-1020（日本化薬（株）製）等が挙げられる。

脂肪族系エポキシ樹脂として、ADEKA RESIN EP-4080S、同EP-4085S、同EP-4088S（以上、（株）ADEKA製）、セロキサイド2021P、セロキサイド2081、セロキサイド2083、セロキサイド2085、EHPE3150、EPOLEAD PB 3600、同PB 4700（以上、（株）ダイセル製）、デナコール EX-212L、EX-214L、EX-216L、EX-321L、EX-850L（以上、ナガセケムテックス（株）製）等が挙げられる。

その他にも、ADEKA RESIN EP-4000S、同EP-4003S、同EP-4010S、同EP-4011S（以上、（株）ADEKA製）、NC-2000、NC-3000、NC-7300、XD-1000、EPPN-501、EPPN-502（以上、（株）ADEKA製）、JER1031S（三菱化学（株）製）等が挙げられる。

[0119] 樹脂は下記式（A1-1）～（A1-7）で表される繰り返し単位の少なくとも1種を有する樹脂であることも好ましい。

[化14]



式中、 R^1 は水素原子またはアルキル基を表し、 $L^1 \sim L^4$ はそれぞれ独立に、単結合または2価の連結基を表し、 $R^{10} \sim R^{13}$ はそれぞれ独立にアルキル基またはアリール基を表す。 R^{14} および R^{15} は、それぞれ独立に、水素原子または置換基を表す。

[0120] R^1 が表すアルキル基の炭素数は、1～5が好ましく、1～3がさらに好ましく、1が特に好ましい。 R^1 は、水素原子またはメチル基が好ましい。

[0121] $L^1 \sim L^4$ はそれぞれ独立に、単結合または2価の連結基を表す。2価の連結基としては、アルキレン基、アリーレン基、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NR^a-$ （ R^a は水素原子あるいはアルキル基を表す）、または、これらの組み合わせからなる基が挙

げられる。アルキレン基の炭素数は、1～30が好ましく、1～15がより好ましく、1～10がさらに好ましい。アルキレン基は、置換基を有していてもよいが、無置換が好ましい。アルキレン基は、直鎖、分岐、環状のいずれであってもよい。また、環状のアルキレン基は、単環、多環のいずれであってもよい。アリーレン基の炭素数は、6～18が好ましく、6～14がより好ましく、6～10がさらに好ましい。

[0122] R^{10} が表すアルキル基は、直鎖状、分岐状または環状のいずれでもよく、環状が好ましい。アルキル基は置換基を有していてもよく、無置換であってもよい。アルキル基の炭素数は、1～30が好ましく、1～20がより好ましく、1～10がさらに好ましい。 R^{10} が表すアリール基の炭素数は6～18が好ましく、6～12がより好ましく、6がさらに好ましい。 R^{10} は、環状のアルキル基またはアリール基が好ましい。

[0123] R^{11} 、 R^{12} が表すアルキル基は、直鎖状、分岐状または環状のいずれでも良く、直鎖状または分岐状が好ましい。アルキル基は置換基を有していてもよく、無置換であってもよい。アルキル基の炭素数は1～12が好ましく、1～6がより好ましく、1～4が更に好ましい。 R^{11} 、 R^{12} が表すアリール基の炭素数は6～18が好ましく、6～12がより好ましく、6が更に好ましい。 R^{11} 、 R^{12} は、直鎖状または分岐状のアルキル基が好ましい。

[0124] R^{13} が表すアルキル基は、直鎖状、分岐状または環状のいずれでも良く、直鎖状または分岐状が好ましい。アルキル基は置換基を有していてもよく、無置換であってもよい。アルキル基の炭素数は1～12が好ましく、1～6がより好ましく、1～4が更に好ましい。 R^{13} が表すアリール基の炭素数は6～18が好ましく、6～12がより好ましく、6が更に好ましい。 R^{13} は、直鎖状または分岐状のアルキル基、または、アリール基が好ましい。

[0125] R^{14} および R^{15} が表す置換基は、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロアリール基、アラルキル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、ヘテロアリーロキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロアリールチオ基、 $-NR^{a1}R^{a2}$ 、-

$\text{COR}^{\text{a}3}$ 、 $-\text{COOR}^{\text{a}4}$ 、 $-\text{OCOR}^{\text{a}5}$ 、 $-\text{NHCOR}^{\text{a}6}$ 、 $-\text{CONR}^{\text{a}7}\text{R}^{\text{a}8}$ 、 $-\text{NHCONR}^{\text{a}9}\text{R}^{\text{a}10}$ 、 $-\text{NHCOOR}^{\text{a}11}$ 、 $-\text{SO}_2\text{R}^{\text{a}12}$ 、 $-\text{SO}_2\text{OR}^{\text{a}13}$ 、 $-\text{NH}\text{SO}_2\text{R}^{\text{a}14}$ または $-\text{SO}_2\text{NR}^{\text{a}15}\text{R}^{\text{a}16}$ が挙げられる。 $\text{R}^{\text{a}1}\sim\text{R}^{\text{a}16}$ は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、または、ヘテロアリール基を表す。なかでも、 $\text{R}^{\text{a}14}$ および $\text{R}^{\text{a}15}$ の少なくとも一方は、シアノ基または $-\text{COOR}^{\text{a}4}$ を表すことが好ましい。 $\text{R}^{\text{a}4}$ は、水素原子、アルキル基またはアリール基を表すことが好ましい。

[0126] 式(A1-7)で表される繰り返し単位を有する樹脂の市販品としては、ARTON F4520 (JSR (株) 製) などが挙げられる。また、式(A1-7)で表される繰り返し単位を有する樹脂の詳細については、特開2011-100084号公報の段落番号0053~0075、0127~0130の記載を参酌でき、この内容は本明細書に組み込まれる。

[0127] 樹脂は、式(A1-1)および/または式(A1-4)で表される繰り返し単位を有する樹脂であることが好ましく、式(A1-4)で表される繰り返し単位を有する樹脂であることがより好ましい。この態様によれば、得られる硬化膜の耐熱衝撃性が向上する傾向にある。更には、銅錯体と樹脂との相溶性が向上し、析出物などの少ない硬化膜を製造することができる。架橋性基を有する繰り返し単位を含む樹脂は、低温（例えば、25℃以下、より好ましくは0℃以下）で保存して用いることが好ましい。

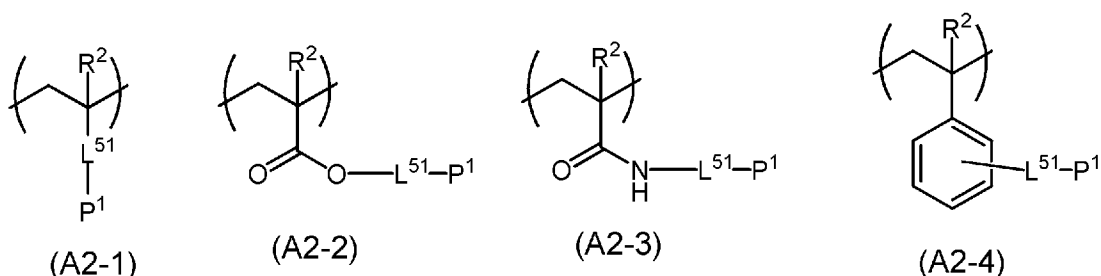
[0128] 樹脂は、架橋性基を有する繰り返し単位を含む樹脂であることも好ましい。この態様によれば、耐溶剤性や耐熱衝撃性などに優れた硬化膜が得られやすい。特に、式(A1-1)および/または式(A1-4)で表される繰り返し単位と、架橋性基を有する繰り返し単位とを含む樹脂がより好ましい。

[0129] 架橋性基は、エチレン性不飽和結合を有する基、環状エーテル基、メチロール基、アルコキシシリル基が好ましく、エチレン性不飽和結合を有する基、環状エーテル基、アルコキシシリル基がより好ましく、環状エーテル基、アルコキシシリル基が更に好ましく、アルコキシシリル基が特に好ましい。

エチレン性不飽和結合を有する基としては、ビニル基、(メタ)アリル基、(メタ)アクリロイル基などが挙げられる。環状エーテル基としては、エポキシ基(オキシラニル基)、オキセタニル基、脂環エポキシ基などが挙げられる。アルコキシシリル基としては、モノアルコキシシリル基、ジアルコキシシリル基、トリアルコキシシリル基が挙げられる。

[0130] 架橋性基を有する繰り返し単位は、例えば、下記式(A2-1)～(A2-4)で表される繰り返し単位等が挙げられ、式(A2-1)～(A2-3)で表される繰り返し単位が好ましい。

[化15]



[0131] R²は、水素原子またはアルキル基を表す。アルキル基の炭素数は、1～5が好ましく、1～3がさらに好ましく、1が特に好ましい。R²は、水素原子またはメチル基が好ましい。

[0132] L⁵¹は、単結合または2価の連結基を表す。2価の連結基としては、上記式(A1-1)～(A1-7)のL¹～L⁴で説明した2価の連結基が挙げられる。L⁵¹は、アルキレン基または、アルキレン基と-O-とを組み合わせる基が好ましい。L⁵¹の鎖を構成する原子の数は、2以上が好ましく、3以上がより好ましく、4以上がさらに好ましい。上限は、例えば200以下とすることができる。

[0133] P¹は、架橋性基を表す。架橋性基としては、エチレン性不飽和結合を有する基、環状エーテル基、メチロール基、アルコキシシリル基等が挙げられ、エチレン性不飽和結合を有する基、環状エーテル基、アルコキシシリル基が好ましく、環状エーテル基、アルコキシシリル基がより好ましく、アルコキシシリル基が更に好ましい。エチレン性不飽和結合を有する基、環状エーテ

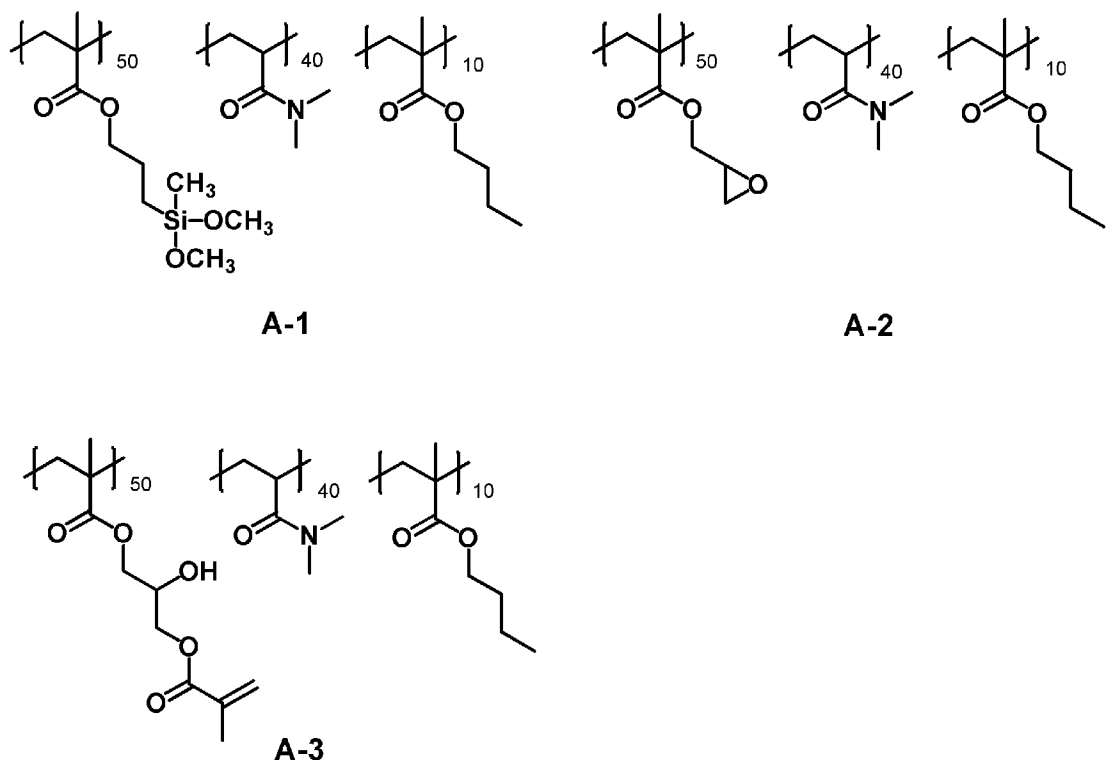
ル基、アルコキシシリル基の詳細については上述した基が挙げられる。アルコキシシリル基におけるアルコキシ基の炭素数は、1～5が好ましく、1～3がより好ましく、1または2が特に好ましい。

[0134] 樹脂が、架橋性基を有する繰返し単位を含む樹脂である場合、樹脂は、架橋性基を有する繰返し単位を、樹脂の全繰返し単位中10～90質量%含有することが好ましく、10～80質量%含有することがより好ましく、30～80質量%含有することがさらに好ましい。この態様によれば、耐溶剤性に優れた硬化膜が得られ易い。

[0135] 樹脂は、上述した繰返し単位の他に、他の繰返し単位を含有してもよい。他の繰返し単位を構成する成分としては、特開2010-106268号公報の段落番号0068～0075（対応する米国特許出願公開第2011/0124824号明細書の段落番号0112～0118）の記載を参酌でき、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

[0136] 樹脂の具体例としては、以下に示す構造の樹脂が挙げられる。なお、繰返し単位に併記した数値は、質量比である。

[化16]



[0137] 銅錯体層形成用組成物が樹脂を含有する場合、樹脂の含有量は、銅錯体層形成用組成物の全固形分に対して、1～90質量%が好ましい。下限は、5質量%以上が好ましく、10質量%以上がより好ましく、15質量%以上が更に好ましい。上限は、80質量%以下が好ましく、75質量%以下がより好ましい。樹脂は、1種類のみでもよく、2種類以上でもよい。2種類以上の場合、合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0138] <<架橋性基を有する化合物（架橋性化合物）>>

