

(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
2014 年 10 月 2 日(02.10.2014)



(10) 国際公開番号

WO 2014/157304 A1

- (51) 国際特許分類:
G02B 5/22 (2006.01) *G03B 11/00* (2006.01)
C09K 3/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/058456
- (22) 国際出願日: 2014 年 3 月 26 日(26.03.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2013-066658 2013 年 3 月 27 日(27.03.2013) JP
- (71) 出願人: 富士フイルム株式会社(FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布 2 丁目 2 6 番 3 0 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 高桑 英希(TAKAKUWA Hideki); 〒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). 江副 利秀(EZOE Toshihide); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 高橋 秀知(TAKAHASHI Hidenori); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 嶋田

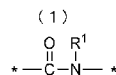
和人(SHIMADA Kazuto); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP).

- (74) 代理人: 特許業務法人特許事務所サイクス(SIKS & CO.); 〒1040031 東京都中央区京橋一丁目 8 番 7 号 京橋日殖ビル 8 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR,

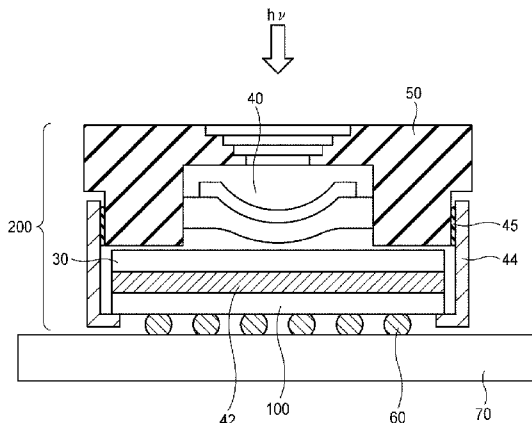
[続葉有]

(54) Title: INFRARED ABSORBING COMPOSITION, INFRARED BLOCKING FILTER, CAMERA MODULE AND METHOD FOR MANUFACTURING CAMERA MODULE

(54) 発明の名称: 赤外線吸収性組成物、赤外線カットフィルタ、カメラモジュール及びカメラモジュールの製造方法



【図1】



(57) Abstract: Provided is an infrared absorbing composition which is capable of forming an infrared absorbing pattern that exhibits good adhesion to a base to which the infrared absorbing composition is applied. An infrared absorbing composition which contains an infrared absorbing substance and a polymerizable compound having a partial structure represented by formula (1). (In formula (1), R¹ represents a hydrogen atom or an organic group; and * represents a binding site at which the partial structure is bonded with another atom.)

(57) 要約: 赤外線吸収性組成物が適用される基材との密着性が良好な赤外吸収パターンを作成することができる赤外線吸収性組成物を提供する。赤外線吸収物質と、下記式(1)で示される部分構造を有する重合性化合物を含有する、赤外線吸収性組成物。(式(1)中、R¹は水素原子または有機基を表す。*は、他の原子との結合部位を表す。)



GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT,
NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

赤外線吸収性組成物、赤外線カットフィルタ、カメラモジュール及びカメラモジュールの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、赤外線吸収性組成物、赤外線カットフィルタ、カメラモジュール及びカメラモジュールの製造方法に関する。

背景技術

[0002] 赤外線吸収物質である赤外線吸収色素は、広い分野において様々な用途に適用されている。例えば、プラズマディスプレイパネル（PDP）やCCDなど固体撮像素子用の赤外線カットフィルタ、熱線遮蔽フィルムにおける光学フィルタとして、あるいは追記型光ディスク（CD-R）やフラッシュ溶融定着材料における光熱変換材料として、赤外線吸収性色素が用いられている（例えば、特許文献1を参照）。

[0003] 特に、カメラに装着されたCMOS、CCD等の固体撮像素子は、赤外線領域の光（700nm～1100nm）にも高い感度を有しており、正確に色分解することが困難である。この不正確な色分解を避けるため、通常は、反射型の赤外線吸収フィルタと、無機イオンまたは有機色素を用いた吸収型の赤外線吸収フィルタとをカメラの光学系に挿入している。しかし、このようなフィルタは、カメラのレンズ全面に装着するため一画素ごとに赤外線カットのON/OFFを行うことは実質的に不可能であり、例えば、可視光による像と赤外光による像を一度に撮像するような用途に用いることができない。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2011-68731号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明者が検討したところ、赤外線吸収性組成物が適用される基材との密着性がより良好な赤外吸収パターンを作成することができる赤外線吸収性組成物が求められている。

本発明は、赤外線吸収性組成物が適用される基材との密着性が良好な赤外吸収パターンを作成することができる赤外線吸収性組成物を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0006] かかる状況のもと、本発明者が鋭意検討を行った結果、赤外線吸収性組成物中に、赤外線吸収物質と、特定の部分構造を有する重合性化合物を配合することにより、上記課題を解決しうることを見出した。

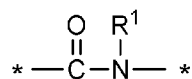
具体的には、以下の手段<1>により、好ましくは、<2>～<16>により、上記課題は解決された。

<1>赤外線吸収物質と、

下記式(1)で示される部分構造を有する重合性化合物を含有する、赤外線吸収性組成物。

式(1)

[化1]



(式(1)中、R¹は水素原子または有機基を表す。＊は、他の原子との結合部位を表す。)

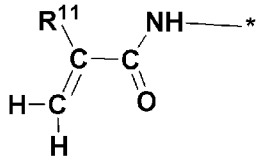
<2>前記重合性化合物が、前記式(1)で示される部分構造を2つ以上有する、<1>に記載の赤外線吸収性組成物。

<3>前記重合性化合物が、重合性官能基を2つ以上有する、<1>又は<2>に記載の赤外線吸収性組成物。

<4>前記重合性化合物が、下記式(1-1)で表される部分構造を2つ以上有する重合性化合物である、<1>に記載の赤外線吸収性組成物。

式（１－１）

[化2]

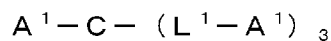


（式（１－１）中、 R^{11} は水素原子またはメチル基を表す。 $*$ は、他の原子との結合部位を表す。）

<5>前記重合性化合物が、下記式（１－２）で表される、<1>に記載の赤外線吸収性組成物。

式（１－２）

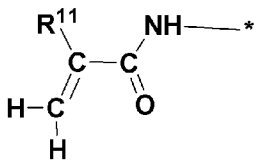
[化3]



（式（１－２）中、 A^1 は各々独立して下記式（１－１）で表される部分構造を表し、 L^1 は２価の連結基を表す。）

式（１－１）

[化4]

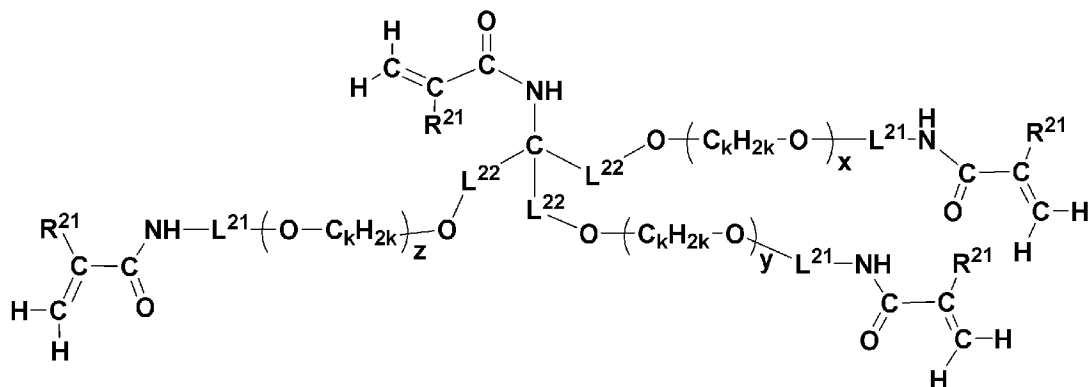


（式（１－１）中、 R^{11} は水素原子またはメチル基を表す。 $*$ は、他の原子との結合部位を表す。）

<6>前記重合性化合物が、下記式（１－３）で表される、<1>に記載の赤外線吸収性組成物。

式（１－３）

[化5]



(式(1-3)中、 R^{21} は各々独立に水素原子又はメチル基を表す。 L^{21} は炭素原子数2～4の直鎖もしくは分岐のアルキレン基を表す。ただし、 L^{21} において、 L^{21} の両端に結合する酸素原子と窒素原子とが L^{21} の同一の炭素原子に結合した構造をとることはない。 L^{22} は2価の連結基を表す。 k は2または3を表す。 x 、 y および z は、各々独立に0～6の整数を表し、 $x + y + z$ は0～18を満たす。)

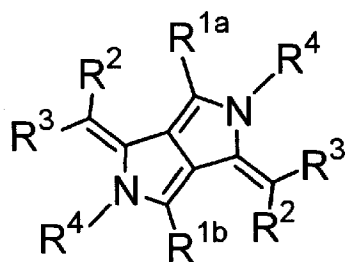
<7>前記赤外線吸収物質が銅化合物及び／又はピロロピロール色素である、<1>～<6>のいずれかに記載の赤外線吸収性組成物。

<8>前記赤外線吸収物質がピロロピロール色素であり、前記重合性化合物が前記式(1-3)で表される、<6>又は<7>に記載の赤外線吸収性組成物。

<9>前記ピロロピロール色素が、下記式(1)で表される化合物である、<7>又は<8>に記載の赤外線吸収性組成物。

式(1)

[化6]



(式中、 R^{1a} 及び R^{1b} は、各々独立にアルキル基、アリール基またはヘテロアリール基を表す。 R^2 及び R^3 は各々独立に水素原子または置換基を表し、少なくとも一方は電子吸引性基であり、 R^2 及び R^3 は互いに結合して環を形成してもよい。 R^4 は水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロアリール基、置換ホウ素または金属原子を表し、 R^{1a} 、 R^{1b} 及び R^3 の少なくとも1種と共有結合又は配位結合していてもよい。)

<10>前記赤外線吸収物質の極大吸収波長が820～880nmである、
<1>～<9>のいずれかに記載の赤外線吸収性組成物。

<11>溶剤をさらに含有する、<1>～<10>のいずれかに記載の赤外線吸収性組成物。

<12>赤外線吸収性組成物の固形分が5～50質量%である、<1>～<11>のいずれかに記載の赤外線吸収性組成物。

<13><1>～<12>のいずれかに記載の赤外線吸収性組成物を用いてなる赤外線カットフィルタ。

<14>前記赤外線吸収性組成物を塗布して前記赤外吸収パターンを形成する工程を含み、前記赤外線吸収性組成物が水又は水系溶剤を含む、<13>に記載の赤外線カットフィルタの製造方法。

<15>固体撮像素子基板と、<13>に記載の赤外線カットフィルタとを有するカメラモジュール。

<16>固体撮像素子基板と、赤外線カットフィルタとを有するカメラモジュールの製造方法であって、<1>～<12>のいずれかに記載の赤外線吸収性組成物を塗布する工程を含む、カメラモジュールの製造方法。

発明の効果

[0007] 本発明によれば、赤外線吸収性組成物が適用される基材との密着性が良好な赤外吸収パターンを作成することができる赤外線吸収性組成物を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0008] [図1]本発明の実施形態に係る固体撮像素子を備えたカメラモジュールの構成

を示す概略断面図である。

[図2]本発明の実施形態に係る固体撮像素子基板の概略断面図である。

発明を実施するための形態

[0009] 以下において、本発明の内容について詳細に説明する。尚、本願明細書において「～」とはその前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む意味で使用される。また、本発明における有機EL素子とは、有機エレクトロルミネッセンス素子のことをいう。

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

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

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

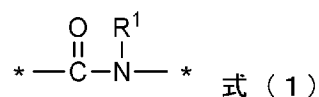
本明細書における基（原子団）の表記において、置換及び無置換を記していない表記は置換基を有さないものと共に置換基を有するものをも包含するものである。

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

[0010] [赤外線吸収性組成物]

本発明の赤外線吸収性組成物は、赤外線吸収物質と、下記式（1）で示される部分構造を有する重合性化合物を含有する。

[化7]



(式(1)中、 R^1 は水素原子または有機基を表す。*は、他の原子との結合部位を表す。)

本発明によれば、赤外線吸収性組成物が適用される基材との密着性が良好な赤外吸収パターンを作成することができる赤外線吸収性組成物を提供することができる。

本発明の組成物は、本発明の組成物中の固形分が5～50質量%であることが好ましく、10～30質量%であることがより好ましい。

[0011] <赤外線吸収物質>

本発明の組成物に用いられる赤外線吸収物質は、通常、極大吸収波長領域が700～1000nm、好ましくは800～900nmの物質であれば特に限定されないが、後述する銅化合物及び／又は有機赤外線吸収色素であることが好ましく、後述する銅化合物及び／又はピロロピロール色素であることがより好ましい。

赤外線吸収物質は1種類のみを含んでいても良いし、2種類以上を含んでいても良い。

[0012] <<赤外線吸収色素>>

赤外線吸収色素は、通常、極大吸収波長領域が700～1000nmであり、820～880nmであることが好ましい。赤外線吸収性色素は、波長700nm以上1000nm以下の赤外線を選択的に吸収する態様とすることもできる。例えば、赤外線吸収色素は、極大吸収波長領域が820～880nmであり、波長820nm未満、かつ、波長880nmを超える赤外線の吸収率が、それぞれ、10%以下、より好ましくは7%以下、さらに好ましくは5%以下であることが好ましい。

赤外線吸収性色素は、モル吸光係数 ϵ は特に限定されないが、好ましくは50,000～500,000であり、より好ましくは100,000～300,000である。

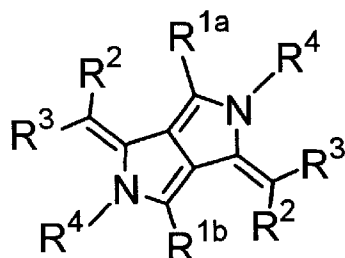
[0013] このような赤外線吸収色素としては、有機赤外線吸収色素および無機赤外線吸収色素のいずれであってもよい。有機赤外線吸収色素としては、ピロロ

ピロール色素及びシアニン系色素が挙げられる。シアニン系色素としては、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」を参酌することができ、この内容は本願明細書に組み込まれる。また、有機赤外線吸収色素としては、特願2012-059737の明細書の段落番号0013～0029及び特願2012-043917の明細書の段落番号0010～0019に記載のフタロシアニン化合物も参酌でき、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。

[0014] 特に、本発明に用いられる有機赤外線吸収色素としては、ピロロピロール色素が好ましく、下記式(1)で表される化合物が好ましい。ピロロピロール色素を用いると本願発明の効果がより効果的に発揮される。

式(1)

[化8]



(式中、 R^{1a} 及び R^{1b} は、各々独立にアルキル基、アリール基またはヘテロアリール基を表す。 R^2 及び R^3 は各々独立に水素原子または置換基を表し、少なくとも一方は電子吸引性基であり、 R^2 及び R^3 は互いに結合して環を形成してもよい。 R^4 は水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロアリール基、置換ホウ素または金属原子を表し、 R^{1a} 、 R^{1b} 及び R^3 の少なくとも1種と共有結合又は配位結合していてもよい。)

[0015] 一般式(1)中、 R^{1a} 、 R^{1b} で表されるアルキル基としては、好ましくは炭素数1～30、より好ましくは炭素数1～20、特に好ましくは炭素数1～10のアルキル基である。

