(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2020年3月19日(19.03.2020)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2020/054400 A1

(51) 国際特許分類:
G02B 5/22 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2019/033577

(22) 国際出願日： 2019年8月27日(27.08.2019)

(25) 国際出願の言語： 日本語

(26) 国際公開の言語： 日本語

(30) 優先権データ：
特願 2018-169609 2018年9月11日(11.09.2018) JP

(71) 出願人: 日本板硝子株式会社 (**NIPPON SHEET GLASS COMPANY, LIMITED**) [JP/JP]; 〒1086321 東京都港区三田三丁目５番２７号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 久保 雄一郎 (**KUBO Yuichiro**); 〒1086321 東京都港区三田三丁目５番２７号 日本板硝子株式会社内 Tokyo (JP). 蔡雷(**CAI Lei**); 〒1086321 東京都港区三田三丁目５番２７号日本板硝子株式会社内 Tokyo (JP). 増田一瞳(**MASUDA Hitomi**); 〒1086321 東京都港区三田三丁目５番２７号日本板硝子株式会社内 Tokyo (JP). 新毛 勝秀(**SHIMMO Katsuhide**); 〒1086321 東京都港区三田三丁目５番２７号日本板硝子株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 鎌田 耕一, 外(**KAMADA Koichi** et al.); 〒5300047 大阪府大阪市北区西天満４丁目３番２５号梅田プラザビル別館８階 Osaka (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,

(54) **Title:** LIQUID COMPOSITION FOR OPTICAL FILTER AND OPTICAL FILTER

(54) 発明の名称： 光学フィルタ用液状組成物及び光学フィルタ

[図1]

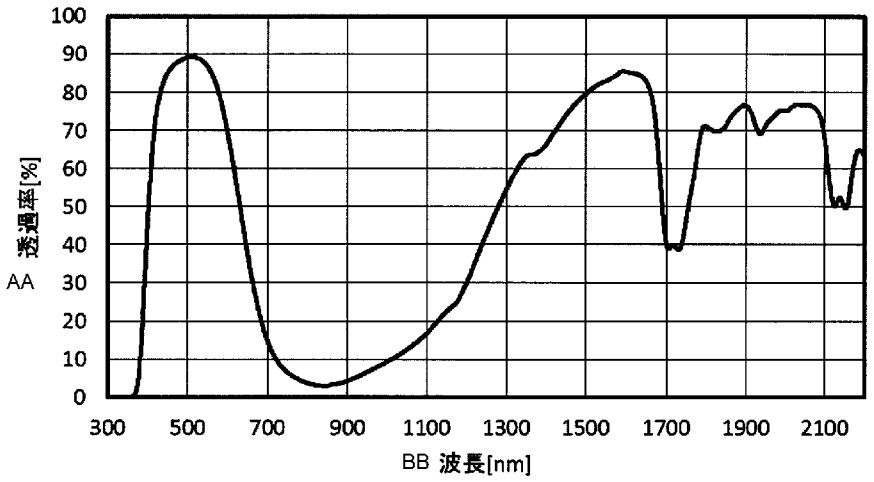


FIG. 1

AA Transmittance [%]
BB Wavelength [nm]

(57) **Abstract:** This liquid composition for an optical filter contains a light absorbing agent, alkoxysilane and/or an alkoxysilane hydrolysate, a phosphate ester, and a solvent. The light absorbing agent is constituted of a phosphonic acid having an aryl group bonded to a phosphorus atom, and a copper ion. The liquid composition includes an organic solvent having a specific permittivity of 7 or less at 20°C in the amount of 50 mass% or less.

WO 2020/054400 A1

[続葉有]

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))

(57) 要約:本発明に係る光学フィルタ用液状組成物は、光吸収剤と、アルコキシシラン及びアルコキシシランの加水分解物の少なくとも１つと、リン酸エステルと、溶剤とを含有している。光吸収剤は、リン原子に結合しているアリール基を有するホスホン酸と銅イオンとによって形成されている。液状組成物では、２０℃において７以下の比誘電率を有する有機溶剤の含有量が５０質量％以下である。

明　細　書

発明の名称 ： 光学フィルタ用液状組成物及び光学フィルタ

技術分野

[0001] 本発明は、光学フィルタ用液状組成物及び光学フィルタに関する。

背景技術

[0002] CCD（Charge Coupled Device）又はCMOS（Complementary Metal Oxide Semiconductor）等の固体撮像素子を用いた撮像装置において、良好な色再現性を有する画像を得るために様々な光学フィルタが固体撮像素子の前面に配置されている。一般的に、固体撮像素子は紫外線領域から赤外線領域に至る広い波長範囲で分光感度を有する。一方、人間の視感度は可視光の領域にのみに存在する。このため、撮像装置における固体撮像素子の分光感度を人間の視感度に近づけるために、固体撮像素子の前面に赤外線又は紫外線の一部の光を遮蔽する光学フィルタを配置する技術が知られている。

[0003] 従来、そのような光学フィルタとしては、誘電体多層膜による光反射を利用して赤外線又は紫外線を遮蔽するものが一般的であった。一方、近年、光吸収剤を含有する膜を備えた光学フィルタが注目されている。光吸収剤を含有する膜を備えた光学フィルタの透過率特性は入射角の影響を受けにくいので、撮像装置において光学フィルタに斜めに光が入射する場合でも色味の変化が少ない良好な画像を得ることができる。加えて、光吸収剤を含有する膜を備えた光学フィルタは、撮像装置の小型化及び薄型化の点でも有利である。

[0004] 例えば、特許文献１には、透明誘電体基板と、フェニル基又はハロゲン化フェニル基を有するホスホン酸と銅イオンとによって形成された光吸収剤を含有する光吸収層とを備えた光学フィルタが記載されている。加えて、特許文献１には、その光吸収層を形成するための光吸収性組成物が記載されている。光吸収剤の凝集を防止する観点から、光吸収性組成物の調製においてトルエン等の有機溶剤が使用されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特許第６３３９７５５号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 特許文献１に記載の技術は、光吸収性組成物においてトルエン等の低極性の有機溶剤の含有量を低減する余地を有している。そこで、本発明は、特定の光吸収剤を含有しつつ、低極性の有機溶剤の含有量を低減できる光学フィルタ用液状組成物を提供する。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明は、

リン原子に結合しているアリール基を有するホスホン酸と銅イオンとによって形成された光吸収剤と、

アルコキシシラン及びアルコキシシランの加水分解物の少なくとも１つと、

リン酸エステルと、

溶剤と、を含有し、

２０℃において７以下の比誘電率を有する有機溶剤の含有量が５０質量％以下である、

光学フィルタ用液状組成物を提供する。

発明の効果

[0008] 上記の液状組成物によれば、特定の光吸収剤を含有しつつ、低極性の溶剤の含有量を低減できる。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]図１は、液状組成物１の透過率スペクトルである。

[図2A]図２Ａは、樹脂含有液状組成物１－１の透過率スペクトルである。

[図2B]図２Ｂは、樹脂含有液状組成物１－２の透過率スペクトルである。

[図3A]図３Ａは、実施例１に係る光学フィルタの透過率スペクトルである。

[図3B]図３Ｂは、実施例２に係る光学フィルタの透過率スペクトルである。

[図4]図４は、液状組成物６の透過率スペクトルである。

[図5]図５は、液状組成物８の透過率スペクトルである。

[図6A]図６Ａは、樹脂含有液状組成物６－１の透過率スペクトルである。

[図6B]図６Ｂは、樹脂含有液状組成物６－２の透過率スペクトルである。

[図7]図７は、樹脂含有液状組成物８－１の透過率スペクトルである。

[図8]図８は、実施例１１に係る光学フィルタの透過率スペクトルである。

[図9]図９は、実施例１２に係る光学フィルタの透過率スペクトルである。

[図10]図１０は、実施例１５に係る光学フィルタの透過率スペクトルである。

[図11]図１１は、液状組成物９の透過率スペクトルである。

[図12]図１２は、樹脂含有液状組成物９－１の透過率スペクトルである。

[図13]図１３は、実施例１６に係る光学フィルタの透過率スペクトルである。

[図14]図１４は、液状組成物１０の透過率スペクトルである。

[図15]図１５は、樹脂含有液状組成物１０－１の透過率スペクトルである。

[図16]図１６は、実施例１７に係る光学フィルタの透過率スペクトルである。

[図17]図１７は、樹脂含有液状組成物１０－２の透過率スペクトルである。

[図18]図１８は、実施例１８に係る光学フィルタの透過率スペクトルである。

[図19]図１９は、液状組成物１１の透過率スペクトルである。

[図20]図２０は、樹脂含有液状組成物１１－１の透過率スペクトルである。

[図21]図２１は、実施例１９に係る光学フィルタの透過率スペクトルである。

[図22]図２２は、樹脂含有液状組成物１１－２の透過率スペクトルである。

[図23]図２３は、実施例２０に係る光学フィルタの透過率スペクトルである

。

[図24]図２４は、液状組成物１２の透過率スペクトルである。

[図25]図２５は、樹脂含有液状組成物１２－１の透過率スペクトルである。

[図26]図２６は、実施例２１に係る光学フィルタの透過率スペクトルである。

[図27]図２７は、樹脂含有液状組成物１２－２の透過率スペクトルである。

[図28]図２８は、実施例２２に係る光学フィルタの透過率スペクトルである。

[図29]図２９は、液状組成物１４の透過率スペクトルである。

[図30]図３０は、樹脂含有液状組成物１４－１の透過率スペクトルである。

[図31]図３１は、実施例２５に係る光学フィルタの透過率スペクトルである。

[図32]図３２は、透明ガラス基板の透過率スペクトルである。

発明を実施するための形態

[0010] リン原子に結合しているアリール基を有するホスホン酸と銅イオンとによって形成された光吸収剤は、アルコール又はテトラヒドロフラン等の比較的高い極性を有する有機溶剤中で凝集又は沈降する可能性がある。このため、この光吸収剤の極性はトルエン等の低極性の有機溶剤に親和性を示す程度に低いと考えられ、この光吸収剤を良好に分散させるためには、このような低極性の有機溶剤が必要であると考えられていた。ここで、「親和性を示す程度」とは、所望の用途に光吸収剤を利用できるように光吸収剤が分散している状態を包含する。一般的に、低極性の有機溶剤の比誘電率は低く、トルエンの２３℃における比誘電率は、２．３８である。

[0011] 一方で、環境負荷の低減の観点から、トルエン及びキシレン等の有機溶剤の使用量を低減できることが望ましい。言い換えれば、２０℃において比誘電率が７以下の有機溶剤の使用量を低減できることが望ましい。そこで、本発明者らは、上記の光吸収剤を含有している光学フィルタ用液状組成物において、低い比誘電率を有する有機溶剤の含有量を低減するための技術につい

て日夜検討を重ねた。多大な試行錯誤を重ねた結果、光学フィルタ用液状組成物が、リン酸エステルに加えて、アルコキシシラン及びアルコキシシランの加水分解物の少なくとも１つをさらに含有していることによって、トルエン及びキシレン等の低い比誘電率を有する有機溶剤の含有量を低減できることを新たに見出した。本発明者らは、この新たな知見に基づいて、本発明に係る光学フィルタ用液状組成物を案出した。

[0012] 以下、本発明の実施形態について説明する。なお、以下の説明は、本発明の一例に関するものであり、本発明はこれらによって限定されるものではない。

[0013] 本発明に係る光学フィルタ用液状組成物は、光吸収剤と、アルコキシシラン及びアルコキシシランの加水分解物の少なくとも１つと、リン酸エステルと、溶剤とを含有している。光吸収剤は、リン原子に結合しているアリール基を有するホスホン酸と銅イオンとによって形成されている。液状組成物では、２０℃において７以下の比誘電率を有する有機溶剤の含有量が５０質量％以下である。

[0014] アルコキシシラン及びアルコキシシランの加水分解物の極性は低いので、液状組成物において、光吸収剤の周囲にアルコキシシランが存在しやすいと考えられる。一方、アルコキシシランのアルコキシ基の反応性を踏まえると、アルコキシシランの加水分解が部分的に生じ、シラノール基等の親水基が生成されると考えられる。これにより、比較的高い極性を有する溶剤中においても光吸収剤が凝集することなく存在しうると考えられる。その結果、液状組成物において、２０℃において７以下の比誘電率を有する有機溶剤の含有量を５０質量％以下に低減できると考えられる。

[0015] ２０℃において７以下の比誘電率を有する有機溶剤の含有量は、望ましくは５０質量％以下であり、より望ましくは２０質量％以下である。さらに、液状組成物において、２０℃において３以下の比誘電率を有する有機溶剤の含有量は、望ましくは２０質量％以下であり、より望ましくは１０質量％以下である。

[0016] アルコキシシラン及びアルコキシシランの加水分解物は、例えば、ケイ素原子に結合している非反応性の疎水基を有する。換言すると、アルコキシシラン及びアルコキシシランの加水分解物は、非反応性の疎水基を有する、ジアルコキシシラン、トリアルコキシシラン、及びこれらの加水分解物でありうる。これにより、アルコキシシラン及びアルコキシシランの加水分解物が光吸収剤の周囲に存在しやすい。加えて、非反応性の疎水基が立体障害的な作用をなし、アルコキシシラン及びアルコキシシランの加水分解物が光吸収剤の凝集を阻害しうる。非反応性の疎水基は、特に限定されないが、例えば、メチル基等のアルキル基又はフェニル基等のアリール基である。

[0017] アルコキシシラン及びアルコキシシランの加水分解物は、例えば、テトラメトキシシラン、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、ジメチルジエトキシシラン、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、フェニルトリエトキシシラン、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トリエトキシシラン、３－グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、又はこれらの加水分解物である。

[0018] 液状組成物に含有される溶剤は、例えば、２０℃において７より高い比誘電率を有する有機溶剤（主溶剤）を含んでいる。上記の通り、アルコキシシラン及びアルコキシシランの加水分解物の作用により、このような有機溶剤を使用しても、光吸収剤の凝集を防止できる。

[0019] 主溶剤の２０℃における比誘電率は、例えば７～４０であってもよい。加えて、主溶剤は、液状組成物において揮発しにくいことが望ましい。このような観点から、主溶剤の沸点は、例えば１００℃以上である。主溶剤は、特に限定されないが、例えばシクロペンタノン（２０℃における比誘電率：１３．５８、沸点：約１３１℃）又はシクロヘキサノン（２０℃における比誘電率：１６．１、沸点：約１５５℃）である。

[0020] 液状組成物に含有されるリン酸エステルは、例えば、７～１６のＨＬＢ値を有する。液状組成物において、リン酸エステルは、典型的には、上記の光

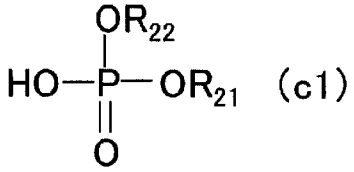
吸収剤を分散させる働きをなす。液状組成物が溶剤としてトルエン等の低極性の有機溶剤を主に含有している場合、光吸収剤を適切に分散させるには低いＨＬＢ値を有するリン酸エステルの使用が望ましいと考えられていた。一方、本発明に係る液状組成物によれば、アルコキシシラン及びアルコキシシランの加水分解物の作用により、より広範囲のＨＬＢ値を有するリン酸エステルを使用しうる。本明細書において、ＨＬＢ値は、川上法として知られている、下記式（１）で定義される。

ＨＬＢ値=７＋１１．７ｌｏｇ（親水部の式量の総和/親油部の式量の総和）

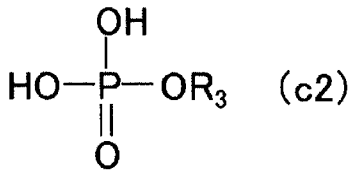
式（１）

[0021] 液状組成物に含有されるリン酸エステルは、特に限定されないが、例えば、下記式（ｃ１）で表されるリン酸ジエステル及び下記式（ｃ２）で表されるリン酸モノエステルの少なくとも一方を含む。下記式（ｃ１）及び下記式（ｃ２）において、R_{21}、R_{22}、及びR_3は、それぞれ、－（CH_2CH_2O）$_nR_4$で表される１価の官能基であり、ｎは、１～２５の整数であり、R_4は、炭素数６～２５のアルキル基を示す。R_{21}、R_{22}、及びR_3は、互いに同一又は異なる種類の官能基である。

[化1]



(c1)



(c2)

[0022] １ｍｍの光路長を有する石英セルに入れて測定される液状組成物の透過率スペクトルは、例えば、下記の（ｉ）及び（ii）の条件を満たす。

（ｉ）波長３５０ｎｍ～４５０ｎｍの範囲において波長の増加に伴い増加する分光透過率を有し、かつ、波長３５０ｎｍ～４５０ｎｍの範囲において透過率が５０％になる波長である紫外側カットオフ波長が３８０ｎｍ～４２０

ｎｍである。

（ｉｉ）波長６００ｎｍ～８００ｎｍの範囲において波長の増加に伴い減少する分光透過率を有し、かつ、波長６００ｎｍ～８００ｎｍの範囲において透過率が５０％になる波長である赤外側カットオフ波長が６００ｎｍ～６９０ｎｍである。

[0023] 液状組成物の透過率スペクトルが上記（ｉ）の条件を満たすことにより、液状組成物を用いて作製された光学フィルタが撮像装置において撮像に不要な近紫外線を遮蔽しやすい。近紫外線は、可視光線が有するエネルギーより高いエネルギーを有するので、液状組成物の透過率スペクトルが上記（ｉ）の条件を満たすことにより、撮像装置を構成する部材が劣化しにくい。液状組成物の透過率スペクトルの紫外側カットオフ波長は、望ましくは、３８５ｎｍ～４１５ｎｍである。液状組成物の透過率スペクトルが上記（ｉｉ）の条件を満たすことにより、液状組成物を用いて作製された光学フィルタが撮像装置において撮像に不要な近赤外線を遮蔽しやすい。液状組成物の透過率スペクトルの赤外側カットオフ波長は、望ましくは、６０５ｎｍ～６８０ｎｍである。条件（ｉ）及び（ｉｉ）が満たされていると、液状組成物を用いて作製された光学フィルタの透過率スペクトルが人間の比視感度に近しくなりやすい。