銅錯体層形成用組成物は、架橋性基を有する化合物（以下、架橋性化合物ともいう）を含有してもよい。架橋性化合物としては、エチレン性不飽和結合を有する基を有する化合物、環状エーテル基を有する化合物、メチロール基を有する化合物、アルコキシシリル基を有する化合物等が挙げられる。エチレン性不飽和結合を有する基としては、ビニル基、（メタ）アリル基、（メタ）アクリロイル基などが挙げられる。環状エーテル基としては、エポキシ基（オキシラニル基）、オキセタニル基、脂環エポキシ基などが挙げられる。アルコキシシリル基としては、モノアルコキシシリル基、ジアルコキシシリル基、トリアルコキシシリル基が挙げられる。

[0139] 架橋性化合物は、モノマー、ポリマーのいずれの形態であってもよいがモノマーが好ましい。モノマータイプの架橋性化合物は、分子量が100～3000であることが好ましい。上限は、2000以下が好ましく、1500以下が更に好ましい。下限は、150以上が好ましく、250以上が更に好ましい。また、架橋性化合物は、分子量分布を実質的に有さない化合物であることも好ましい。ここで、分子量分布を実質的に有さないとは、化合物の分散度（重量平均分子量（Mw）／数平均分子量（Mn））が、1.0～1.5であることが好ましく、1.0～1.3がより好ましい。

[0140] 架橋性化合物の架橋性基当量は、3.0～8.0mmol/gが好ましく、3.5～8.0mmol/gがより好ましく、4.0～7.0mmol/gがさらに好ましい。また、架橋性化合物は、一分子中に架橋性基を2個以上有することが好ましい。上限は、15個以下が好ましく、10個以下がよ

り好ましく、6個以下がさらに好ましい。なお、架橋性化合物の架橋性基当量は、試料1g中に含まれる架橋性基量（mmol）で定義される。

[0141] 本発明において、架橋性化合物は、エチレン性不飽和結合を有する基を有する化合物、環状エーテル基を有する化合物、アルコキシシリル基を有する化合物が好ましく、アルコキシシリル基を有する化合物がさらに好ましい。また、アルコキシシリル基を有する化合物は、ケイ素価が3.0～8.0 mmol/gであることが好ましく、3.5～8.0 mmol/gがより好ましく、4.0～7.0 mmol/gがさらに好ましい。なお、架橋性化合物のケイ素価は、試料1g中に含まれるケイ素量（mmol）で定義される。

[0142] （エチレン性不飽和結合を有する基を有する化合物）

本発明において、架橋性化合物として、エチレン性不飽和結合を有する基を有する化合物を用いることができる。エチレン性不飽和結合を有する基を有する化合物は、モノマーであることが好ましい。上記化合物の分子量は、100～3000が好ましい。上限は、2000以下が好ましく、1500以下が更に好ましい。下限は、150以上が好ましく、250以上が更に好ましい。上記化合物は、3～15官能の（メタ）アクリレート化合物であることが好ましく、3～6官能の（メタ）アクリレート化合物であることがより好ましい。

[0143] エチレン性不飽和結合を有する基を有する化合物の例としては、特開2013-253224号公報の段落0033～0034の記載を参酌することができ、この内容は本明細書に組み込まれる。エチレン性不飽和結合を有する基を有する化合物としては、エチレンオキシ変性ペンタエリスリトールテトラアクリレート（市販品としては、NKエステルATM-35E；新中村化学社製）、ジペンタエリスリトールトリアクリレート（市販品としては、KAYARAD D-330；日本化薬株式会社製）、ジペンタエリスリトールテトラアクリレート（市販品としては、KAYARAD D-320；日本化薬株式会社製）、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート（市販品としては、KAYARAD D-310；日本化薬株式会社製）

、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート（市販品としては、KAYARAD DPHA；日本化薬株式会社製、A-DPH-12E；新中村化学工業社製）、およびこれらの（メタ）アクリロイル基がエチレングリコール、プロピレングリコール残基を介して結合している構造が好ましい。またこれらのオリゴマータイプも使用できる。また、特開2013-253224号公報の段落番号0034～0038の記載を参酌することができ、この内容は本明細書に組み込まれる。また、特開2012-208494号公報の段落番号0477（対応する米国特許出願公開第2012/0235099号明細書の段落番号0585）に記載の重合性モノマー等が挙げられ、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

また、ジグリセリンEO（エチレンオキシド）変性（メタ）アクリレート（市販品としては M-460；東亜合成製）、ペンタエリスリトールテトラアクリレート（新中村化学工業社製、A-TMMT）、1,6-ヘキサジオールジアクリレート（日本化薬社製、KAYARAD HDDA）、RP-1040（日本化薬社製）なども好ましい。

[0144] エチレン性不飽和結合を有する基を有する化合物は、カルボキシル基、スルホ基、リン酸基等の酸基を有していてもよい。酸基を有する化合物としては、脂肪族ポリヒドロキシ化合物と不飽和カルボン酸とのエステルなどが挙げられる。脂肪族ポリヒドロキシ化合物の未反応のヒドロキシル基に、非芳香族カルボン酸無水物を反応させて酸基を持たせた化合物が好ましく、特に好ましくは、このエステルにおいて、脂肪族ポリヒドロキシ化合物がペンタエリスリトールおよび／またはジペンタエリスリトールであるものである。市販品としては、例えば、東亜合成社製の多塩基酸変性アクリルオリゴマーとして、アロニックスシリーズのM-305、M-510、M-520などが挙げられる。酸基を有する化合物の酸価は、0.1～40mg KOH/gが好ましい。下限は5mg KOH/g以上が好ましい。上限は、30mg KOH/g以下が好ましい。

[0145] エチレン性不飽和結合を有する基を有する化合物は、カプロラクトン構造

を有する化合物も好ましい態様である。カプロラクトン構造を有する化合物としては、分子内にカプロラクトン構造を有する限り特に限定されるものではないが、例えば、トリメチロールエタン、ジトリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ジトリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、グリセリン、ジグリセロール、トリメチロールメラミン等の多価アルコールと、(メタ)アクリル酸及び ε -カプロラクトンをエステル化することにより得られる、 ε -カプロラクトン変性多官能(メタ)アクリレートを挙げることができる。カプロラクトン構造を有する化合物としては、特開2013-253224号公報の段落0042~0045の記載を参酌することができ、この内容は本明細書に組み込まれる。カプロラクトン構造を有する化合物は、例えば、日本化薬(株)からKAYARAD DPCAシリーズとして市販されている、DPCA-20、DPCA-30、DPCA-60、DPCA-120等、サートマー社製のエチレンオキシ鎖を4個有する4官能アクリレートであるSR-494、イソブチレンオキシ鎖を3個有する3官能アクリレートであるTPA-330などが挙げられる。

- [0146] エチレン性不飽和結合を有する基を有する化合物としては、特公昭48-41708号公報、特開昭51-37193号公報、特公平2-32293号公報、特公平2-16765号公報に記載されているウレタンアクリレート類や、特公昭58-49860号公報、特公昭56-17654号公報、特公昭62-39417号公報、特公昭62-39418号公報に記載されているエチレンオキサイド系骨格を有するウレタン化合物類も好適である。また、特開昭63-277653号公報、特開昭63-260909号公報、特開平1-105238号公報に記載されている化合物を用いることも好ましい。市販品としては、ウレタンオリゴマーUAS-10、UAB-140(山陽国策パルプ社製)、UA-7200(新中村化学工業社製)、DPHA-40H(日本化薬社製)、UA-306H、UA-306T、UA-306I、AH-600、T-600、AI-600(共栄社化学社製)な

どが挙げられる。

[0147] (環状エーテル基を有する化合物)

本発明では、架橋性化合物として、環状エーテル基を有する化合物を用いることもできる。環状エーテル基としては、エポキシ基、オキセタニル基が挙げられ、エポキシ基が好ましい。

環状エーテル基を有する化合物は、側鎖に環状エーテル基を有するポリマー、分子内に2個以上の環状エーテル基を有するモノマーまたはオリゴマーなどが挙げられる。例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、脂肪族エポキシ樹脂等を挙げることができる。また単官能または多官能グリシジルエーテル化合物を用いることもできる。環状エーテル基を有する化合物の重量平均分子量は、500～5000000が好ましく、1000～500000がより好ましい。

[0148] 環状エーテル基を有する化合物の市販品としては、例えば、特開2012-155288号公報の段落0191等の記載を参酌でき、これらの内容は本明細書に組み込まれる。また、デナコール EX-212L、EX-214L、EX-216L、EX-321L、EX-850L（以上、ナガセケムテックス(株)製）等の多官能脂肪族グリシジルエーテル化合物が挙げられる。これらは、低塩素品であるが、低塩素品ではない、EX-212、EX-214、EX-216、EX-321、EX-850なども同様に使用できる。その他にも、ADEKA RESIN EP-4000S、同EP-4003S、同EP-4010S、同EP-4011S（以上、(株)ADEKA製）、NC-2000、NC-3000、NC-7300、XD-1000、EPPN-501、EPPN-502（以上、(株)ADEKA製）、JER1031S、セロキサイド2021P、セロキサイド2081、セロキサイド2083、セロキサイド2085、EHPE3150、EPOLEAD PB 3600、同PB 4700（以上、(株)ダイセル製）、サイクロマーP ACA 200M、同ACA 230AA、同ACA

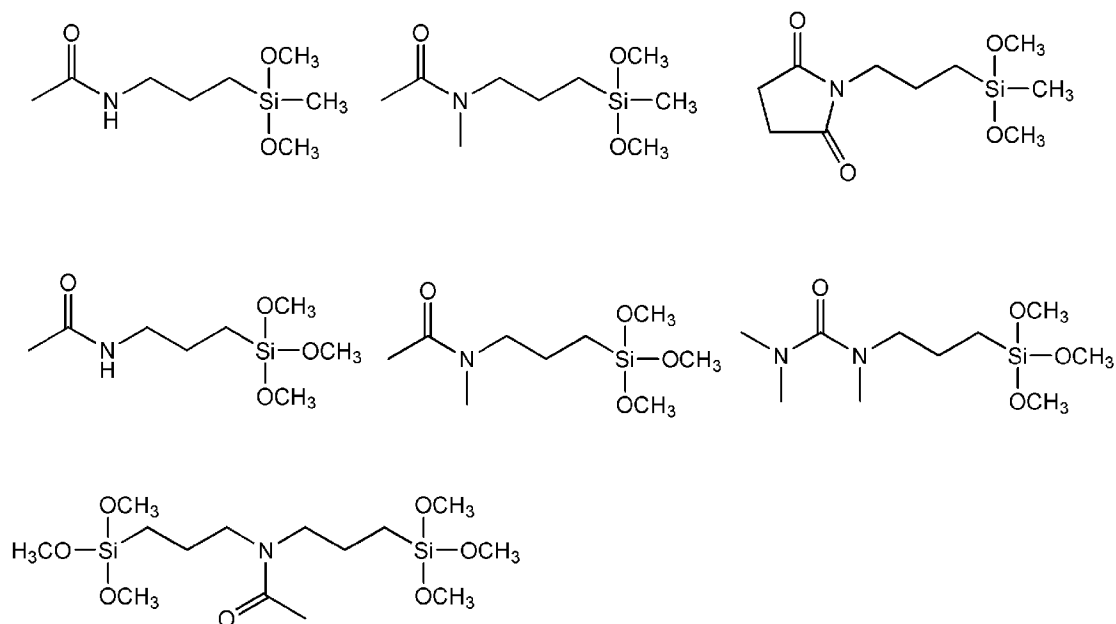
Z 2 5 0、同 A C A Z 2 5 1、同 A C A Z 3 0 0、同 A C A Z 3 2 0
(以上、(株)ダイセル製)等も挙げられる。さらに、フェノールノボラック型エポキシ樹脂の市販品として、J E R - 1 5 7 S 6 5、J E R - 1 5 2、J E R - 1 5 4、J E R - 1 5 7 S 7 0 (以上、三菱化学(株)製)等が挙げられる。また、側鎖にオキセタニル基を有するポリマー、分子内に2個以上のオキセタニル基を有する重合性モノマーまたはオリゴマーの具体例としては、アロンオキセタン O X T - 1 2 1、O X T - 2 2 1、O X - S Q、P N O X (以上、東亜合成(株)製)を用いることができる。

[0149] (アルコキシシリル基を有する化合物)

本発明では、架橋性化合物として、アルコキシシリル基を有する化合物を用いることもできる。アルコキシシリル基におけるアルコキシ基の炭素数は、1～5が好ましく、1～3がより好ましく、1または2が特に好ましい。アルコキシシリル基は、一分子中に2個以上有することが好ましく、2～3個有することがさらに好ましい。アルコキシシリル基を有する化合物の具体例としては、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、n-プロピルトリメトキシシラン、n-プロピルトリエトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、ヘキシルトリエトキシシラン、オクチルトリエトキシシラン、デシルトリメトキシシラン、1, 6-ビス(トリメトキシシリル)ヘキサン、トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、ヘキサメチルジシラザン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、p-スチリルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-メタクリロキシ

ロピルトリエトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-トリエトキシシリル-N-(1,3-ジメチルブチリデン)プロピルアミン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(ビニルベンジル)-2-アミノエチル-3-アミノプロピルトリメトキシシランの塩酸塩、トリス-(トリメトキシシリルプロピル)イソシアヌレート、3-ウレイドプロピルトリエトキシシラン、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、ビス(トリエトキシシリルプロピル)テトラスルフィド、3-イソシアネートプロピルトリエトキシシランなどが挙げられる。また、上記以外にアルコキシオリゴマーを用いることができる。また、下記化合物を用いることもできる。

[化17]