R^{1a} 、 R^{1b} で表されるアリール基としては、好ましくは炭素数6～30、より好ましくは炭素数6～20、特に好ましくは炭素数6～12のアリール基

である。

R^{1a} 、 R^{1b} で表されるヘテロアリール基としては、好ましくは炭素数 1 ～ 30、より好ましくは炭素数 1 ～ 12 のヘテロアリール基である。ヘテロ原子としては、例えば、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子を挙げることができる。

特に、 R^{1a} 、 R^{1b} で表される基としては、分岐アルキル基を有するアルコキシ基を有するアリール基であることが好ましい。分岐アルキル基におけるアルキル基としては、炭素数 3 ～ 30 が好ましく、3 ～ 20 がより好ましい。

R^{1a} 、 R^{1b} で表される基としては、例えば、4-（2-エチルヘキシルオキシ）フェニル、4-（2-メチルブチルオキシ）フェニル、4-（2-オクチルドデシルオキシ）フェニルが特に好ましい。

一般式（I）中の R^{1a} 、 R^{1b} は、互いに同一でも異なってもよい。

[0016] R^2 及び R^3 は各々独立に水素原子または置換基Tを表し、少なくとも一方は電子吸引性基であり、 R^2 及び R^3 は結合して環を形成していてもよい。置換基Tとしては例えば、以下のものを挙げることができる。

アルキル基（好ましくは炭素数 1 ～ 30）、アルケニル基（好ましくは炭素数 2 ～ 30）、アルキニル基（好ましくは炭素数 2 ～ 30）、アリール基（好ましくは炭素数 6 ～ 30）、アミノ基（好ましくは炭素数 0 ～ 30）、アルコキシ基（好ましくは炭素数 1 ～ 30）、アリールオキシ基（好ましくは炭素数 6 ～ 30）、芳香族ヘテロ環オキシ基（好ましくは炭素数 1 ～ 30）、アシル基（好ましくは炭素数 1 ～ 30）、アルコシカルボニル基（好ましくは炭素数 2 ～ 30）、アリールオシカルボニル基（好ましくは炭素数 7 ～ 30）、アシルオキシ基（好ましくは炭素数 2 ～ 30）、アシルアミノ基（好ましくは炭素数 2 ～ 30）、アルコシカルボニルアミノ基（好ましくは炭素数 2 ～ 30）、アリールオシカルボニルアミノ基（好ましくは炭素数 7 ～ 30）、スルホニルアミノ基（好ましくは炭素数 1 ～ 30）、スルファモイル基（好ましくは炭素数 0 ～ 30）、カルバモイル基（好ましくは炭素数 1 ～ 30）、アルキルチオ基（好ましくは炭素数 1 ～ 30）、アリ

ールチオ基（好ましくは炭素数6～30）、芳香族ヘテロ環チオ基（好ましくは炭素数1～30）、スルホニル基（好ましくは炭素数1～30）、スルフィニル基（好ましくは炭素数1～30）、ウレイド基（好ましくは炭素数1～30）、リン酸アミド基（好ましくは炭素数1～30）、ヒドロキシ基、メルカプト基、ハロゲン原子、シアノ基、スルホ基、カルボキシ基、ニトロ基、ヒドロキサム酸基、スルフィノ基、ヒドラジノ基、イミノ基、ヘテロ環基（好ましくは炭素数1～30）

[0017] R^2 及び R^3 のうち、少なくとも一方は電子吸引性基である。Hammettの σ_p 値（シグマパラ値）が正の置換基は通常、電子吸引基として作用する。電子吸引基としては、好ましくはシアノ基、アシル基、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、スルファモイル基、スルフィニル基、ヘテロ環基などが挙げられ、シアノ基がより好ましい。これらの電子吸引性基はさらに置換されていてもよい。

[0018] 本発明においては、ハメットの置換基定数 σ_p 値が0.2以上の置換基を電子求引性基として例示することができる。 σ_p 値として好ましくは0.25以上であり、より好ましくは0.3以上であり、特に好ましくは0.35以上である。上限は特に制限はないが、好ましくは0.80である。

具体例としては、シアノ基（0.66）、カルボキシ基（ $-\text{COOH}$ ：0.45）、アルコキシカルボニル基（ $-\text{COOMe}$ ：0.45）、アリールオキシカルボニル基（ $-\text{COOPh}$ ：0.44）、カルバモイル基（ $-\text{CONH}_2$ ：0.36）、アルキルカルボニル基（ $-\text{COMe}$ ：0.50）、アリールカルボニル基（ $-\text{COPh}$ ：0.43）、アルキルスルホニル基（ $-\text{SO}_2\text{Me}$ ：0.72）、またはアリールスルホニル基（ $-\text{SO}_2\text{Ph}$ ：0.68）などが挙げられる。特に好ましくは、シアノ基である。ここで、Meはメチル基を、Phはフェニル基を表す。

ハメットの置換基定数 σ_p 値については、例えば、特開2011-68731号公報の段落0017～0018を参酌でき、この内容は本願明細書に組み込まれる。

[0019] さらに、 R^2 及び R^3 が互いに結合して環を形成する場合は、5～7員環（好ましくは5又は6員環）を形成することが好ましい。形成される環としては通常メロシアニン色素で酸性核として用いられるものが好ましく、その具体例としては、例えば特開2011-68731号公報の段落0019～0021を参酌でき、この内容は本願明細書に組み込まれる。

[0020] R^3 はヘテロ環であることが特に好ましい。特に、 R^3 は、キノリン、ベンゾチアゾール又はナフトチアゾールあることが好ましい。

一般式(1)中の2つの R^2 は、互いに同一でも異なってもよく、また、2つの R^3 は、互いに同一でも異なってもよい。

[0021] R^4 で表される基がアルキル基、アリール基、又はヘテロアリール基であるとき、この基は、 R^{1a} 、 R^{1b} で説明したものと同義であり、好ましい基も同様である。

R^4 で表される基が置換ホウ素であるとき、その置換基は、 R^2 及び R^3 について上述した置換基Tと同義であり、好ましくはアルキル基、アリール基、ヘテロアリール基である。

また、 R^4 で表される基が金属原子であるときは、好ましくは遷移金属、特に好ましくは、置換ホウ素である。置換ホウ素として好ましくは、ジフルオロホウ素、ジフェニルホウ素、ジブチルホウ素、ジナフチルホウ素、カテコールホウ素が挙げられる。中でもジフェニルホウ素が特に好ましい。

R^4 は、 R^{1a} 、 R^{1b} 及び R^3 の少なくとも1種と共有結合もしくは配位結合していてもよく、特に R^4 が R^3 と配位結合していることが好ましい。

特に、 R^4 としては、水素原子又は置換ホウ素（特にジフェニルホウ素）であることが好ましい。

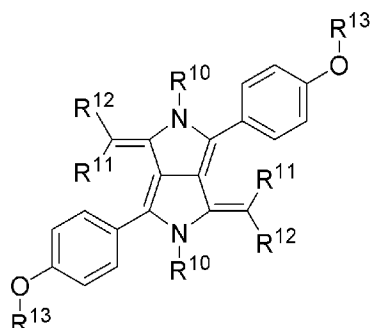
一般式(1)中の2つの R^4 は、互いに同じでも異なってもよい。

本発明で用いられる前記式(1)で表される化合物については、例えば特開2011-68731号公報の段落0024～0052（対応する米国特許出願公開第2011/0070407号明細書の[0043]～[0074]）を参酌でき、この内容は本願明細書に組み込まれる。

[0022] 本発明に用いられる有機赤外線吸収色素としては、下記式（１－１）で表される化合物が好ましい。

式（１－１）

[化9]



（式（１－１）中、 R^{10} は各々独立に水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロアリール基、置換ホウ素または金属原子を表し、 R^{12} と共有結合又は配位結合していてもよい。 R^{11} 及び R^{12} は各々独立に水素原子または置換基を表し、少なくとも一方は電子吸引性基であり、 R^{11} 及び R^{12} は結合して環を形成してもよい。 R^{13} は各々独立に炭素数３～３０の分岐状のアルキル基を表す。）
 R^{10} は、前記式（１）中の R^4 と同義であり、好ましい範囲も同様である。

R^{11} 及び R^{12} は、前記式（１）中の R^2 及び R^3 と同義であり、好ましい範囲も同様である。

R^{13} は、互いに同じでも異なってもよい。

また、 R^{13} は、例えばイソエイコサノール（日産化学株式会社製、ファインオキシコール２０００）に由来するアルコール残基であることが好ましい。

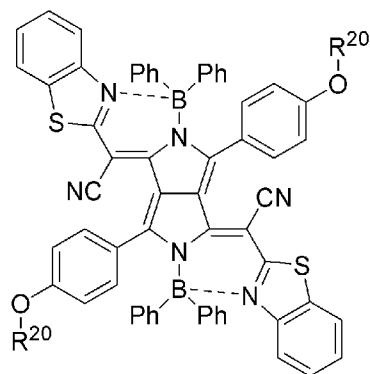
アルコールとしては、直鎖状又は分岐状であってもよく、炭素数１～３０のアルコールが好ましく、炭素数３～２５のアルコールがより好ましく、炭素数３～２５の分岐状アルコールが特に好ましい。より具体的には、メタノール、エタノール、*i* s o－プロパノール、*n*－ブタノール、*t* e r t－ブタノール、１－オクタノール、１－デカノール、１－ヘキサデカノール、２－メチルブタノール、２－エチルヘキサノール、２－オクチルドデカノール、イソヘキサデカノール（日産化学株式会社製、ファインオキシコール１６

00)、イソオクタデカノール(日産化学株式会社製、ファインオキシコール180)、イソオクタデカノール(日産化学株式会社製、ファインオキシコール180N)、イソオクタデカノール(日産化学株式会社製、ファインオキシコール180T)、イソエイコサノール(日産化学株式会社製、ファインオキシコール2000)等が挙げられる。これらのアルコールは、2種以上の混合物であってもよい。

[0023] 特に、本発明に用いられる有機赤外線吸収色素としては、下記式(1-2)で表される化合物がより好ましい。

式(1-2)

[化10]



(式(1-2)中、 R^{20} は各々独立に炭素数3～30の分岐状のアルキル基を表す。)

式(1-2)中、 R^{20} は各々独立に炭素数3～30の分岐状のアルキル基を表す。 R^{20} は、前記式(1-1)中の R^{13} と同義であり、好ましい範囲も同様である。

[0024] 本発明の組成物において、赤外線吸収色素が顔料である場合、赤外線吸収色素を微粒子分散物の状態で使用することが好ましい。微粒子分散物の状態で赤外線吸収色素を用いることで、赤外線吸収色素の耐久性が向上し、極大吸収波長が長波長化するメリットがある。

赤外線吸収色素の微粒子分散物の分散安定性を向上させる目的で、分散剤を添加することが好ましい。分散剤として、水酸基含有カルボン酸エステル

、長鎖ポリアミノアמידと高分子量酸エステルの塩、高分子量ポリカルボン酸の塩、長鎖ポリアミノアמידと極性酸エステルとの塩、高分子量不飽和エステル、高分子共重合物、変性ポリウレタン、変性ポリアクリレート、ポリエーテルエステル型アニオン系活性剤、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物塩、芳香族スルホン酸ホルマリン縮合物、ポリオキシエチレンアルキルリン酸エステル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ステアリルアミンアセテートなどを用いることができる。

分散剤は、赤外線吸収色素と分散媒の合計 100 質量部に対して、1～150 質量部程度配合することが好ましい。

赤外線吸収色素を微粒子分散物の状態で使用することについては、例えば、特開 2011-68731 号公報の段落 0053～0058（対応する米国特許出願公開第 2011/0070407 号明細書の[0075]～[0080]）を参酌でき、この内容は本願明細書に組み込まれる。

[0025] <<銅化合物>>

本発明に用いられる銅化合物における銅は、赤外線領域に吸収を持つ限り特に定めるものではないが、1価または2価の銅が好ましく、2価の銅がより好ましい。

本発明に用いられる銅化合物中の銅含有量は、好ましくは2～40質量%であり、より好ましくは5～40質量%である。

本発明で用いる銅化合物は、波長700nm～1000nmの範囲内に極大吸収波長を有する銅化合物であれば特に制限はない。

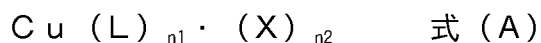
本発明で用いる銅化合物は、銅錯体であることが好ましい。

本発明で用いる銅化合物が銅錯体である場合、銅に配位する配位子Lとしては、銅イオンと配位結合可能であれば特に限定されないが、例えば、リン酸、リン酸エステル、ホスホン酸、ホスホン酸エステル、ホスフィン酸、置換ホスフィン酸、スルホン酸、カルボン酸、カルボニル（エステル、ケトン）、アミン、アミド、スルホンアミド、ウレタン、ウレア、アルコール、チオールなどを有する化合物が挙げられる。これらの中でも、リン酸、リン酸

エステル、ホスホン酸、ホスホン酸エステル、ホスフィン酸、置換ホスフィン酸、スルホン酸が好ましく、リン酸エステル、ホスホン酸エステル、置換ホスフィン酸、スルホン酸がより好ましい。

本発明で用いる銅化合物の具体例としては、リン含有銅化合物、スルホン酸銅化合物または下記式（A）で表される銅化合物が挙げられる。リン含有銅化合物として具体的には、例えば、WO 2005/030898号公報の第5頁第27行目～第7頁第20行目に記載された化合物を参酌することができ、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。

[0026] 本発明で用いる銅化合物は、下記式（A）で表されるものが好ましい。



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

配位子Lは、銅に配位可能な原子としてC、N、O、Sを含む置換基を有するものであり、さらに好ましくはNやO、Sなどの孤立電子対を持つ基を有するものである。配位可能な基は分子内に1種類に限定されず、2種以上を含んでも良く、解離しても非解離でも良い。好ましい配位子Lとしては、上述した配位子Lと同義である。非解離の場合、Xは存在しない。

[0027] 赤外線吸収物質としての銅錯体は、中心金属の銅に配位子が配位した銅錯体（銅化合物）の形態となっている。本発明の銅錯体における銅は2価の銅であり、例えば、銅成分と配位子とが反応して生成し得る。よって、「銅と配位子とを含有する赤外線吸収組成物」であれば、組成物中で銅錯体を形成していることが予見される。

以下、本発明で用いられる銅化合物、および配位子Lを形成する化合物について、詳細に説明する。

[0028] <<リン含有銅錯体>>

リン含有銅錯体としては、例えば、特願2013-030488の001

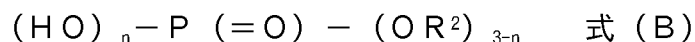
3～0030を参酌することができ、この内容は本願明細書に組み込まれる。

リン含有銅錯体としては、錯体の配位子としてリン化合物を含有する配位子を有していれば、特に制限されないが、リン酸銅錯体、リン酸エステル銅錯体、ホスホン酸銅錯体、ホスホン酸エステル銅錯体、ホスフィン酸銅錯体、置換ホスフィン酸銅錯体であることが好ましく、リン酸エステル銅錯体、ホスホン酸エステル銅錯体、置換ホスフィン酸銅錯体であることがより好ましい。

[0029] <<<リン酸エステル銅錯体>>>

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。

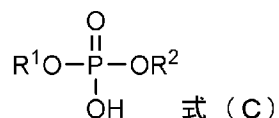
配位子Lを形成するリン酸エステル化合物としては下記式（B）で表される化合物がより好ましい。