[0024] 液状組成物の透過率スペクトルは、例えば、波長３００ｎｍ～３５０ｎｍの範囲において１％以下の平均透過率を有する。液状組成物の透過率スペクトルは、例えば、波長３００ｎｍ～３７０ｎｍの範囲において２％以下の平均透過率を有する。この場合、液状組成物を用いて作製された光学フィルタが撮像に不要な近紫外線をより確実に遮蔽しやすい。液状組成物の透過率スペクトルは、望ましくは、波長３００ｎｍ～３７０ｎｍの範囲において１％以下の平均透過率を有する。

[0025] 液状組成物の透過率スペクトルは、例えば、波長４００ｎｍ～６００ｎｍの範囲において７０％以上の平均透過率を有する。液状組成物の透過率スペクトルは、例えば、波長４５０ｎｍ～６００ｎｍの範囲において７０％以上

の平均透過率を有する。これにより、液状組成物を用いて作製された光学フィルタが可視光域おいて高い水準の透過率を有しやすく、撮像装置の固体撮像素子に可視光が所望の光量で到達しやすい。液状組成物の透過率スペクトルは、波長４００ｎｍ～６００ｎｍの範囲において、望ましくは７５％以上の平均透過率を有し、より望ましくは７８％以上の平均透過率を有する。液状組成物の透過率スペクトルは、波長４５０ｎｍ～６００ｎｍの範囲において、望ましくは７５％以上の平均透過率を有し、より望ましくは８０％以上の平均透過率を有し、さらに望ましくは８２％以上の平均透過率を有する。

[0026] 液状組成物の透過率スペクトルは、例えば、波長８００ｎｍにおいて２０％以下の透過率を有する。これにより、液状組成物を用いて作製された光学フィルタが撮像に不要な近赤外線をより確実に遮蔽しやすい。液状組成物の透過率スペクトルは、波長８００ｎｍにおいて、望ましくは１８％以下の透過率を有し、より望ましくは１５％以下の透過率を有し、さらに望ましくは１０％以下の透過率を有し、特に望ましくは５％以下の透過率を有する。

[0027] 液状組成物の透過率スペクトルは、例えば、波長９００ｎｍにおいて２５％以下の透過率を有する。これにより、液状組成物を用いて作製された光学フィルタが撮像に不要な近赤外線をより確実に遮蔽しやすい。液状組成物の透過率スペクトルは、波長９００ｎｍにおいて、望ましくは２３％以下の透過率を有し、より望ましくは２０％以下の透過率を有し、さらに望ましくは１５％以下の透過率を有し、特に望ましくは１０％以下の透過率を有する。

[0028] 液状組成物の透過率スペクトルは、例えば、波長１１００ｎｍにおいて４５％以下の透過率を有する。これにより、液状組成物を用いて作製された光学フィルタが撮像に不要な近赤外線をより確実に遮蔽しやすい。波長１１００ｎｍ付近の近赤外線を上記の光吸収剤による吸収のみで遮蔽することは難しい可能性があり、上記の光吸収剤を含有している光吸収層と、誘電体多層膜からなる反射膜とを併用することが考えられる。液状組成物の透過率スペクトルが波長１１００ｎｍにおいて４５％以下の透過率を有するのであれば、反射膜に要求される性能のレベルが緩くなり、誘電体多層膜の膜数を低減

できる。加えて、誘電体多層膜の膜厚のばらつきに対するロバスト性の向上を図ることができる。

[0029] 上記の液状組成物の透過率スペクトルは、波長１１００ｎｍにおいて、望ましくは４０％以下の透過率を有し、より望ましくは３０％以下の透過率を有する。

[0030] 上記の液状組成物の透過率スペクトルは、波長１３００ｎｍにおいて、例えば、７０％以下の透過率を有する。

[0031] 透明基板上に、液状組成物を硬化させて４０μｍ～２５０μｍの厚みの光吸収膜を形成し、積層体を作製する。積層体は、光学フィルタとして機能しうる。この積層体は、例えば、下記の（Ｉ）及び（II）の条件を満たす。

（Ｉ）積層体は、波長３５０ｎｍ～４５０ｎｍの範囲において波長の増加に伴い増加する分光透過率を有し、かつ、波長３５０ｎｍ～４５０ｎｍの範囲において積層体の透過率が５０％になる波長である紫外側カットオフ波長が３８０ｎｍ～４２０ｎｍである。

（II）積層体は、波長６００ｎｍ～８００ｎｍの範囲において波長の増加に伴い減少する分光透過率を有し、かつ、波長６００ｎｍ～８００ｎｍの範囲において積層体の透過率が５０％になる波長である赤外側カットオフ波長が６００ｎｍ～６９０ｎｍである。

[0032] 積層体が上記の（Ｉ）及び（II）の条件を満たすのであれば、液状組成物を用いて作製された光学フィルタが撮像装置において撮像に不要な近紫外線及び近赤外線を遮蔽しやすい。加えて、液状組成物を用いて作製された光学フィルタの透過率スペクトルが人間の比視感度に適合しやすい。積層体の紫外側カットオフ波長は、望ましくは３８５ｎｍ～４１５ｎｍである。積層体の赤外側カットオフ波長は、望ましくは６０５ｎｍ～６８０ｎｍである。例えば、透明基板の波長４５０ｎｍ～６００ｎｍの範囲における透過率は７０％以上である。

[0033] 積層体は、例えば、波長３００～３５０ｎｍの範囲において１％以下の平均透過率を有する。この場合、液状組成物を用いて作製された光学フィルタ

が撮像に不要な近紫外線をより確実に遮蔽しやすい。

[0034] 積層体は、例えば、波長３００ｎｍ～３７０ｎｍの範囲において３％以下の平均透過率を有する。この場合、液状組成物を用いて作製された光学フィルタが撮像に不要な近紫外線をより確実に遮蔽しやすい。積層体は、望ましくは、波長３００ｎｍ～３７０ｎｍの範囲において２．５％以下の平均透過率を有する。

[0035] 積層体は、例えば、波長４００ｎｍ～６００ｎｍの範囲において７０％以上の平均透過率を有する。この場合、液状組成物を用いて作製された光学フィルタが可視光域おいて高い水準の透過率を有しやすく、撮像装置の固体撮像素子に可視光が所望の光量で到達しやすい。積層体は、望ましくは、波長４００ｎｍ～６００ｎｍの範囲において７５％以上の平均透過率を有する。

[0036] 積層体は、例えば、波長４５０ｎｍ～６００ｎｍの範囲において７０％以上の平均透過率を有する。この場合、液状組成物を用いて作製された光学フィルタが可視光域おいて高い水準の透過率を有しやすく、撮像装置の固体撮像素子に可視光が所望の光量で到達しやすい。積層体は、波長４５０ｎｍ～６００ｎｍの範囲において、望ましくは７５％以上の平均透過率を有し、より望ましくは８０％以上の平均透過率を有する。

[0037] 積層体は、例えば、波長８００ｎｍにおいて２５％以下の透過率を有する。これにより、液状組成物を用いて作製された光学フィルタが撮像に不要な近赤外線をより確実に遮蔽しやすい。積層体は、波長８００ｎｍにおいて、望ましくは２０％以下の透過率を有する。

[0038] 積層体は、例えば、波長９００ｎｍにおいて２５％以下の透過率を有する。これにより、液状組成物を用いて作製された光学フィルタが撮像に不要な近赤外線をより確実に遮蔽しやすい。積層体は、波長９００ｎｍにおいて、望ましくは２３％以下の透過率を有する。

[0039] 積層体は、例えば、波長１１００ｎｍにおいて６０％以下の透過率を有する。これにより、液状組成物を用いて作製された光学フィルタが撮像に不要な近赤外線をより確実に遮蔽しやすい。波長１１００ｎｍ付近の近赤外線を

上記の光吸収剤による吸収のみで遮蔽することは難しい可能性があり、上記の光吸収剤を含有している光吸収層と、誘電体多層膜からなる反射膜とを併用することが考えられる。積層体が波長１１００ｎｍにおいて６０％以下の透過率を有するのであれば、反射膜に要求される性能のレベルが緩くなり、誘電体多層膜の膜数を低減できる。加えて、誘電体多層膜の膜厚のばらつきに対するロバスト性の向上を図ることができる。

[0040] 積層体は、波長１１００ｎｍにおいて、望ましくは５７％以下の透過率を有し、より望ましくは４５％以下の透過率を有する。

[0041] 液状組成物において光吸収剤を形成するホスホン酸が有するアリール基は、特に限定されない。このアリール基は、例えば、フェニル基、ベンジル基、トルイル基、ニトロフェニル基、ヒドロキシフェニル基、フェニル基における少なくとも１つの水素原子がハロゲン原子に置換されているハロゲン化フェニル基、又はベンジル基のベンゼン環における少なくとも１つの水素原子がハロゲン原子に置換されているハロゲン化ベンジル基である。

[0042] 液状組成物は、例えば、液状組成物を硬化させて得られる光吸収膜においてマトリクスをなす硬化性のマトリクス樹脂をさらに含有していてもよい。マトリクス樹脂は、特に限定されないが、例えば、その樹脂によって０．１ｍｍの厚みを有する樹脂層を形成した場合に、その樹脂層の波長３５０ｎｍ～９００ｎｍの光に対する透過率が例えば８０％以上であり、望ましくは８５％以上であり、より望ましく９０％以上である樹脂である。

[0043] マトリクス樹脂は、例えば（ポリ）オレフィン樹脂、ポリイミド樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアミド樹脂、ポリサルホン樹脂、ポリエーテルサルホン樹脂、ポリアミドイミド樹脂、（変性）アクリル樹脂、エポキシ樹脂、又はシリコーン樹脂である。マトリクス樹脂は、フェニル基等のアリール基を含んでいてもよく、望ましくはフェニル基等のアリール基を含んでいるシリコーン樹脂である。液状組成物を硬化させて得られる光吸収膜が硬いと、その光吸収膜の厚みが増すにつれて、光学フィルタの製造工程中に硬化収縮によりクラックが生じやすい。マトリクス樹

脂がアリール基を含むシリコーン樹脂であると光吸収膜が良好な耐クラック性を有しやすい。また、アリール基を含むシリコーン樹脂を用いると、上記の光吸収剤が凝集しにくい。さらに、光吸収膜のマトリクス樹脂がアリール基を含むシリコーン樹脂である場合に、光吸収膜に含まれるリン酸エステルが式（ｃ１）又は式（ｃ２）で表されるリン酸エステルのようにオキシアルキル基等の柔軟性を有する直鎖有機官能基を有することが望ましい。なぜなら、上記のホスホン酸と、アリール基を含むシリコーン樹脂と、オキシアルキル基等の直鎖有機官能基を有するリン酸エステルとの組合せに基づく相互作用により、光吸収剤が凝集しにくく、かつ、光吸収膜に良好な剛性及び良好な柔軟性をもたらすことができるからである。マトリクス樹脂として使用されるシリコーン樹脂の具体例としては、ＫＲ－２５５、ＫＲ－３００、ＫＲ－２６２１－１、ＫＲ－２１１、ＫＲ－３１１、ＫＲ－２１６、ＫＲ－２１２、ＫＲ－２５１、及びＫＲ－５２３０を挙げることができる。これらはいずれも信越化学工業社製のシリコーン樹脂である。なお、これらの型番の材料は、シリコーン樹脂（ポリシロキサン）の他にキシレン等の溶剤を含有していることもあることに注意する。

[0044] 液状組成物を用いて光学フィルタを作製できる。例えば、液状組成物、中でも硬化性のマトリクス樹脂を含む液状組成物（樹脂含有液状組成物）を所定の基板上に塗布して得られた塗膜を硬化させることによって光吸収膜を形成できる。光学フィルタは光吸収膜のみによって構成されていてもよい。この場合、基板から剥離された光吸収膜を光学フィルタとして使用できる。また、光学フィルタは、透明基板と、光吸収膜とを備えていてもよい。例えば、透明基板において、波長４５０ｎｍ～６００ｎｍの範囲における透過率が７０％以上である。透明基板は、例えば、樹脂製又はガラス製である。透明基板がガラス製である場合、そのガラスは、Ｄ２６３　Ｔ　ｅｃｏ等のホウケイ酸ガラス、ソーダ石灰ガラス（青板）、Ｂ２７０等の白板ガラス、無アルカリガラス、又は銅を含有しているリン酸塩ガラス若しくは銅を含有しているフツリン酸塩ガラス等の赤外線吸収性ガラスであってもよい。赤外線吸

収性ガラスは、例えば、ＳＣＨＯＴＴ社製のＢＧ－６０、ＢＧ－６１、ＢＧ－６２、ＢＧ－６３、若しくはＢＧ－６７であり、日本電気硝子社製の５００ＥＸＬであり、又はＨＯＹＡ社製のＣＭ５０００、ＣＭ５００、Ｃ５０００、若しくはＣ５００Ｓである。透明基板は、酸化マグネシウム、サファイア、又は石英などの透明性を有する結晶性の基板であってもよい。透明基板が樹脂製である場合、その樹脂は、特に限定されない。その樹脂は、例えば、（ポリ）オレフィン樹脂、ポリイミド樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアミド樹脂、ポリサルホン樹脂、ポリエーテルサルホン樹脂、ポリアミドイミド樹脂、（変性）アクリル樹脂、エポキシ樹脂、又はシリコーン樹脂である。

[0045] 光学フィルタにおける光吸収膜の数は、２以上であってもよい。この場合、例えば、透明基板は光吸収膜同士の間に位置している。光学フィルタは、反射膜、反射防止膜、赤外線吸収剤を含有している赤外線吸収膜、及び紫外線吸収剤を含有している紫外線吸収膜からなる群より選ばれる少なくとも１つの膜をさらに備えていてもよい。

[0046] 反射膜は、アルミニウム等の金属を蒸着することにより形成された膜、又は、高屈折率材料からなる層と低屈折率材料からなる層とが交互に積層された誘電体多層膜でありうる。高屈折率材料としてはTiO_2、ZrO_2、Ta_2O_5、Nb_2O_5、ＺｎＯ、及びIn_2O_3等の１．７～２．５の屈折率を有する材料が用いられる。低屈折率材料としては、SiO_2、Al_2O_3、及びMgF_2等の１．２～１．６の屈折率を有する材料が用いられる。

[0047] 反射防止膜は、光学フィルタと空気との界面をなすように形成された、可視光領域の光の反射を低減するための膜である。反射防止膜は、例えば、樹脂、酸化物、及びフッ化物等の誘電体によって形成された膜である。反射防止膜は、屈折率の異なる二種類以上の誘電体を積層して形成された多層膜であってもよい。特に、反射防止膜は、SiO_2等の低屈折率材料とTiO_2又はTa_2O_5等の高屈折率材料とからなる誘電体多層膜であってもよい。この場合、光学フィルタと空気との界面におけるフレネル反射が低減され、光学フィ

ルタを透過する可視光の光量を増大させることができる。

[0048] 赤外線吸収膜に含有される赤外線吸収剤は、特に限定されないが、例えば、シアニン系、フタロシアニン系、スクアリリウム系、ジインモニウム系、及びアゾ系等の有機系の赤外線吸収剤又は金属錯体からなる赤外線吸収剤である。

[0049] 紫外線吸収膜に含有される紫外線吸収剤は、特に限定されないが、例えば、ベンゾフェノン系、トリアジン系、インドール系、メロシアニン系、及びオキサゾール系等の紫外線吸収剤である。

[0050] 液状組成物の調製方法の一例を説明する。酢酸銅一水和物などの銅塩をテトラヒドロフラン（ＴＨＦ）（２０℃における比誘電率：７．８、沸点：約６６℃）などの所定の溶剤に添加して撹拌し、銅塩の溶液を得る。次に、この銅塩の溶液に、式（ｃ１）で表されるリン酸ジエステル又は式（ｃ２）で表されるリン酸モノエステル等のリン酸エステル化合物を加えて撹拌し、Ａ液を得る。また、上記のホスホン酸をＴＨＦなどの所定の溶剤に加えて撹拌し、アルコキシシラン又はアルコキシシランの加水分解物をさらに加えて撹拌し、Ｂ液を調製する。Ｂ液が複数種類のホスホン酸を含む場合、ホスホン酸の種類ごとにＴＨＦなどの所定の溶剤を加えて予め調製された複数の液を混合してＢ液を調製してもよい。

[0051] 次に、Ａ液を撹拌しながら、Ａ液にＢ液を加えて所定時間撹拌する。次に、この溶液に、２０℃において７より高い比誘電率を有し、かつ、比較的高い沸点を有する有機溶剤を加えて撹拌し、Ｃ液を得る。次に、Ｃ液を加温しながら所定時間脱溶剤処理（溶剤置換処理）を行って、Ｄ液を得る。これにより、ＴＨＦなどの溶剤及び酢酸（沸点：約１１８℃）などの銅塩の解離により発生する成分が除去され、ホスホン酸と銅イオンとによって光吸収剤が生成される。Ｃ液を加温する温度は、銅塩から解離した除去されるべき成分の沸点に基づいて定められている。なお、脱溶剤処理においては、Ｃ液を得るために用いた、２０℃において７より高い比誘電率を有する有機溶剤も揮発しうるが、この有機溶剤は、液状組成物においてある程度残留しているこ

とが望ましいので、この観点からこの有機溶剤の添加量及び脱溶剤処理の時間が定められる。

[0052] Ｄ液をそのまま液状組成物として使用してもよいし、Ｄ液にさらにシリコーン樹脂等のマトリクス樹脂を添加したものを液状組成物として使用してもよい。

実施例

[0053] 実施例により、本発明をより詳細に説明する。なお、本発明は以下の実施例に限定されない。まず、各液状組成物、各樹脂含有液状組成物、及び各光学フィルタに関する評価方法を説明する。

[0054] ＜液状組成物及び樹脂含有組成物のサンプル測定＞

石英セル（日本分光社製、型番：Ｊ／１／Ｑ／１、光路長：１ｍｍ、光路幅：１０ｍｍ、外寸：長さ３．５ｍｍ、幅１２．５ｍｍ、高さ４５ｍｍ、容量：０．４００ｍｌ）に液状組成物及び硬化性のマトリクス樹脂を含む液状組成物（樹脂含有液状組成物）を入れて透過率スペクトル測定用のサンプルを作製した。紫外可視近赤外分光光度計（日本分光社製、型番：Ｖ７７０）を用いて、液状組成物及び樹脂含有液状組成物を入れた石英セルの０°の入射角における透過率スペクトルを測定した。上記石英セルは、そのブランク（中に何も入れない状態）において、波長３００～２２００ｎｍにおける透過率が９０％以上であった。