[0150] 市販品としては、信越シリコン社製のKBM-13、KBM-22、KBM-103、KBE-13、KBE-22、KBE-103、KBM-3033、KBE-3033、KBM-3063、KBM-3066、KBM

−3086、KBE−3063、KBE−3083、KBM−3103、KBM−3066、KBM−7103、SZ−31、KPN−3504、KBM−1003、KBE−1003、KBM−303、KBM−402、KBM−403、KBE−402、KBE−403、KBM−1403、KBM−502、KBM−503、KBE−502、KBE−503、KBM−5103、KBM−602、KBM−603、KBM−903、KBE−903、KBE−9103、KBM−573、KBM−575、KBM−9659、KBE−585、KBM−802、KBM−803、KBE−846、KBE−9007、X−40−1053、X−41−1059A、X−41−1056、X−41−1805、X−41−1818、X−41−1810、X−40−2651、X−40−2655A、KR−513、KC−89S、KR−500、X−40−9225、X−40−9246、X−40−9250、KR−401N、X−40−9227、X−40−9247、KR−510、KR−9218、KR−213、X−40−2308、X−40−9238などが挙げられる。

[0151] 銅錯体層形成用組成物が架橋性化合物を含有する場合、架橋性化合物の含有量は、銅錯体層形成用組成物の全固形分に対して、1〜30質量%が好ましく、1〜25質量%がより好ましく、1〜20質量%がさらに好ましい。架橋性化合物は1種類のみでも、2種類以上でもよい。2種類以上の場合、合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0152] <<脱水剤>>

銅錯体層形成用組成物は、脱水剤を含有することも好ましい。銅錯体層形成用組成物が脱水剤を含有することにより液の保存安定性を向上させることができる。脱水剤の具体例としては、ビニルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、テトラエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、テトラメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、及びジフェニルジメトキシシランなどのシラン化合物；オルトギ酸メチル、オルトギ酸エチル、オルト酢酸メチル、オルト酢酸エチル、オルトプ

ロピオン酸トリメチル、オルトプロピオン酸トリエチル、オルトイソプロピオン酸トリメチル、オルトイソプロピオン酸トリエチル、オルト酪酸トリメチル、オルト酪酸トリエチル、オルトイソ酪酸トリメチル、オルトイソ酪酸トリエチルなどのオルトエステル化合物；アセトンジメチルケタール、ジエチルケトンジメチルケタール、アセトフェノンジメチルケタール、シクロヘキサノンジメチルケタール、シクロヘキサノンジエチルケタール、ベンゾフェノンジメチルケタールなどのケタール化合物；メタノール、エタノールなどの炭素数1～4の低級アルコールなどが挙げられる。これらは単独で用いてもよく2種以上併用してもよい。

[0153] 脱水剤は、たとえば樹脂を重合する前の成分に加えてもよく、樹脂の重合中に加えてもよく、また、得られた樹脂とその他の成分との混合時に加えてもよく特に制限はない。

脱水剤の含有量には特に限定はないが、樹脂100質量部に対して0.5～20質量部が好ましく、2～10質量部がより好ましい。

[0154] <<重合開始剤>>

銅錯体層形成用組成物は、重合開始剤を含んでもよい。重合開始剤としては、光、熱のいずれか或いはその双方により重合性化合物の重合を開始する能力を有する限り、特に制限はないが、光重合開始剤が好ましい。光で重合を開始させる場合、紫外領域から可視領域の光線に対して感光性を有するものが好ましい。また、熱で重合を開始させる場合には、150～250℃で分解する重合開始剤が好ましい。

[0155] 重合開始剤としては、芳香族基を有する化合物が好ましい。例えば、アシルホスフィン化合物、アセトフェノン化合物、 α -ヒドロキシケトン化合物、 α -アミノケトン化合物、ベンゾフェノン化合物、ベンゾインエーテル化合物、ケタール誘導体化合物、チオキサントン化合物、オキシム化合物、ヘキサアリールビイミダゾール化合物、トリハロメチル化合物、アゾ化合物、有機過酸化物、ジアゾニウム化合物、ヨードニウム化合物、スルホニウム化合物、アジニウム化合物、メタロセン化合物等のオニウム塩化合物、有機硼

素塩化合物、ジスルホン化合物、チオール化合物などが挙げられる。重合開始剤は、特開2013-253224号公報の段落0217～0228の記載を参酌することができ、この内容は本明細書に組み込まれる。

[0156] 重合開始剤は、オキシム化合物、 α -ヒドロキシケトン化合物、 α -アミノケトン化合物、及び、アシルホスフィン化合物が好ましい。 α -ヒドロキシケトン化合物としては、IRGACURE-184、DAROCUR-1173、IRGACURE-500、IRGACURE-2959、IRGACURE-127（以上、BASF社製）を用いることができる。 α -アミノケトン化合物としては、IRGACURE-907、IRGACURE-369、IRGACURE-379、及び、IRGACURE-379EG（以上、BASF社製）を用いることができる。アシルホスフィン化合物としては、IRGACURE-819、DAROCUR-TPO（以上、BASF社製）を用いることができる。オキシム化合物としては、IRGACURE-OXE01、IRGACURE-OXE02、IRGACURE-OXE03、IRGACURE-OXE04（以上、BASF社製）、TR-PBG-304（常州強力電子新材料有限公司製）、アデカアークルズNCI-831（（株）ADEKA製）、アデカアークルズNCI-930（（株）ADEKA製）、アデカオプトマーN-1919（（株）ADEKA製、特開2012-14052号公報に記載の光重合開始剤2）等を用いることができる。

[0157] 重合開始剤の含有量は、銅錯体層形成用組成物の全固形分に対して、0.01～30質量%が好ましい。下限は、0.1質量%以上が好ましい。上限は、20質量%以下が好ましく、15質量%以下がより好ましい。重合開始剤は1種類のみでも、2種類以上でもよい。2種類以上の場合、合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0158] <<溶剤>>

銅錯体層形成用組成物は、溶剤を含有することが好ましい。溶剤は、特に制限はなく、各成分を均一に溶解或いは分散しうるものであれば、目的に応

じて適宜選択することができる。例えば、水、有機溶剤を用いることができる。

有機溶剤としては、例えば、アルコール類、ケトン類、エステル類、芳香族炭化水素類、ハロゲン化炭化水素類、およびジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホオキシド、スルホラン等が好適に挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

アルコール類、芳香族炭化水素類、ハロゲン化炭化水素類の具体例としては、特開2012-194534号公報の段落0136等に記載のものが挙げられ、この内容は本明細書に組み込まれる。

エステル類、ケトン類、エーテル類の具体例としては、特開2012-208494号公報の段落0497（対応する米国特許出願公開第2012/0235099号明細書の[0609]）に記載のものが挙げられる。さらに、酢酸-n-アミル、プロピオン酸エチル、フタル酸ジメチル、安息香酸エチル、硫酸メチル、アセトン、メチルイソブチルケトン、ジエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテートなどが挙げられる。

溶剤としては、1-メトキシ-2-プロパノール、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、N-メチル-2-ピロリドン、酢酸ブチル、乳酸エチルおよびプロピレングリコールモノメチルエーテルから選択される少なくとも1種以上を用いることが好ましい。

[0159] 本発明において、金属含有量の少ない溶剤を用いることが好ましく、溶剤の金属含有量は、例えば10質量ppb (parts per billion) 以下であることが好ましい。必要に応じて質量ppt (parts per trillion) レベルの溶剤を用いてもよく、そのような高純度溶剤は例えば東洋合成社が提供している（化学工業日報、2015年11月13日）。

[0160] 溶剤から金属等の不純物を除去する方法としては、例えば、蒸留（分子蒸

留や薄膜蒸留等)やフィルタを用いたろ過を挙げることができる。ろ過に用いるフィルタのフィルタ孔径としては、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $3\text{ }\mu\text{m}$ 以下が更に好ましい。フィルタの材質は、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレンまたはナイロンが好ましい。

[0161] 溶剤は、異性体(同じ原子数で異なる構造の化合物)が含まれていてもよい。また、異性体は、1種のみが含まれていてもよいし、複数種含まれていてもよい。

[0162] 溶剤の含有量は、銅錯体層形成用組成物の全固形分が5～60質量%となる量が好ましい。下限は、10質量%以上がより好ましい。上限は、50質量%以下が好ましく、40質量%以下がより好ましい。溶剤は1種類のみでも、2種類以上でもよく、2種類以上の場合、合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0163] <<触媒>>

銅錯体層形成用組成物は、触媒を含んでもよい。例えば、樹脂として、アルコキシシリル基等の架橋性基を有する繰り返し単位を含む樹脂を用いた場合や、架橋性化合物を用いた場合、銅錯体層形成用組成物が触媒を含有することで、架橋性基の架橋を促進して、耐溶剤性や耐熱性に優れた近赤外線カットフィルタが得られ易い。

[0164] 触媒としては、有機金属系触媒、酸系触媒、アミン系触媒などが挙げられ、有機金属系触媒が好ましい。有機金属系触媒は、Na、K、Ca、Mg、Ti、Zr、Al、Zn、Sn、及びBiからなる群より選択される少なくとも1つの金属を含む、酸化物、硫化物、ハロゲン化物、炭酸塩、カルボン酸塩、スルホン酸塩、リン酸塩、硝酸塩、硫酸塩、アルコキシド、水酸化物、及び置換基を有していてもよいアセチルアセトナート錯体からなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましい。なかでも、上記金属の、ハロゲン化物、カルボン酸塩、硝酸塩、硫酸塩、水酸化物、及び置換基を有していてもよいアセチルアセトナート錯体からなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましく、アセチルアセトナート錯体が更に好ましい。

。特に、Alのアセチルアセトナート錯体が好ましい。有機金属系触媒の具体例としては、例えば、トリス（2，4－ペンタンジオナト）アルミニウムなどが挙げられる。

[0165] 銅錯体層形成用組成物が、触媒を含有する場合、触媒の含有量は、銅錯体層形成用組成物の全固形分に対して0.01～5質量%が好ましい。上限は、3質量%以下が好ましく、1質量%以下が更に好ましい。下限は、0.05質量%以上が好ましい。

[0166] <<熱安定性付与剤>>

銅錯体層形成用組成物は、熱安定性付与剤を含有することもできる。熱安定性付与剤としてはオキシム化合物が挙げられる。オキシム化合物の市販品としては、IRGACURE-OXE01、IRGACURE-OXE02、IRGACURE-OXE03、IRGACURE-OXE04（以上、BASF社製）、TR-PBG-304（常州強力電子新材料有限公司製）、アデカアークルズNCI-831（（株）ADEKA製）、アデカアークルズNCI-930（（株）ADEKA製）、アデカオプトマーN-1919（（株）ADEKA製、特開2012-14052号公報に記載の光重合開始剤2）等を用いることができる。

本発明は、オキシム化合物として、フッ素原子を有するオキシム化合物を用いることもできる。フッ素原子を有するオキシム化合物の具体例としては、特開2010-262028号公報に記載の化合物、特表2014-500852号公報に記載の化合物24、36～40、特開2013-164471号公報に記載の化合物（C-3）などが挙げられる。この内容は本明細書に組み込まれる。

本発明は、オキシム化合物として、ニトロ基を有するオキシム化合物を用いることができる。ニトロ基を有するオキシム化合物は、二量体とすることも好ましい。ニトロ基を有するオキシム化合物の具体例としては、特開2013-114249号公報の段落番号0031～0047、特開2014-137466号公報の段落番号0008～0012、0070～0079に

記載されている化合物、特許4 2 2 3 0 7 1号公報の段落番号0 0 0 7～0 0 2 5に記載されている化合物、アデカアークルズNC I－8 3 1（（株）ADEKA製）が挙げられる。

[0167] 本発明は、オキシム化合物として、フルオレン環を有するオキシム化合物を用いることもできる。フルオレン環を有するオキシム化合物の具体例としては、特開2 0 1 4－1 3 7 4 6 6号公報に記載の化合物が挙げられる。この内容は本明細書に組み込まれる。

[0168] 本発明は、オキシム化合物として、ベンゾフラン骨格を有するオキシム化合物を用いることもできる。具体例としては、国際公開WO 2 0 1 5／0 3 6 9 1 0号公報に記載されている化合物OE－0 1～OE－7 5が挙げられる。

[0169] 熱安定性付与剤の含有量は、銅錯体層形成用組成物の全固形分に対して、0. 0 1～3 0質量%が好ましい。下限は、0. 1質量%以上が好ましい。上限は、2 0質量%以下が好ましく、1 0質量%以下がより好ましい。

[0170] <<界面活性剤>>

銅錯体層形成用組成物は、界面活性剤を含んでもよい。界面活性剤は、1種のみを用いてもよいし、2種類以上を組み合わせてもよい。界面活性剤の含有量は、銅錯体層形成用組成物の全固形分に対して、0. 0 0 0 1～5質量%が好ましい。下限は、0. 0 0 5質量%以上が好ましく、0. 0 1質量%以上がより好ましい。上限は、2質量%以下が好ましく、1質量%以下がより好ましい。

[0171] 界面活性剤としては、フッ素系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、シリコーン系界面活性剤などの各種界面活性剤を使用できる。近赤外線吸収組成物は、フッ素系界面活性剤およびシリコーン系界面活性剤の少なくとも一方を含有することが好ましい。被塗布面と塗布液との界面張力が低下して、被塗布面への濡れ性が改善される。このため、組成物の液特性（特に、流動性）が向上し、塗布厚の均一性や省液性がより改善する。その結果、少量の液量で数 μ m程度の薄膜を形