上記式（B）中、 R^2 は有機基を示し、 n は1または2を表す。有機基 R^2 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1～18のアラルキル基、または炭素数1～18のアルケニル基を表すか、 $-OR^2$ 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。

[0030] 本発明で用いられるリン酸エステル化合物としては、リン酸モノエステル（前記式（B）中の $n=2$ ）、リン酸ジエステル（前記式（B）中の $n=1$ ）が挙げられるが、赤外線遮蔽性と溶解性の観点から、リン酸ジエステルが好ましく、下記式（C）で表される化合物が好ましい。

[化11]



(式 (C) 中、 R^1 、 R^2 は、各々独立に、1 価の有機基を示す。)

[0031] 前記式 (C) で表される化合物およびその塩は、銅に配位する配位子として作用する。ここで、配位子とは、銅錯体の中で銅原子の周囲に立体的に配置されて銅原子と結合している他の原子、イオン、原子団、基、中性分子などのことをいう。

前記式 (C) 中の、 R^1 、 R^2 は、各々独立に 1 価の有機基を示す。1 価の有機基としては、炭素数が 3 以上の有機基が好ましく、炭素数 5 以上の有機基がより好ましく、炭素数 5 ~ 20 の有機基がさらに好ましい。

また、前記式 (C) において、 R^1 および R^2 同士が互いに結合して環状構造を形成していてもよい。この場合、 R^1 、 R^2 はいずれも 2 価の有機基となる。結合した環状構造を含む基 (2 価の有機基) の炭素原子の合計数は 3 以上であり、炭素数 5 以上が好ましく、炭素数 5 ~ 20 の有機基がより好ましい。

具体的な 1 価の有機基としては、特に限定されないが、直鎖状、分岐状または環状のアルキル基、アリール基、ヘテロアリール基を挙げることができる。ここで、これらの基は、2 価の連結基 (例えば、直鎖状、分岐状または環状のアルキレン基、アリーレン基、ヘテロアリーレン基、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NR-$ (R は水素原子あるいはアルキル基) など) を介した基であってもよい。また 1 価の有機基は置換基を有していてもよい。

[0032] 直鎖状または分岐状のアルキル基としては、炭素数 3 ~ 20 のアルキル基が好ましい。

環状のアルキル基は、単環、多環のいずれであってもよい。環状のアルキル基としては、炭素数 3 ~ 20 のシクロアルキル基が好ましい。

アリール基としては、炭素数 6 ~ 18 のアリール基が好ましい。

ヘテロアリール基としては、5 員環または 6 員環が好ましい。また、ヘテロアリール基は、単環または縮合環であり、単環または縮合数が 2 ~ 8 の縮合環が好ましく、単環または縮合数が 2 ~ 4 の縮合環がより好ましい。

具体的には、窒素、酸素、硫黄原子の少なくとも一つを含有する単環、ま

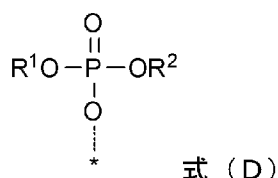
たは多環芳香族環から誘導されるヘテロアリール基が用いられる。

[0033] 2価の連結基である直鎖状、分岐状または環状のアルキレン基、アリーレン基、あるいはヘテロアリーレン基としては、上述した直鎖状、分岐状または環状のアルキル基、アリール基、あるいはヘテロアリール基から水素原子を1個除いて誘導される2価の連結基が挙げられる。

[0034] 1価の有機基が有していてもよい置換基としては、アルキル基、重合性基（例えば、ビニル基、（メタ）アクリロイル基、エポキシ基、オキセタン基など）、ハロゲン原子、カルボキシ基、カルボン酸エステル基（例えば、 $-\text{CO}_2\text{CH}_3$ など）、水酸基、アミド基、ハロゲン化アルキル基（例えば、フルオロアルキル基、クロロアルキル基）などが例示される。

[0035] また、本発明のリン酸ジエステル銅錯体は、下記式（D）で表される構造を含有する。

[化12]



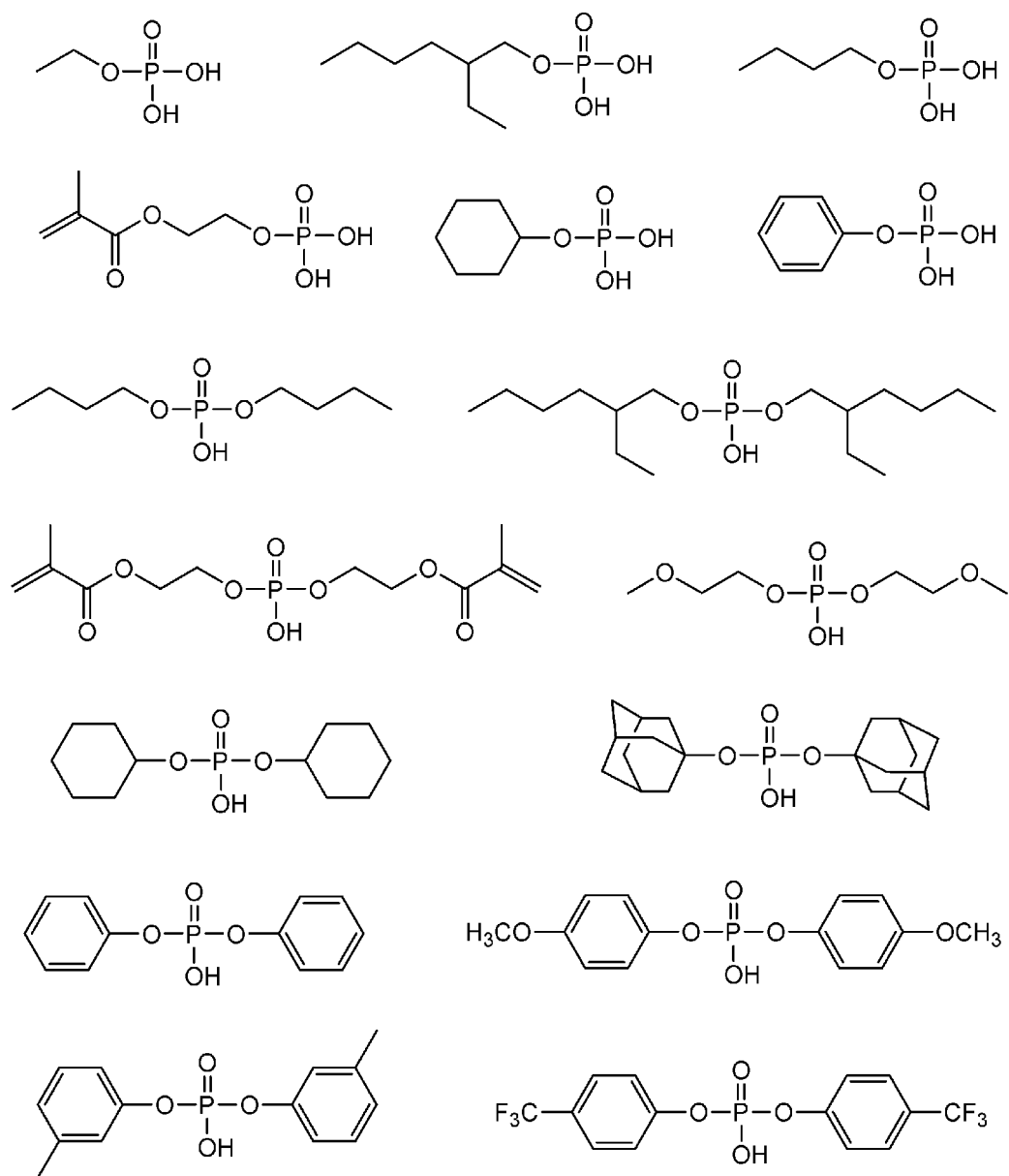
（式（D）中、 R^1 、 R^2 は、各々独立に、1価の有機基を示す。「*」は、銅と配位結合する部位を示す。）

式（D）中、 R^1 および R^2 は、前記式（C）中における R^1 および R^2 と同義であり、好ましい範囲も同様である。

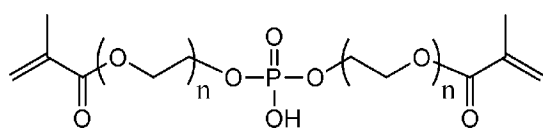
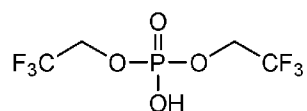
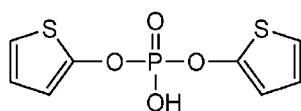
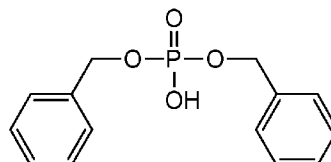
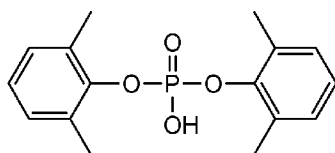
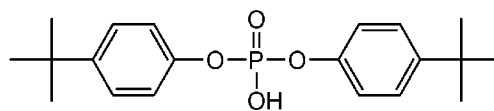
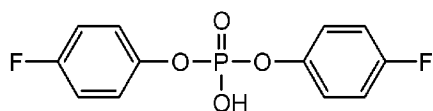
前記式（C）で表されるリン酸エステル化合物の分子量は、200～1000が好ましく、250～750がより好ましく、300～500がさらに好ましい。

[0036] リン酸エステル化合物の具体例を以下に示す。

[化13]



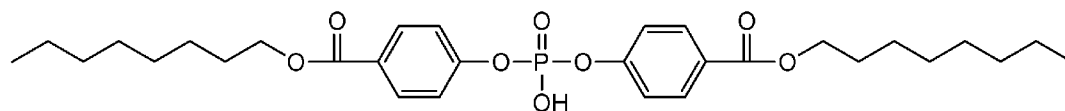
[化14]



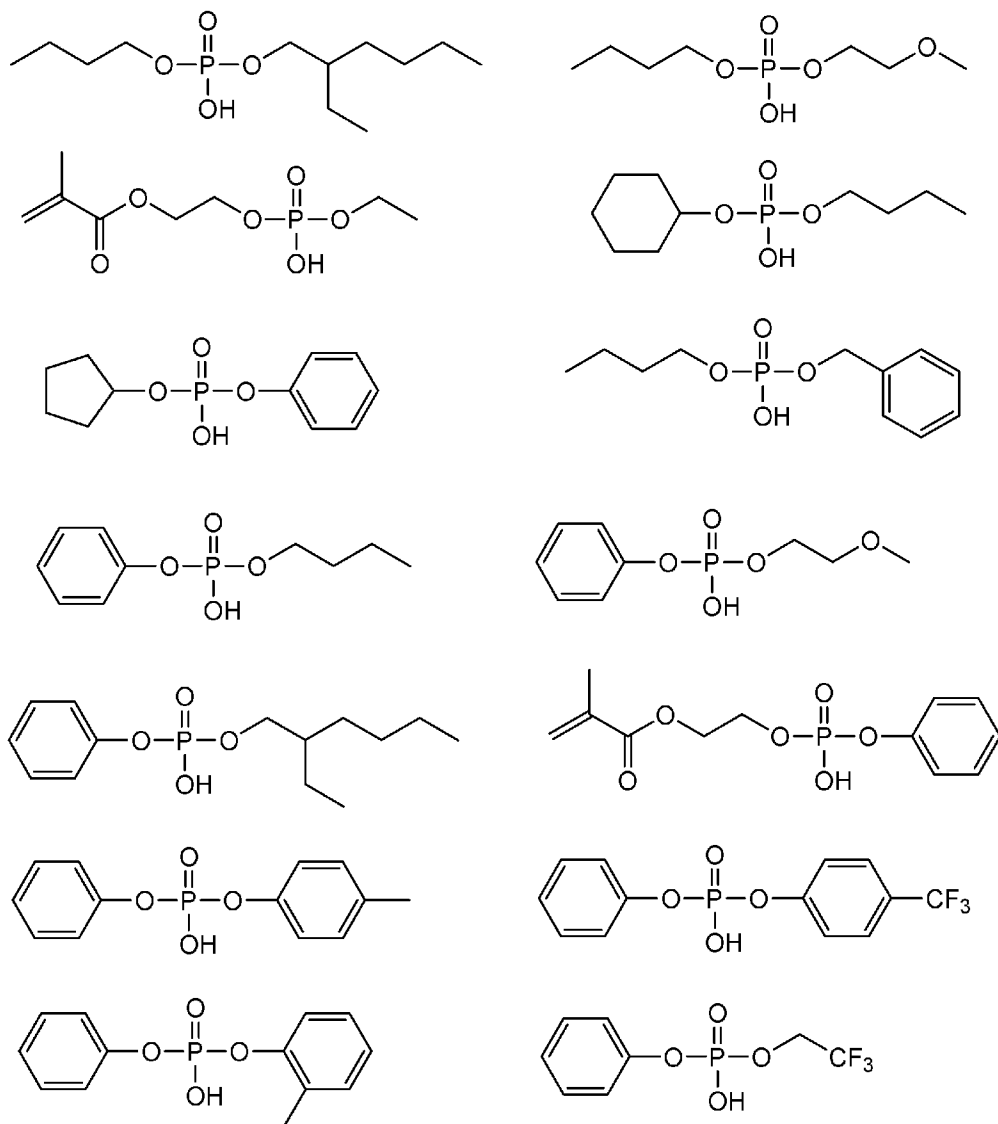
(L-1: n=2)

(L-2: n=4)

(L-3: n=9)



[化15]

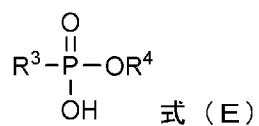


[0037] <<<ホスホン酸エステル銅錯体>>>

本発明で用いられるリン酸エステル銅錯体は、銅を中心金属としホスホン酸エステル化合物を配位子とするものであってもよい。

配位子Lを形成するホスホン酸エステル化合物としては下記式（E）で表される化合物がより好ましい。

[化16]



(式(E)中、 R^3 、 R^4 は、各々独立に、1価の有機基を示す。)

式(E)で表される化合物およびその塩は、銅に配位する配位子として作用する。

[0038] 式(3)中の、 R^3 、 R^4 は、各々独立に1価の有機基を示す。具体的な1価の有機基としては、特に限定されないが、直鎖状、分枝状または環状のアルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロアリール基を挙げることができる。ここで、これらの基は、途中に2価の連結基(例えば、アルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基、ヘテロアリーレン基、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NR-$ (R は水素原子あるいはアルキル基)など)を介した基であってもよい。また1価の有機基は置換基を有していてもよい。

直鎖状または分枝状のアルキル基としては、炭素数1~20のアルキル基が好ましい。

環状のアルキル基、アリール基、ヘテロアリール基としては、前記式(C)中の環状のアルキル基、アリール基、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。

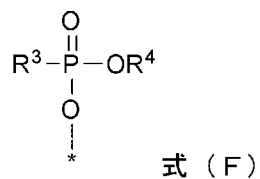
アルケニル基としては、炭素数2~10のアルケニル基が好ましい。具体的には、ビニル基、1-プロペニル基、1-ブテニル基などが例示される。

2価の連結基である直鎖状、分枝状または環状のアルキレン基、アリーレン基、あるいはヘテロアリーレン基としては、前記式(C)で記載したものが挙げられる。

また、1価の有機基が有していてもよい置換基としては、前記式(C)で記載したものが挙げられる。

[0039] また、本発明で用いられるホスホン酸エステル銅錯体は、下記式(F)で表される構造を含有する。

[化17]