[0055] ＜光学フィルタの透過率スペクトル測定＞

紫外可視近赤外分光光度計（日本分光社製、型番：Ｖ６７０）を用いて、各光学フィルタの０°の入射角における透過率スペクトルを測定した。

[0056] ＜光吸収膜の厚みの測定＞

レーザー変位計（キーエンス社製、製品名：ＬＫ－Ｈ００８）を用いて、各光学フィルタにおける光吸収膜の厚みを測定した。結果を表５に示す。

[0057] ＜実施例１及び２＞

（液状組成物１の調製）

酢酸銅一水和物２．９３ｇとテトラヒドロフラン（ＴＨＦ）１１７．０７

ｇとを混合して、１時間撹拌して酢酸銅溶液を得た。その際、撹拌で溶け残ったものは５μｍ径のフィルタにて除去した。次に、その酢酸銅溶液を１００ｇ秤量し、リン酸エステル化合物であるプライサーフＡ２１９Ｂ（第一工業製薬社製、ＨＬＢ値：１６）を３．０００ｇ加えて３０分間撹拌し、Ａ液を得た。一方で、フェニルホスホン酸０．３５７ｇにＴＨＦ２０ｇを加えて１０分間撹拌し、Ｂ－１液を得た。さらに、４‐ブロモフェニルホスホン酸２．１４３ｇにＴＨＦ２０ｇを加えて１０分間撹拌し、Ｂ－２液を得た。次に、Ｂ－１液とＢ－２液とを混ぜて１分間撹拌し、メチルトリエトキシシラン（ＭＴＥＳ：信越化学工業社製）４．３３２ｇとテトラエトキシシラン（ＴＥＯＳ：キシダ化学社製　特級）１．４２０ｇとを加えてさらに１分間撹拌し、Ｂ液を得た。撹拌しながらＡ液にＢ液を加え、室温で１分間撹拌した。次に、この溶液にシクロペンタノン（ＣＰ）４０ｇを加えた後、室温でさらに１分間撹拌し、Ｃ液を得た。Ｃ液をフラスコに入れて１０５℃に温度設定されたオイルバス（東京理化器械社製、型式：ＯＳＢ－２１００）で加温しながら、ロータリーエバポレータ（東京理化器械社製、型式：Ｎ－１１１０ＳＦ）によって、溶剤置換処理を行った。その結果、シクロペンタノンに分散した、フェニル系ホスホン酸と銅イオンとからなる光吸収剤を含有している液状組成物１を得た。液状組成物１における原料の添加量及び原料又は成分の質量比を表１に示す。液状組成物１の透過率スペクトルを図１に示し、この透過率スペクトルから看取された特性値を表２に示す。液状組成物１は近紫外線及び近赤外線の両方を吸収する良好な光学特性を有することが確認された。

[0058]　（樹脂含有液状組成物の調製）

２２．５９ｇの液状組成物１に、マトリクス樹脂として１．７６ｇのシリコーン樹脂（信越化学工業社製、製品名：ＫＲ－３００）を加えて３０分間撹拌し、樹脂含有液状組成物１－１を調製した。加えて、２２．５９ｇの液状組成物１に、マトリクス樹脂として３．５２ｇのシリコーン樹脂（信越化学工業社製、製品名：ＫＲ－３００）を加えて３０分間撹拌し、樹脂含有液

状組成物１－２を調製した。樹脂含有液状組成物１－１及び１－２における、リン酸エステル、アルコキシシラン固形分、及び比誘電率が７以下の溶剤のそれぞれの質量基準の含有率を表３に示す。樹脂含有液状組成物１－１及び１－２の透過率スペクトルをそれぞれ図２Ａ及び図２Ｂに示す。また、この透過率スペクトルから看取された特性値を表４に示す。これらの結果より、樹脂含有液状組成物１－１及び１－２は、近紫外線及び近赤外線の両方を吸収する良好な光学特性を有することが確認された。なお、ここで硬化性樹脂として用いたシリコーン樹脂を含むＫＲ－３００は、信越化学工業社発行のＭＳＤＳ（Material Safety Data Sheet）によれば、質量基準で、キシレンを２０～２５％、エチルベンゼン（２０℃における比誘電率：２．４５）を２０～２５％、２－プロパノール(２０℃における比誘電率：１９．９)を０．１～０．５％含むことが記載されている。従って、ＫＲ－３００は、比誘電率が７以下の溶剤を、質量基準で最大５０％含むことが示唆される。このため、表３記載の樹脂含有液状組成物における比誘電率が７以下の溶剤の質量基準の含有率（比誘電率が７以下の溶剤／樹脂含有液状組成物）は、ＫＲ－３００には比誘電率が７以下の溶剤が質量基準で５０％含まれていると仮定して算出した。

[0059] （光学フィルタの作製）

７６ｍｍ×７６ｍｍ×０．２１ｍｍの寸法を有するホウケイ酸ガラスでできた透明ガラス基板（ＳＣＨＯＴＴ社製、製品名：Ｄ２６３Ｔ　ｅｃｏ）の４０×４０ｍｍの範囲にディスペンサにて樹脂含有液状組成物１－１を塗布し、その後４５℃で１時間及び８５℃で２時間の条件で塗膜を加熱して硬化させ、光吸収膜を形成した。このようにして、実施例１に係る光学フィルタを得た。加えて、樹脂含有液状組成物１－２を用いた以外は、実施例１と同様にして、実施例２に係る光学フィルタを得た。実施例１及び２に係る光学フィルタの透過率スペクトルをそれぞれ図３Ａ及び図３Ｂに示す。また、これらの透過率スペクトルから看取された特性値を表５に示す。これらの結果より、実施例１及び２に係る光学フィルタは、近紫外線及び近赤外線の両方

を吸収する良好な光学特性を有することが確認された。実施例１に係る光学フィルタにおける透明ガラス基板の透過率スペクトルを表６及び図３２に示す。

[0060] ＜実施例３～１５＞

（液状組成物２～８の調製）

表１に示す通り原料の添加量を調整した以外は、液状組成物１と同様にして、液状組成物２～８を調製した。液状組成物６及び８の透過率スペクトルをそれぞれ図４及び図５に示す。液状組成物２～８の透過率スペクトルから看取された特性値を表２に示す。

[0061] （樹脂含有液状組成物の調製）

表３に示す通り、液状組成物１の代わりに液状組成物２～８を用いつつ、マトリクス樹脂及び液状組成物の添加量を調整した以外は、樹脂含有液状組成物１－１と同様にして、樹脂含有液状組成物２－１、２－２、３－１、３－２、４－１、４－２、５－１、５－２、６－１、６－２、７－１、７－２、及び８－１を作製した。なお、表３に記載したすべての樹脂含有液状組成物の「比誘電率が７以下の溶剤／樹脂含有液状組成物」は、上述の樹脂含有液状組成物１－１及び１－２と同様に、ＫＲ－３００には比誘電率が７以下の溶剤が質量基準で５０％含まれると仮定して算出した。樹脂含有液状組成物６－１及び６－２の透過率スペクトルをそれぞれ図６Ａ及び図６Ｂに示す。樹脂含有液状組成物８－１の透過率スペクトルを図７に示す。樹脂含有液状組成物２－１、２－２、３－１、３－２、４－１、４－２、５－１、５－２、６－１、６－２、７－１、７－２、及び８－１の透過率スペクトルから看取された特性値を表４に示す。

[0062] （光学フィルタの作製）

樹脂含有液状組成物１－１の代わりに、樹脂含有液状組成物２－１、２－２、３－１、３－２、４－１、４－２、５－１、５－２、６－１、６－２、７－１、７－２、及び８－１を用いた以外は、実施例１に係る光学フィルタと同様にして、それぞれ、実施例３～１５に係る光学フィルタを作製した。

実施例１１、１２、及び１５に係る光学フィルタの透過率スペクトルをそれぞれ図８、図９、及び図１０に示す。実施例３～１５に係る光学フィルタの透過率スペクトルから看取された特性値を表５に示す。

[0063] 実施例３～１５の結果より、液状組成物における原料の質量比を変化させても良好な透過率特性を有する、液状組成物、樹脂含有液状組成物、及び光学フィルタが得られることが示唆された。

[0064] ＜実施例１６＞

（液状組成物９の調製）

シクロペンタノン（ＣＰ）に代えて、シクロヘキサノン（ＣＨ）を用いつつ、表１に示す通り原料の添加量を調整した以外は、液状組成物１と同様にして、液状組成物９を調製した。液状組成物９の透過率スペクトルを図１１に示す。この透過率スペクトルから看取された特性値を表２に示す。

[0065] （樹脂含有液状組成物の調製）

表３に示す通り、液状組成物１の代わりに液状組成物９を用いつつ、マトリクス樹脂及び液状組成物の添加量を調整した以外は、樹脂含有液状組成物１－１と同様にして、樹脂含有液状組成物９－１を調製した。樹脂含有液状組成物９－１の透過率スペクトルを図１２に示す。この透過率スペクトルから看取された特性値を表４に示す。

[0066] （光学フィルタの作製）

樹脂含有液状組成物１－１の代わりに、樹脂含有液状組成物９－１を用いた以外は、実施例１に係る光学フィルタと同様にして、実施例１６に係る光学フィルタを作製した。実施例１６に係る光学フィルタの透過率スペクトルを図１３に示す。この透過率スペクトルから看取された特性値を表５に示す。

[0067] ＜実施例１７＞

（液状組成物１０の調製）

リン酸エステルとして、プライサーフＡ２１９Ｂの代わりに、プライサーフＡ２１５Ｃ（第一工業製薬社製、ＨＬＢ値：１１）を用いつつ、表１に示

す通り原料の添加量を調整した以外は、液状組成物１と同様にして、液状組成物１０を調製した。液状組成物１０の透過率スペクトルを図１４に示す。この透過率スペクトルから看取された特性値を表２に示す。

[0068] （樹脂含有液状組成物の調製）

表３に示す通り、液状組成物１の代わりに液状組成物１０を用いつつ、マトリクス樹脂及び液状組成物の添加量を調整した以外は、樹脂含有液状組成物１－１と同様にして、樹脂含有液状組成物１０－１を調製した。樹脂含有液状組成物１０－１の透過率スペクトルを図１５に示す。この透過率スペクトルから看取された特性値を表４に示す。

[0069] （光学フィルタの作製）

樹脂含有液状組成物１－１の代わりに、樹脂含有液状組成物１０－１を用いた以外は、実施例１に係る光学フィルタと同様にして、実施例１７に係る光学フィルタを作製した。実施例１７に係る光学フィルタの透過率スペクトルを図１６に示す。この透過率スペクトルから看取された特性値を表５に示す。

[0070] ＜実施例１８＞

（樹脂含有液状組成物の調製）

表３に示す通り、液状組成物１の代わりに液状組成物１０を用いつつ、マトリクス樹脂及び液状組成物の添加量を調整した以外は、樹脂含有液状組成物１－１と同様にして、樹脂含有液状組成物１０－２を調製した。樹脂含有液状組成物１０－２の透過率スペクトルを図１７に示す。この透過率スペクトルから看取された特性値を表４に示す。

[0071] （光学フィルタの作製）

樹脂含有液状組成物１－１の代わりに、樹脂含有液状組成物１０－２を用いた以外は、実施例１に係る光学フィルタと同様にして、実施例１８に係る光学フィルタを作製した。実施例１８に係る光学フィルタの透過率スペクトルを図１８に示す。この透過率スペクトルから看取された特性値を表５に示す。

[0072] 実施例１７及び１８に関する結果より、リン酸エステルとしてプライサーフＡ２１５Ｃを用いても、良好な透過率特性を有する、液状組成物、樹脂含有液状組成物、及び光学フィルタが得られることが示唆された。

[0073] ＜実施例１９＞

（液状組成物１１の調製）

リン酸エステルとして、プライサーフＡ２１９Ｂの代わりに、プライサーフＡ２１２Ｃ（第一工業製薬社製、ＨＬＢ値：１１）を用いつつ、表１に示す通り原料の添加量を調整した以外は、液状組成物１と同様にして、液状組成物１１を調製した。液状組成物１１の透過率スペクトルを図１９に示す。この透過率スペクトルから看取された特性値を表２に示す。

[0074] （樹脂含有液状組成物の調製）

表３に示す通り、液状組成物１の代わりに液状組成物１１を用いつつ、マトリクス樹脂及び液状組成物の添加量を調整した以外は、樹脂含有液状組成物１－１と同様にして、樹脂含有液状組成物１１－１を調製した。樹脂含有液状組成物１１－１の透過率スペクトルを図２０に示す。この透過率スペクトルから看取された特性値を表４に示す。

[0075] （光学フィルタの作製）

樹脂含有液状組成物１－１の代わりに、樹脂含有液状組成物１１－１を用いた以外は、実施例１に係る光学フィルタと同様にして、実施例１９に係る光学フィルタを作製した。実施例１９に係る光学フィルタの透過率スペクトルを図２１に示す。この透過率スペクトルから看取された特性値を表５に示す。

[0076] ＜実施例２０＞

（樹脂含有液状組成物の調製）

表３に示す通り、液状組成物１の代わりに液状組成物１１を用いつつ、マトリクス樹脂及び液状組成物の添加量を調整した以外は、樹脂含有液状組成物１－１と同様にして、樹脂含有液状組成物１１－２を調製した。樹脂含有液状組成物１１－２の透過率スペクトルを図２２に示す。この透過率スペク

トルから看取された特性値を表４に示す。

[0077] （光学フィルタの作製）

樹脂含有液状組成物１－１の代わりに、樹脂含有液状組成物１１－２を用いた以外は、実施例１に係る光学フィルタと同様にして、実施例２０に係る光学フィルタを作製した。実施例２０に係る光学フィルタの透過率スペクトルを図２３に示す。この透過率スペクトルから看取された特性値を表５に示す。

[0078] 実施例１９及び２０に関する結果より、リン酸エステルとしてプライサーフＡ２１２Ｃを用いても、良好な透過率特性を有する、液状組成物、樹脂含有液状組成物、及び光学フィルタが得られることが示唆された。

[0079] ＜実施例２１＞

（液状組成物１２の調製）

リン酸エステルとして、プライサーフＡ２１９Ｂの代わりに、プライサーフＡ２０８Ｎ（第一工業製薬社製、ＨＬＢ値：７）を用いつつ、表１に示す通り原料の添加量を調整した以外は、液状組成物１と同様にして、液状組成物１２を調製した。液状組成物１２の透過率スペクトルを図２４に示す。この透過率スペクトルから看取された特性値を表２に示す。

[0080] （樹脂含有液状組成物の調製）

表３に示す通り、液状組成物１の代わりに液状組成物１２を用いつつ、マトリクス樹脂及び液状組成物の添加量を調整した以外は、樹脂含有液状組成物１－１と同様にして、樹脂含有液状組成物１２－１を調製した。樹脂含有液状組成物１２－１の透過率スペクトルを図２５に示す。この透過率スペクトルから看取された特性値を表４に示す。

[0081] （光学フィルタの作製）

樹脂含有液状組成物１－１の代わりに、樹脂含有液状組成物１２－１を用いた以外は、実施例１に係る光学フィルタと同様にして、実施例２１に係る光学フィルタを作製した。実施例２１に係る光学フィルタの透過率スペクトルを図２６に示す。この透過率スペクトルから看取された特性値を表５に示

す。

[0082] ＜実施例２２＞

（樹脂含有液状組成物の調製）

表３に示す通り、液状組成物１の代わりに液状組成物１２を用いつつ、マトリクス樹脂及び液状組成物の添加量を調整した以外は、樹脂含有液状組成物１－１と同様にして、樹脂含有液状組成物１２－２を調製した。樹脂含有液状組成物１２－２の透過率スペクトルを図２７に示す。この透過率スペクトルから看取された特性値を表４に示す。

[0083] （光学フィルタの作製）

樹脂含有液状組成物１－１の代わりに、樹脂含有液状組成物１２－２を用いた以外は、実施例１に係る光学フィルタと同様にして、実施例２２に係る光学フィルタを作製した。実施例２２に係る光学フィルタの透過率スペクトルを図２８に示す。この透過率スペクトルから看取された特性値を表５に示す。

[0084] ＜実施例２３＞

（液状組成物１３の調製）

リン酸エステルとして、プライサーフＡ２１９Ｂの代わりに、プライサーフＡ２０８Ｎ（第一工業製薬社製、ＨＬＢ値：７）を用いつつ、表１に示す通り原料の添加量を調整した以外は、液状組成物１と同様にして、液状組成物１３を調製した。液状組成物１３の透過率スペクトルから看取された特性値を表２に示す。

[0085] （樹脂含有液状組成物の調製）

表３に示す通り、液状組成物１の代わりに液状組成物１３を用いつつ、マトリクス樹脂及び液状組成物の添加量を調整した以外は、樹脂含有液状組成物１－１と同様にして、樹脂含有液状組成物１３－１を調製した。樹脂含有液状組成物１３－１の透過率スペクトルから看取された特性値を表４に示す。

[0086] （光学フィルタの作製）

樹脂含有液状組成物１－１の代わりに、樹脂含有液状組成物１３－１を用いた以外は、実施例１に係る光学フィルタと同様にして、実施例２３に係る光学フィルタを作製した。実施例２３に係る光学フィルタの透過率スペクトルから看取された特性値を表５に示す。

[0087] ＜実施例２４＞

（樹脂含有液状組成物の調製）

表３に示す通り、液状組成物１の代わりに液状組成物１３を用いつつ、マトリクス樹脂及び液状組成物の添加量を調整した以外は、樹脂含有液状組成物１－１と同様にして、樹脂含有液状組成物１３－２を調製した。樹脂含有液状組成物１３－２の透過率スペクトルから看取された特性値を表４に示す。

[0088] （光学フィルタの作製）

樹脂含有液状組成物１－１の代わりに、樹脂含有液状組成物１３－２を用いた以外は、実施例１に係る光学フィルタと同様にして、実施例２４に係る光学フィルタを作製した。実施例２４に係る光学フィルタの透過率スペクトルから看取された特性値を表５に示す。