成した場合であっても、厚みムラの小さい均一厚の膜形成を行える。

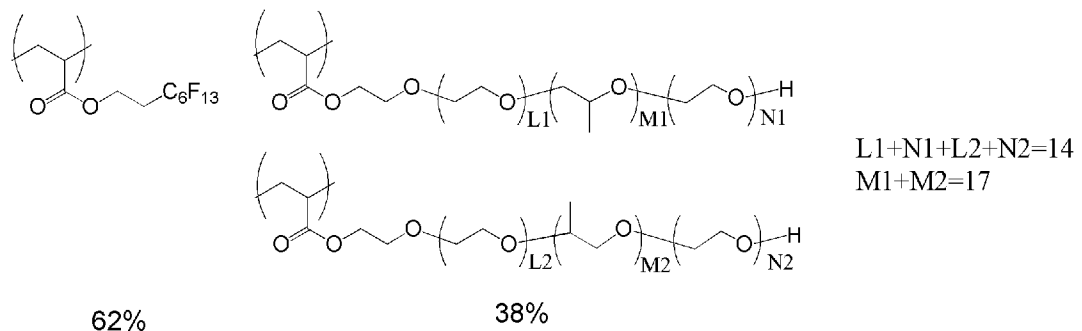
[0172] フッ素系界面活性剤のフッ素含有率は、3～40質量%が好ましい。下限は、5質量%以上が好ましく、7質量%以上が更に好ましい。上限は、30質量%以下が好ましく、25質量%以下が更に好ましい。フッ素含有率が上述した範囲内である場合は、塗布膜の厚さの均一性や省液性の点で効果的であり、溶解性も良好である。

[0173] フッ素系界面活性剤として具体的には、特開2014-41318号公報の段落番号0060～0064（対応する国際公開2014/17669号公報の段落番号0060～0064）等に記載の界面活性剤、特開2011-132503号公報の段落番号0117～0132に記載の界面活性剤が挙げられ、これらの内容は本明細書に組み込まれる。フッ素系界面活性剤の市販品としては、例えば、メガファックF171、同F172、同F173、同F176、同F177、同F141、同F142、同F143、同F144、同R30、同F437、同F475、同F479、同F482、同F554、同F780（以上、DIC（株）製）、フロラードFC430、同FC431、同FC171（以上、住友スリーエム（株）製）、サーフロンS-382、同SC-101、同SC-103、同SC-104、同SC-105、同SC1068、同SC-381、同SC-383、同S393、同KH-40（以上、旭硝子（株）製）、PolyFox PF636、PF656、PF6320、PF6520、PF7002（以上、OMNOVA社製）等が挙げられる。

[0174] また、フッ素系界面活性剤は、フッ素原子を含有する官能基を持つ分子構造で、熱を加えるとフッ素原子を含有する官能基の部分が切断されてフッ素原子が揮発するアクリル系化合物も好適に使用できる。このようなフッ素系界面活性剤としては、DIC（株）製のメガファックDSシリーズ（化学工業日報、2016年2月22日）（日経産業新聞、2016年2月23日）、例えばメガファックDS-21が挙げられ、これらを用いることができる。

[0175] フッ素系界面活性剤は、ブロックポリマーを用いることもできる。例えば特開2011-89090号公報に記載された化合物が挙げられる。フッ素系界面活性剤は、フッ素原子を有する（メタ）アクリレート化合物に由来する繰り返し単位と、アルキレンオキシ基（好ましくはエチレンオキシ基、プロピレンオキシ基）を2以上（好ましくは5以上）有する（メタ）アクリレート化合物に由来する繰り返し単位と、を含む含フッ素高分子化合物も好ましく用いることができる。下記化合物も本発明で用いられるフッ素系界面活性剤として例示される。

[化18]



上記の化合物の重量平均分子量は、好ましくは3,000～50,000であり、例えば、14,000である。上記の化合物中、繰り返し単位の割合を示す%は質量%である。

[0176] また、フッ素系界面活性剤は、エチレン性不飽和基を側鎖に有する含フッ素重合体を用いることもできる。具体例としては、特開2010-164965号公報の段落番号0050～0090および段落番号0289～0295に記載された化合物、例えばDIC（株）製のメガファックRS-101、RS-102、RS-718K、RS-72-K等が挙げられる。フッ素系界面活性剤は、特開2015-117327号公報の段落番号0015～0158に記載の化合物を用いることもできる。

[0177] ノニオン系界面活性剤として具体的には、特開2012-208494号公報の段落0553（対応する米国特許出願公開第2012/023509号明細書の[0679]）等に記載のノニオン系界面活性剤が挙げられ、こ

これらの内容は本明細書に組み込まれる。

カチオン系界面活性剤として具体的には、特開 2012-208494 号公報の段落 0554（対応する米国特許出願公開第 2012/023509 号明細書の[0680]）に記載のカチオン系界面活性剤が挙げられ、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

アニオン系界面活性剤として具体的には、W004、W005、W017（裕商（株）製）等が挙げられる。

シリコン系界面活性剤としては、例えば、特開 2012-208494 号公報の段落 0556（対応する米国特許出願公開第 2012/023509 号明細書の[0682]）等に記載のシリコン系界面活性剤が挙げられ、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

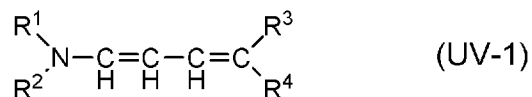
[0178] <<紫外線吸収剤>>

銅錯体層形成用組成物は、紫外線吸収剤を含有することができる。この態様によれば、1層で上述した分光特性を満たす近赤外線カットフィルタを形成することもできる。

[0179] 紫外線吸収剤としては、共役ジエン化合物、アミノジエン化合物、サリシレート化合物、ベンゾフェノン化合物、ベンゾトリアゾール化合物、アクリロニトリル化合物、ヒドロキシフェニルトリアジン化合物などを用いることができる。なかでも、銅錯体等との相溶性が良好であり、更には銅錯体と吸収波長が適し、優れた可視透明性を維持しつつ、紫外線の遮蔽性を高めることができるという理由から、ベンゾトリアゾール化合物およびヒドロキシフェニルトリアジン化合物が好ましい。これらの詳細については、特開 2012-208374 号公報の段落番号 0052～0072、特開 2013-68814 号公報の段落番号 0317～0334 の記載を参酌でき、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

[0180] また、共役ジエン化合物は、下記式（UV-1）で表される化合物が好ましい。

[化19]



[0181] 式(UV-1)において、 R^1 及び R^2 は、各々独立に、水素原子、炭素原子数1～20のアルキル基、又は炭素原子数6～20のアリール基を表し、 R^1 と R^2 とは互いに同一でも異なってもよいが、同時に水素原子を表すことはない。

R^1 及び R^2 は、 R^1 及び R^2 が結合する窒素原子とともに、環状アミノ基を形成していてもよい。環状アミノ基としては、例えば、ピペリジノ基、モルホリノ基、ピロリジノ基、ヘキサヒドロアゼピノ基、ピペラジノ基等が挙げられる。

R^1 及び R^2 は、各々独立に、炭素原子数1～20のアルキル基が好ましく、炭素原子数1～10のアルキル基がより好ましく、炭素原子数1～5のアルキル基が更に好ましい。

R^3 及び R^4 は、電子求引性基を表す。 R^3 及び R^4 は、アシル基、カルバモイル基、アルキルオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、シアノ基、ニトロ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルホニルオキシ基、スルファモイル基が好ましく、アシル基、カルバモイル基、アルキルオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、シアノ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルホニルオキシ基、スルファモイル基が好ましい。また、 R^3 及び R^4 は、互いに結合して環状の電子求引性基を形成してもよい。 R^3 および R^4 が互いに結合して形成する環状の電子求引性基としては、例えば、2個のカルボニル基を含む6員環を挙げることができる。

上記の R^1 、 R^2 、 R^3 、及び R^4 の少なくとも1つは、連結基を介して、ビニル基と結合したモノマーより導かれるポリマーの形になっていてもよい。他のモノマーとの共重合体であっても良い。

[0182] 式(UV-1)で示される紫外線吸収剤の置換基の説明は、特開2013

ー 6 8 8 1 4 号公報の段落番号 0 3 2 0 ～ 0 3 2 7 の記載を参酌でき、この内容は本明細書に組み込まれる。式 (UV-1) で示される紫外線吸収剤の市販品としては、例えば、UV 5 0 3 (大東化学 (株) 製) などが挙げられる。

[0183] ベンゾトリアゾール化合物としては、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-ブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-tert-アミル-5'-イソブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-イソブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-イソブチル-5'-プロピルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-5'-(1, 1, 3, 3-テトラメチル)フェニル]ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール、3-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-5-(1, 1-ジメチルエチル)-4-ヒドロキシ、2-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4, 6-ビス(1-メチル-1-フェニルエチル)フェノール、2-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-6-(1-メチル-1-フェニルエチル)-4-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)フェノールなどが挙げられる。市販品としては、TINUVIN PS、TINUVIN 99-2、TINUVIN 384-2、TINUVIN 900、TINUVIN 928、TINUVIN 1130 (以上、BASF 社製) などが挙げられる。ベンゾトリアゾール化合物としてはミヨシ油脂製のMYUAシリーズ (化学工業日報、2016 年 2 月 1 日) を用いてもよい。

[0184] ヒドロキシフェニルトリアジン化合物としては、2-[4-[(2-ヒド

ロキシ-3-ドデシルオキシプロピル) オキシ] -2-ヒドロキシフェニル] -4, 6-ビス(2, 4-ジメチルフェニル) -1, 3, 5-トリアジン、2-[4-[(2-ヒドロキシ-3-トリデシルオキシプロピル) オキシ] -2-ヒドロキシフェニル] -4, 6-ビス(2, 4-ジメチルフェニル) -1, 3, 5-トリアジン、2-(2, 4-ジヒドロキシフェニル) -4, 6-ビス(2, 4-ジメチルフェニル) -1, 3, 5-トリアジンなどのモノ(ヒドロキシフェニル) トリアジン化合物; 2, 4-ビス(2-ヒドロキシ-4-プロピルオキシフェニル) -6-(2, 4-ジメチルフェニル) -1, 3, 5-トリアジン、2, 4-ビス(2-ヒドロキシ-3-メチル-4-プロピルオキシフェニル) -6-(4-メチルフェニル) -1, 3, 5-トリアジン、2, 4-ビス(2-ヒドロキシ-3-メチル-4-ヘキシルオキシフェニル) -6-(2, 4-ジメチルフェニル) -1, 3, 5-トリアジンなどのビス(ヒドロキシフェニル) トリアジン化合物; 2, 4-ビス(2-ヒドロキシ-4-ブトキシフェニル) -6-(2, 4-ジブトキシフェニル) -1, 3, 5-トリアジン、2, 4, 6-トリス(2-ヒドロキシ-4-オクチルオキシフェニル) -1, 3, 5-トリアジン、2, 4, 6-トリス[2-ヒドロキシ-4-(3-ブトキシ-2-ヒドロキシプロピルオキシ) フェニル] -1, 3, 5-トリアジンなどのトリス(ヒドロキシフェニル) トリアジン化合物等が挙げられる。また、2-(4, 6-ビス(2, 4-ジメチルフェニル) -1, 3, 5-トリアジン-2-イル) -5-ヒドロキシフェニルとアルキルオキシメチルオキシランとの反応生成物、2-(2, 4-ジヒドロキシフェニル) -4, 6-ビス-(2, 4-ジメチルフェニル) -1, 3, 5-トリアジンと(2-エチルヘキシル) -グリシド酸エステルとの反応生成物などを用いることもできる。市販品としては、T I N U V I N 400、T I N U V I N 405、T I N U V I N 460、T I N U V I N 477、T I N U V I N 479(以上、B A S F社製) などが挙げられる。

[0185] 紫外線吸収剤の含有量は、銅錯体層形成用組成物の全固形分に対して、0

、0.1～10質量%が好ましく、0.01～5質量%がより好ましい。

[0186] <<その他の成分>>

銅錯体層形成用組成物は、さらに、分散剤、増感剤、硬化促進剤、フィラー、熱硬化促進剤、熱重合禁止剤、可塑剤、密着促進剤及びその他の助剤類（例えば、導電性粒子、充填剤、消泡剤、難燃剤、レベリング剤、剥離促進剤、酸化防止剤、香料、表面張力調整剤、連鎖移動剤など）を含んでいてもよい。これらの成分を適宜含有させることにより、目的とする近赤外線カットフィルタの安定性、膜物性などの性質を調整することができる。これらの成分は、特開2008-250074号公報の段落番号0101～0104、0107～0109等の記載を参酌でき、この内容は本明細書に組み込まれる。また、酸化防止剤としては、フェノール化合物、亜リン酸エステル化合物、チオエーテル化合物などが挙げられる。分子量500以上のフェノール化合物、分子量500以上の亜リン酸エステル化合物又は分子量500以上のチオエーテル化合物がより好ましい。これらは2種以上を混合して使用してもよい。フェノール化合物としては、フェノール系酸化防止剤として知られる任意のフェノール化合物を使用することができる。好ましいフェノール化合物としては、ヒンダードフェノール化合物が挙げられる。特に、フェノール性水酸基に隣接する部位（オルト位）に置換基を有する化合物が好ましい。前述の置換基としては炭素数1～22の置換又は無置換のアルキル基が好ましく、メチル基、エチル基、プロピオニル基、イソプロピオニル基、ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、t-ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、イソオクチル基、2-エチルヘキシル基がより好ましい。また、同一分子内にフェノール基と亜リン酸エステル基を有する化合物（酸化防止剤）も好ましい。また、酸化防止剤は、リン系酸化防止剤も好適に使用することができる。リン系酸化防止剤としてはトリス[2-[[2,4,8,10-テトラキス(1,1-ジメチルエチル)ジベンゾ[d,f][1,3,2]ジオキサホスフェピン-6-イル]オキシ]エチル]アミン、トリス[2-[(4,6,9,11-テトラ-ter

t-ブチルジベンゾ[d, f][1, 3, 2]ジオキサホスフェピン-2-イル)オキシ]エチル]アミン、および亜リン酸エチルビス(2, 4-ジ-tert-ブチル-6-メチルフェニル)からなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物が挙げられる。これらは、市販品として容易に入手可能であり、アデカスタブ AO-20、アデカスタブ AO-30、アデカスタブ AO-40、アデカスタブ AO-50、アデカスタブ AO-50F、アデカスタブ AO-60、アデカスタブ AO-60G、アデカスタブ AO-80、アデカスタブ AO-330((株)ADEKA)などが挙げられる。酸化防止剤の含有量は、組成物の全固形分に対して、0.01~20質量%であることが好ましく、0.3~15質量%であることがより好ましい。酸化防止剤は、1種類のみでもよく、2種類以上でもよい。2種類以上の場合、合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0187] 銅錯体層形成用組成物の粘度は、塗布により近赤外線カットフィルタを形成する場合は、1~3000 mPa・sであることが好ましい。下限は、10 mPa・s以上が好ましく、100 mPa・s以上が更に好ましい。上限は、2000 mPa・s以下が好ましく、1500 mPa・s以下が更に好ましい。