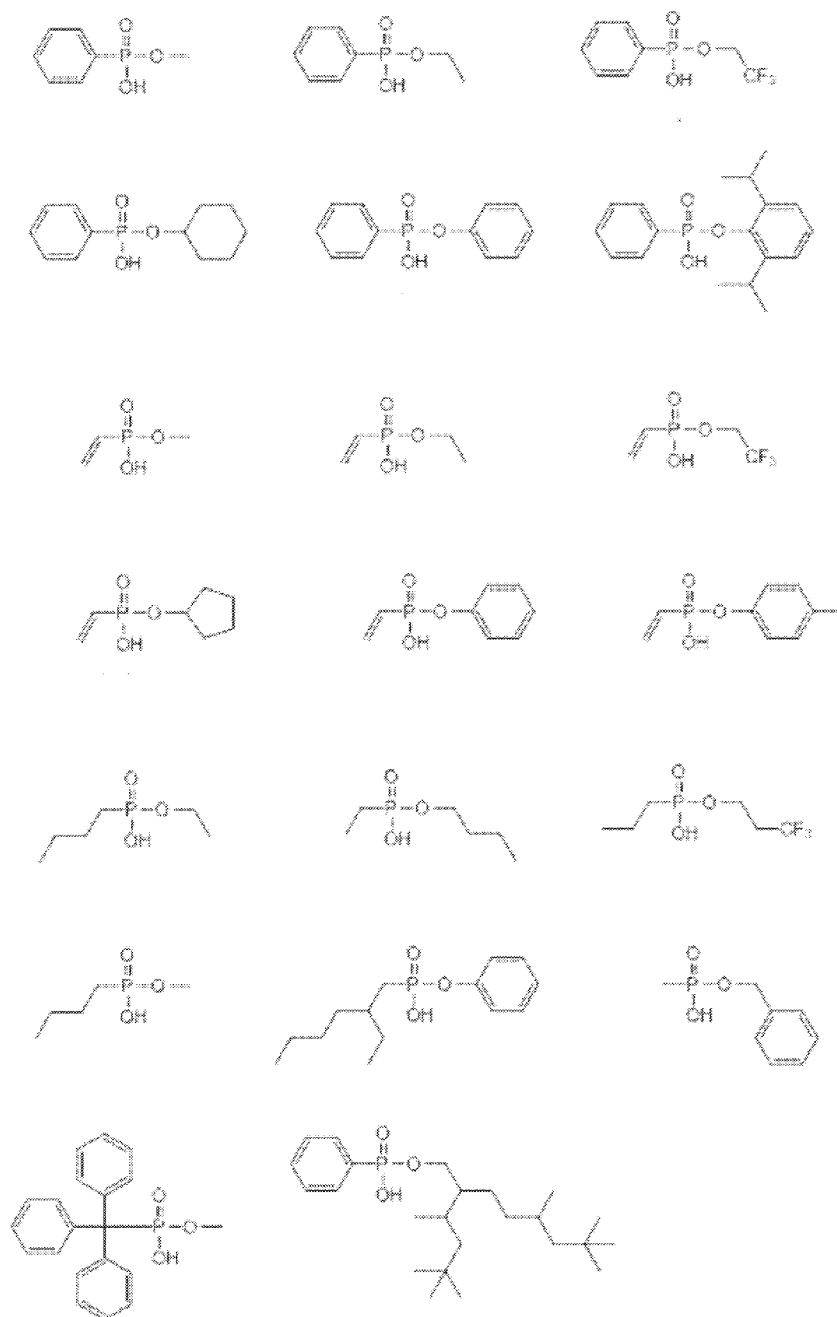
(式 (F) 中、 R^3 および R^4 は、各々独立に、1価の有機基を示す。「*」は、銅と配位結合する部位を示す。)

前記式 (F) 中、 R^3 および R^4 は、前記式 (E) 中における R^3 および R^4 と同義であり、好ましい範囲も同様である。

前記式 (E) で表されるホスホン酸エステル化合物の分子量は、200～1000が好ましく、250～750がより好ましく、300～500がさらに好ましい。

[0040] ホスホン酸エステル化合物の具体例を以下に示す。

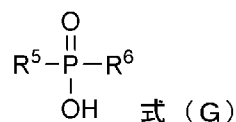
[化18]



[0041] <<<置換ホスフィン酸銅錯体>>>

本発明で用いられる置換ホスフィン酸銅錯体は、銅を中心金属とし置換ホスフィン酸化合物を配位子とするものである。配位子Lを形成する置換ホスフィン酸化合物としては下記式（G）で表される化合物がより好ましい。

[化19]



(式 (G) 中、 R^5 および R^6 は、各々独立に、1 価の有機基を示す。)

[0042] 式 (G) で表される化合物およびその塩は、銅に配位する配位子として作用する。

式 (G) 中の、 R^5 および R^6 は、各々独立に 1 価の有機基を示す。具体的な 1 価の有機基としては、特に限定されないが、直鎖状、分岐状または環状のアルキル基、アリール基、ヘテロアリール基を挙げることができる。ここで、これらの基は、途中に 2 価の連結基（例えば、アルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基、ヘテロアリーレン基、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{NR}-$ （ R は水素原子あるいはアルキル基）など）を介した基であってもよい。また 1 価の有機基は置換基を有していてもよい。

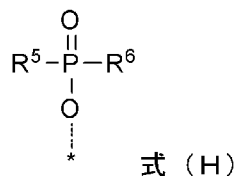
直鎖状または分岐状のアルキル基としては、炭素数 1～20 のアルキル基が好ましい。環状のアルキル基、アリール基、ヘテロアリール基は、前記式 (C) 中の環状のアルキル基、アリール基、ヘテロアリール基と同義であり、好ましい範囲も同様である。

2 価の連結基である直鎖状、分岐状または環状のアルキレン基、アリーレン基、あるいはヘテロアリーレン基としては、前記式 (C) で記載したものが挙げられる。

1 価の有機基が有していてもよい置換基としては、前記式 (C) で記載したものが挙げられる。

[0043] また、本発明で用いられる置換ホスフィン酸銅錯体は、下記式 (H) で表される構造を含有する。

[化20]



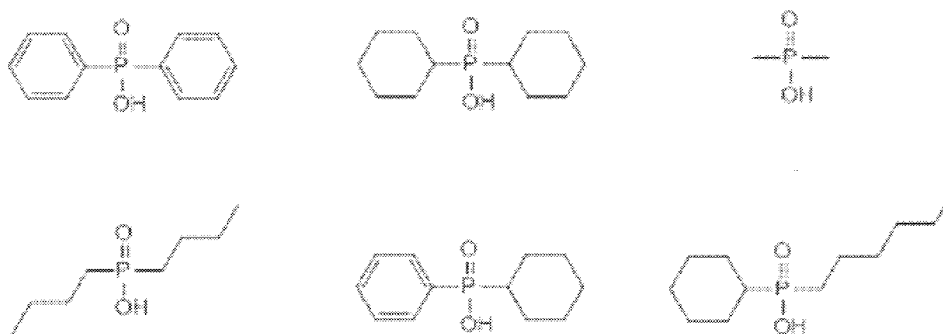
(式 (H) 中、 R^5 および R^6 は、各々独立に、1価の有機基を示す。「*」は、銅と配位結合する部位を示す。)

前記式 (H) 中、 R^5 および R^6 は、前記式 (G) 中における R^5 および R^6 と同義であり、好ましい範囲も同様である。

前記式 (G) で表される置換ホスフィン酸化合物の分子量は、50～750が好ましく、50～500がより好ましく、80～300がさらに好ましい。

置換ホスフィン酸化合物の具体例を以下に示す。

[化21]



[0044] 本発明に用いられるリン含有銅錯体は、銅成分に対して、配位子となるリン含有化合物（例えば、リン酸エステル、ホスホン酸エステル、置換ホスフィン酸など）あるいはその塩とを反応させることにより得ることができる。

上述した銅成分としては、銅または銅を含む化合物を用いることができる。銅を含む化合物としては、例えば、酸化銅や銅塩を用いることができる。銅塩は、1価または2価の銅が好ましく、2価の銅がより好ましい。銅塩としては、酢酸銅、塩化銅、ギ酸銅、ステアリン酸銅、安息香酸銅、エチルアセト酢酸銅、ピロリン酸銅、ナフテン酸銅、クエン酸銅、硝酸銅、硫酸銅、炭酸銅、塩素酸銅、(メタ)アクリル酸銅、過塩素酸銅がより好ましく、酢

酸銅、塩化銅、硫酸銅、安息香酸銅、（メタ）アクリル酸銅がさらに好ましい。

本発明に用いられるリン含有化合物は、例えば、公知の方法を参照して、合成することができる。

例えば、前記リン酸エステル化合物は、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、フェニルリン酸エステル、1, 3, 5-トリイソプロピルスルホン酸クロリドとをピリジン溶媒中で反応させることにより得ることができる。

本発明で用いられるリン含有化合物の塩としては、例えば金属塩が好ましく、具体的には、ナトリウム塩、カリウム塩、マグネシウム塩、カルシウム塩、ホウ酸塩等が挙げられる。

銅成分と、上述したリン含有化合物またはその塩とを反応させる際の反応比率としては、モル比率で1 : 1、5 ~ 1 : 4とすることが好ましい。

また、銅成分と、上述したリン含有化合物またはその塩とを反応させる際の反応条件は、例えば、20 ~ 50℃で、0.5時間以上とすることが好ましい。

[0045] 本発明のリン含有銅錯体は、700 ~ 2500 nmに極大吸収波長 ($\lambda_{\max}$) を有するが、好ましくは700 ~ 2500 nmに極大吸収波長を有することが好ましく、さらに720 ~ 890 nmが好ましく、730 ~ 880 nm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。

また、本発明のリン含有銅錯体は、グラム吸光度が0.04以上 (g/mL) であることが好ましく、0.06以上 (g/mL) であることがより好ましく、0.08以上 (g/mL) であることがさらに好ましい。

グラム吸光度は、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）装置を用いて算出することができる。

[0046] <<スルホン酸銅錯体>>

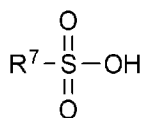
スルホン酸銅錯体としては、例えば、特願2013-030488の0031～0035を参酌することができ、この内容は本願明細書に組み込まれる。

本発明で用いられ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。

配位子としてのスルホン酸化合物としては、下記式(1-0)で表される化合物がより好ましい。

式(1-0)

[化22]



(式(1-0)中、R⁷は1価の有機基を表す。)

式(1-0)で表されるスルホン酸およびその塩は、銅に配位する配位子として作用する。

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

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

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

基が好ましく、炭素数 2～8 のアルケニル基がより好ましく、炭素数 2～4 のアルケニル基がさらに好ましい。

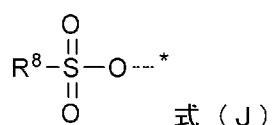
アリール基としては、炭素数 6～18 のアリール基が好ましく、炭素数 6～14 のアリール基がより好ましく、炭素数 6～10 のアリール基がさらに好ましい。

[0047] 2 価の連結基であるアルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基としては、前述のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基から水素原子を 1 個除いて誘導される 2 価の連結基が挙げられる。

[0048] 1 価の有機基が有していてもよい置換基としては、アルキル基、重合性基（例えば、ビニル基、（メタ）アクリロイル基、エポキシ基、オキセタン基など）、ハロゲン原子、カルボキシ基、カルボン酸エステル基（例えば、 $-\text{CO}_2\text{CH}_3$ など）、水酸基、アミド基、ハロゲン化アルキル基（例えば、フルオロアルキル基、クロロアルキル基）などが例示される。

また、本発明のスルホン酸銅錯体は、下記式（J）で表される構造を含む。

[化23]



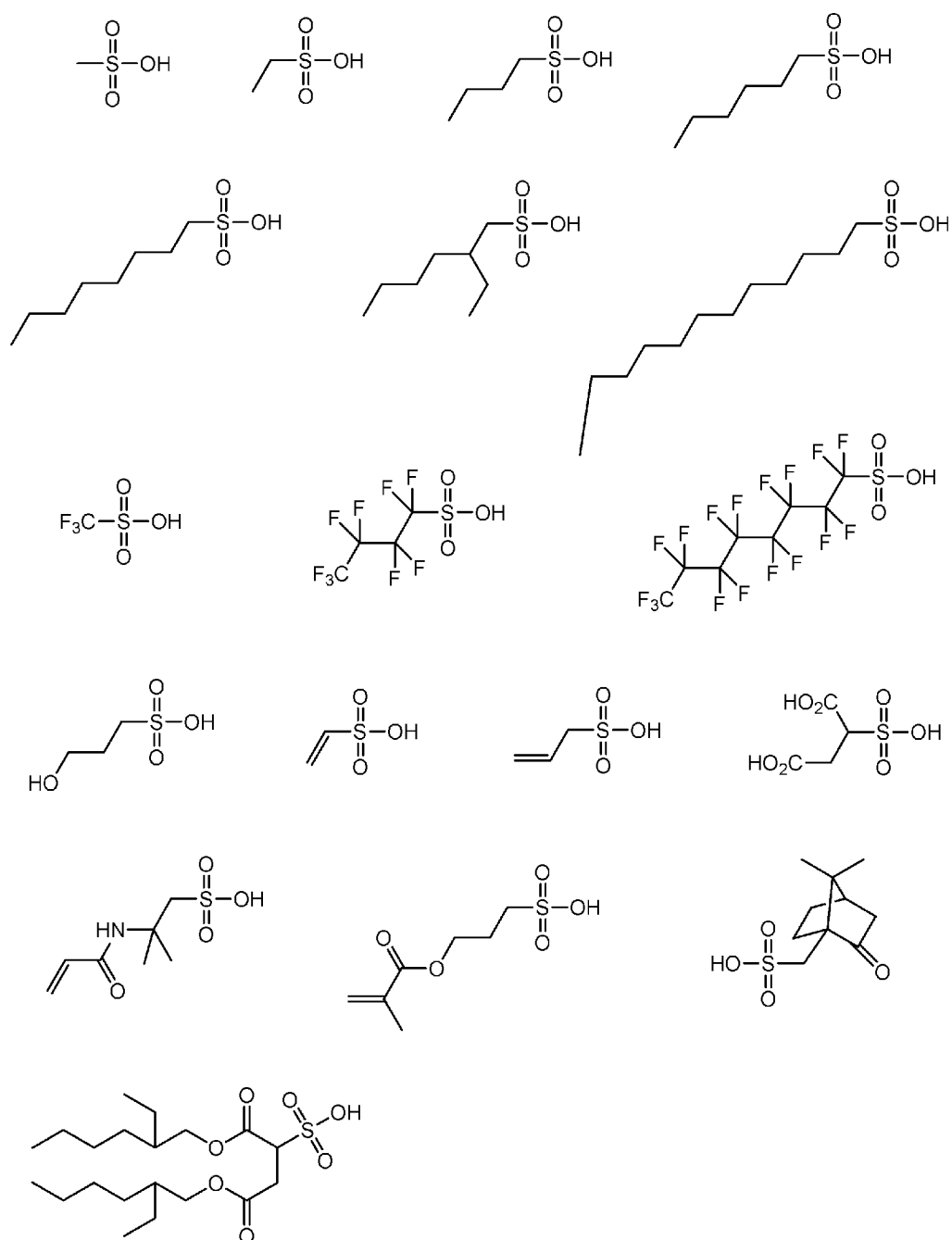
（式（J）中、 R^8 は、1 価の有機基を示す。「*」は、銅と配位結合する部位を示す。）