[0089] 実施例２１～２４に関する結果より、リン酸エステルとしてプライサーフＡ２０８Ｎを用いても、良好な透過率特性を有する、液状組成物、樹脂含有液状組成物、及び光学フィルタが得られることが示唆された。

[0090] ＜実施例２５＞

（液状組成物１４の調製）

リン酸エステルとして、プライサーフＡ２１９Ｂの代わりに、プライサーフＡ２０８Ｆ（第一工業製薬社製、ＨＬＢ値：９）を用いつつ、表１に示す通り原料の添加量を調整した以外は、液状組成物１と同様にして、液状組成物１４を調製した。液状組成物１４の透過率スペクトルを図２９に示す。この透過率スペクトルから看取された特性値を表２に示す。

[0091] （樹脂含有液状組成物の調製）

表３に示す通り、液状組成物１の代わりに液状組成物１４を用いつつ、マ

トリクス樹脂及び液状組成物の添加量を調整した以外は、樹脂含有液状組成物１－１と同様にして、樹脂含有液状組成物１４－１を調製した。樹脂含有液状組成物１４－１の透過率スペクトルを図３０に示す。この透過率スペクトルから看取された特性値を表４に示す。

[0092] （光学フィルタの作製）

樹脂含有液状組成物１－１の代わりに、樹脂含有液状組成物１４－１を用いた以外は、実施例１に係る光学フィルタと同様にして、実施例２５に係る光学フィルタを作製した。実施例２５に係る光学フィルタの透過率スペクトルを図３１に示す。この透過率スペクトルから看取された特性値を表５に示す。

[0093] 実施例２５に関する結果より、リン酸エステルとしてプライサーフＡ２０８Ｆを用いても、良好な透過率特性を有する、液状組成物、樹脂含有液状組成物、及び光学フィルタが得られることが示唆された。

[0094] ＜比較例＞

（液状組成物１５及び組成物１６の調製）

下記の点以外は、液状組成物１と同様にして液状組成物１５を調製した。リン酸エステルとして、プライサーフＡ２１９Ｂの代わりに、プライサーフＡ２０８Ｆ（第一工業製薬社製、ＨＬＢ値：９）を用いた。加えて、シクロペンタノンの代わりにトルエン（ＴＬ）を用いた。また、ＭＴＥＳ及びＴＥＯＳを添加せずに、表１に示す通り各原料を加えた。

[0095] 下記の点以外は、液状組成物１と同様にして組成物１６を調製した。リン酸エステルとして、プライサーフＡ２１９Ｂの代わりに、プライサーフＡ２０８Ｆ（第一工業製薬社製、ＨＬＢ値：９）を用いた。また、ＭＴＥＳ及びＴＥＯＳを添加せずに、表１に示す通り各原料を加えた。組成物１６では、フェニル系ホスホン酸と銅イオンとによって形成された生成物が凝集していた。加えて、組成物１６は、ゼリー状であり、高い粘度を有していた。

[0096] 組成物１６は、白緑色で透明性の低いゼリー状であり、良好な光学特性を有する組成物とは言い難かった。組成物１６によれば、ロータリーエバポレ

ータを用いた溶剤置換処理において、トルエンよりも高極性のシクロペンタノンによってフェニル系ホスホン酸と銅イオンとによって形成された生成物が凝集したと考えられる。リン酸エステルの存在下であっても、高い極性の有機溶剤中では、フェニル系ホスホン酸と銅イオンとによって形成された低極性の生成物の分散性が低下すると考えられる。このため、リン酸エステルの存在下であっても、トルエン又はキシレンといった低極性の有機溶剤を使用せずに、フェニル系ホスホン酸と銅イオンとによって形成された光吸収剤を含有する液状組成物を適切に調製することは困難であることが示唆された。

[0097] リン酸エステルは、透明性の高い液状組成物又は樹脂含有液状組成物を調製する目的で加えた。液状組成物４、１０、１１、及び１２は、リン酸エステルとして、それぞれ、プライサーフＡ２１９Ｂ（ＨＬＢ値：１６）、プライサーフＡ２１５Ｃ（ＨＬＢ値：１１）、プライサーフＡ２１２Ｃ（ＨＬＢ値：１１）、及びプライサーフＡ２０８Ｎ（ＨＬＢ値：７）を含有していた。ホスホン酸と銅イオンとによって形成される光吸収剤を凝集させないという観点からリン酸エステルと等価な役割を果たすと考えらえるアルコキシシランを添加することによって、光吸収剤の良好な分散性を確保できた。このため、液状組成物においてリン酸エステルの含有量を大幅に減らすことができた。アルコキシシランは、ホスホン酸と銅イオンとによって形成される光吸収剤と、有機溶剤との間で何らかの作用を生じさせ、有機溶剤中での光吸収剤の凝集を防止する役割を担っていると考えられる。

[0098] 加えて、液状組成物４、１０、１１、及び１２によれば、リン酸エステルと有機溶剤との極性における整合性があまり見られない場合においても、ホスホン酸と銅イオンとによって形成される光吸収剤の凝集は発生していない。このため、様々なＨＬＢ値を有するリン酸エステルを用いて、フェニル系ホスホン酸と銅イオンとによって形成された光吸収剤の生成と分散が可能であることが示唆された。液状組成物４、１０、１１、及び１２におけるリン酸エステルの含有量は、液状組成物１４におけるリン酸エステルの含有量の

４分の１程度である。加えて、液状組成物４、１０、１１、及び１２によれば、７～１６の範囲でＨＬＢ値が異なる４種類のリン酸エステルが使用されている。このように、液状組成物４、１０、１１及び１２によれば、７～１６のＨＬＢ値を有するリン酸エステルを用いつつ、フェニル系ホスホン酸と銅イオンとによって形成された光吸収剤を含有しているトルエンフリーな液状組成物を調製できることが示唆されている。

[0099] 様々なＨＬＢ値のリン酸エステルを使用可能であることにより、リン酸エステルによって液状組成物にもたらされる性質を選択することが可能となり、液状組成物及び光学フィルタの性質又は特性に関し調節可能なレンジを拡大できると考えられる。例えば、低い親油性を有する溶剤を用いながら、高い親油性を有するリン酸エステルを用いることも可能である。高い親油性を有するリン酸エステルは水を斥ける性質を有するので、高い親油性を有するリン酸エステルを含有する液状組成物によって作製された光学フィルタが高耐湿性を有しやすい。トルエンよりも高極性の有機溶剤で光学フィルタ用液状組成物を調製しようとすると、高いＨＬＢ値を有する低い親油性のリン酸エステルを使用する必要があり、光学フィルタの耐湿性を高めにくいという問題があった。しかし、液状組成物が、アルコキシシラン又はアルコキシシランの加水分解物を含有していることにより、高極性の有機溶剤を用いてトルエンフリーを実現しつつ、低いＨＬＢ値を有する高親油性のリン酸エステルを使用できる。このため、従来実現困難と考えられていた、高極性の有機溶剤を用いたトルエンフリーと光学フィルタにおける高い耐湿性との両立を実現できる。ひいては、液状組成物におけるトルエンの含有量の低減と、光学フィルタにおける高耐湿性とを両立できる。

[0100] 液状組成物２、３、４、及び８によれば、アルコキシシランを加えることでリン酸エステルの含有量を大幅に減らすことが可能となり、液状組成物２及び８のように、リン酸エステルの添加量が比較的少ない場合でも、樹脂含有液状組成物２－１、２－２、及８－１のように良好な特性を有する樹脂含有液状組成物を調製できる。一方、液状組成物３によれば、良好な特性を有

する樹脂含有液状組成物を調製するために許容されるリン酸エステルの添加量のレンジが十分に広いことが示唆されている。表１に示す通り、リン酸エステルの添加量に対するアルコキシシランの添加量の比が、質量基準で０．９６（液状組成物１４）～３１．９６（液状組成物８）の範囲で、液状組成物及び樹脂含有液状組成物が良好な特性を有する。

[0101] アルコキシシランの加水分解物は多数のシラノール基を有するので、液状組成物を硬化させたときに、シラノール基同士がネットワークを形成すると考えられる。このことは、耐熱性の向上及び耐湿性の向上に寄与するとともに、リジッドな硬化物の形成を可能にすると考えられる。このため、アルコキシシランの添加量を多くすることは有利であるが、アルコキシシランの添加量が多過ぎると、場合によっては、成膜後のポストキュアにおいてクラックを発生させる原因となる可能性がある。一方、リン酸エステルは、ポリオキシアルキル基のように分子量又は嵩が比較的大きい有機鎖を持っているので、液状組成物を硬化させたときに、硬化物に対して柔軟性を付与すると考えられる。このため、リン酸エステルの添加量を増加させることは、クラック防止効果を高めることができる。一方、リン酸エステルは高湿環境下で加水分解しやすく、光学フィルタの耐湿性を高めにくい。つまり、アルコキシシランとリン酸エステルとは、液状組成物及び樹脂含有液状組成物の調製において、光吸収剤の凝集の防止という共通の性質を有するものの、液状組成物又は樹脂含有液状組成物の硬化においては、硬化物の機械的性質及び耐候性などの観点で、相互に補完するような関係を有すると考えられる。このため、液状組成物において、リン酸エステルの添加量に対するアルコキシシランの添加量の質量基準の比を広い範囲で選択できることは、光学フィルタの作製にとって望ましいことである。

[0102] 液状組成物にアルコキシシランを添加することにより、樹脂含有液状組成物におけるリン酸エステルの含有量を質量基準で０．５４％まで低下させることができる（樹脂含有液状組成物８－１参照）。加えて、液状組成物において、ホスホン酸の含有量に対するリン酸エステルの含有量の比を質量基準

で０．１３まで減少させることができる（液状組成物８参照）。このことは、上記の通り、高耐湿の光学フィルタを作製するうえで非常に有利である。

[0103] 液状組成物１～１４において、液状組成物に添加したアルコキシシランのすべてが加水分解縮重合すると仮定して得られる固形分の液状組成物における含有量を算出すると、固形分の液状組成物における含有量の最大値は、６．４９％であった（液状組成物８参照）。この算出は、ＭＴＥＳ及びＴＥＯＳ由来の固形分の質量は、それらの添加量に対してそれぞれ３７．６４％及び２８．８４％であるという前提で行った。

[0104] 液状組成物１、３、５、及び６によれば、有機溶剤であるシクロペンタノンの添加量が２０～７０ｇの範囲で大幅にばらついており、樹脂含有液状組成物の質量に対するリン酸エステルの含有量の比及び樹脂含有液状組成物の質量に対するアルコキシシランの含有量の比も大きくばらついている。このような場合でも、良好な特性を有する樹脂含有液状組成物を調製できることが理解される。

[0105] 液状組成物７と液状組成物２とを対比すると、液状組成物７のアルコキシシランの添加量は液状組成物２のアルコキシシランの添加量の２倍である。液状組成物７と液状組成物２との対比によれば、同一の原料を添加しつつ、アルコキシシランの添加量が２倍程度と大きく異なっていても、樹脂含有液状組成物７－１及び７－２のように良好な特性を有する樹脂含有液状組成物を調製できることが理解される。このように、アルコキシシランの添加量は、特定の値に限定されるわけでない。

[0106] 液状組成物１３と液状組成物２とを対比すると、液状組成物２に含有されていたリン酸エステルは、プライサーフＡ２１９Ｂ（ＨＬＢ値：１６）であったのに対し、液状組成物１３に含有されていたリン酸エステルは、プライサーフＡ２０８Ｎ（ＨＬＢ値：７）であった。液状組成物１３によれば、液状組成物４、１０、１１、及び１２における各成分の組成（ベース組成）以外の組成であっても、リン酸エステルを変更して適切な液状組成物を調製でき、特定の組成条件のみで異なるＨＬＢ値を有するリン酸エステルの選択が

可能であるというわけではないことが理解される。

[0107] 液状組成物９及び樹脂含有液状組成物９－１によれば、有機溶剤としてシクロヘキサノン等のシクロペンタノン以外の有機溶剤を用いて適切な液状組成物及び樹脂含有液状組成物を調製できることが理解される。

[0108] 液状組成物１～１６の調製条件、収量、及び外観について表１に示す。液状組成物１～１４が入ったサンプルの透過率特性を表２に示す。これらの結果から、液状組成物１～１４は、近紫外線及び近赤外線を吸収して遮蔽する良好な光学特性を有していることが理解される。

[0109] 液状組成物１～１４と、マトリクス樹脂としてのシリコーン樹脂とを混合して作製した樹脂含有液状組成物の調製条件、及び樹脂含有液状組成物が入ったサンプルの透過率特性を表４に示す。シリコーン樹脂（ＫＲ－３００）は溶剤として５０質量％のキシレンを含むので、樹脂含有液状組成物は、所定量のキシレンを含有していた。樹脂含有液状組成物から作製された光学フィルタの透過率特性を表５に示す。樹脂含有液状組成物から作製された光学フィルタが良好な光学特性を有することが理解される。

[0110]

[表1]

	原料の添加量								各成分の質量比				液状組成物	
	ホスホン酸 [g]		リン酸エステル		アルコキシシラン [g]		溶剤		リン酸エステル／ホスホン酸	リン酸エステル／液状組成物	アルコキシシラン／リン酸エステル	アルコキシシラン固形分／液状組成物	比誘電率が7以下の溶剤／液状組成物	収量 [g]	外観
	フェニルホスホン酸	ブロモフェニルホスホン酸	種類（ブライサーフ）	添加量 [g]	MTES	TEOS	種類	添加量 [g]							
液状組成物1	0.357	2.143	A219B	3.000	4.332	1.420	CP	40	1.20	5.31%	1.92	3.61%	0.00%	56.47	良好
液状組成物2	0.384	2.300	A219B	0.722	4.332	1.420	CP	80	0.27	0.70%	7.97	1.98%	0.00%	103.20	良好
液状組成物3	0.357	2.143	A219B	3.000	4.332	1.420	CP	70	1.20	3.23%	1.92	2.19%	0.00%	92.95	良好
液状組成物4	0.375	2.246	A219B	1.500	4.332	1.420	CP	40	0.57	2.73%	3.83	3.71%	0.00%	54.97	良好
液状組成物5	0.357	2.143	A219B	3.000	4.332	1.420	CP	30	1.20	7.17%	1.92	4.87%	0.00%	41.86	良好
液状組成物6	0.357	2.143	A219B	3.000	4.332	1.420	CP	20	1.20	8.35%	1.92	5.68%	0.00%	35.91	良好
液状組成物7	0.384	2.300	A219B	0.722	8.664	2.840	CP	40	0.27	1.15%	15.93	6.52%	0.00%	62.56	良好
液状組成物8	0.388	2.326	A219B	0.360	8.664	2.840	CP	40	0.13	0.57%	31.96	6.49%	0.00%	62.87	良好
液状組成物9	0.375	2.246	A219B	1.500	4.332	1.420	CH	20	0.57	2.39%	3.83	3.25%	0.00%	62.75	良好
液状組成物10	0.375	2.246	A215C	1.500	4.332	1.420	CP	40	0.57	2.59%	3.83	3.52%	0.00%	57.98	良好
液状組成物11	0.375	2.246	A212C	1.500	4.332	1.420	CP	40	0.57	2.98%	3.83	4.05%	0.00%	50.42	良好
液状組成物12	0.375	2.246	A208N	1.500	4.332	1.420	CP	40	0.57	2.66%	3.83	3.62%	0.00%	56.30	良好
液状組成物13	0.384	2.300	A208N	0.722	4.332	1.420	CP	40	0.27	1.31%	7.97	3.70%	0.00%	55.11	良好
液状組成物14	0.323	1.936	A208F	6.000	4.332	1.420	CP	40	2.66	10.50%	0.96	3.57%	0.00%	57.15	良好
液状組成物15	0.323	1.936	A208F	6.000	0	0	TL	40	2.66	13.13%	0.00	0.00%	50%<	45.70	良好
組成物16	0.323	1.936	A208F	6.000	0	0	CP	40	2.66	11.10%	0.00	0.00%	0.00%	54.08	ゼリー状

[0111]

[表2]

	液状組成物の光学特性								
	UV カットオフ 波長 [nm]	IR カットオフ 波長 [nm]	波長 300~350nm における 平均透過率 [%]	波長 300~370nm における 平均透過率 [%]	波長 400~600nm における 平均透過率 [%]	波長 450~600nm における 平均透過率 [%]	波長 800nm における 透過率 [%]	波長 900nm における 透過率 [%]	波長 1100nm における 透過率 [%]
液状組成物1	402	630	0.0	0.1	82.2	85.4	3.6	4.3	16.8
液状組成物2	395	663	0.1	0.8	83.2	85.8	19.4	22.3	43.1
液状組成物3	392	674	0.1	0.9	87.1	89.0	16.9	17.6	37.1
液状組成物4	405	622	0.0	0.0	79.7	83.2	3.2	5.0	18.7
液状組成物5	409	613	0.0	0.0	78.2	82.2	1.0	1.3	8.5
液状組成物6	410	608	0.0	0.0	77.4	81.6	0.5	0.8	6.4
液状組成物7	403	608	0.0	0.1	78.4	81.4	6.0	8.9	27.2
液状組成物8	407	604	0.0	0.1	75.0	78.4	6.2	9.5	28.4
液状組成物9	402	632	0.0	0.1	82.3	85.5	5.5	6.7	22.0
液状組成物10	403	626	0.0	0.1	81.2	84.4	3.5	4.9	17.4
液状組成物11	405	625	0.0	0.0	80.4	84.0	2.4	3.0	14.6
液状組成物12	399	645	0.0	0.1	84.3	87.0	3.5	4.1	18.8
液状組成物13	405	629	0.0	0.0	80.2	83.3	3.4	4.0	19.2
液状組成物14	401	657	0.0	0.2	79.5	83.7	3.9	5.6	31.5

[0112]

[表3]