[0188] 銅錯体層形成用組成物における銅以外の金属の含有量としては、銅錯体の固形分に対して10質量%以下が好ましく、5質量%以下がより好ましく、2質量%以下が更に好ましい。この態様によれば、異物欠陥の抑制された膜を形成し易い。また、銅錯体層形成用組成物におけるリチウム含有量は100質量ppm以下であることが好ましい。また、銅錯体層形成用組成物におけるカリウム含有量は30質量ppm以下であることが好ましい。銅錯体層形成用組成物における銅以外の金属の含有量は、誘導結合プラズマ発光分光分析法にて測定することができる。

[0189] 銅錯体層形成用組成物における水の含有量としては、銅錯体の固形分に対して5質量%以下が好ましく、3質量%以下がより好ましく、1質量%以下が更に好ましい。

[0190] 銅錯体層形成用組成物中における遊離したハロゲン陰イオンおよびハロゲン化合物の合計量としては、銅錯体の全固形分に対して5質量%以下が好ましく、3質量%以下がより好ましく、1質量%以下が更に好ましい。

[0191] 銅錯体層形成用組成物中における銅錯体の原材料である銅成分の残存率（配位子と配位していない銅成分の含有量）としては、銅錯体の固形分に対して10質量%以下が好ましく、5質量%以下がより好ましく、2質量%以下が更に好ましい。また、銅錯体層形成用組成物中における銅錯体の原料である配位子の残存率（銅と配位していない配位子の含有量）としては銅錯体の固形分に対して10質量%以下が好ましく、5質量%以下がより好ましく、2質量%以下が更に好ましい。

[0192] <紫外線カット層形成用組成物>

次に、紫外線カット層の形成に用いることができる組成物（以下、紫外線カット層形成用組成物ともいう）について説明する。

[0193] <<紫外線吸収剤>>

紫外線カット層形成用組成物は、紫外線吸収剤を含有することが好ましい。紫外線吸収剤としては、上述した銅錯体層形成用組成物で説明した紫外線吸収剤が挙げられる。紫外線吸収剤の含有量は、紫外線カット層形成用組成物の全固形分に対して、0.1～50質量%が好ましく、1～30質量%がより好ましい。

[0194] <<その他の成分>>

紫外線カット層形成用組成物は、樹脂、架橋性化合物、重合開始剤、溶剤、触媒、界面活性剤、酸化防止剤などを含有することができる。これらの詳細については、上述した銅錯体層形成用組成物で説明した材料が挙げられる。紫外線カット層形成用組成物は、溶剤を含有することが好ましい。また、紫外線カット層形成用組成物は、樹脂および／または架橋性化合物を含むことも好ましい。

[0195] 紫外線カット層形成用組成物が樹脂を含有する場合、樹脂の含有量は、紫外線カット層形成用組成物の全固形分に対して、1～90質量%が好ましい。

。下限は、5質量%以上が好ましく、10質量%以上がより好ましく、15質量%以上が更に好ましい。上限は、80質量%以下が好ましく、75質量%以下がより好ましい。樹脂は、1種類のみでもよく、2種類以上でもよい。2種類以上の場合、合計量が上記範囲となることが好ましい。

紫外線カット層形成用組成物が架橋性化合物を含有する場合、架橋性化合物の含有量は、紫外線カット層形成用組成物の全固形分に対して、1～30質量%が好ましく、1～25質量%がより好ましく、1～20質量%がさらに好ましい。架橋性化合物は1種類のみでも、2種類以上でもよい。2種類以上の場合、合計量が上記範囲となることが好ましい。

紫外線カット層形成用組成物が重合開始剤を含有する場合、重合開始剤の含有量は、紫外線カット層形成用組成物の全固形分に対して、0.01～30質量%が好ましい。下限は、0.1質量%以上が好ましい。上限は、20質量%以下が好ましく、15質量%以下がより好ましい。重合開始剤は1種類のみでも、2種類以上でもよい。2種類以上の場合、合計量が上記範囲となることが好ましい。

紫外線カット層形成用組成物が触媒を含有する場合、触媒の含有量は、紫外線カット層形成用組成物の全固形分に対して0.01～5質量%が好ましい。上限は、3質量%以下が好ましく、1質量%以下が更に好ましい。下限は、0.05質量%以上が好ましい。触媒は1種類のみでも、2種類以上でもよい。2種類以上の場合、合計量が上記範囲となることが好ましい。

紫外線カット層形成用組成物が界面活性剤を含有する場合、界面活性剤の含有量は、紫外線カット層形成用組成物の全固形分に対して、0.0001～5質量%が好ましい。下限は、0.005質量%以上が好ましく、0.01質量%以上がより好ましい。上限は、2質量%以下が好ましく、1質量%以下がより好ましい。界面活性剤は1種類のみでも、2種類以上でもよい。2種類以上の場合、合計量が上記範囲となることが好ましい。

紫外線カット層形成用組成物が溶剤を含有する場合、溶剤の含有量は、紫外線カット層形成用組成物の全固形分が5～60質量%となる量が好ましい

。下限は、10質量%以上がより好ましい。上限は、50質量%以下が好ましく、40質量%以下がより好ましい。溶剤は1種類のみでも、2種類以上でもよく、2種類以上の場合は、合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0196] <組成物の調製方法>

上記の組成物は、各成分を混合して調製できる。組成物の製造に際しては、内壁が金属でコーティングされた釜を用いることが好ましい。組成物の調製に際しては、組成物を構成する各成分を一括配合してもよいし、各成分を溶剤に溶解および／または分散した後に逐次配合してもよい。また、配合する際の投入順序や作業条件は特に制約を受けないが、高粘度の成分を最後に添加することが、攪拌性確保の点から好ましい。また、組成物調製の際は、揮発防止のため閉鎖系で行うことが好ましい。また、組成物の調製は、乾燥された空気または窒素ガス（好ましくは窒素ガス）の雰囲気下で行うことが好ましい。

[0197] また、組成物が顔料などの粒子を含む場合は、粒子を分散させるプロセスを含むことが好ましい。粒子を分散させるプロセスにおいて、粒子の分散に用いる機械力としては、圧縮、圧搾、衝撃、剪断、キャビテーションなどが挙げられる。これらプロセスの具体例としては、ビーズミル、サンドミル、ロールミル、ボールミル、ペイントシェーカー、マイクロフルイダイザー、高速インペラー、サンドグラインダー、フロージェットミキサー、高圧湿式微粒化、超音波分散などが挙げられる。またサンドミル（ビーズミル）における粒子の粉碎においては、径の小さいビーズを使用する、ビーズの充填率を大きくする事等により粉碎効率を高めた条件で処理することが好ましい。また、粉碎処理後にろ過、遠心分離などで粗粒子を除去することが好ましい。また、粒子を分散させるプロセスおよび分散機は、「分散技術大全、株式会社情報機構発行、2005年7月15日」や「サスペンション（固／液分散系）を中心とした分散技術と工業的応用の実際 総合資料集、経営開発センター出版部発行、1978年10月10日」、特開2015-157893号公報の段落番号0022に記載のプロセス及び分散機を好適に使用出来

る。また粒子を分散させるプロセスにおいては、ソルトミリング工程にて粒子の微細化処理を行ってもよい。ソルトミリング工程に用いられる素材、機器、処理条件等は、例えば特開2015-194521号公報、特開2012-046629号公報の記載を参酌できる。

[0198] 組成物の製造に際しては、内壁が金属でコーティングされた釜を用いることが好ましい。また、組成物調製の際の添加順は、適宜設定されるが、高粘度の成分を最後に添加することが、攪拌性確保の点から好ましい。また、組成物調製の際は、揮発防止のため閉鎖系で行うことが好ましい。また、組成物の調製は、乾燥された空気または窒素ガス（好ましくは窒素ガス）の雰囲気下で行うことが好ましい。

[0199] 本発明においては、異物の除去や欠陥の低減などの目的で、フィルタでろ過することが好ましい。フィルタとしては、従来からろ過用途等に用いられているものであれば特に限定されることなく用いることができる。例えば、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）等のフッ素樹脂、ナイロン（例えばナイロン-6、ナイロン-6, 6）等のポリアミド系樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン（PP）等のポリオレフィン樹脂（高密度、超高分子量のポリオレフィン樹脂を含む）等の素材を用いたフィルタが挙げられる。これら素材の中でもポリプロピレン（高密度ポリプロピレンを含む）およびナイロンが好ましい。

フィルタの孔径は、0.01~7.0 μm 程度が適しており、好ましくは0.01~3.0 μm 程度、さらに好ましくは0.05~0.5 μm 程度である。この範囲とすることにより、微細な異物を確実に除去することが可能となる。フィルタの厚さとしては、25.4 mm以上であることが好ましく、50.8 mm以上であることがより好ましい。また、ファイバ状のろ材を用いることも好ましく、ろ材としては例えばポリプロピレンファイバ、ナイロンファイバ、グラスファイバ等が挙げられ、具体的にはロキテクノ社製のSBPタイプシリーズ（SBP008など）、TPRタイプシリーズ（TPR002、TPR005など）、SHPXタイプシリーズ（SHPX003

など)のフィルタカートリッジを用いることができる。

[0200] フィルタを使用する際、異なるフィルタを組み合わせてもよい。その際、第1のフィルタでのフィルタリングは、1回のみでもよいし、2回以上行ってもよい。

また、上述した範囲内で異なる孔径の第1のフィルタを組み合わせてもよい。ここでの孔径は、フィルタメーカーの公称値を参照することができる。市販のフィルタとしては、例えば、日本ポール株式会社、アドバンテック東洋株式会社、日本インテグリス株式会社（旧日本マイクロリス株式会社）又は株式会社キッツマイクロフィルタ等が提供する各種フィルタの中から選択することができる。

第2のフィルタは、上述した第1のフィルタと同様の材料等で形成されたものを使用することができる。第2のフィルタの孔径は、0.2～10.0 μm が好ましく、0.2～7.0 μm がより好ましく、0.3～6.0 μm が更に好ましい。

[0201] 組成物を収容容器に充填するに当たり、収容容器内で組成物と水分との接触を避けることを目的に、収容容器への組成物の充填率としては70～100%であることが好ましい。また、収容容器内の空隙は乾燥空気または乾燥窒素とすることも好ましい。

組成物の収容容器としては、特に限定はなく、公知の収容容器を用いることができる。例えば、ポリプロピレンなどの各種樹脂で構成された容器を用いることができる。また、収納容器として、原材料や組成物中への不純物混入を抑制することを目的に、容器内壁を6種6層の樹脂で構成する多層ボトルや6種の樹脂を7層構造にしたボトルを使用することも好ましい。このような容器としては例えば特開2015-123351号公報に記載の容器が挙げられる。

また、組成物が架橋性基を有する繰り返し単位を含む樹脂を含む場合においては、組成物は低温（好ましくは25℃以下、より好ましくは0℃以下）で保存することも好ましい。この態様によれば、組成物の増粘を抑制するこ

とができる。

[0202] <固体撮像素子、カメラモジュール>

本発明の固体撮像素子は、本発明の近赤外線カットフィルタを含む。また、本発明のカメラモジュールは、本発明の近赤外線カットフィルタを含む。

[0203] 図1は、本発明の実施形態に係る近赤外線カットフィルタを有するカメラモジュールの構成を示す概略断面図である。

図1に示すカメラモジュール10は、固体撮像素子11と、固体撮像素子の主面側（受光側）に設けられた平坦化層12と、近赤外線カットフィルタ13と、近赤外線カットフィルタの上方に配置され内部空間に撮像レンズ14を有するレンズホルダー15と、を備える。カメラモジュール10は、外部からの入射光hが、撮像レンズ14、近赤外線カットフィルタ13、平坦化層12を順次透過した後、固体撮像素子11の撮像素子部に到達するようになっている。

[0204] 固体撮像素子11は、例えば、基板16の主面に、フォトダイオード、層間絶縁膜（図示せず）、ベース層（図示せず）、カラーフィルタ17、オーバーコート（図示せず）、マイクロレンズ18をこの順に備えている。カラーフィルタ17（赤色のカラーフィルタ、緑色のカラーフィルタ、青色のカラーフィルタ）やマイクロレンズ18は、固体撮像素子11に対応するように、それぞれ配置されている。なお、平坦化層12の表面に近赤外線カットフィルタ13が設けられる代わりに、マイクロレンズ18の表面、ベース層とカラーフィルタ17との間、または、カラーフィルタ17とオーバーコートとの間に、近赤外線カットフィルタ13が設けられる形態であってもよい。例えば、近赤外線カットフィルタ13は、マイクロレンズ表面から2mm以内（より好ましくは1mm以内）の位置に設けられていてもよい。この位置に近赤外線カットフィルタ13を設けると、近赤外線カットフィルタを形成する工程が簡略化できる。更には、マイクロレンズへの不要な近赤外線の入射を十分にカットすることができ、赤外線遮蔽性をより高めることができる。