前記式（J）中、 R^8 は、前記式（I-O）中における R^8 と同義であり、好ましい範囲も同様である。

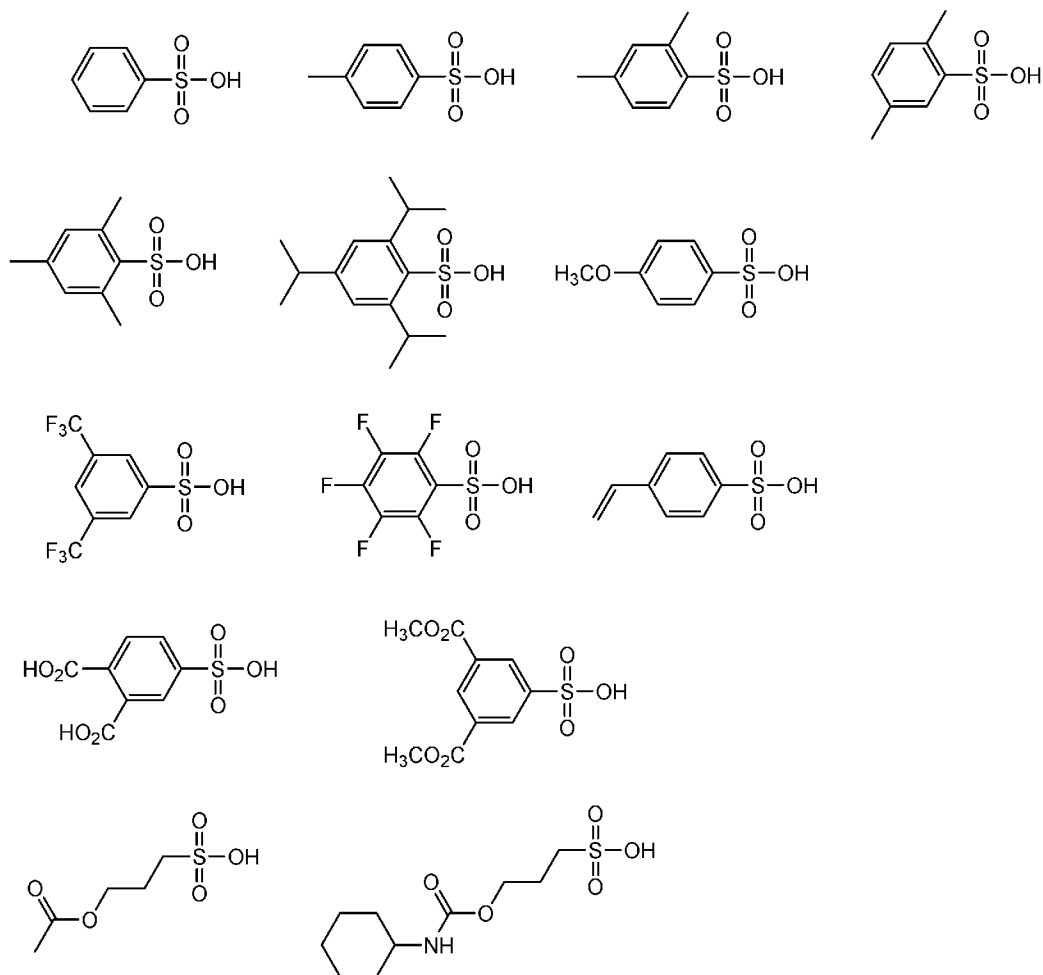
前記式（J）で表されるスルホン酸化合物の分子量は、80～750 が好ましく、80～600 がより好ましく、80～450 がさらに好ましい。

[0049] 式（I-O）または式（J）で表されるスルホン酸化合物の具体例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[化24]



[化25]



[0050] 本発明に用いられるスルホン酸銅錯体は、銅成分に対して、配位子となるスルホン酸化合物あるいはその塩とを反応させることにより得ることができる。

上述した銅成分としては、上述したリン含有銅錯体と同義であり、好ましい範囲も同様である。

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

本発明で用いられるスルホン酸化合物の塩としては、例えば金属塩が好ましく、具体的には、ナトリウム塩、カリウム塩等が挙げられる。

銅成分と、上述したスルホン酸化合物またはその塩とを反応させる際の反応比率としては、モル比率で1 : 1、5 ~ 1 : 4とすることが好ましい。こ

の際、スルホン酸化合物またはその塩は、1種類でも良いし、2種類以上を用いても良い。

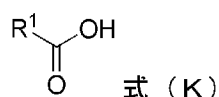
また、銅成分と、上述したスルホン酸化合物またはその塩とを反応させる際の反応条件は、例えば、20～50℃で、0.5時間以上とすることが好ましい。

本発明のスルホン酸銅錯体の極大吸収波長およびグラム吸光度については、上述したリン含有銅錯体と同義であり、好ましい範囲も同様である。

[0051] <<その他の銅化合物>>

本発明で用いられる銅化合物としては、上述したもの以外に、カルボン酸エステルを配位子とする銅化合物を用いてもよい。なお、本発明がこれらに限定されるものではないことは言うまでもない。例えば、下記式(K)で表される化合物が好ましい。

[0052] [化26]



(式(K)中、R₁は1価の有機基を表す。)

式(K)中、R₁は1価の有機基を表す。1価の有機基としては、特に限定されないが、例えば、上述した式(C)中の1価の有機基と同義である。

[0053] 本発明の銅錯体における銅は通常2価の銅であり、例えば銅成分(銅または銅を含む化合物)に対して、上述した配位子となる化合物またはその塩を混合・反応等させて得ることができる。ここで、本発明の組成物中から銅成分と配位子となる化合物構造を検出できれば、本発明の組成物中において銅錯体が形成されているといえる。例えば、本発明の組成物中から銅とリン酸エステル化合物を検出する方法としては、ICP発光分析法が挙げられ、この方法によって銅とリン酸エステル化合物を検出することができる。

[0054] 本発明の組成物中における赤外吸収物質の含有量は、必要に応じて調節することができるが、組成物中の全固形分あたり0.01～50質量%とする

ことが好ましく、0.1～30質量%とすることがより好ましく、0.5～15質量%とすることがさらに好ましい。この範囲内とすることで赤外吸収能を付与することができ、同時に不可視性を付与することができる。

例えば、赤外吸収物質として前記赤外線吸収色素を用いる場合、本発明の組成物中の全固形分中における赤外吸収物質の含有量は、0.01～50質量%とすることが好ましく、0.1～30質量%とすることがより好ましく、0.5～15質量%とすることがさらに好ましい。

また、例えば、赤外吸収物質として前記銅化合物を用いる場合、本発明の組成物中の全固形分中における赤外吸収物質の含有量は、0.01～50質量%とすることが好ましく、0.1～30質量%とすることがより好ましく、1～15質量%とすることがさらに好ましい。

[0055] <重合性化合物>

本発明の組成物は、前記式(1)で示される部分構造を有する重合性化合物を含有する。式(1)で表される部分構造を有する重合性化合物は、水溶性を示し、水やアルコール等の水溶性有機溶剤に良好に溶解する。

前記式(1)で示される部分構造は、重合性基の一部を構成していてもよい。例えば、重合性基が(メタ)アクリルアミド基である場合が挙げられる。

本発明で用いられる前記重合性化合物は、前記式(1)で示される部分構造を2つ以上有することが好ましく、前記式(1)で示される部分構造を3つ以上有することがより好ましく、前記式(1)で示される部分構造を4以上有することがさらに好ましい。また、本発明で用いられる前記重合性化合物が有する前記式(1)で示される部分構造の上限は特に定めるものではないが、8つ以下であることが好ましく、6つ以下がより好ましく、4つが特に好ましい。

また、前記式(1)で示される部分構造を有する重合性化合物は、重合性官能基を2つ以上有することが好ましい。重合性官能基としては、例えば、炭素-炭素二重結合を含む重合性基、具体的には、(メタ)アクリルアミド

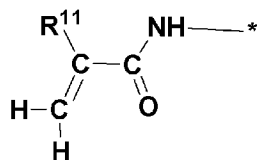
基、ビニル基、（メタ）アクリロイルオキシ基、（メタ）アクリロイル基、エポキシ基、アジリジニル基などが挙げられる。特に、前記式（１）で示される部分構造を有する重合性化合物は、２つ以上の（メタ）アクリルアミド基を含んでいることが好ましく、（メタ）アクリルアミド基を３つ以上含むことがより好ましく、（メタ）アクリルアミド基を４つ含むことがさらに好ましい。

前記式（１）で示される部分構造を有する重合性化合物が（メタ）アクリルアミド基を４つ含む化合物の場合、該化合物は非対称であることが好ましい。

[0056] 前記式（１）で示される部分構造を有する重合性化合物は、下記式（１－１）で表される部分構造を２つ以上有する重合性化合物であることが好ましい。

式（１－１）

[化27]



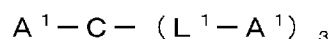
（式（１－１）中、 R^{11} は水素原子またはメチル基を表す。＊は、他の原子との結合部位を表す。）

特に、前記式（１）で示される部分構造を有する重合性化合物は、前記（１－１）で表される部分構造を２つ以上有することが好ましく、前記（１－１）で表される部分構造を３つ以上含むことがより好ましく、前記（１－１）で表される部分構造を４つ含むことがさらに好ましい。

[0057] 前記式（１）で示される部分構造を有する重合性化合物は、下記式（１－２）で表されることが好ましい。

式（１－２）

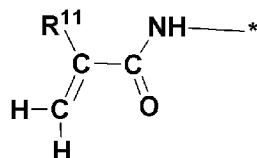
[化28]



(式(1-2)中、 A^1 は各々独立して下記式(1-1)で表される部分構造を表し、 L^1 は2価の連結基を表す。)

式(1-1)

[化29]



(式(1-1)中、 R^{11} は水素原子またはメチル基を表す。 $*$ は、他の原子との結合部位を表す。)

式(1-2)中、 A^1 は前記式(1-1)で表される部分構造を表す。

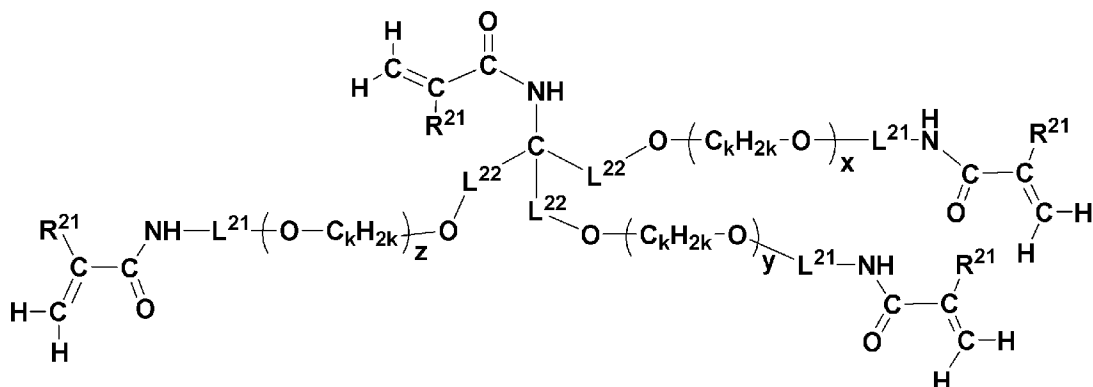
式(1-2)中、 L^1 は2価の連結基を表す。2価の連結基としては、アルキレン基、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NR_a-$ (但し、 R_a は炭素原子数が1~5のアルキル基又は水素原子であり、メチル基または水素原子が好ましい)、アルケニレン基、アルキニレン基およびアリーレン基のいずれかから選択される基、または、これらの基の2つ以上の組み合わせからなる基が好ましい。より好ましくは、アルキレン基、又は、アルキレン基と $-O-$ との組み合わせからなる二価の連結基が挙げられる。 L の鎖部分を構成する原子数は、1~20であることが好ましい。ここでの鎖とは、前記式(1-2)中の A^1 に結合している原子の鎖であって、最も長い鎖をいう。例えば、 $-CH_2-CH_2-$ (メタ) アクリルアミド基であると、鎖を構成する原子は、2つの炭素原子となる。

アルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基は、直鎖状、分枝状、および環状であってもよいが、直鎖状または分岐状が好ましく、直鎖状がより好ましい。

[0058] 前記式(1)で示される部分構造を有する重合性化合物は、下記式(1-3)で表されることが好ましい。

式(1-3)

[化30]



(式(1-3)中、 R^{21} は各々独立に水素原子又はメチル基を表す。 L^{21} は炭素原子数2～4の直鎖もしくは分岐のアルキレン基を表す。ただし、 L^{21} において、 L^{21} の両端に結合する酸素原子と窒素原子とが L^{21} の同一の炭素原子に結合した構造をとることはない。 L^{22} は2価の連結基を表す。 k は2または3を表す。 x 、 y および z は、各々独立に0～6の整数を表し、 $x + y + z$ は0～18を満たす。)

[0059] 本発明で使用する式(1-3)で表される重合性化合物は、分子内に重合性基として4つの(メタ)アクリルアミド基を有し、高い重合性能および硬化能を備える。例えば、 α 線、 γ 線、X線、紫外線、可視光線、赤外光線、電子線等の活性エネルギー線や熱等のエネルギーを照射(付与)することにより、重合して硬化性を示す。また、式(1-3)で表される重合性化合物は水溶性であり、水やアルコール等の水溶性有機溶剤に良好に溶解する。

[0060] R^{21} は各々独立に水素原子またはメチル基を表す。複数の R^{21} は互いに同じでも異なってもよい。 R^{21} は、水素原子であることが好ましい。

[0061] L^{21} は、炭素数2～4の直鎖もしくは分岐のアルキレン基を表す。複数の L^{21} は互いに同じでも異なってもよい。 L^{21} のアルキレン基の炭素数は、3または4が好ましく、3がより好ましく、なかでも、炭素数3の直鎖のアルキレン基が特に好ましい。 L^{21} のアルキレン基はさらに置換基を有していてもよく、該置換基としてはアリール基、アルコキシ基等が挙げられる。

ただし、 L^{21} において、 L^{21} の両端に結合する酸素原子と窒素原子とが L^{21} の

同一の炭素原子に結合した構造をとることはない。L²¹は酸素原子と（メタ）アクリルアミド基の窒素原子とを連結する直鎖または分岐のアルキレン基であり、該アルキレン基が分岐構造をとる場合、両端の酸素原子と（メタ）アクリルアミド基の窒素原子とがアルキレン基中の同一の炭素原子に結合した、 $-O-C-N-$ 構造（ヘミアミナール構造）をとることも考えられる。しかし、本発明で用いる一般式（1-3）で表される重合性化合物は、このような構造の化合物は含まれない。分子内に $-O-C-N-$ 構造を有すると、該炭素原子の位置で分解が起こりやすい。特に、このような化合物は、保存中に分解されやすく、また水、水分の存在下で分解が促進され、硬化組成物の保存安定性を低下させる。

[0062] L²²における2価の連結基としては、アルキレン基、アリーレン基、2価の複素環基、またはこれらの組み合わせからなる基等が挙げられ、アルキレン基であることが好ましい。なお、2価の連結基がアルキレン基を含む場合、このアルキレン基中にはさらに $-O-$ 、 $-S-$ および $-N(R_a)-$ から選ばれる少なくとも1種の基が含まれていてもよい。ここで、R_aは、水素原子または炭素数1～4のアルキル基を表す。