樹脂含有液状組成物	用いた液状組成物	原料の添加量		各成分の質量比		
		液状組成物[g]	シリコーン樹脂(KR-300)[g]	リン酸エステル／樹脂含有液状組成物	アルコキシシラン固形分／樹脂含有液状組成物	比誘電率が7以下の溶剤／樹脂含有液状組成物
1-1	1	22.59	1.76	4.93%	3.35%	3.61%
1-2	1	22.59	3.52	4.60%	3.13%	6.74%
2-1	2	41.28	1.76	0.67%	1.90%	2.04%
2-2	2	41.28	3.52	0.64%	1.82%	3.93%
3-1	3	37.18	1.76	3.08%	2.10%	2.26%
3-2	3	37.18	3.52	2.95%	2.01%	4.32%
4-1	4	21.99	1.76	2.53%	3.44%	3.71%
4-2	4	21.99	3.52	2.35%	3.20%	6.90%
5-1	5	16.74	1.76	6.49%	4.41%	4.76%
5-2	5	16.74	3.52	5.92%	4.03%	8.69%
6-1	6	14.36	1.76	7.44%	5.06%	5.46%
6-2	6	14.36	3.52	6.71%	4.56%	9.84%
7-1	7	25.02	1.76	1.08%	6.09%	3.29%
7-2	7	25.02	3.52	1.01%	5.72%	6.17%
8-1	8	25.15	1.76	0.54%	6.07%	3.27%
9-1	9	25.10	1.76	2.23%	3.04%	3.28%
10-1	10	23.19	1.76	2.40%	3.27%	3.53%
10-2	10	23.19	3.52	2.25%	3.05%	6.59%
11-1	11	20.17	1.76	2.74%	3.72%	4.01%
11-2	11	20.17	3.52	2.53%	3.45%	7.43%
12-1	12	22.52	1.76	2.47%	3.36%	3.62%
12-2	12	22.52	3.52	2.30%	3.13%	6.76%
13-1	13	22.05	1.76	1.21%	3.43%	3.70%
13-2	13	22.05	3.52	1.13%	3.19%	6.88%
14-1	14	22.86	1.76	9.75%	3.31%	3.57%

[0113]

[表4]

樹脂含有液状組成物	用いた液状組成物	樹脂含有液状組成物の光学特性								
		UVカットオフ波長 [nm]	IRカットオフ波長 [nm]	波長300~350nmにおける平均透過率 [%]	波長300~370nmにおける平均透過率 [%]	波長400~600nmにおける平均透過率 [%]	波長450~600nmにおける平均透過率 [%]	波長800nmにおける透過率 [%]	波長900nmにおける透過率 [%]	波長1100nmにおける透過率 [%]
1-1	1	402	631	0.0	0.1	81.7	84.7	4.4	5.1	18.6
1-2	1	401	631	0.0	0.1	82.6	85.4	5.3	6.2	20.8
2-1	2	397	661	0.1	0.7	81.8	84.7	19.0	22.1	42.8
2-2	2	397	660	0.1	0.8	80.4	83.5	19.9	22.8	43.6
3-1	3	392	671	0.1	0.8	87.0	89.0	15.8	16.6	36.0
3-2	3	393	667	0.0	0.7	86.6	88.6	15.3	16.1	35.5
4-1	4	404	627	0.0	0.1	80.9	84.3	3.7	5.4	20.0
4-2	4	404	625	0.0	0.1	80.5	83.8	4.6	6.2	22.5
5-1	5	406	620	0.0	0.0	80.0	83.8	1.4	1.8	10.0
5-2	5	406	619	0.0	0.0	80.0	83.6	1.9	2.5	12.2
6-1	6	409	613	0.0	0.0	78.8	82.8	0.7	1.1	7.7
6-2	6	407	613	0.0	0.0	79.2	83.0	1.1	1.5	9.8
7-1	7	402	619	0.0	0.2	79.9	82.9	7.1	9.7	28.0
7-2	7	403	623	0.0	0.2	78.6	81.9	8.0	10.6	29.4
8-1	8	408	605	0.0	0.1	73.8	77.4	6.8	10.3	29.8
9-1	9	402	636	0.0	0.1	83.2	86.4	5.3	6.4	22.0
10-1	10	402	632	0.0	0.1	82.3	85.4	4.0	5.3	18.7
10-2	10	401	632	0.0	0.1	82.4	85.3	4.8	6.9	20.8
11-1	11	403	634	0.0	0.0	82.0	85.4	3.0	3.7	16.4
11-2	11	403	633	0.0	0.1	82.1	85.4	3.8	4.7	18.7
12-1	12	399	645	0.0	0.1	84.6	87.3	3.8	4.7	19.7
12-2	12	399	645	0.0	0.1	84.9	87.5	4.6	5.4	21.8
13-1	13	405	637	0.0	0.0	80.6	84.5	4.0	5.1	20.4
13-2	13	405	643	0.0	0.1	78.7	82.7	4.7	5.9	24.6
14-1	14	399	659	0.0	0.3	80.5	84.5	4.6	6.3	33.0

[0114]

[表5]

実施例	樹脂含有液状組成物	UVカットオフ波長 [nm]	IRカットオフ波長 [nm]	波長300~350nmにおける平均透過率 [%]	波長300~370nmにおける平均透過率 [%]	波長400~600nmにおける平均透過率 [%]	波長450~600nmにおける平均透過率 [%]	波長800nmにおける透過率 [%]	波長900nmにおける透過率 [%]	波長1100nmにおける透過率 [%]	光吸収膜の厚み [μm]
1	1-1	391	663	0.1	0.6	86.7	88.6	8.6	9.5	31.6	165
2	1-2	402	633	0.0	0.0	81.0	84.4	1.3	1.4	11.8	170
3	2-1	402	651	0.3	0.3	80.1	84.2	6.7	10.5	45.9	54
4	2-2	401	655	0.0	0.1	81.0	84.7	9.1	11.4	31.9	67
5	3-1	394	670	0.0	0.5	83.2	85.8	7.3	9.7	46.5	117
6	3-2	389	683	0.1	1.5	85.1	87.1	15.1	19.6	56.6	92
7	4-1	395	654	0.1	0.3	84.1	86.7	4.2	6.6	35.5	68
8	4-2	397	649	0.0	0.2	83.7	86.4	4.3	6.5	30.5	92
9	5-1	407	633	0.0	0.0	79.8	84.5	0.0	0.0	10.1	234
10	5-2	400	645	0.0	0.0	84.1	87.4	0.6	1.2	22.7	140
11	6-1	401	635	0.0	0.0	82.4	85.5	0.5	0.8	11.2	96
12	6-2	403	631	0.0	0.0	81.3	84.6	0.5	1.0	8.8	94
13	7-1	405	634	0.0	0.0	81.4	85.3	2.1	4.1	26.9	96
14	7-2	400	630	0.0	0.0	80.9	85.1	2.1	3.5	24.5	127
15	8-1	411	612	0.1	0.1	75.8	80.6	1.5	2.8	13.4	107
16	9-1	391	672	0.1	0.8	86.9	88.6	11.1	15.4	51.4	63
17	10-1	392	662	0.0	0.5	87.0	89.0	5.7	8.3	40.1	73
18	10-2	406	628	0.0	0.0	79.1	83.2	0.3	1.0	8.4	175
19	11-1	401	646	0.0	0.0	83.2	86.6	1.1	1.7	24.2	87
20	11-2	410	628	0.0	0.0	77.6	82.7	0.1	0.3	9.5	216
21	12-1	399	650	0.0	0.0	84.0	87.0	2.1	2.1	21.7	119
22	12-2	402	646	0.0	0.0	82.1	85.7	1.5	1.5	19.2	100
23	13-1	414	622	0.0	0.0	75.3	80.7	0.4	0.3	9.2	104
24	13-2	413	622	0.1	0.1	76.0	81.4	0.5	1.0	10.8	160
25	14-1	391	688	0.3	2.3	80.2	83.8	18.3	21.7	55.1	44

[0115]

[表6]

波長 [nm]	透過率 [%]	波長 [nm]	透過率 [%]
300	5.2	740	91.8
310	33.0	760	91.9
320	66.4	780	91.6
330	82.5	800	91.9
340	88.1	820	91.7
350	90.0	840	91.9
360	90.8	860	92.1
370	90.6	880	92.1
400	91.0	900	92.0
420	91.2	920	92.2
440	91.3	940	92.0
460	91.4	960	92.0
480	91.4	980	92.0
500	91.5	1000	92.0
520	91.4	1020	91.9
540	91.5	1040	92.0
560	91.6	1060	92.0
580	91.6	1080	91.9
600	91.7	1100	91.9
620	91.9	1120	91.8
640	91.8	1140	92.0
660	91.8	1160	92.0
680	91.9	1180	92.1
700	91.8	1200	92.1
720	91.8		

請求の範囲

[請求項1] リン原子に結合しているアリール基を有するホスホン酸と銅イオンとによって形成された光吸収剤と、

アルコキシシラン及びアルコキシシランの加水分解物の少なくとも１つと、

リン酸エステルと、

溶剤と、を含有し、

２０℃において７以下の比誘電率を有する有機溶剤の含有量が５０質量％以下である、

光学フィルタ用液状組成物。

[請求項2] 前記アルコキシシラン及び前記アルコキシシランの加水分解物は、ケイ素原子に結合している非反応性の疎水基を有する、請求項１に記載の液状組成物。

[請求項3] 前記溶剤は、２０℃において７より高い比誘電率を有する有機溶剤を含む、請求項１に記載の液状組成物。

[請求項4] 前記リン酸エステルは、７～１６のＨＬＢ値を有する、請求項１～３のいずれか１項に記載の液状組成物。

[請求項5] 下記の（ｉ）及び（ii）の条件を満たす透過率スペクトルを有する、請求項１～４のいずれか１項に記載の液状組成物。

（ｉ）波長３５０ｎｍ～４５０ｎｍの範囲において波長の増加に伴い増加する分光透過率を有し、かつ、波長３５０ｎｍ～４５０ｎｍの範囲において透過率が５０％になる波長である紫外側カットオフ波長が３８０ｎｍ～４２０ｎｍである。

（ii）波長６００ｎｍ～８００ｎｍの範囲において波長の増加に伴い減少する分光透過率を有し、かつ、波長６００ｎｍ～８００ｎｍの範囲において透過率が５０％になる波長である赤外側カットオフ波長が６００ｎｍ～６９０ｎｍである。

[請求項6] 前記透過率スペクトルは、波長３００ｎｍ～３５０ｎｍの範囲にお

いて１％以下の平均透過率を有する、請求項５に記載の液状組成物。

[請求項7] 前記透過率スペクトルは、波長３００ｎｍ～３７０ｎｍの範囲において２％以下の平均透過率を有する、請求項５又は６に記載の液状組成物。

[請求項8] 前記透過率スペクトルは、波長４００ｎｍ～６００ｎｍの範囲において７０％以上の平均透過率を有する、請求項５～７のいずれか１項に記載の液状組成物。

[請求項9] 前記透過率スペクトルは、波長４５０ｎｍ～６００ｎｍの範囲において７０％以上の平均透過率を有する、請求項５～８のいずれか１項に記載の液状組成物。

[請求項10] 前記透過率スペクトルは、波長８００ｎｍにおいて２０％以下の透過率を有する、請求項５～９のいずれか１項に記載の液状組成物。

[請求項11] 前記透過率スペクトルは、波長９００ｎｍにおいて２５％以下の透過率を有する、請求項５～１０のいずれか１項に記載の液状組成物。

[請求項12] 前記透過率スペクトルは、波長１１００ｎｍにおいて４５％以下の透過率を有する、請求項５～１１のいずれか１項に記載の液状組成物。

[請求項13] 前記透過率スペクトルは、波長１３００ｎｍにおいて７０％以下の透過率を有する、請求項５～１２のいずれか１項に記載の液状組成物。

[請求項14] 透明基板と、

請求項１～１３のいずれか１項に記載の前記液状組成物の硬化物によって形成され、４０μｍ～２５０μｍの厚みを有する光吸収膜と、を備え、

下記の（Ｉ）及び（II）の条件を満たす透過率スペクトルを有する、光学フィルタ。

（Ｉ）波長３５０ｎｍ～４５０ｎｍの範囲において波長の増加に伴い増加する分光透過率を有し、かつ、波長３５０ｎｍ～４５０ｎｍの範

囲において前記積層体の透過率が５０％になる波長である紫外側カットオフ波長が３８０ｎｍ～４２０ｎｍである。

（II）波長６００ｎｍ～８００ｎｍの範囲において波長の増加に伴い減少する分光透過率を有し、かつ、波長６００ｎｍ～８００ｎｍの範囲において前記積層体の透過率が５０％になる波長である赤外側カットオフ波長が６００ｎｍ～６９０ｎｍである。

[請求項15] 前記透過率スペクトルは、波長３００ｎｍ～３５０ｎｍの範囲において１％以下の平均透過率を有する、請求項１４に記載の光学フィルタ。

[請求項16] 前記透過率スペクトルは、波長３００ｎｍ～３７０ｎｍの範囲において３％以下の平均透過率を有する、請求項１４又は１５に記載の光学フィルタ。

[請求項17] 前記透過率スペクトルは、波長４００ｎｍ～６００ｎｍの範囲において７０％以上の平均透過率を有する、請求項１４～１６のいずれか１項に記載の光学フィルタ。

[請求項18] 前記透過率スペクトルは、波長４５０ｎｍ～６００ｎｍの範囲における平均透過率が７０％以上である、請求項１４～１７のいずれか１項に記載の光学フィルタ。

[請求項19] 前記透過率スペクトルは、波長８００ｎｍにおいて２５％以下の透過率を有する、請求項１４～１８のいずれか１項に記載の光学フィルタ。

[請求項20] 前記透過率スペクトルは、波長９００ｎｍにおいて２５％以下の透過率を有する、請求項１４～１９のいずれか１項に記載の光学フィルタ。

[請求項21] 前記透過率スペクトルは、波長１１００ｎｍにおいて６０％以下の透過率を有する、請求項１４～２０のいずれか１項に記載の光学フィルタ。

[請求項22] 前記透明基板は、波長４５０ｎｍ～６００ｎｍの範囲において７０

％以上の透過率を有する、光学フィルタ。

[図1]

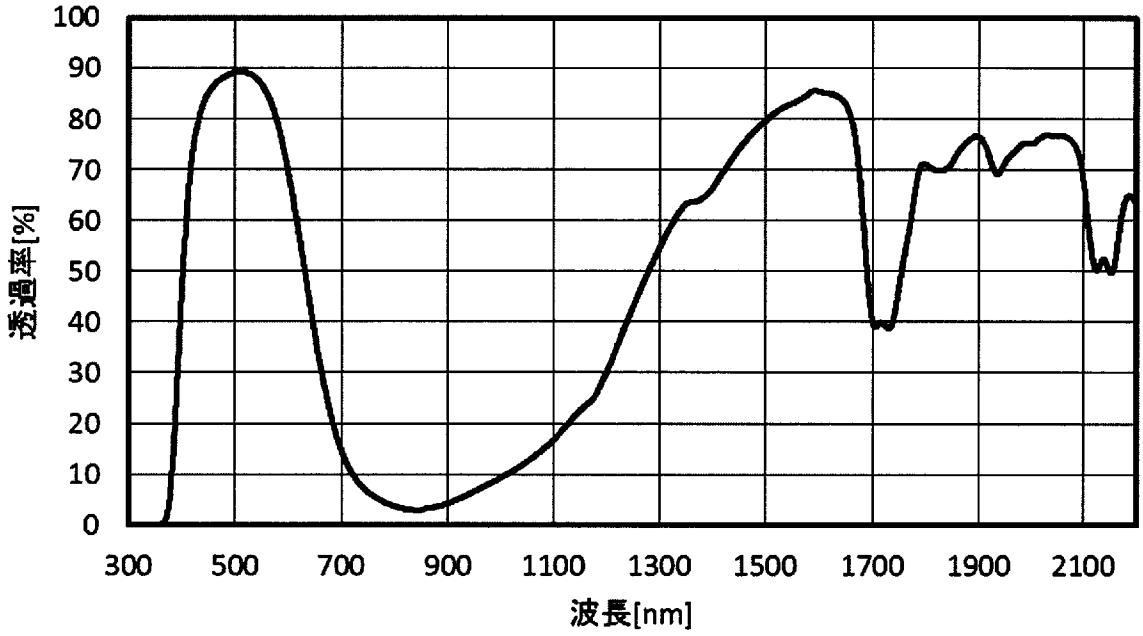


FIG. 1

[図2A]

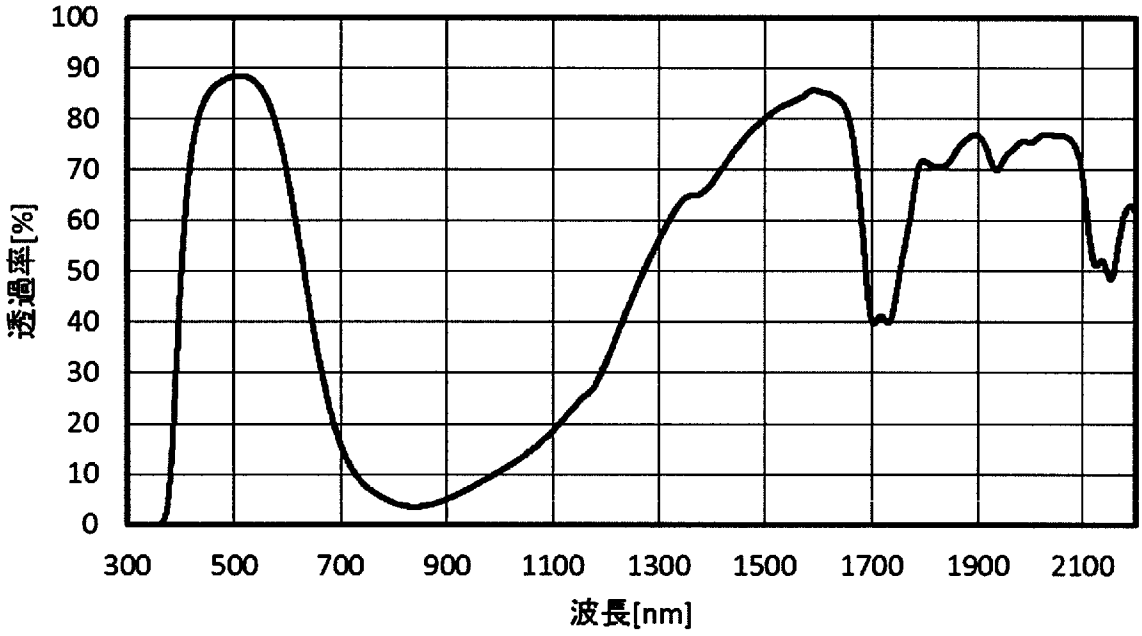


FIG. 2A

[図2B]