[0205] 本発明の近赤外線カットフィルタは、耐熱性に優れるため、半田リフロー工程に供することができる。半田リフロー工程によりカメラモジュールを製造することによって、半田付けを行うことが必要な電子部品実装基板等の自動実装化が可能となり、半田リフロー工程を用いない場合と比較して、生産性を格段に向上することができる。更に、自動で行うことができるため、低コスト化を図ることもできる。半田リフロー工程に供される場合、250～270℃程度の温度にさらされることとなるため、近赤外線カットフィルタは、半田リフロー工程に耐え得る耐熱性（以下、「耐半田リフロー性」ともいう。）を有することが好ましい。本明細書中で、「耐半田リフロー性を有する」とは、180℃で1分間の加熱を行った後にも近赤外線カットフィルタとしての特性を保持することをいう。より好ましくは、230℃で10分間の加熱を行った後にも特性を保持することである。更に好ましくは、250℃で3分間の加熱を行った後にも特性を保持することである。耐半田リフロー性を有しない場合には、上記条件で加熱した場合に、近赤外線カットフィルタの赤外線遮蔽性が低下したり、膜としての機能が不十分となる場合がある。

本発明のカメラモジュールは、更に、紫外線吸収層を有することもできる。この態様によれば、紫外線遮蔽性を高めることができる。紫外線吸収層は、例えば、国際公開WO2015/099060号公報の段落番号0040～0070、0119～0145の記載を参酌でき、この内容は本明細書に組み込まれることとする。

[0206] 図2～4は、カメラモジュールにおける近赤外線カットフィルタの周辺部分の一例を示す概略断面図である。

[0207] 図2に示すように、カメラモジュールは、固体撮像素子11と、平坦化層12と、紫外・赤外光反射膜19と、透明基材20と、近赤外線カットフィルタ21と、反射防止層22とをこの順に有していてもよい。紫外・赤外光反射膜19は、例えば、特開2013-68688号公報の段落番号0033～0039、国際公開WO2015/099060号公報の段落番号01

10～0114を参酌することができ、これらの内容は本明細書に組み込まれる。透明基材20は、可視領域の波長の光を透過するものであり、例えば、特開2013-68688号公報の段落番号0026～0032を参酌することができ、この内容は本明細書に組み込まれる。反射防止層22は、近赤外線カットフィルタ21に入射する光の反射を防止することにより透過率を向上させ、効率よく入射光を利用する機能を有するものであり、例えば、特開2013-68688号公報の段落番号0040の記載を参酌することができ、この内容は本明細書に組み込まれる。

[0208] 図3に示すように、カメラモジュールは、固体撮像素子11と、近赤外線カットフィルタ21と、反射防止層22と、平坦化層12と、反射防止層22と、透明基材20と、紫外・赤外光反射膜19とをこの順に有していてもよい。

[0209] 図4に示すように、カメラモジュールは、固体撮像素子11と、近赤外線カットフィルタ21と、紫外・赤外光反射膜19と、平坦化層12と、反射防止層22と、透明基材20と、反射防止層22とをこの順に有していてもよい。

[0210] <画像表示装置>

本発明の画像表示装置は、本発明の近赤外線カットフィルタを有する。本発明の近赤外線カットフィルタは、液晶表示装置や有機エレクトロルミネッセンス（有機EL）表示装置などの画像表示装置に用いることもできる。表示装置の定義や各表示装置の詳細については、例えば「電子ディスプレイデバイス（佐々木 昭夫著、（株）工業調査会 1990年発行）」、「ディスプレイデバイス（伊吹 順章著、産業図書（株）平成元年発行）」などに記載されている。また、液晶表示装置については、例えば「次世代液晶ディスプレイ技術（内田 龍男編集、（株）工業調査会 1994年発行）」に記載されている。本発明が適用できる液晶表示装置に特に制限はなく、例えば、上記の「次世代液晶ディスプレイ技術」に記載されている色々な方式の液晶表示装置に適用できる。

[0211] 画像表示装置は、白色有機EL素子を有するものであってもよい。白色有機EL素子としては、タンデム構造であることが好ましい。有機EL素子のタンデム構造については、特開2003-45676号公報、三上明義監修、「有機EL技術開発の最前線—高輝度・高精度・長寿命化・ノウハウ集—」、技術情報協会、326-328ページ、2008年などに記載されている。有機EL素子が発光する白色光のスペクトルは、青色領域（430nm-485nm）、緑色領域（530nm-580nm）及び黄色領域（580nm-620nm）に強い極大発光ピークを有するものが好ましい。これらの発光ピークに加え更に赤色領域（650nm-700nm）に極大発光ピークを有するものがより好ましい。

実施例

[0212] 以下に実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り、適宜、変更することができる。従って、本発明の範囲は以下に示す具体例に限定されるものではない。なお、特に断りのない限り、「部」、「%」は、質量基準である。

[0213] <重量平均分子量（Mw）>

重量平均分子量（Mw）は、以下の方法で、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ（GPC）にて測定した。

装置：HLC-8220 GPC（東ソー株式会社製）

検出器：RI（Refractive Index）検出器

カラム：ガードカラム HZ-Lと、TSK gel Super HZM-Mと、TSK gel Super HZ4000と、TSK gel Super HZ3000と、TSK gel Super HZ2000（東ソー株式会社製）とを連結したカラム

溶離液：テトラヒドロフラン（安定剤含有）

カラム温度：40℃

注入量：10μL

分析時間：26分

流量：流速 0.35 mL/分（サンプルポンプ） 0.20 mL/分（リファレンスポンプ）

検量線ベース樹脂：ポリスチレン

[0214] <銅錯体層形成用組成物の調製>

（組成物1-1～1-12、1-R1）

下記に示す材料を下記に示す配合量で混合して各組成物を調製した。なお、組成物1-1、1-2、1-3、1-6、1-7、1-8、1-9、1-10は、銅錯体として、以下のB-1とB-2とを質量比で $B-1/B-2=1/3$ の割合で混合して使用した。また、組成物1-11は、銅錯体として、以下のB-1とB-2aとを質量比で $B-1/B-2a=1/3$ の割合で混合して使用した。また、組成物1-12は、銅錯体として、以下のB-1とB-2bとを質量比で $B-1/B-2b=1/3$ の割合で混合して使用した。また、組成物1-6は、溶剤として、シクロペンタノンと酢酸ブチルを、質量比でシクロペンタノン/酢酸ブチル=2/1の割合で混合して使用した。

[表1]

	樹脂		銅錯体		架橋性化合物		紫外線吸収剤		溶剤		触媒		熱安定付与剤	
	種類	含有量 (質量部)	種類	含有量 (質量部)	種類	含有量 (質量部)	種類	含有量 (質量部)	種類	含有量 (質量部)	種類	含有量 (質量部)	種類	含有量 (質量部)
組成物1-1	A-1	45	B-1/B-2=1/3	35	M-3	10	E-1	5	シクロペンタノン	45	Al(acac) ₃	0.025	IGACURE OXE 01 (BASF製)	5
組成物1-2	A-1	45	B-1/B-2=1/3	35	M-3	10	E-2	5	シクロペンタノン	45	Al(acac) ₃	0.025	IGACURE OXE 01 (BASF製)	5
組成物1-3	A-1	45	B-1/B-2=1/3	35	M-3	10	-	-	シクロペンタノン	45	Al(acac) ₃	0.025	IGACURE OXE 01 (BASF製)	5
組成物1-4	A-1	40	B-3	40	M-3	10	E-1	5	シクロペンタノン	40	Al(acac) ₃	0.025	IGACURE OXE 01 (BASF製)	5
組成物1-5	A-1	35	B-4	20	M-3	10	E-1	5	シクロペンタノン	35	Al(acac) ₃	0.025	IGACURE OXE 01 (BASF製)	5
組成物1-6	A-1	45	B-1/B-2=1/3	35	M-3	10	E-1	5	シクロペンタノン/酢酸ブチル =2/1	45	Al(acac) ₃	0.025	IGACURE OXE 01 (BASF製)	5
組成物1-7	A-2	45	B-1/B-2=1/3	35	M-2	10	E-1	5	シクロペンタノン	45	Al(acac) ₃	0.025	IGACURE OXE 01 (BASF製)	5
組成物1-8	A-3	45	B-1/B-2=1/3	35	M-1	10	E-1	5	シクロペンタノン	45	Al(acac) ₃	0.025	IGACURE OXE 01 (BASF製)	5
組成物1-9	A-4	45	B-1/B-2=1/3	35	-	-	E-1	5	シクロペンタノン	45	Al(acac) ₃	0.025	IGACURE OXE 01 (BASF製)	5
組成物1-10	A-5	45	B-1/B-2=1/3	35	M-3	10	E-1	5	シクロペンタノン	45	Al(acac) ₃	0.025	IGACURE OXE 01 (BASF製)	5
組成物1-11	A-1	45	B-1/B-2a=1/3	35	M-3	10	E-1	5	シクロペンタノン	45	Al(acac) ₃	0.025	IGACURE OXE 01 (BASF製)	5
組成物1-12	A-1	45	B-1/B-2b=1/3	35	M-3	10	E-1	5	シクロペンタノン	45	Al(acac) ₃	0.025	IGACURE OXE 01 (BASF製)	5
組成物1-R1	-	45	B-1	40	-	-	-	-	シクロペンタノン	45	Al(acac) ₃	0.025	IGACURE OXE 01 (BASF製)	5

[0215] 上記表に記載の原料は以下の通りである。

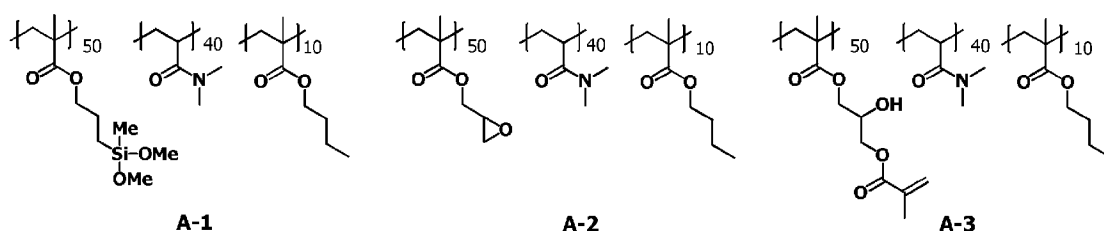
(樹脂)

A-1 : 下記構造の樹脂 ($M_w = 15000$ 、繰り返し単位に付記した数値は質量比である)

A-2 : 下記構造の樹脂 ($M_w = 14500$ 、繰り返し単位に付記した数値は質量比である)

A-3 : 下記構造の樹脂 ($M_w = 14000$ 、繰り返し単位に付記した数値は質量比である)

[化20]



A-4 : 特開2011-100084号公報の段落番号0127~0130に記載の方法に従って合成した樹脂を用いた。すなわち、8-メチル-8-メトキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン100質量部と、1-ヘキセン18質量部と、トルエン300質量部とを、窒素置換した反応容器に仕込み、この溶液を80℃に加熱した。次いで、反応容器内の溶液に、重合触媒として、トリエチルアルミニウムのトルエン溶液(0.6mol/リットル)0.2質量部と、メタノール変性の六塩化タングステンのトルエン溶液(濃度0.025mol/リットル)0.9質量部とを添加し、この溶液を80℃で3時間加熱攪拌することにより開環重合反応させて開環重合体溶液を得た。この重合反応における重合転化率は97%であった。このようにして得られた開環重合体溶液1,000質量部をオートクレーブに仕込み、この開環重合体溶液に、RuHCl(CO)[P(C₆H₅)₃]₃を0.12質量部添加し、水素ガス圧100kg/cm²、反応温度165℃の条件下で、3時間加熱攪拌して水素添加反応を行った。得られた反応溶液(水素添加重合体溶液)を冷却した後、水素ガスを

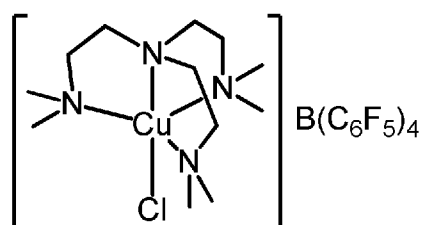
放圧した。この反応溶液を大量のメタノール中に注いで凝固物を分離回収し、これを乾燥して、水素添加重合体（樹脂A-4）を得た。樹脂A-4の分子量は、数平均分子量（M_n）が32,000、重量平均分子量（M_w）が137,000であり、ガラス転移温度（T_g）は165℃であった。

A-5：特開2014-203044号公報の段落0079～0088に記載の方法に従って合成したゾルゲル硬化物を用いた。すなわち、フェニルトリエトキシシランとテトラエトキシシランの配合比を50：50に設定したものをゾルゲル膜の原料とした。溶媒はいずれもシクロペンタノンを用いた。酸性触媒としては1モル／リットルの塩酸を用い、Si 1モルに対し6モルの水を投与し、室温にて4時間程度攪拌してゾルゲル硬化物を得た。

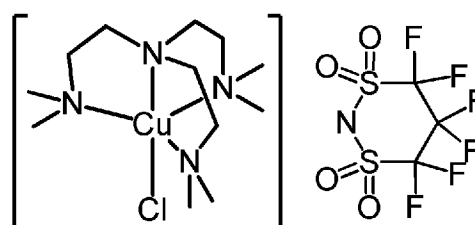
[0216]（銅錯体）

B-1、B-2、B-4：下記化合物

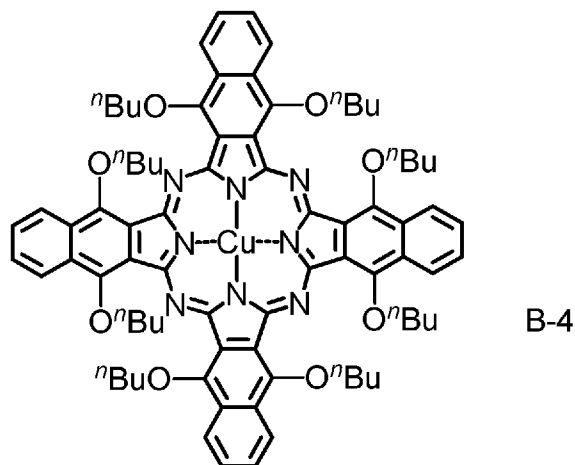
[化21]