なお、アルキレン基中に $-O-$ を含むとは、例えば、 $-アルキレン-O-アルキレン-$ のように、連結基の連結鎖のアルキレン基が上記ヘテロ原子を介して連結したものである。

$-O-$ が含まれるアルキレン基の具体例としては、 $-C_2H_4-O-C_2H_4-$ 、 $-C_3H_6-O-C_3H_6-$ 等が挙げられる。

[0063] L²²がアルキレン基を含む場合、アルキレン基としては、メチレン、エチレン、プロピレン、ブチレン、ペンチレン、ヘキシレン、ヘプチレン、オクチン、ノニレン等が挙げられる。L²²のアルキレン基の炭素数は1～6が好ましく、1～3がさらに好ましく、1が特に好ましい。また、このアルキレン基はさらに置換基を有していてもよく、置換基の例としてはアリール基、アルコキシ基等が挙げられる。

[0064] L²²がアリーレン基を含む場合、アリーレン基としては、フェニレン、ナフ

チレン等が挙げられる。アリーレン基の炭素数は6～14が好ましく、6～10がさらに好ましく、6が特に好ましい。このアリーレン基はさらに置換基を有していてもよく、該置換基としてはアルキル基、アルコキシ基等が挙げられる。

[0065] L^{22} が2価の複素環基を含む場合、この複素環は、5員または6員環が好ましく、縮環していてもよい。また、芳香族複素環であっても非芳香族複素環であってもよい。2価の複素環基の複素環は、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、トリアジン、キノリン、イソキノリン、キナゾリン、シンノリン、フタラジン、キノキサリン、ピロール、インドール、フラン、ベンゾフラン、チオフェン、ベンゾチオフェン、ピラゾール、イミダゾール、ベンズイミダゾール、トリアゾール、オキサゾール、ベンズオキサゾール、チアゾール、ベンゾチアゾール、イソチアゾール、ベンズイソチアゾール、チアジアゾール、イソオキサゾール、ベンズイソオキサゾール、ピロリジン、ピペリジン、ピペラジン、イミダゾリジン、チアゾリンなどが挙げられる。なかでも、芳香族複素環が好ましく、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、トリアジン、ピラゾール、イミダゾール、ベンズイミダゾール、トリアゾール、チアゾール、ベンゾチアゾール、イソチアゾール、ベンズイソチアゾール、チアジアゾールが好ましい。

[0066] 2価の複素環基の複素環の2つの結合手の位置は、特に限定されるものではなく、例えばピリジンであれば、2位、3位、4位で置換することが可能で、2つの結合手はいずれの位置でも構わない。

また、2価の複素環基の複素環は、さらに置換基を有してもよく、該置換基は、アルキル基、アリール基、アルコキシ基等が挙げられる。

[0067] k は2または3を表すが、複数の k は互いに同じでも異なってもよい。また、 C_kH_{2k} は直鎖構造であっても分岐構造であってもよい。

[0068] x 、 y および z は各々独立に0～6の整数を表し、0～5の整数が好ましく、0～3の整数がより好ましい。 $x+y+z$ は0～18を満たすが、0～15が好ましく、0～9がより好ましい。

前記式（１）で示される部分構造を有する重合性化合物は、例えば、特開 2013-18846 号公報の段落 0027～0034 を参酌でき、この内容は本願明細書に組み込まれる。

[0069] 前記式（１）で示される部分構造を有する重合性化合物は、モノマーであってもポリマーであってもよいが、モノマーであることが好ましい。前記式（１）で示される部分構造を有する重合性化合物の分子量は、300～1500 が好ましく、500～1000 がより好ましい。

[0070] 本発明の組成物は、前記式（１）で示される部分構造を有する重合性化合物を、全固形分あたり 5～90 質量％含むことが好ましく、10～80 質量％含むことがより好ましく、30～70 質量％含むことがさらに好ましい。

前記式（１）で示される部分構造を有する重合性化合物は、１種類のみ用いてもよいし、２種以上を組み合わせ使用してもよい。

[0071] <界面活性剤>

本発明の組成物は、界面活性剤を含んでいてもよい。界面活性剤は、１種のみを用いてもよいし、２種類以上を組み合わせてもよい。界面活性剤の添加量は、本発明の組成物中、好ましくは 0.0001～2 質量％であり、より好ましくは 0.005～1.0 質量％である。

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

[0072] 特に、本発明の組成物は、フッ素系界面活性剤、およびシリコーン系界面活性剤の少なくともいずれかを含有することで、塗布液として調製したときの液特性（特に、流動性）がより向上することから、塗布厚の均一性や省液性をより改善することができる。

[0073] フッ素系界面活性剤としては、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 F479、同 F482、同 F554、同 F780、同 F781、同 R08（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S-141、同S-145、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）、エフトップEF301、同EF303、同EF351、同EF352（以上、ジェムコ（株）製）、PF636、PF656、PF6320、PF6520、PF7002（OMNOVA社製）等が挙げられる。

[0074] ノニオン系界面活性剤として具体的には、特開2012-208494号公報段落0553（対応する米国特許出願公開第2012/0235099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、これらの内容は本願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号公報段落0554（対応する米国特許出願公開第2012/0235099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、これらの内容は本願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）社製）等が挙げられる。

[0075] <重合開始剤>

本発明の組成物は、重合開始剤を含んでいてもよい。重合開始剤は1種類のみでも、2種類以上でもよく、2種類以上の場合、合計量が上記範囲となる。重合開始剤の添加量は、本発明の組成物中の全固形分あたり、0.01～30質量%が好ましく、0.1～25質量%がより好ましく、0.1～20質量%が特に好ましい。

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

が好ましい。

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

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

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

オキシム化合物としては、市販品であるIRGACURE-OXE01（BASF社製）、IRGACURE-OXE02（BASF社製）を用いることができる。

アセトフェノン系開始剤としては、市販品であるIRGACURE-907、IRGACURE-369、IRGACURE-379、IRGACURE 2959（商品名：いずれもBASFジャパン社製）を用いることができる。

アシルホスフィン系開始剤としては市販品であるIRGACURE-819やDAROCUR-TPO（商品名：いずれもBASFジャパン社製）を用いることができる。

[0076] <溶剤>

本発明の組成物は、溶剤を含んでもよい。本発明で用いられる溶剤は、特に制限はなく、本発明の組成物の各成分を均一に溶解或いは分散しうるものであれば、目的に応じて適宜選択することができる。溶剤としては、水

、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サイド、スルホラン等が好適に挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよく、2種以上の混合物でもよい。

溶剤は1種類のみでも、2種類以上でもよい。溶剤の含有量は、本発明の組成物に対して、25～90質量%であることが好ましく、35～85質量%であることがより好ましい。

また、本発明の組成物は、溶剤として、水または水系溶媒を含む態様も例示される。本発明の組成物は、このような水または水系溶媒を含んだ場合にも、前記式(1)で表される部分構造を有する重合性化合物が水溶性を示すため、良好に溶解させることができる。水系溶媒としては、アルコール類などが挙げられる。水または水系溶媒は1種類のみでも、2種類以上の混合物でもよい。

本発明の組成物が溶剤として水または水系溶媒を含む場合、溶剤の含有量は、本発明の組成物に対して、10～45質量%であることが好ましく、10～25質量%であることがより好ましい。

本発明で用いられる溶剤としては、例えば、特開2012-208494号公報段落0497（対応する米国特許出願公開第2012/023509号明細書の[0609]）に記載のものが挙げられ、この内容は本願明細書に組み込まれる。

[0077] <硬化性化合物>

本発明の組成物は、上記式(1)で示される部分構造を有する重合性化合物以外に、硬化性化合物をさらに含んでいてもよい。例えば、多官能（メタ）アクリレート化合物が挙げられる。本発明で用いることができる硬化性化合物としては、例えば、特開2012-208494号公報段落0466～0495（対応する米国特許出願公開第2012/023509号明細書の[0571]～[0606]）を参酌でき、この内容は本願明細書に組み込まれる。

本発明の組成物中における、式（１）で表される構造を有するもの以外の硬化性化合物の添加量は、溶剤を除いた全固形分に対して０～８０質量％、より好ましくは０～５０質量％、特に好ましくは０～１０質量％とすることが好ましい。

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

[0078] ＜バインダーポリマー＞

本発明においては、皮膜特性向上などの目的で、必要に応じて、上記式（１）で示される部分構造を有する重合性化合物に加えて、さらにバインダーポリマーを含んでもよい。バインダーポリマーとしては、アルカリ可溶性樹脂が好ましく用いられる。アルカリ可溶性樹脂を含有することにより、耐熱性などの向上や、塗布適性の微調整に効果がある。

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

本発明におけるバインダーポリマーの含有量は、組成物の全固形分に対して、０～８０質量％であることが好ましく、０～５０質量％であることがより好ましく、０～３０質量％であることがさらに好ましい。

[0079] ＜その他の成分＞

本発明の組成物には、前記必須成分や前記好ましい添加剤に加え、本発明の効果を損なわない限りにおいて、目的に応じてその他の成分を適宜選択して用いてもよい。

併用可能なその他の成分としては、例えば、分散剤、増感剤、架橋剤、硬化促進剤、フィラー、熱硬化促進剤、熱重合禁止剤、可塑剤などが挙げられ、更に基材表面への密着促進剤およびその他の助剤類（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）を併用してもよい。

これらの成分を適宜含有させることにより、目的とする赤外線吸収フィルタの安定性、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、例えば、特開２０１２－００３２２５号公報の段落番号０１８３～０２６０、特開２００８－２５００７４号公報の段落番号０１０１～０１０２、特開２００８－２５００７４号公報の段落番号０１０３～０１０４、特開２００８－２５００７４号公報の段落番号０１０７～０１０９等の記載を参酌でき、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。

[0080] <赤外線カットフィルタの製造方法>

本発明の組成物は、液状とすることができるため、例えば、本発明の組成物を直接塗布し、乾燥させることにより赤外線カットフィルタを容易に製造できる。

本発明の赤外線カットフィルタの製造方法は、上述した赤外線吸収性組成物を塗布して赤外吸収パターンを形成する工程を含む。上述した赤外線吸収性組成物は、水又は水系溶剤に分散させたものを塗布することが好ましい。

赤外吸収パターンは、例えば、レジスト液を基板上に塗布し、所定のマスクパターンを介して露光し、現像液で現像することによって、ネガ型又はポジ型の赤外吸収パターンを形成することができる。このような赤外吸収パターンを形成する方法については、例えば、特開２０１１－６８７３１号公報段落０１４０～０１４５（対応する米国特許出願公開第２０１１／００７０４０７号明細書の[０２０４]～[０２１６]）を参酌でき、この内容は本願明細書に組み込まれる。

また、赤外吸収パターンは、上述した赤外線吸収性組成物を用いた硬化膜を形成し、硬化膜上にフォトリソ層を形成し、このフォトリソ層をパターン状に除去してレジストパターンを形成し、このレジストパターンをエッチングマスクとしてドライエッチングによりエッチングし、エッチング後に残存するレジストパターンを除去することによっても形成することができる。このような赤外吸収パターンを形成する方法については、例えば、特開２００８－２４１７４４号公報を参酌でき、この内容は本願明細書に組み

込まれる。

[0081] 更に、本発明は、本発明の赤外線吸収性組成物を適用（好ましくは塗布や印刷、さらに好ましくはアプリケーション塗布）することにより膜を形成する工程、乾燥する工程を有する、赤外線カットフィルタの製造方法にも関する。膜厚、積層構造などについては、目的に応じて適宜選択することができる。

[0082] 支持体は、ガラスなどからなる透明基板であっても、固体撮像素子基板であっても、固体撮像素子基板の受光側に設けられた別の基板（例えば後述のガラス基板30）であっても、固体撮像素子基板の受光側に設けられた平坦化層等の層であっても良い。

赤外線吸収性組成物（塗布液）を支持体上に塗布する方法は、例えば、スピncerコーター、スリットスピncerコーター、スリットコーター、スクリーン印刷、アプリケーション塗布等を用いることにより実施できる。

また、塗膜の乾燥条件としては、各成分、溶剤の種類、使用割合等によっても異なるが、通常60℃～150℃の温度で30秒間～15分間程度である。

[0083] 前記膜の厚みとしては、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が、例えば、1μm～300μmが好ましく、1μm～100μmがより好ましく、1μm～50μmが特に好ましい。本発明では、このような薄い膜とした場合でも、赤外線遮光性を維持することができる。

[0084] 前加熱工程および後加熱工程における加熱温度は、通常、80℃～265℃であり、90℃～250℃であることが好ましい。

前加熱工程および後加熱工程における加熱時間は、通常、30秒～600秒であり、60秒～300秒であることが好ましい。

[0085] 硬化処理工程は、必要に応じ、形成された前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、赤外線カットフィルタの機械的強度が向上する。

前記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が、例えば、全面露光処理、全面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。

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く用いられる。

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。

[0086] 全面露光処理の方法としては、例えば、形成された前記膜の全面を露光する方法が挙げられる。赤外線吸収性組成物が重合性化合物を含有する場合、全面露光により、上記組成物より形成される膜中の重合成分の硬化が促進され、前記膜の硬化が更に進行し、機械的強度、耐久性が改良される。

前記全面露光を行う装置としては、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UV露光機が好適に挙げられる。

[0087] また、全面加熱処理の方法としては、形成された前記膜の全面を加熱する方法が挙げられる。全面加熱により、パターンの膜強度が高められる。

全面加熱における加熱温度は、 $120^\circ\text{C} \sim 250^\circ\text{C}$ が好ましく、 $120^\circ\text{C} \sim 250^\circ\text{C}$ がより好ましい。該加熱温度が 120°C 以上であれば、加熱処理によって膜強度が向上し、 250°C 以下であれば、前記膜中の成分の分解が生じ、膜質が弱く脆くなることを防止できる。

全面加熱における加熱時間は、3分～180分が好ましく、5分～120分がより好ましい。

全面加熱を行う装置としては、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、IRヒーターなどが挙げられる。

[0088] また、本発明は、固体撮像素子基板と、赤外線カットフィルタとを有するカメラモジュールであって、前記赤外線カットフィルタが本発明の赤外線カ

ットフィルタである、カメラモジュールにも関する。

以下、本発明の実施形態に係るカメラモジュールを、図１及び図２を参照しながら説明するが、本発明は以下の具体例によって限定されることはない。

なお、図１及び図２にわたり、共通する部分には共通する符号を付す。

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

図１は、固体撮像素子を備えたカメラモジュールの構成を示す概略断面図である。

図１に示すカメラモジュール２００は、実装基板である回路基板７０に接続部材であるハンダボール６０を介して接続されている。

詳細には、カメラモジュール２００は、シリコン基板の第１の主面に撮像素子部を備えた固体撮像素子基板１００と、固体撮像素子基板１００の第１の主面側（受光側）に設けられた平坦化層（図１には不図示）と、平坦化層の上に設けられた赤外線カットフィルタ４２と、赤外線カットフィルタ４２の上方に配置され内部空間に撮像レンズ４０を有するレンズホルダー５０と、固体撮像素子基板１００及びガラス基板３０の周囲を囲うように配置された遮光兼電磁シールド４４と、を備えて構成されている。なお、平坦化層の上には、ガラス基板３０（光透過性基板）を設けてもよい。各部材は、接着剤２０、４５により接着されている。