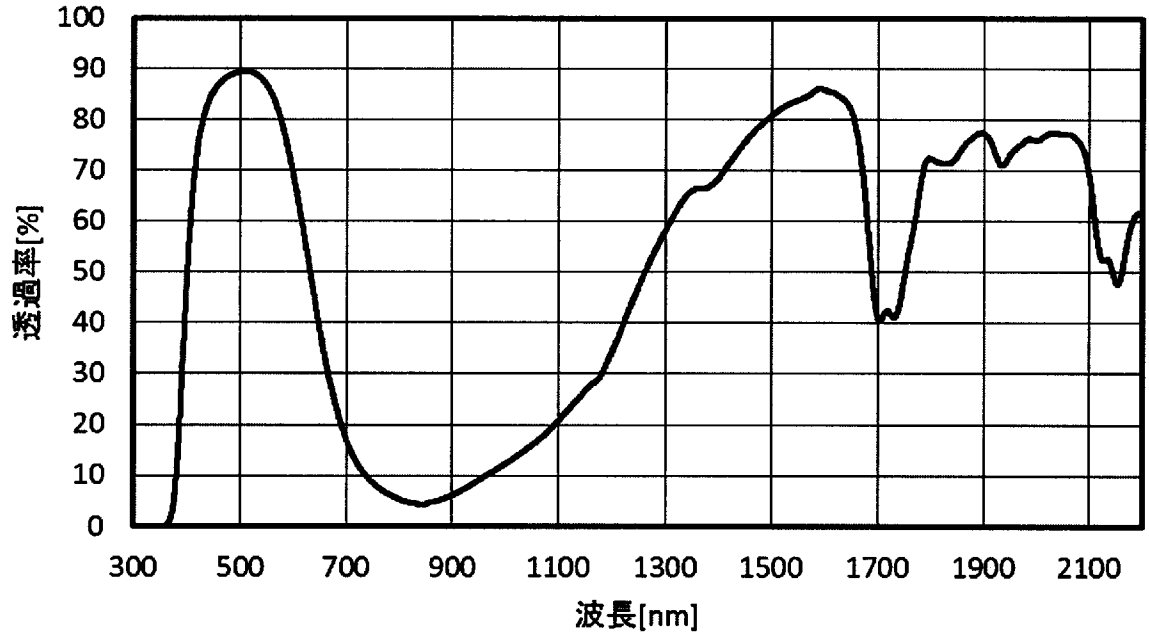


FIG. 2B

[図3A]

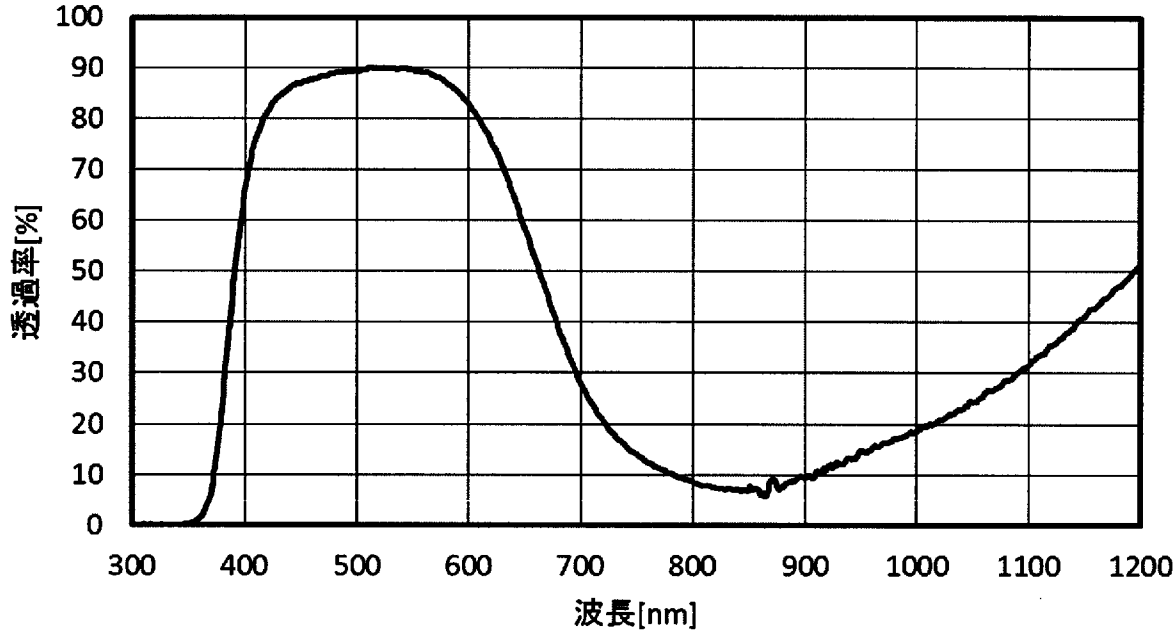


FIG. 3A

[図3B]

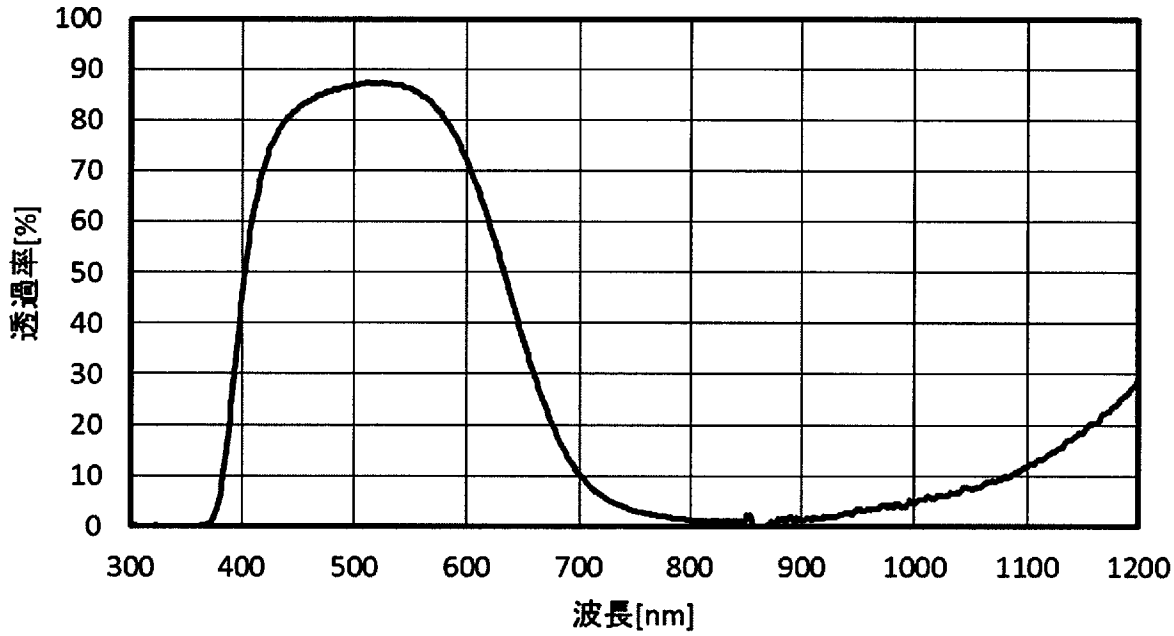


FIG. 3B

[図4]

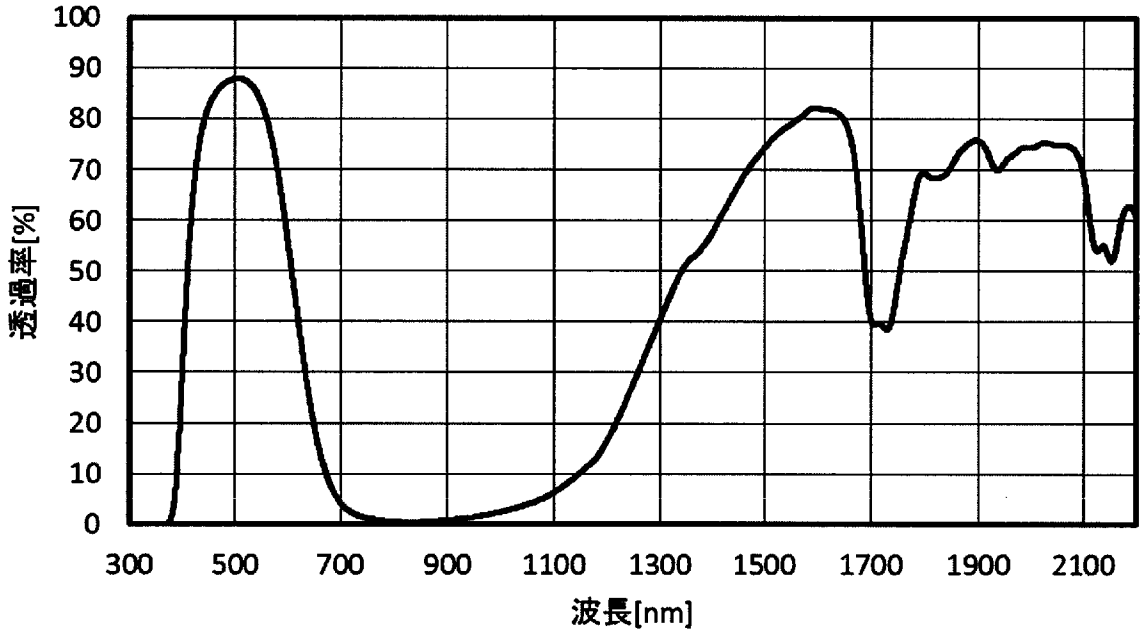


FIG. 4

[図5]

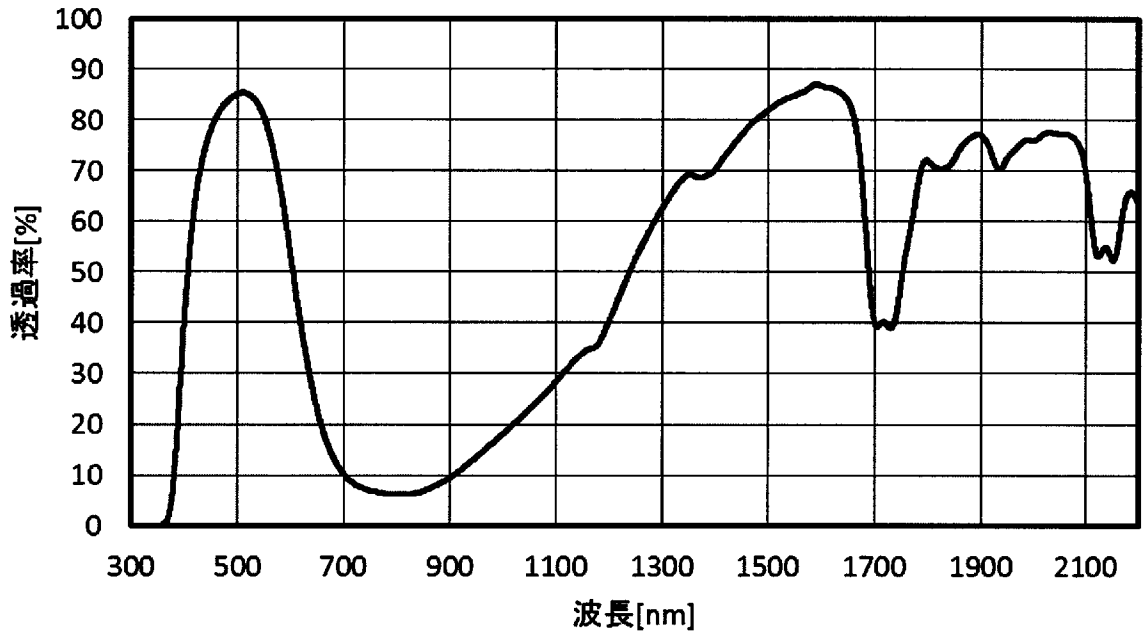


FIG. 5

[図6A]

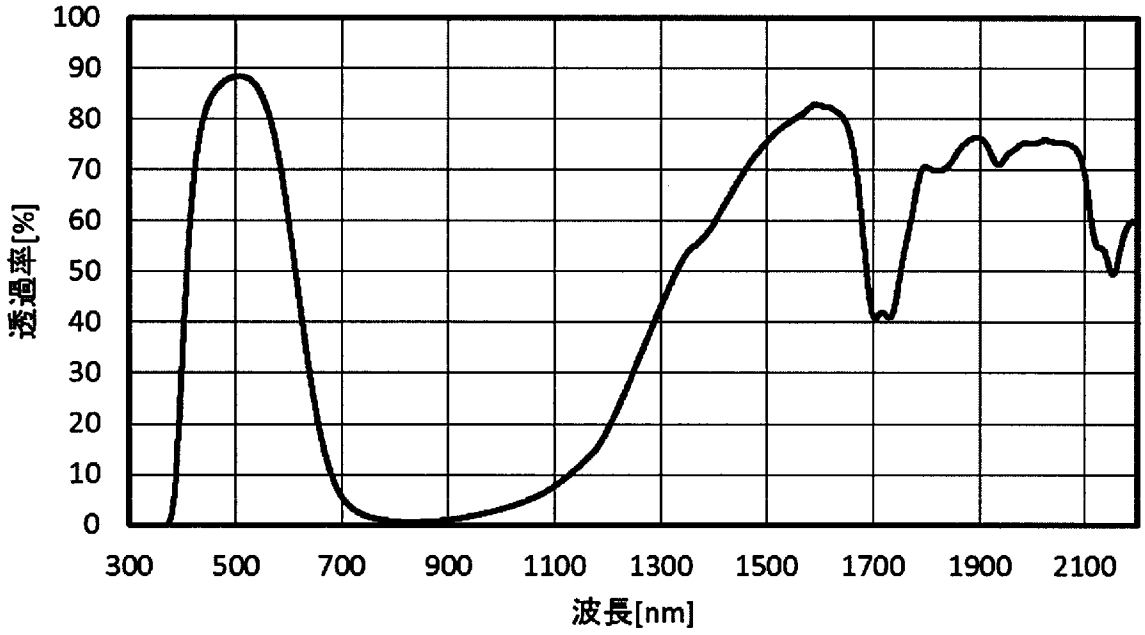


FIG. 6A

[図6B]

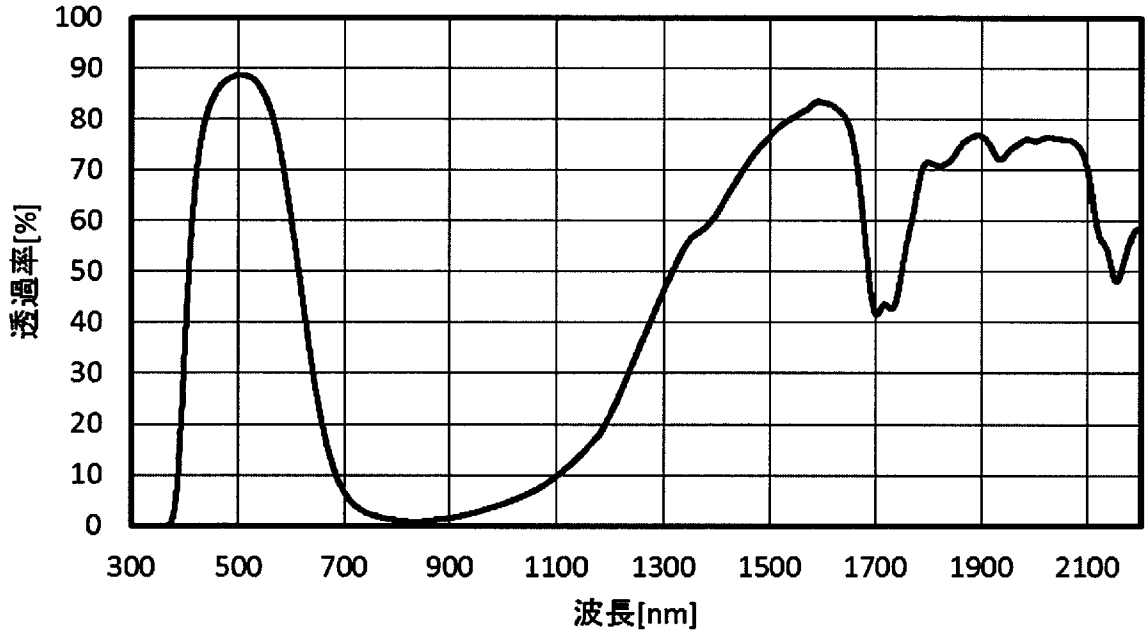


FIG. 6B

[図7]

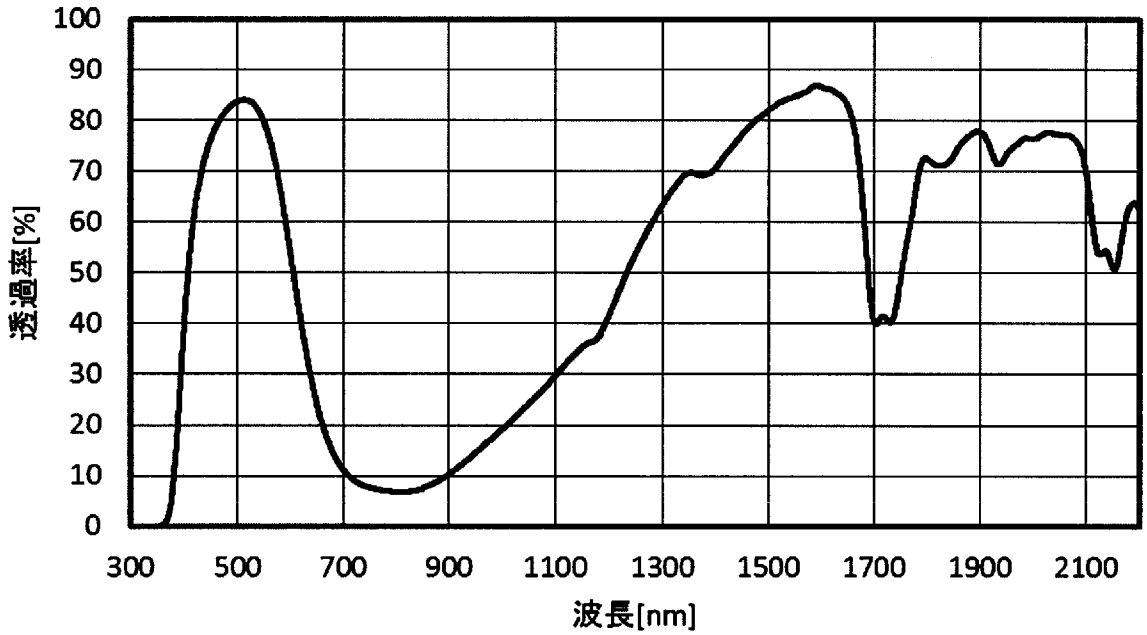


FIG. 7

[図8]