B-1



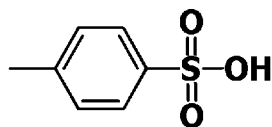
B-2



B-4

B-3：下記化合物を配位子として有する銅錯体

[化22]

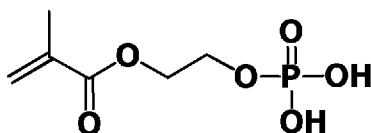


B-2 a : 塩化銅 (I) 一水和物とトリス [2- (ジメチルアミノ) エチル] アミンを 1 : 0.95 のモル比率で反応させて銅錯体 B-2 a を合成した。

B-2 b : 銅錯体 B-2 について、メタノール/水 = 1/2 (体積比) を用いて晶析して銅錯体 B-2 b を得た。銅錯体 B-2 b のカリウム含有量を誘導結合プラズマ発光分光分析法 (ICP-OES、パーキンエルマー製 Optima 7300 DV) により測定したところ、3 質量 ppm であった。

B'-1 : 下記化合物を配位子として有する銅錯体

[化23]



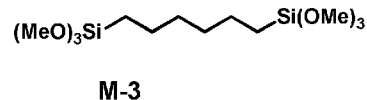
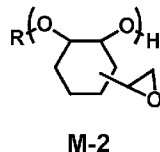
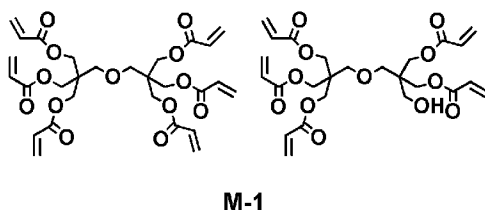
[0217] (架橋性化合物)

M-1 : 下記化合物

M-2 : 下記化合物 (株) ダイセル製、EHPE 3150)

M-3 : 下記化合物 (信越シリコン社製、KBM-3066)

[化24]



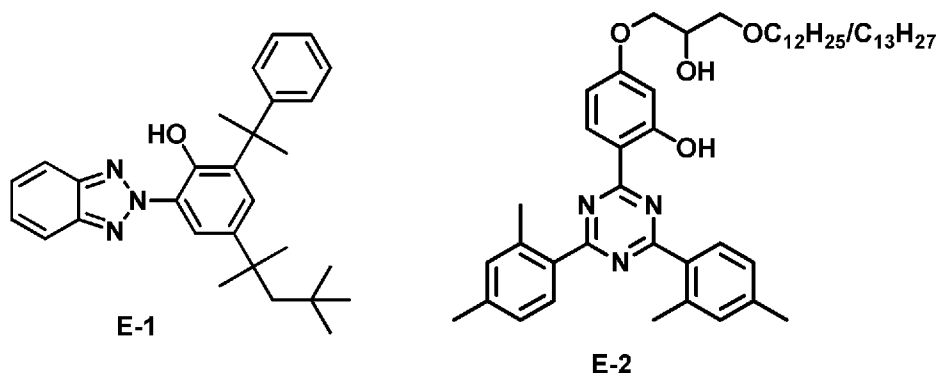
[0218] (紫外線吸収剤)

E-1 : 下記化合物 (BASF 社製、TINUVIN 928、波長 28

0～425 nmの範囲に極大吸収波長を有する化合物である)

E-2：下記化合物（BASF社製 TINUVIN 400、波長280～425 nmの範囲に極大吸収波長を有する化合物である）

[化25]



[0219] (溶剤)

シクロペンタノン

酢酸ブチル

(触媒)

Al (acac) 3：トリス（2，4－ペンタンジオナト）アルミニウム
(III)（東京化成工業（株）製）

[0220] <紫外線カット層形成用組成物の調製>

(組成物2－1)

樹脂A－1を11.01質量部と、紫外線吸収剤E－1（上述した化合物）を2.38質量部と、架橋性化合物としてKAYARAD DPHA（日本化薬（株）製）を1.72質量部と、光重合開始剤としてIRGACURE－OXE－01（BASF社製）を1.89質量部と、溶剤としてプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）を83.0質量部とを混合し、攪拌した後、孔径0.5 μmのナイロン製フィルタ（日本ポール（株）製）でろ過して、組成物2－1を調製した。

(組成物2－2)

組成物2－1において、紫外線吸収剤E－1の代わりに紫外線吸収剤E－

2（上述した化合物）を用いた以外は、組成物2-1と同様にして組成物2-2を調製した。

[0221] <近赤外線カットフィルタの作製>

（実施例1、3、8～16、比較例2）

上記銅錯体層形成用組成物（組成物1-1、1-2、1-4～1-12、1-R1）を用いて、近赤外線カットフィルタを作製した。すなわち、各銅錯体層形成用組成物を、ガラスウエハ上に乾燥後の膜厚が100 μ mになるようにスピンコーターを用いて塗布し、150℃のホットプレートを用いて1.5時間加熱処理を行って近赤外線カットフィルタを製造した。

[0222]（実施例2）

組成物2-1（紫外線カット層形成用組成物）を、スピンコーター（ミカサ（株）製）を用いてガラスウエハ上に塗布して塗膜を形成し、100℃、120秒間の前加熱（プリベーク）を行った後、i線ステッパーを用い、1000mJ/cm²で全面露光を行った。次いで、220℃、300秒間の後加熱（ポストベーク）を行い、膜厚1.0 μ mの紫外線カット層を作製した。

得られた紫外線カット層上に上記組成物1-3（銅錯体層形成用組成物）を乾燥後の膜厚が100 μ mになるようにスピンコーターを用いて塗布し、150℃のホットプレートを用いて1.5時間加熱処理を行って銅錯体層を形成し、近赤外線カットフィルタを製造した。

[0223]（実施例4）

ガラスウエハ上に乾燥後の膜厚が100 μ mになるように上記組成物1-3（銅錯体層形成用組成物）をスピンコーターを用いて塗布し、150℃のホットプレートを用いて1.5時間加熱処理を行って、銅錯体層を形成した。得られた銅錯体層上に低屈折率材料層であるSiO₂膜と高屈折率材料層であるTiO₂膜を蒸着により交互に積層し、33層の誘電体多層膜（紫外線反射膜、半値波長405nm）を形成し、近赤外線カットフィルタを製造した。

[0224] (実施例 5)

ガラスウエハ上に乾燥後の膜厚が $100\ \mu\text{m}$ になるように上記組成物 1-3 (銅錯体層形成用組成物) をスピンドーターを用いて塗布し、 150°C のホットプレートを用いて 1.5 時間加熱処理を行って、銅錯体層を形成した。銅錯体層上および裏面のガラスウエハ上に、それぞれに低屈折率材料層である SiO_2 膜と高屈折率材料層である TiO_2 膜を蒸着により交互に積層し、片面 17 層ずつ (両面で 34 層) の誘電体多層膜 (紫外線反射膜、半値波長 $405\ \text{nm}$) を形成し、近赤外線カットフィルタを製造した。

[0225] (実施例 6)

ガラスウエハ上に乾燥後の膜厚が $100\ \mu\text{m}$ になるように上記組成物 1-1 (銅錯体層形成用組成物) をスピンドーターを用いて塗布し、 150°C のホットプレートを用いて 1.5 時間加熱処理を行って、銅錯体層を形成した。銅錯体層上に低屈折率材料層である SiO_2 膜と高屈折率材料層である TiO_2 膜を蒸着により交互に積層し、33 層の誘電体多層膜 (紫外線反射膜、半値波長 $405\ \text{nm}$) を形成し、近赤外線カットフィルタを製造した。

[0226] (実施例 7)

実施例 2 で得られた近赤外線カットフィルタの銅錯体層上に低屈折率材料層である SiO_2 膜と高屈折率材料層である TiO_2 膜を蒸着により交互に積層し、17 層の誘電体多層膜 (紫外線反射膜、半値波長 $410\ \text{nm}$) を形成して近赤外線カットフィルタを製造した。

[0227] (比較例 1)

ガラス基板上に低屈折率材料層である SiO_2 膜と高屈折率材料層である TiO_2 膜を蒸着により交互に積層し、41 層の可視高透過する紫外線・赤外線反射膜 (半値波長 $405\ \text{nm}$ 、 $685\ \text{nm}$) を形成して近赤外線カットフィルタを製造した。

[0228] <分光特性の評価>

上記で得られた近赤外線カットフィルタの透過率を、U-4100 (日立ハイテクノロジーズ社製) を用いて測定した。具体的には、測定波長範囲は

400～1300 nmであり、5 nm毎の透過率を測定した。平均透過率は、5 nm毎の透過率の和を波長範囲で割る事で算出した。反射率は、U-4100（日立ハイテクノロジーズ社製）を用いて測定した。近赤外線カットフィルタの表面法線方向を0°として、入射角度を5°に設定して測定した。

[表2]

	銅錯体層 組成物の種類	紫外線カット層		層数	T_{350}/T_{450}	T_{700}/T_{550}	430～580nm 透過率の平均値 [%]	800～1000nm 透過率の平均値 [%]	800～1000nm 反射率の平均値 [%]	耐熱性
		組成物の種類	誘電体多層膜の有無							
実施例1	組成物1-1	-	-	1	0.01	0.02	90以上	10以下	10以下	A
実施例2	組成物1-3	組成物2-1	-	2	0.01	0.02	90以上	10以下	10以下	A
実施例3	組成物1-2	-	-	1	0.03	0.02	90以上	10以下	10以下	A
実施例4	組成物1-3	-	あり(片面)	2	0.01	0.02	90以上	10以下	10以下	A
実施例5	組成物1-3	-	あり(両面)	3	0.01	0.02	90以上	10以下	10以下	A
実施例6	組成物1-1	-	あり(片面)	2	0.00	0.02	90以上	10以下	10以下	A
実施例7	組成物1-3	組成物2-1	あり(片面)	3	0.00	0.02	90以上	10以下	10以下	A
実施例8	組成物1-4	-	-	1	0.01	0.02	90以上	10～20	10以下	B
実施例9	組成物1-5	-	-	1	0.01	0.02	90以上	10～20	10以下	B
実施例10	組成物1-6	-	-	1	0.01	0.02	85～90	10以下	10以下	A
実施例11	組成物1-7	-	-	1	0.01	0.02	90以上	10以下	10以下	A
実施例12	組成物1-8	-	-	1	0.01	0.02	90以上	10以下	10以下	A
実施例13	組成物1-9	-	-	1	0.01	0.02	90以上	10以下	10以下	A
実施例14	組成物1-10	-	-	1	0.01	0.02	90以上	10以下	10以下	A
実施例15	組成物1-11	-	-	1	0.01	0.02	90以上	10以下	10以下	A
実施例16	組成物1-12	-	-	1	0.01	0.02	90以上	10以下	10以下	A
比較例1	-	-	あり(片面)	1	0.00	0.01	90以上	10以下	90以上	A
比較例2	組成物1-R1	-	-	1	0.32	0.20	90以上	20～30	10以下	C

[表3]

	350nmの 透過率 [%]	360nmの 透過率 [%]	370nmの 透過率 [%]	380nmの 透過率 [%]	390nmの 透過率 [%]	400nmの 透過率 [%]	450nmの 透過率 [%]	λ (U70) [nm]	λ (U30) [nm]
実施例1	1	1	1	3	8	30	92	415	400
実施例2	1	1	1	3	8	30	92	415	400
実施例3	3	3	3	4	9	30	92	415	400
実施例4	1	1	1	1	5	0	96	425	415
実施例5	1	1	1	1	5	0	97	425	415
実施例6	0	0	0	0	0	0	96	425	415
実施例7	0	0	0	0	0	0	97	425	415
実施例8	1	1	1	3	8	30	92	415	400
実施例9	1	1	1	3	8	30	92	415	400
実施例10	1	1	1	3	8	30	92	415	400
実施例11	1	1	1	3	8	30	92	415	400
実施例12	1	1	1	3	8	30	92	415	400
実施例13	1	1	1	3	8	30	92	415	400
実施例14	1	1	1	3	8	30	92	415	400
実施例15	1	1	1	3	8	30	90	415	400
実施例16	1	1	1	3	8	30	92	415	400
比較例1	0	0	0	0	0	0	96	425	415
比較例2	30	50	62	73	82	87	94	380	350

[0229] 上記表における T_{350} は、近赤外線カットフィルタの垂直方向から測定した場合の波長 350 nm における透過率であり、 T_{450} は、近赤外線カットフィルタの垂直方向から測定した場合の波長 450 nm における透過率であり、 T_{550} は、近赤外線カットフィルタの垂直方向から測定した場合の波長 550 nm における透過率であり、 T_{700} は、近赤外線カットフィルタの垂直方向から測定した場合の波長 700 nm における透過率である。また、 λ (U70) は波長 350 ~ 450 nm の範囲において、近赤外線カットフィルタの垂直方向から測定した場合の透過率が 70 % となる最も長波長側の波長 (nm) である。また、 λ (U30) は、近赤外線カットフィルタの垂直方向から測定した場合の透過率が 30 % となる最も短波長側の波長 (nm) である。

[0230] 実施例の近赤外線カットフィルタは、可視透明性および赤外線遮蔽性が良好であった。また、近赤外線の反射率が低く、視野角の広い近赤外線カットフィルタであった。なお、比較例 1 は、近赤外線の反射率が高く、実施例に比べて視野角が狭かった。