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

ある。

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

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

[0089] 図２は、図１中の固体撮像素子基板１００を拡大した断面図である。

固体撮像素子基板１００は、基体であるシリコン基板１０の第１の主面に、撮像素子１２、層間絶縁膜１３、ベース層１４、カラーフィルタ１５、オーバーコート１６、マイクロレンズ１７をこの順に備えている。撮像素子１２に対応するように、赤色のカラーフィルタ１５Ｒ、緑色のカラーフィルタ１５Ｇ、青色のカラーフィルタ１５Ｂ（以下、これらをまとめて「カラーフィルタ１５」ということがある）やマイクロレンズ１７は、それぞれ配置されている。シリコン基板１０の第１の主面と反対側の第２の主面には、遮光膜１８、絶縁膜２２、金属電極２３、ソルダレジスト層２４、内部電極２６、及び素子面電極２７を備えている。

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

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

以上、カメラモジュールの一実施形態について図 1 及び図 2 を参照して説明したが、前記一実施形態は図 1 及び図 2 の形態に限られるものではない。

実施例

[0090] 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、以下の実施例及び比較例において単に「部」又は「%」というとき、特に断らない限り、質量基準である。

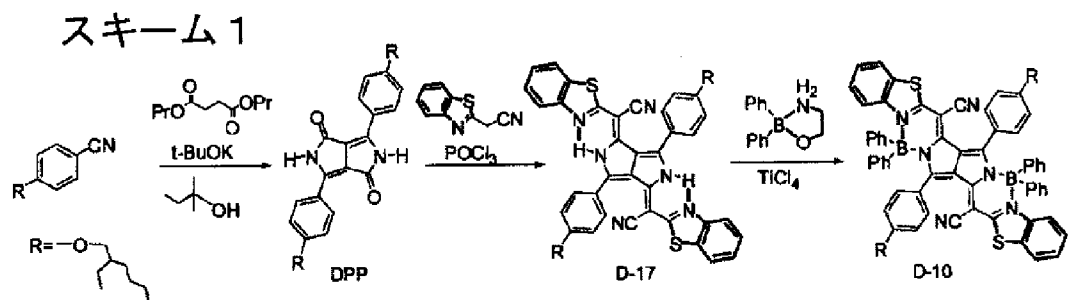
[0091] <赤外線吸収物質>

<<赤外線吸収色素 I R-1 の合成>>

<<<例示化合物 (D-17) の調製>>>

下記スキーム 1 に従って、例示化合物 (D-17) を調製した。

[0092] [化31]



[0093] まず、ジケトピロロピロール化合物 (DPP) を、4-(2-エチルヘキシルオキシ)ベンゾニトリルを原料にして、米国特許第 5,969,154 号明細書に記載された方法に従って、合成した。

[0094] ジケトピロロピロール化合物 3 グラム (1 モル当量) とピリジンアセトニトリル 1.6 グラム (2.5 モル当量) をトルエン 60 mL 中で攪拌し、オキシ塩化リン 6.5 グラム (8 モル当量) を加えて 4 時間加熱還流した。室

温（25℃）に冷却してクロロホルム50mLと水20mLを加え、さらに30分攪拌した。分液操作により有機層を取り出し、炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄した後、溶媒を減圧留去した。得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（溶媒クロロホルム）で精製し、さらにクロロホルム／アセトニトリル溶媒を用いて再結晶し、目的化合物（D-17）を3.3グラム、収率70%で得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : δ 0.9–1.0 (m, 12H), 1.35–1.6 (m, 16H), 1.8 (m, 2H), 3.95 (d, 4H), 7.1 (d, 4H), 7.4–7.5 (m, 4H), 7.7 (d, 4H), 7.75 (d, 2H), 8.0 (d, 2H)

[0095] <<<例示化合物（D-10）の調製>>>

前記のスキーム1に従い例示化合物（D-10）を調製した。

ジフェニルボリン酸2-アミノメチルエステル（1.4g、3モル当量）のトルエン溶液（1.2M）に塩化チタン（0.9mL、3モル当量）を添加し、30分間、外接温度100℃で攪拌した。次に、例示化合物（D-17）（2.3g）のトルエン混合液（0.2M）を添加し、さらに2時間加熱還流条件で攪拌した。室温まで冷やし、メタノールを加えたところ、結晶が析出したため、これをろ別し、クロロホルム／メタノールで再結晶を行い、例示化合物（D-10）を3.0g、収率93%で得た。

λ_{max} はクロロホルム中で779nmであった。モル吸収係数は、クロロホルム中、 $2.06 \times 10^5 \text{ dm}^3/\text{mol} \cdot \text{cm}$ であった。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : δ 0.9–1.0 (m, 12H), 1.35–1.6 (m, 16H), 1.8 (m, 2H), 3.85 (d, 4H), 6.45 (s, 8H), 7.0 (d, 4H), 7.15 (m, 12H), 7.2 (m, 2H), 7.25 (m, 4H+4H), 7.5 (m, 2H)

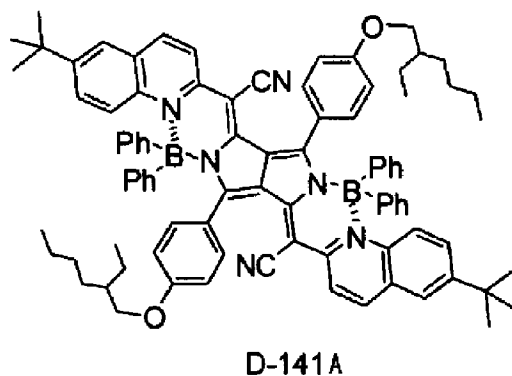
[0096] <<赤外線吸収色素IR-2の合成>>

<<<例示化合物（D-141A）の調製>>>

原料を代えたこと以外は前記例示化合物（D-10）同様にして、下記例

示化合物（D-141A）を調製した。

[化32]

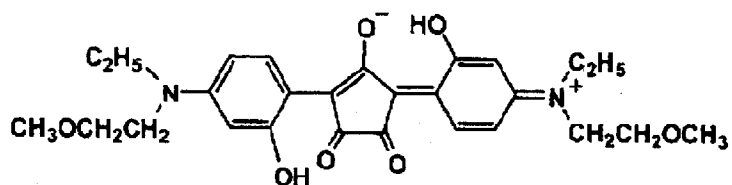


[0097] <<赤外線吸収色素 I R-3>>

特開 2002-146254 号公報に記載の下記例示化合物 1-2 を用いた。

[化33]

1-2



[0098] <微粒子分散物の作製>

前記赤外線吸収物質（赤外線吸収色素 I R-1～I R-3）のうちいずれか 1 種（6 質量部）及び分散剤（Disperbyk 191：ビックケミー社（4 質量部））に、分散媒（水（90 質量部））を加え 100 質量部とした。さらに 0.1 mm φ のジルコニアビーズを 100 質量部添加し、遊星型ボールミルにて 300 rpm で 8 時間処理を行い、ビーズを濾過で分離し、微細粒子からなる分散物（分散物 I R-1～分散物 I R-3）をそれぞれ作製した。

[0099] <赤外線吸収性組成物の調製>

下記の成分を混合して、下記表 1 に記載の実施例 1～5 及び比較例 1 の赤

外線吸収性組成物を調製した。

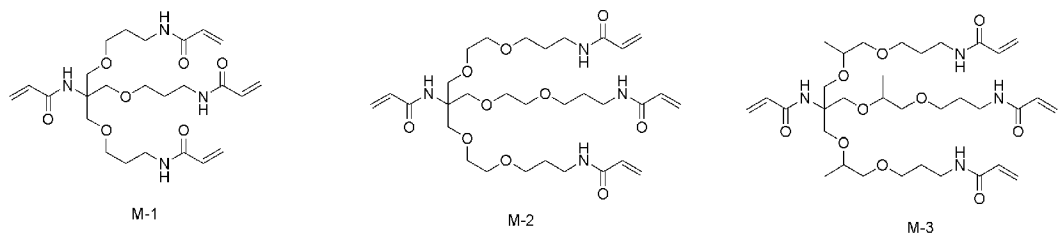
- ・前記微粒子分散物 41.7質量部
- ・重合性化合物（下記M-1～M-5で表される化合物） 16.2質量部
- ・Irgacure 2959（BASF社製） 4.6質量部
- ・プロピレングリコールモノメチルエーテル 20.0質量部
- ・水 17.5質量部

[0100] M-1～M-3：下記化合物

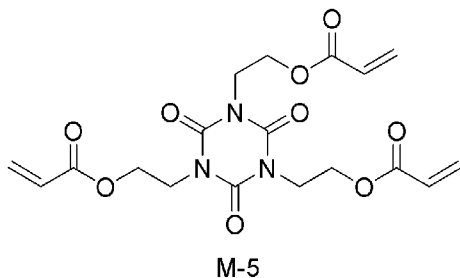
M-4：アロニックスM-305（東亜合成（株）製）

M-5：アロニックスM-315（東亜合成（株）製、下記化合物）

[化34]



[化35]



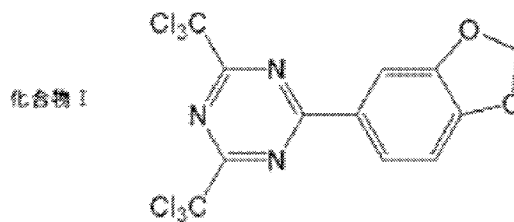
[0101] <下塗り用レジスト液組成>

- ・ベンジルメタアクリレート／メタアクリル酸（＝70／30 [モル比]）
共重合体のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液（20
%、重量平均分子量30000、藤倉化成（株）製、製品名アクリベースF
F-187）・・・22部
- ・ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート・・・6.5部
（日本化薬社製、製品名KAYARAD DPHA）

- ・プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（ダイセル化学（株）製、製品名MMPGAC）・・・13.8部
- ・エチルー3-エトキシプロピオネート（長瀬産業（株）製、製品名エチルー3-エトキシプロピオネート）・・・12.3部
- ・ハロメチルトリアジン化合物（下記化合物Ⅰ）（PANCHIM社製、製品名トリアジンPP）・・・0.3部

[0102] ハロメチルトリアジン化合物（Ⅰ）は、以下の化合物である。

[化36]



[0103] （平坦化膜作成）

この平坦化膜用レジスト液を8インチシリコンウエハー上にスピンコートで塗布した。次いで、表面温度230℃で600秒、ホットプレート上で加熱処理し下塗りウエハーを得た。

[0104] ＜単独フォトリソグラフィ法によるパターン形成＞

ー塗布膜の作製ー

上記より得られた赤外線吸収性組成物を、前記下塗りシリコンウエハー上にスピンコートにより塗布した後、塗布膜面の表面温度100℃で120秒間、ホットプレートで加熱処理して乾燥させ、乾燥後の膜厚が約2.0μmの塗布膜を形成した。

[0105] ー固体撮像素子用赤外吸収パターンの形成ー

次に、乾燥後の塗布膜に対して、2.0μmの正方ピクセルがそれぞれ基板上の10mm×10mmの領域にドット状に配列されたマスクパターンを介してi線ステッパー（キャノン（株）製のFPA-3000i5+）により、露光量1000mJ/cm²にて露光した。

[0106] パターン露光された塗布膜は、有機アルカリ性現像液CD-2000（富

士フィルムエレクトロニクスマテリアルズ（株）製の60%水溶液を用いて、室温にて60秒間、パドル現像した後、さらに20秒間スピンシャワーにて純水でリンスを行なった。その後さらに、純水にて水洗を行なった。その後、水滴を高圧のエアで飛ばし、基板を自然乾燥させ、230℃で300秒間、ホットプレートでポストバーク処理し、シリコンウエハー上に赤外吸収パターンを形成した。

[0107] （剥がれ評価）

上記で作製した赤外吸収パターンについて、パターン剥がれの発生数を、Applied Materials technology社製の欠陥検査装置「ComPLUS3」にて検査し、欠陥部分を検出し、これら欠陥部位より剥がれによる欠陥数を抽出した。抽出された剥がれ欠陥数に基づき、下記の評価基準により評価した。B以上が実用レベルである。なお、検査面積は、縦10mm×横10mmの領域を8インチウエハー上に200個作成し、これを評価した。

～評価基準～

A：剥がれ欠陥数が0個以上10個以下

B：剥がれ欠陥数が11個以上20個以下（実用上許容できる程度）

C：剥がれ欠陥数が21個以上

[0108] [表1]

	微粒子分散物		重合性化合物		剥がれ欠陥	
	赤外線吸収物質	組成比	重合性化合物	組成比	数	評価結果
実施例1	IR-1	16.6%	M-1	64.6%	0	A
実施例2	IR-2	16.6%	M-1	64.6%	1	A
実施例3	IR-1	16.6%	M-2	64.6%	3	A
実施例4	IR-1	16.6%	M-3	64.6%	5	A
実施例5	IR-3	16.6%	M-1	64.6%	16	B
比較例1	IR-1	16.6%	M-4	64.6%	32	C

[0109] 前記表中、赤外線吸収物質及び重合性化合物の組成比は、赤外線吸収性組成物中の全固形分中の組成比を表す。

[0110] 以上のように、本発明の赤外線吸収性組成物は、赤外線吸収物質と、前記式（1）で示される部分構造を有する重合性化合物を含有することにより、

赤外線吸収性組成物が適用される基材との密着性が良好な赤外吸収パターンを作成することができることが分かった。

[0111] <積層フォトリソグラフィー法によるパターン形成>

下塗りウエハー上に赤外線吸収組成物をスピンコーター（東京エレクトロン製、ACT-8）にて、膜厚が $2.0\mu\text{m}$ の塗布膜となるように塗布した。ホットプレートを使用して、 230°C で5分間の加熱を行い、塗布膜を硬化させた。

[0112] フォトレジスト層形成工程としては、上記硬化膜上に、ポジ型フォトレジスト「FHi622BC」（富士フイルムエレクトロニクスマテリアルズ社製）をスピンコーター（東京エレクトロン製、ACT-8）にて塗布し、 100°C で2分間の加熱処理を行い、膜厚が $2.0\mu\text{m}$ になるようにフォトレジスト層を形成した。

画像形成工程としては、硬化膜を除去したい領域を、i線ステッパー（キャノン（株）製、FPA3000i5+）にて $350\text{mJ}/\text{cm}^2$ のパターン露光を行い、 110°C で1分間の加熱処理を実施した後、現像液「FHD-5」（富士フイルムエレクトロニクスマテリアルズ社製）で1分間の現像処理後、 110°C で1分間のポストバーク処理を実施して、REDのフィルタアレイを形成すべき領域のフォトレジストを除去し、 $1.4\mu\text{m}\times 1.4\mu\text{m}$ サイズのア일랜드パターンを形成した。

[0113] 続いて、ドライエッチング装置（日立ハイテクノロジーズ社製、U-621）にて、RFパワー： 800W 、アンテナバイアス： 400W 、ウエハバイアス： 200W 、チャンバーの内部圧力： 4.0Pa 、基板温度： 50°C 、混合ガスのガス種および流量を CF_4 ： $200\text{mL}/\text{min.}$ 、 O_2 ： $50\text{mL}/\text{min.}$ 、 Ar ： $800\text{mL}/\text{min.}$ とし、375秒のエッチング処理を実施した。

エッチング条件での赤外線吸収組成物のエッチングレートは $322\text{nm}/\text{min}$ であった。したがって、エッチング工程において、除去したい場所において形成されていた赤外線吸収膜はすべて除去された。