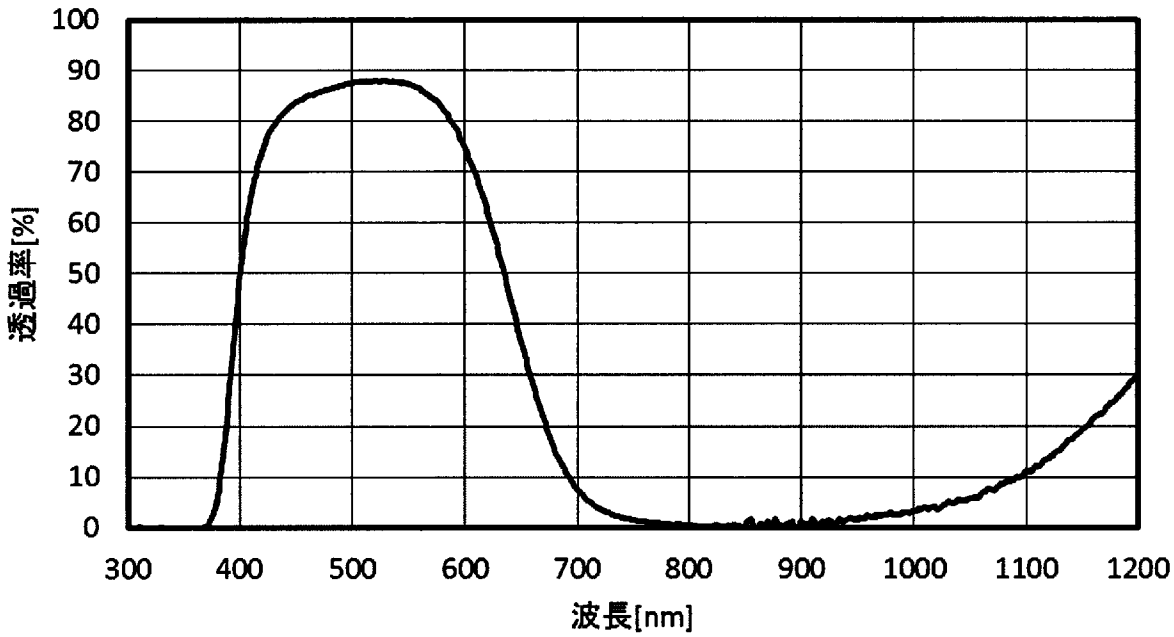


FIG. 8

[図9]

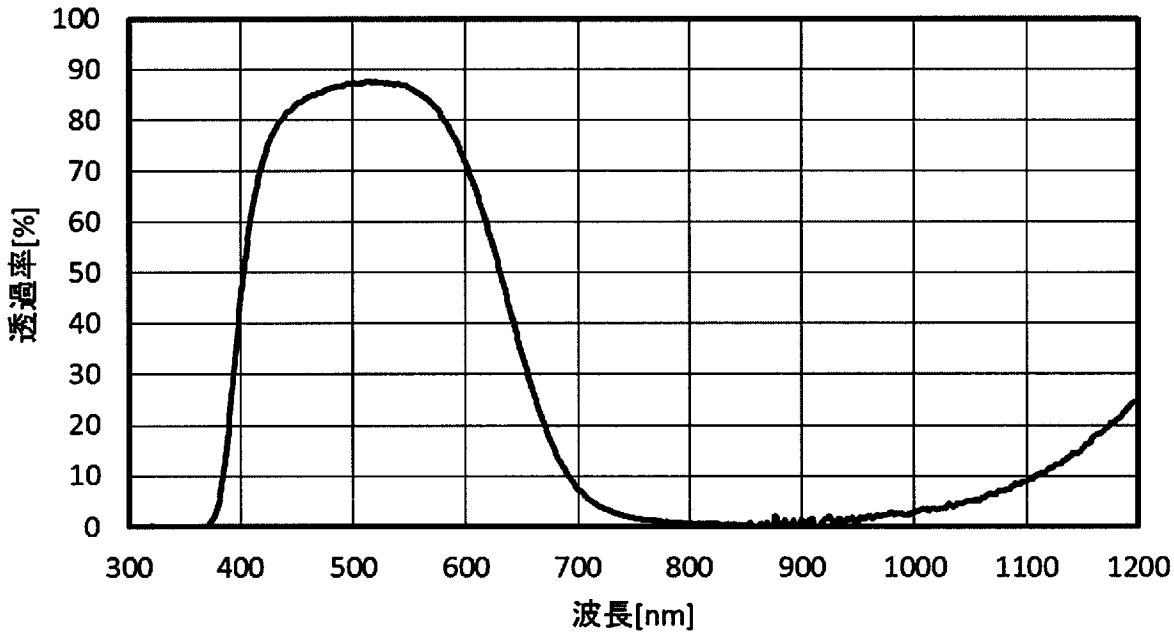


FIG. 9

[図10]

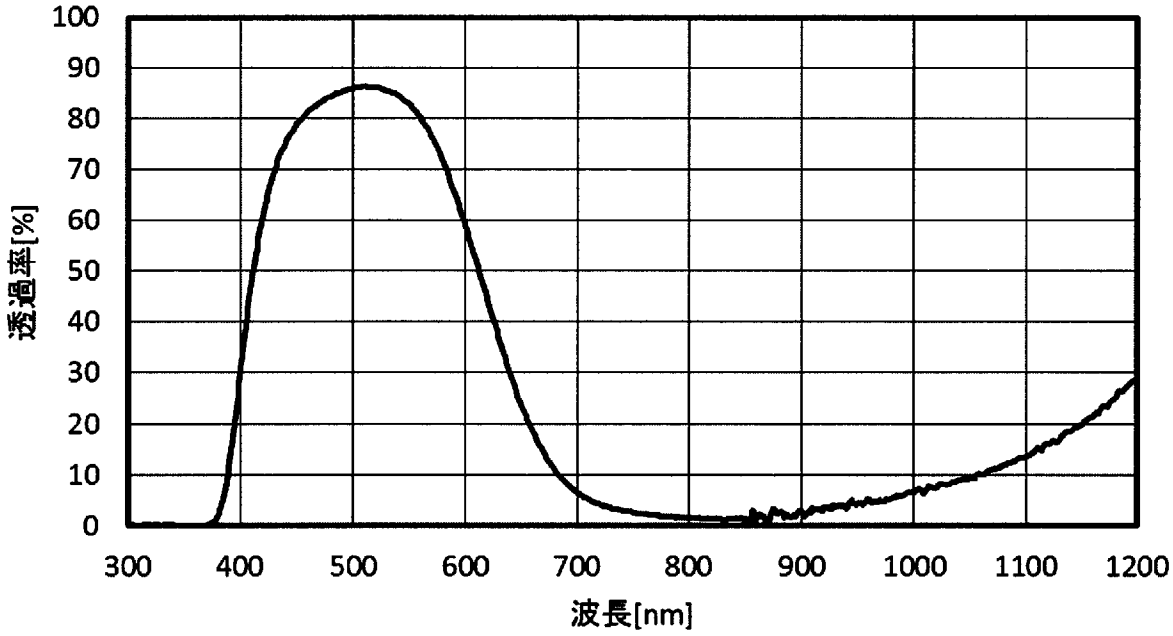


FIG. 10

[図11]

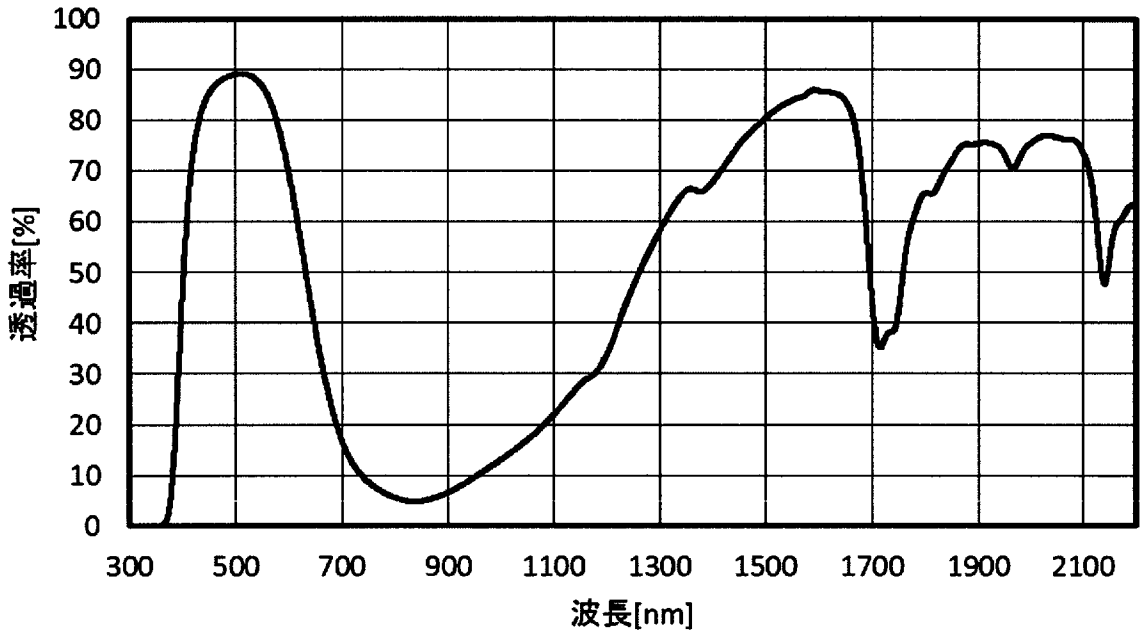


FIG. 11

[図12]

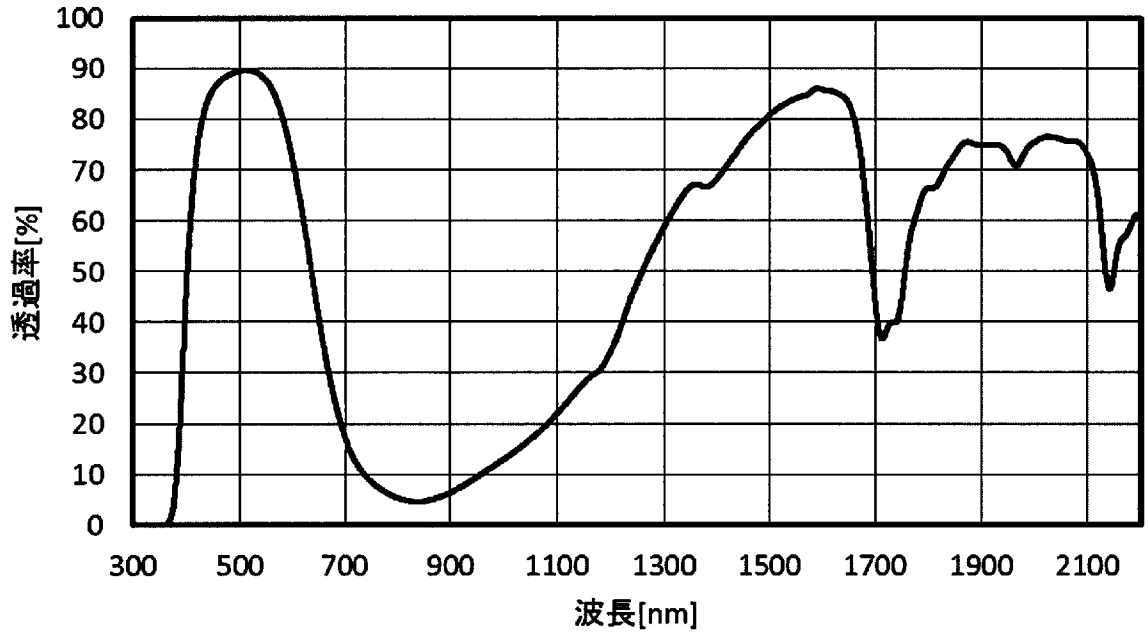


FIG. 12

[図13]

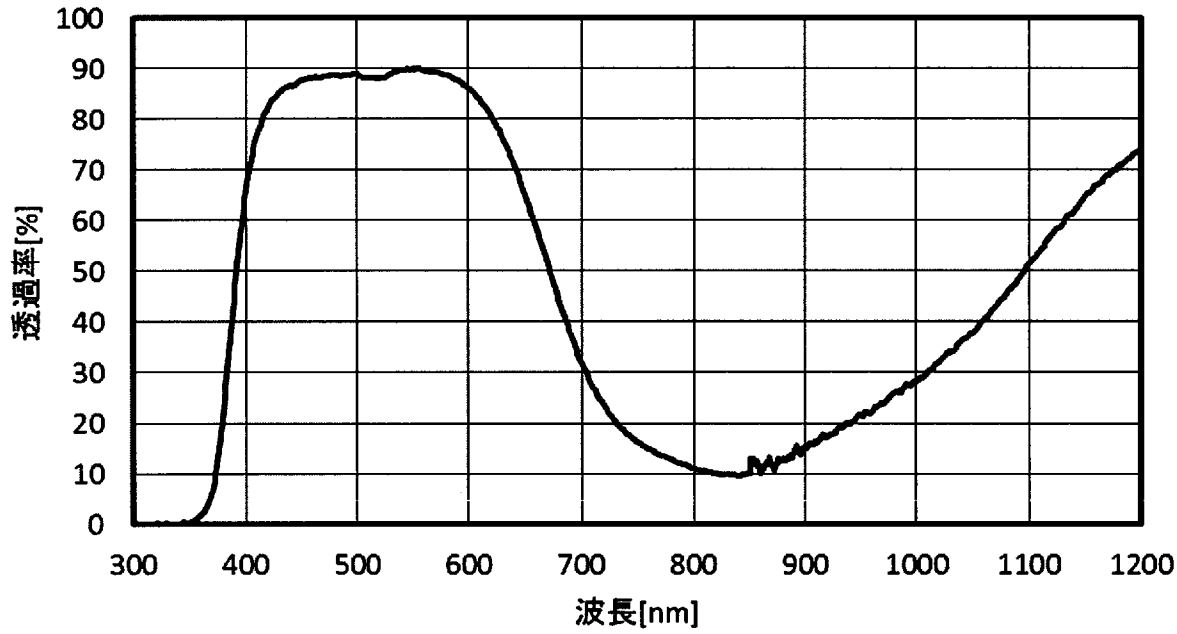


FIG. 13

[図14]

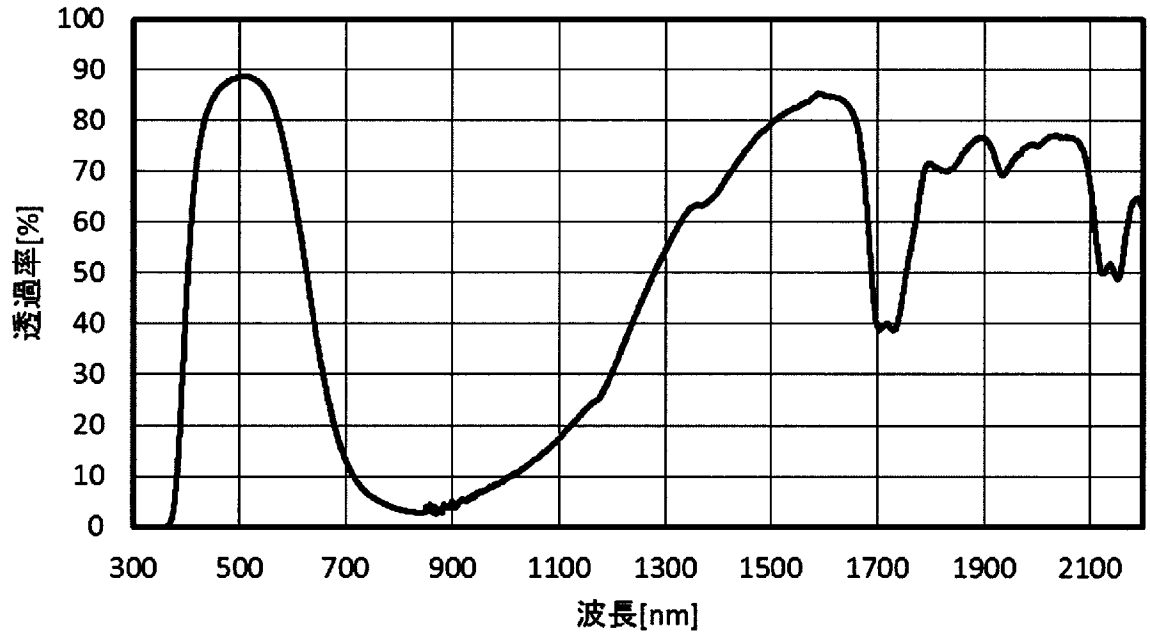


FIG. 14

[図15]