また、各近赤外線カットフィルタをカメラモジュールに組み込み、画像を撮影した。得られた画像を観察し、パープルフリッジ（紫色の輪郭ぼけ）の有無を観察したところ、実施例の近赤外線カットフィルタを用いた場合、比較例 1、2 よりもパープルフリッジを効果的に抑制できた。

また、実施例 2、7 の近赤外線カットフィルタにおいて、組成物 2-1 のかわりに組成物 2-2 を用いた場合であっても、実施例 2、7 の近赤外線カットフィルタと同様の効果が得られた。

また、組成物 2-1 において、樹脂 A-1 を、樹脂 A-2 または樹脂 A-3 に変更しても同様の効果が得られた。

符号の説明

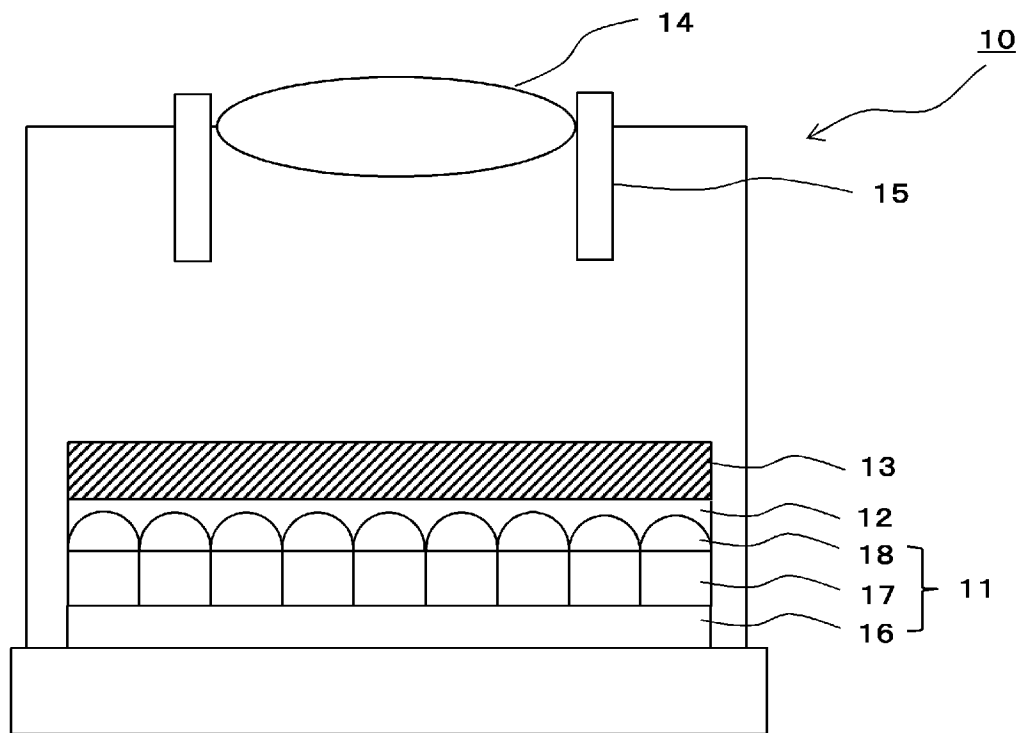
[0231] 10 カメラモジュール、11 固体撮像素子、12 平坦化層、13 近赤外線カットフィルタ、14 撮像レンズ、15 レンズホルダー、16 シリコン基板、17 カラーフィルタ、18 マイクロレンズ、19 紫外・赤外光反射膜、20 透明基材、21 近赤外線カットフィルタ、22 反射防止層

請求の範囲

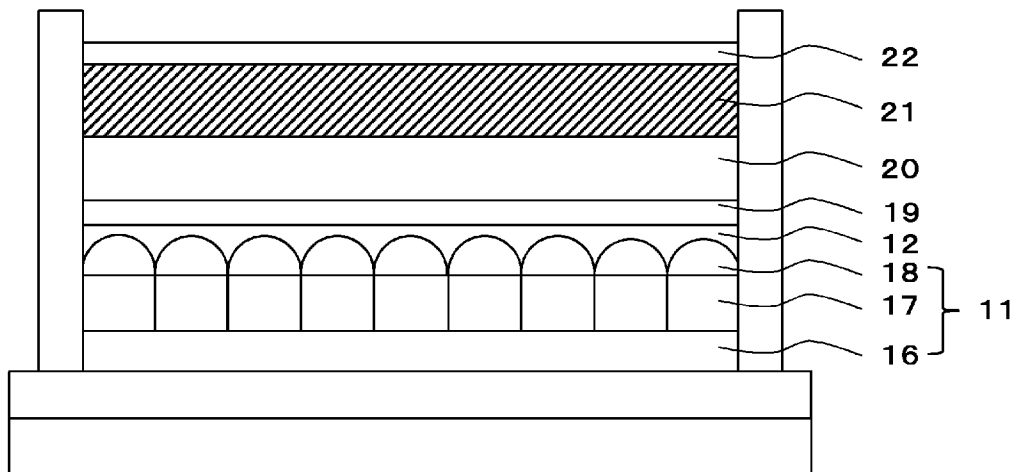
- [請求項1] 銅錯体を含む近赤外線カットフィルタであって、
前記近赤外線カットフィルタの垂直方向から測定した場合の波長450nmにおける透過率 T_{450} が85%以上であり、
前記近赤外線カットフィルタの垂直方向から測定した場合の波長350nmにおける透過率 T_{350} と、前記近赤外線カットフィルタの垂直方向から測定した場合の波長450nmにおける透過率 T_{450} との比である T_{350}/T_{450} が0~0.3であり、
前記近赤外線カットフィルタの垂直方向から測定した場合の波長700nmにおける透過率 T_{700} と、前記近赤外線カットフィルタの垂直方向から測定した場合の波長550nmにおける透過率 T_{550} との比である T_{700}/T_{550} が0~0.2であり、
波長800~1000nmの範囲において、前記近赤外線カットフィルタの反射率の平均値が80%以下である、近赤外線カットフィルタ。
- [請求項2] 波長430~580nmの範囲において、前記近赤外線カットフィルタの垂直方向から測定した場合の透過率の平均値が85%以上である、請求項1に記載の近赤外線カットフィルタ。
- [請求項3] 波長350~450nmの範囲において、前記近赤外線カットフィルタの垂直方向から測定した場合の透過率が70%となる最も長波長側の波長と、前記近赤外線カットフィルタの垂直方向から測定した場合の透過率が30%となる最も短波長側の波長との差の絶対値が25nm以下である、請求項1または2に記載の近赤外線カットフィルタ。
- [請求項4] 波長800~1000nmの範囲において、前記近赤外線カットフィルタの垂直方向から測定した場合の透過率の平均値が20%以下である、請求項1~3のいずれか1項に記載の近赤外線カットフィルタ。

- [請求項5] 波長280～425 nmの範囲に極大吸収波長を有する紫外線吸収剤を含有する、請求項1～4のいずれか1項に記載の近赤外線カットフィルタ。
- [請求項6] 前記銅錯体を含有する層と、前記紫外線吸収剤を含有する層とを有する、請求項5に記載の近赤外線カットフィルタ。
- [請求項7] 前記銅錯体および前記紫外線吸収剤を含有する層を有する、請求項5に記載の近赤外線カットフィルタ。
- [請求項8] 前記銅錯体を含有する層と、誘電体多層膜とを有する、請求項1～7のいずれか1項に記載の近赤外線カットフィルタ。
- [請求項9] 前記銅錯体が、銅に対して4個または5個の配位部位を有する化合物を配位子として有する銅錯体である、請求項1～8のいずれか1項に記載の近赤外線カットフィルタ。
- [請求項10] 請求項1～9のいずれか1項に記載の近赤外線カットフィルタを有する固体撮像素子。
- [請求項11] 請求項1～9のいずれか1項に記載の近赤外線カットフィルタを有するカメラモジュール。
- [請求項12] 請求項1～9のいずれか1項に記載の近赤外線カットフィルタを有する画像表示装置。

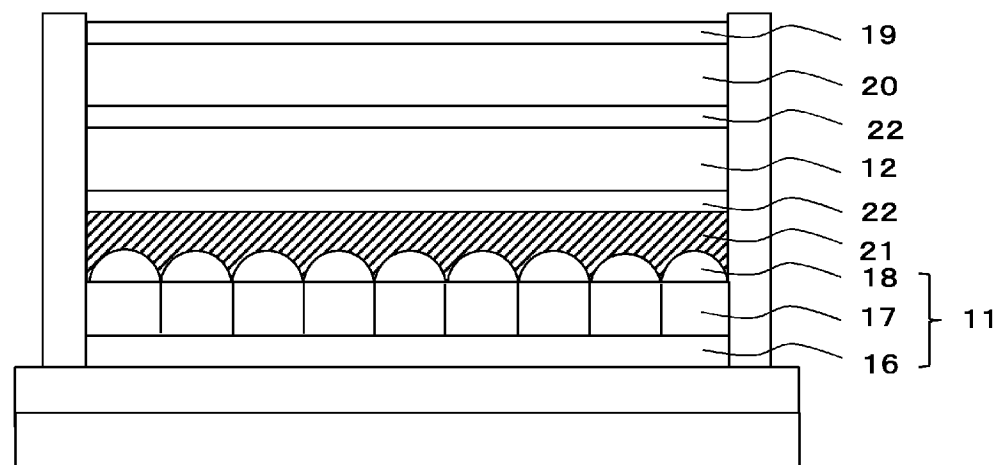
[図1]



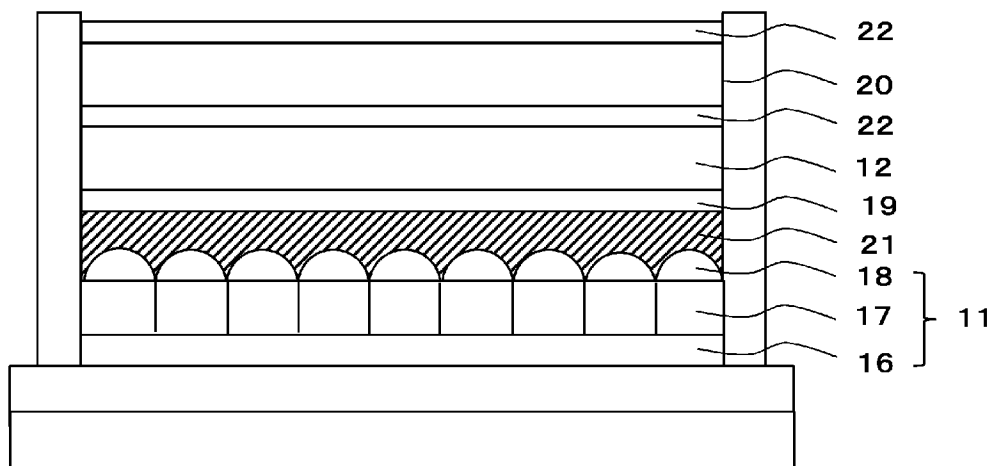
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/028153

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G02B5/22(2006.01)i, G02B5/28(2006.01)i, G03B11/00(2006.01)i, G09F9/00(2006.01)i, H01L27/146(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G02B5/22, G02B5/28, G03B11/00, G09F9/00, H01L27/146

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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	JP 2015-028621 A (Fujifilm Corp.), 12 February 2015 (12.02.2015), paragraphs [0010] to [0011], [0099] to [0133], [0181], [0193], [0203] to [0206], [0216] to [0228]; fig. 7 & US 2016/0116653 A1 paragraphs [0049] to [0054], [0235] to [0336], [0439] to [0444], [0483] to [0492], [0536] to [0546], [0568] to [0580]; fig. 7 & WO 2015/002185 A1 & TW 201512265 A & KR 10-2016-0013124 A	1-12
A	JP 2015-152861 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 24 August 2015 (24.08.2015), entire text; all drawings (Family: none)	1-12

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

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
04 October 2017 (04.10.17)

Date of mailing of the international search report
17 October 2017 (17.10.17)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/028153

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2010-134457 A (Uni-Chemical Co., Ltd.), 17 June 2010 (17.06.2010), entire text; all drawings & JP 2011-227528 A	1-12
A	JP 2001-213918 A (Nisshinbo Industries, Inc.), 07 August 2001 (07.08.2001), entire text; all drawings & US 2001/0011719 A1 entire text; all drawings	1-12

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. G02B5/22(2006.01)i, G02B5/28(2006.01)i, G03B11/00(2006.01)i, G09F9/00(2006.01)i, H01L27/146(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. G02B5/22, G02B5/28, G03B11/00, G09F9/00, H01L27/146

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017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	JP 2015-028621 A（富士フイルム株式会社）2015.02.12, 段落 [0010] - [0011], [0099] - [0133], [0181], [0193], [0203] - [0206], [0216] - [0228], 図7 & US 2016/0116653 A1（段落[0049]-[0054], [0235]-[0336], [0439]-[0444], [0483]-[0492], [0536]-[0546], [0568]-[0580], FIG. 7） & WO 2015/002185 A1 & TW 201512265 A & KR 10-2016-0013124 A	1-12

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

04.10.2017

国際調査報告の発送日

17.10.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

大竹 秀紀

20

4074

電話番号 03-3581-1101 内線 3271

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2015-152861 A (株式会社日本触媒) 2015.08.24, 全文全図 (ファミリーなし)	1 - 1 2
A	JP 2010-134457 A (ユニケミカル株式会社) 2010.06.17, 全文全図 & JP 2011-227528 A	1 - 1 2
A	JP 2001-213918 A (日清紡績株式会社) 2001.08.07, 全文全図 & US 2001/0011719 A1 (全文全図)	1 - 1 2