[0114] フォトレジスト層除去工程としては、フォトレジスト剥離液「MS-230C」（富士フイルムエレクトロニクスマテリアルズ社製）を使用して、120秒の剥離処理を実施して、フォトレジストの除去を行った。

以上の手順に従い、赤外吸収パターンを作製した。

[0115] （剥がれ評価）

作製した赤外吸収パターンについて、上述した＜単独フォトリソグラフィー法によるパターン形成＞と同様の方法でパターン剥がれを評価した。結果を下記表に示す。

[0116] [表2]

	微粒子分散物		重合性化合物		剥がれ欠陥	
	赤外線吸収物質	組成比	重合性化合物	組成比	数	評価結果
実施例6	IR-1	16.6%	M-1	64.6%	0	A
実施例7	IR-2	16.6%	M-1	64.6%	1	A
実施例8	IR-1	13.3%	M-1	67.9%	0	A
実施例9	IR-1	24.9%	M-1	56.3%	2	A
実施例10	IR-1	33.2%	M-1	48.0%	2	A
実施例11	IR-1	13.0%	M-1	68.2%	6	A
実施例12	IR-1	34.0%	M-1	47.2%	7	A
実施例13	IR-1	16.6%	M-2	64.6%	2	A
実施例14	IR-1	16.6%	M-3	64.6%	4	A
実施例15	IR-3	16.6%	M-1	64.6%	13	B
実施例16	IR-1	16.6%	M-5	64.6%	17	B
比較例2	IR-1	16.6%	M-4	64.6%	41	C

[0117] 前記表中、赤外線吸収物質及び重合性化合物の組成比は、赤外線吸収性組成物中の全固形分中の組成比を表す。

[0118] 以上のように、本発明の赤外線吸収性組成物は、赤外線吸収物質と、前記式（1）で示される部分構造を有する重合性化合物を含有することにより、赤外線吸収性組成物が適用される基材との密着性が良好な赤外吸収パターンを作成することができることが分かった。

符号の説明

[0119] 10 シリコン基板、12 撮像素子、13 層間絶縁膜、14 ベース層、15 カラーフィルタ、16 オーバーコート、17 マイクロレンズ、18 遮光膜、20 接着剤、22 絶縁膜、23 金属電極、24 ソルダレジスト層、

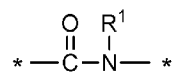
26 内部電極、27 素子面電極、
30 ガラス基板、40 撮像レンズ、42 赤外線カットフィルタ、44
遮光兼電磁シールド、45 接着剤、46 平坦化層、
50 レンズホルダー、60 ハンダボール、70 回路基板、100 固
体撮像素子基板

請求の範囲

- [請求項1] 赤外線吸収物質と、
下記式（１）で示される部分構造を有する重合性化合物を含有する、
赤外線吸収性組成物。

式（１）

[化1]



（式（１）中、 R^1 は水素原子または有機基を表す。 $*$ は、他の原子との結合部位を表す。）

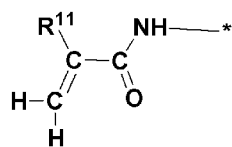
- [請求項2] 前記重合性化合物が、前記式（１）で示される部分構造を２つ以上有する、請求項１に記載の赤外線吸収性組成物。

- [請求項3] 前記重合性化合物が、重合性官能基を２つ以上有する、請求項１又は２に記載の赤外線吸収性組成物。

- [請求項4] 前記重合性化合物が、下記式（１－１）で表される部分構造を２つ以上有する重合性化合物である、請求項１に記載の赤外線吸収性組成物。

式（１－１）

[化2]

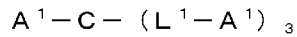


（式（１－１）中、 R^{11} は水素原子またはメチル基を表す。 $*$ は、他の原子との結合部位を表す。）

- [請求項5] 前記重合性化合物が、下記式（１－２）で表される、請求項１に記載の赤外線吸収性組成物。

式（１－２）

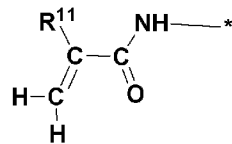
[化3]



(式(1-2)中、 A^1 は各々独立して下記式(1-1)で表される部分構造を表し、 L^1 は2価の連結基を表す。)

式(1-1)

[化4]



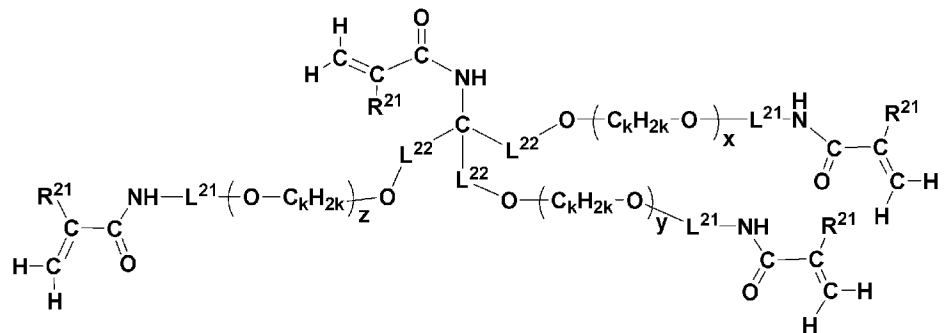
(式(1-1)中、 R^{11} は水素原子またはメチル基を表す。 $*$ は、他の原子との結合部位を表す。)

[請求項6]

前記重合性化合物が、下記式(1-3)で表される、請求項1に記載の赤外線吸収性組成物。

式(1-3)

[化5]



(式(1-3)中、 R^{21} は各々独立に水素原子又はメチル基を表す。 L^{21} は炭素原子数2～4の直鎖もしくは分岐のアルキレン基を表す。ただし、 L^{21} において、 L^{21} の両端に結合する酸素原子と窒素原子とが L^{21} の同一の炭素原子に結合した構造をとることはない。 L^{22} は2価の連結基を表す。 k は2または3を表す。 x 、 y および z は、各々独立に0～6の整数を表し、 $x + y + z$ は0～18を満たす。)

[請求項7]

前記赤外線吸収物質が銅化合物及び／又はピロロピロール色素である

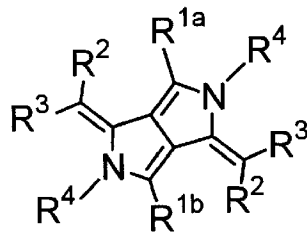
、請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項に記載の赤外線吸収性組成物。

[請求項 8] 前記赤外線吸収物質がピロロピロール色素であり、前記重合性化合物が前記式 (1 - 3) で表される、請求項 6 又は 7 に記載の赤外線吸収性組成物。

[請求項 9] 前記ピロロピロール色素が、下記式 (1) で表される化合物である、請求項 7 又は 8 に記載の赤外線吸収性組成物。

式 (1)

[化 6]



(式中、 R^{1a} 及び R^{1b} は、各々独立にアルキル基、アリール基またはヘテロアリール基を表す。 R^2 及び R^3 は各々独立に水素原子または置換基を表し、少なくとも一方は電子吸引性基であり、 R^2 及び R^3 は互いに結合して環を形成してもよい。 R^4 は水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロアリール基、置換ホウ素または金属原子を表し、 R^{1a} 、 R^{1b} 及び R^3 の少なくとも 1 種と共有結合又は配位結合していてもよい。)

[請求項 10] 前記赤外線吸収物質の極大吸収波長が 820 ～ 880 nm である、請求項 1 ～ 9 のいずれか 1 項に記載の赤外線吸収性組成物。

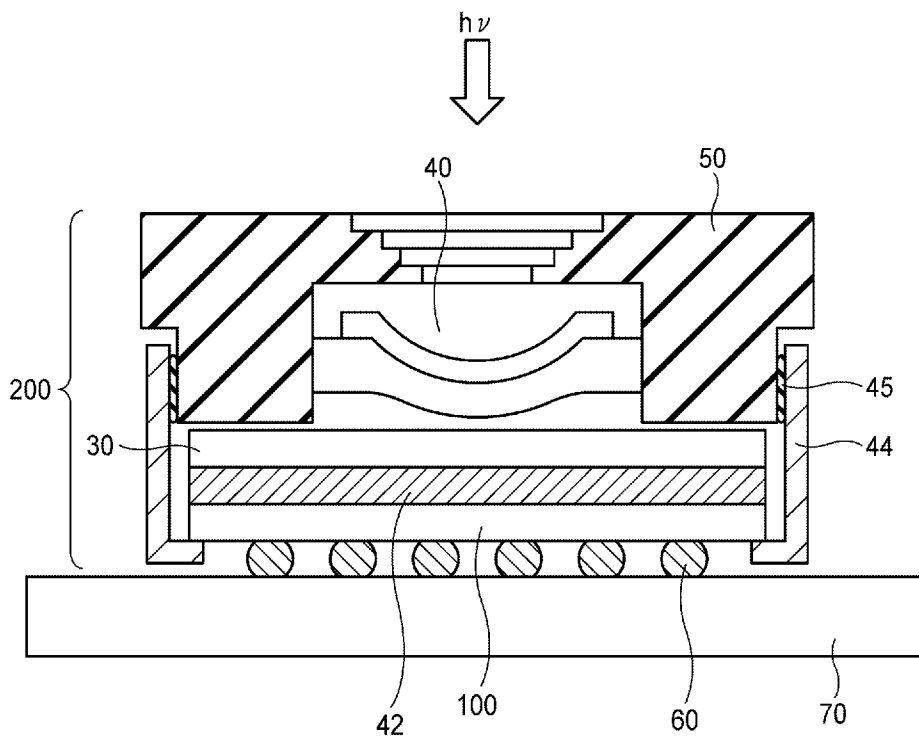
[請求項 11] 溶剤をさらに含有する、請求項 1 ～ 10 のいずれか 1 項に記載の赤外線吸収性組成物。

[請求項 12] 赤外線吸収性組成物の固形分が 5 ～ 50 質量%である、請求項 1 ～ 11 のいずれか 1 項に記載の赤外線吸収性組成物。

[請求項 13] 請求項 1 ～ 12 のいずれか 1 項に記載の赤外線吸収性組成物を用いてなる赤外線カットフィルタ。

- [請求項14] 前記赤外線吸収性組成物を塗布して赤外吸収パターンを形成する工程を含み、前記赤外線吸収性組成物が水又は水系溶剤を含む、請求項13に記載の赤外線カットフィルタの製造方法。
- [請求項15] 固体撮像素子基板と、請求項13に記載の赤外線カットフィルタとを有するカメラモジュール。
- [請求項16] 固体撮像素子基板と、赤外線カットフィルタとを有するカメラモジュールの製造方法であって、請求項1～12のいずれか1項に記載の赤外線吸収性組成物を塗布する工程を含む、カメラモジュールの製造方法。

[図1]



This cross-sectional diagram illustrates a liquid crystal display panel assembly. The assembly includes a substrate 10 with a liquid crystal layer 12. A color filter 13 is formed on the substrate, featuring red, green, and blue subpixels 15R, 15G, and 15B. A protective layer 14 is deposited over the color filter. A pixel electrode 16 is formed on the protective layer, with a contact hole 17. A common electrode 18 is formed on the substrate, with a contact hole 19. A liquid crystal layer 20 is formed between the pixel electrode 16 and the common electrode 18. A sealant 22 is used to seal the liquid crystal layer. A spacer 23 is used to maintain the thickness of the liquid crystal layer. A protective layer 24 is formed on the common electrode. A backlight unit 60 is positioned behind the substrate. A frame 70 is used to support the assembly. Various other components are labeled with reference numerals 30, 42, 46, 27, 26, 22, 23, and 24.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/058456

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G02B5/22(2006.01)i, C09K3/00(2006.01)i, G03B11/00(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G02B5/22, C09K3/00, G03B11/00

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

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

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

CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	WO 98/55885 A1 (Kureha Chemical Industry Co., Ltd.), 10 December 1998 (10.12.1998), page 9, line 14 to page 12, line 9; page 14, line 26 to page 15, line 23; page 17, line 24 to page 24, line 5 (Family: none)	1-4, 7, 13, 15 10-12, 14, 16 5-6, 8-9
X Y A	JP 2005-263988 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 29 September 2005 (29.09.2005), claim 1; paragraphs [0013] to [0075], [0223] to [0224], [0293] to [0297] (Family: none)	1-4, 11-12 7, 9-10 5-6, 8, 13-16

☒ 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
23 May, 2014 (23.05.14)

Date of mailing of the international search report
03 June, 2014 (03.06.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/058456

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2010-106248 A (Fujifilm Corp.), 13 May 2010 (13.05.2010), paragraphs [0017] to [0066], [0147] to [0153]; fig. 2 to 3 (Family: none)	7, 9-10 1-6, 8, 11-16
Y A	JP 2011-68731 A (Fujifilm Corp.), 07 April 2011 (07.04.2011), paragraphs [0011] to [0058], [0173] to [0181]; fig. 2 to 4 & US 2011/0070407 A1	7, 9-10 1-6, 8, 11-16
Y A	WO 99/26951 A1 (Kureha Chemical Industry Co., Ltd.), 03 June 1999 (03.06.1999), page 44, line 13 to page 57, line 1; page 64, line 14 to page 66, line 1 (Family: none)	10-12, 14, 16 1-9, 13, 15
Y A	JP 2007-269818 A (Kureha Corp.), 18 October 2007 (18.10.2007), paragraphs [0056] to [0060], [0065] & WO 2005/097848 A1	11-12, 14, 16 1-10, 13, 15

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. G02B5/22(2006.01)i, C09K3/00(2006.01)i, G03B11/00(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. G02B5/22, C09K3/00, G03B11/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

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

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

CAplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y A	WO 98/55885 A1（呉羽化学工業株式会社）1998. 12. 10, 第 9 頁第 14 行目-第 12 頁第 9 行目, 第 14 頁第 26 行目-第 15 頁第 23 行目, 第 17 頁第 24 行目-第 24 頁第 5 行目 (ファミリーなし)	1-4, 7, 13, 15 10-12, 14, 16 5-6, 8-9
X Y A	JP 2005-263988 A（富士写真フイルム株式会社）2005. 09. 29, 【請求項 1】 , 段落【0013】 - 【0075】 , 【0223】 - 【0224】 , 【0293】 - 【0297】 (ファミリーなし)	1-4, 11-12 7, 9-10 5-6, 8, 13-16

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

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

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

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

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

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

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

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 3 . 0 5 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

0 3 . 0 6 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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）

素川 慎司

2 0

4 8 4 4

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 7 1

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
Y A	JP 2010-106248 A (富士フイルム株式会社) 2010.05.13, 段落【0017】 - 【0066】 , 【0147】 - 【0153】 , 【図 2】 - 【図 3】 (ファミリーなし)	7, 9-10 1-6, 8, 11-16
Y A	JP 2011-68731 A (富士フイルム株式会社) 2011.04.07, 段落【0011】 - 【0058】 , 【0173】 - 【0181】 , 【図 2】 - 【図 4】 & US 2011/0070407 A1	7, 9-10 1-6, 8, 11-16
Y A	WO 99/26951 A1 (呉羽化学工業株式会社) 1999.06.03, 第 44 頁第 13 行目-第 57 頁第 1 行目, 第 64 頁第 14 行目-第 66 頁第 1 行目 (ファミリーなし)	10-12, 14, 16 1-9, 13, 15
Y A	JP 2007-269818 A (株式会社クレハ) 2007.10.18, 段落【0056】 - 【0060】 , 【0065】 & WO 2005/097848 A1	11-12, 14, 16 1-10, 13, 15