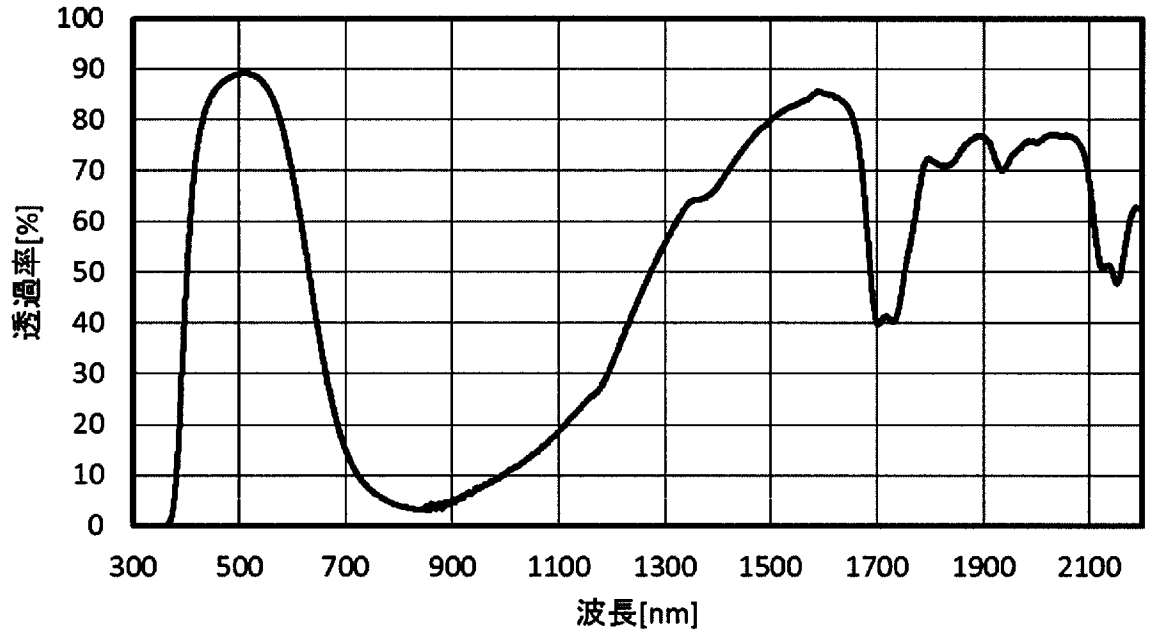


FIG. 15

[図16]

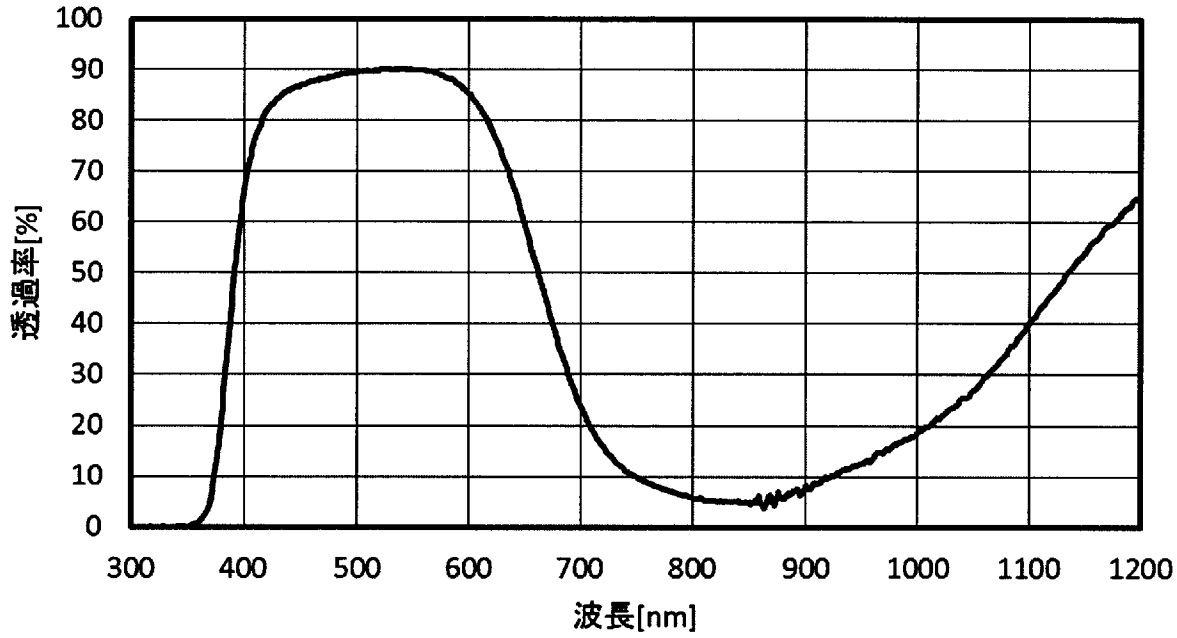


FIG. 16

[図17]

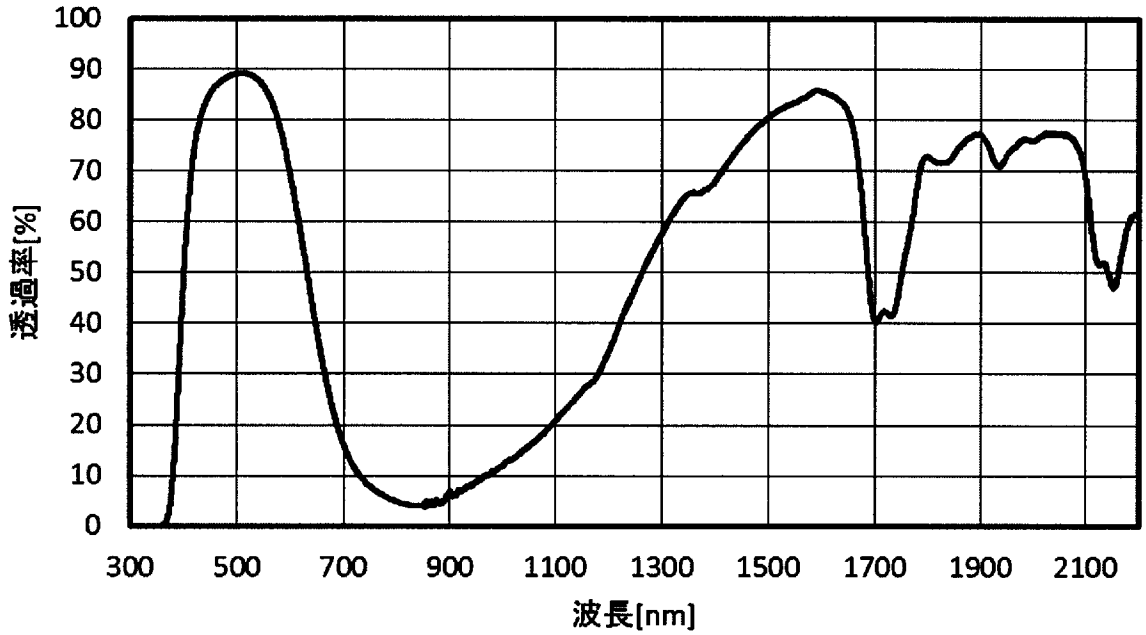


FIG. 17

[図18]

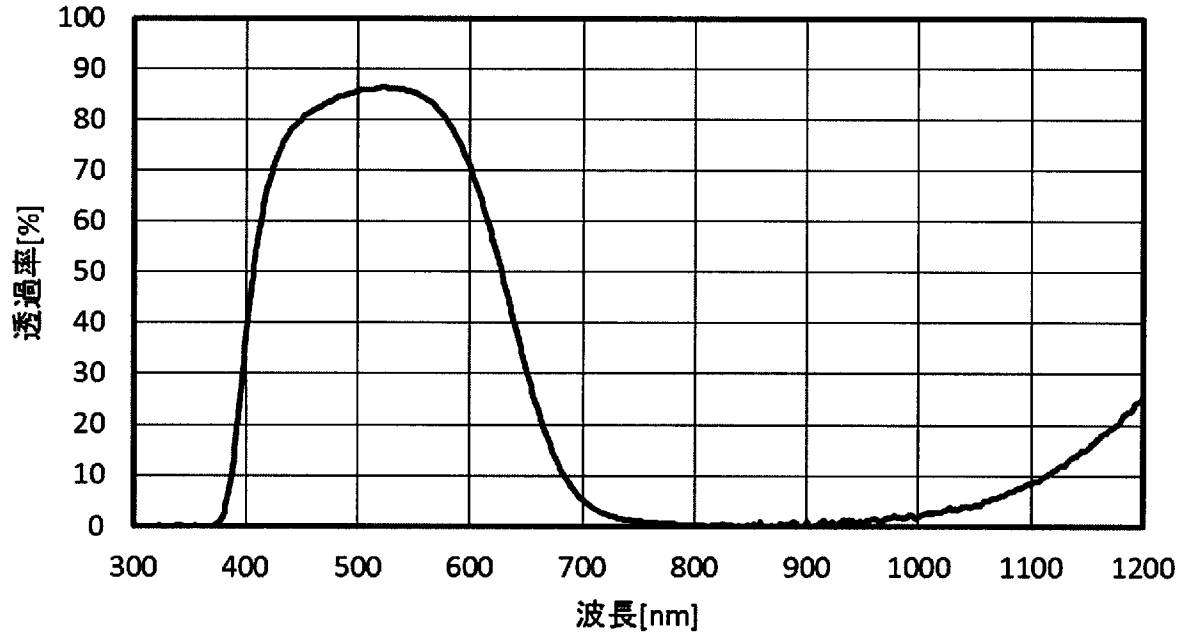


FIG. 18

[図19]

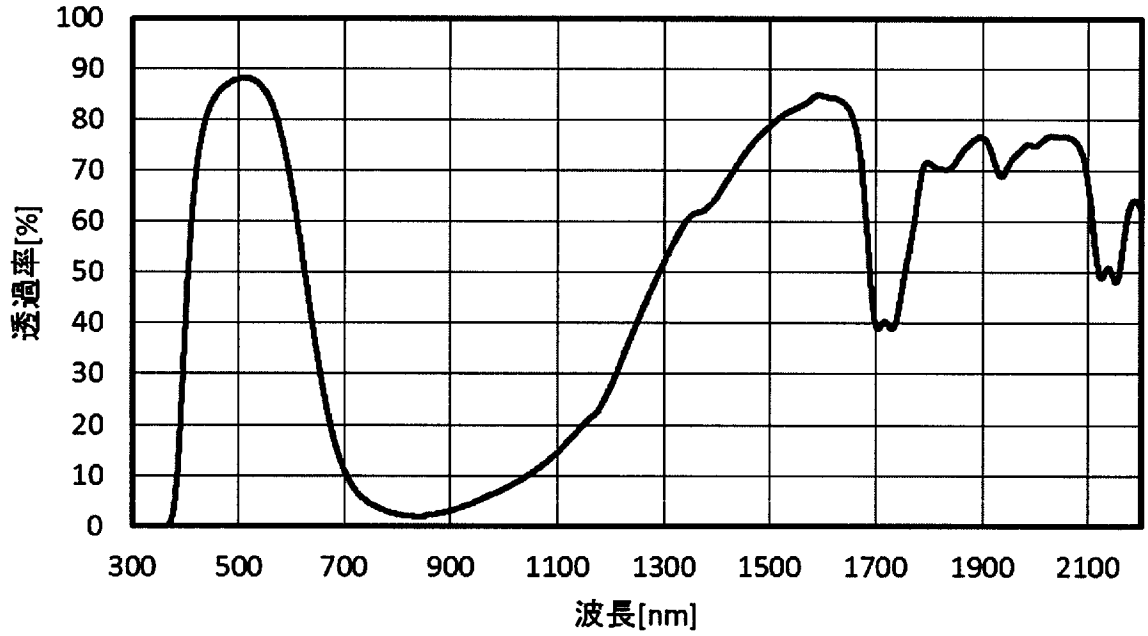


FIG. 19

[図20]

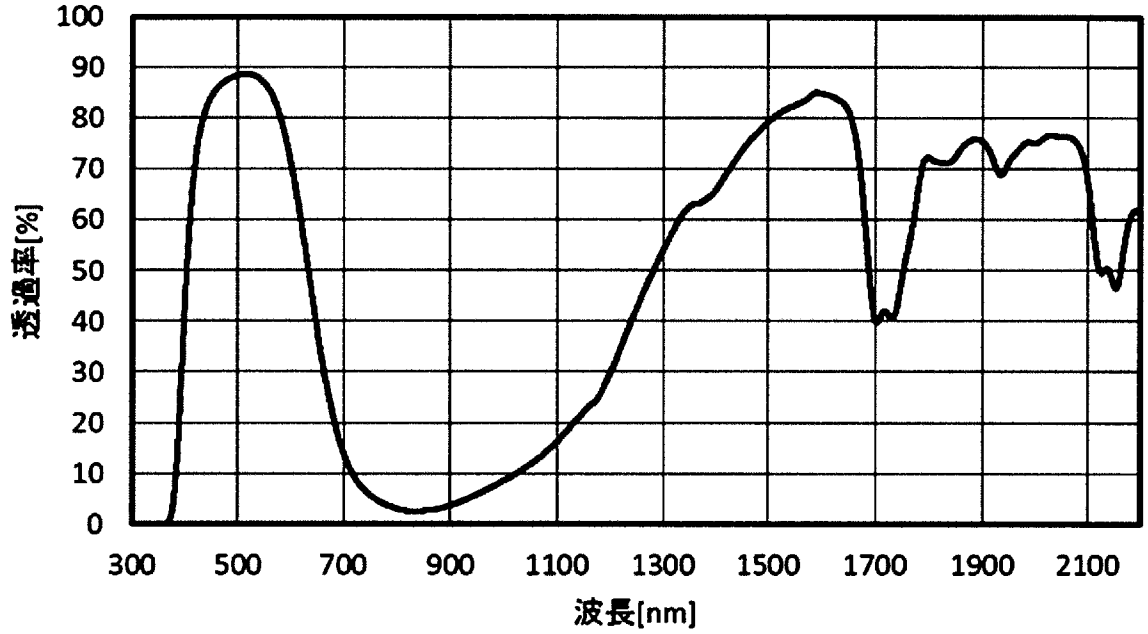


FIG. 20

[図21]

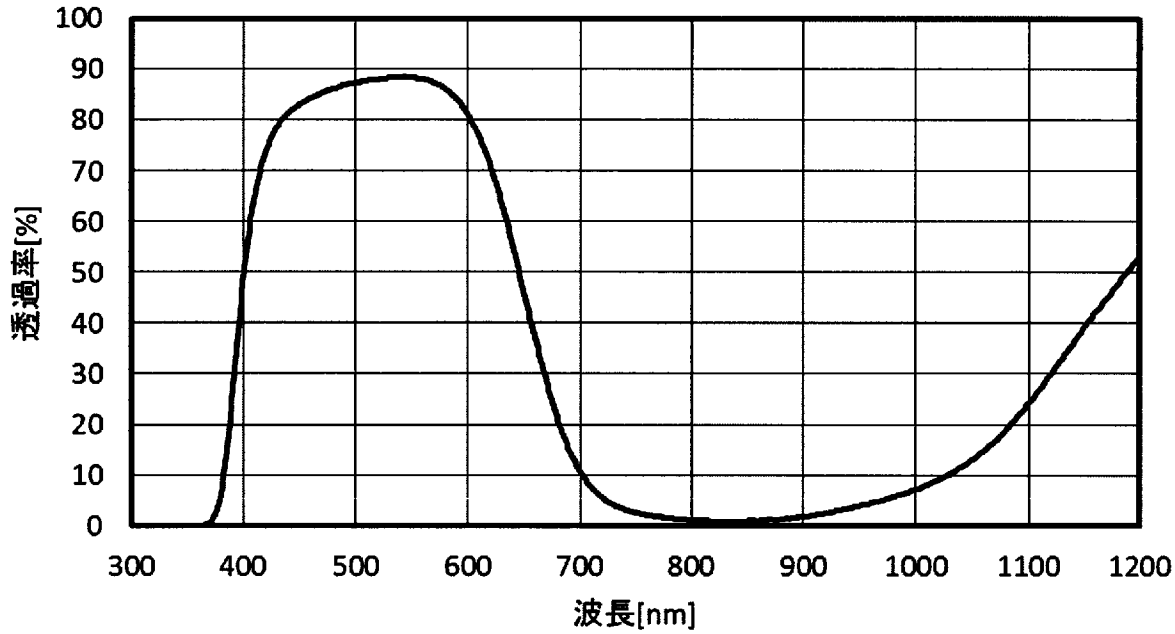


FIG. 21

[図22]

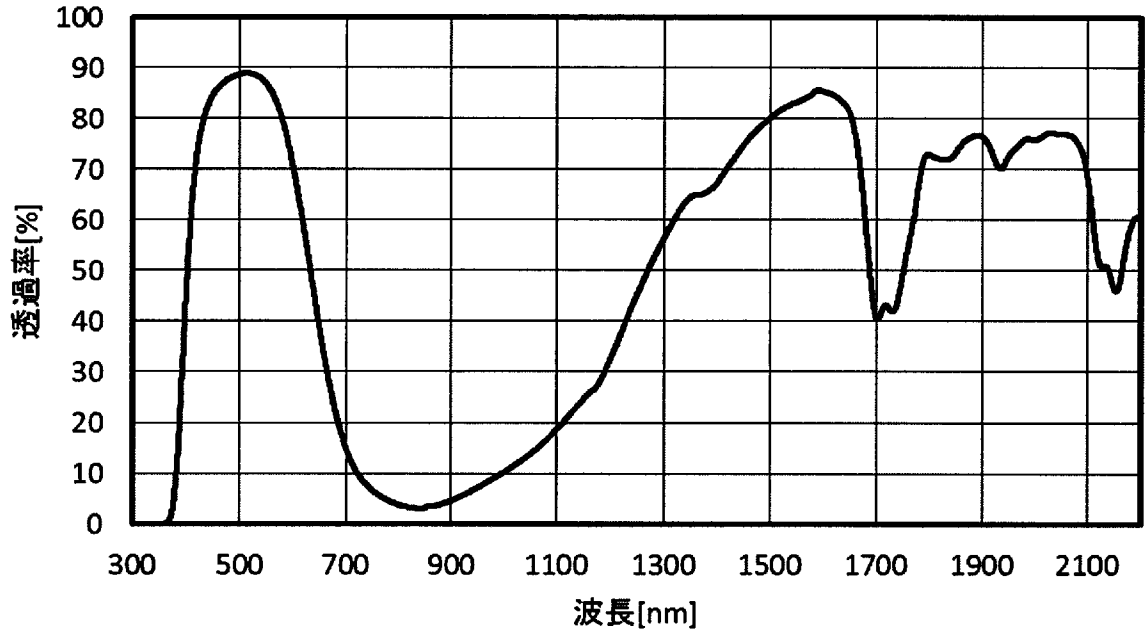


FIG. 22

[図23]

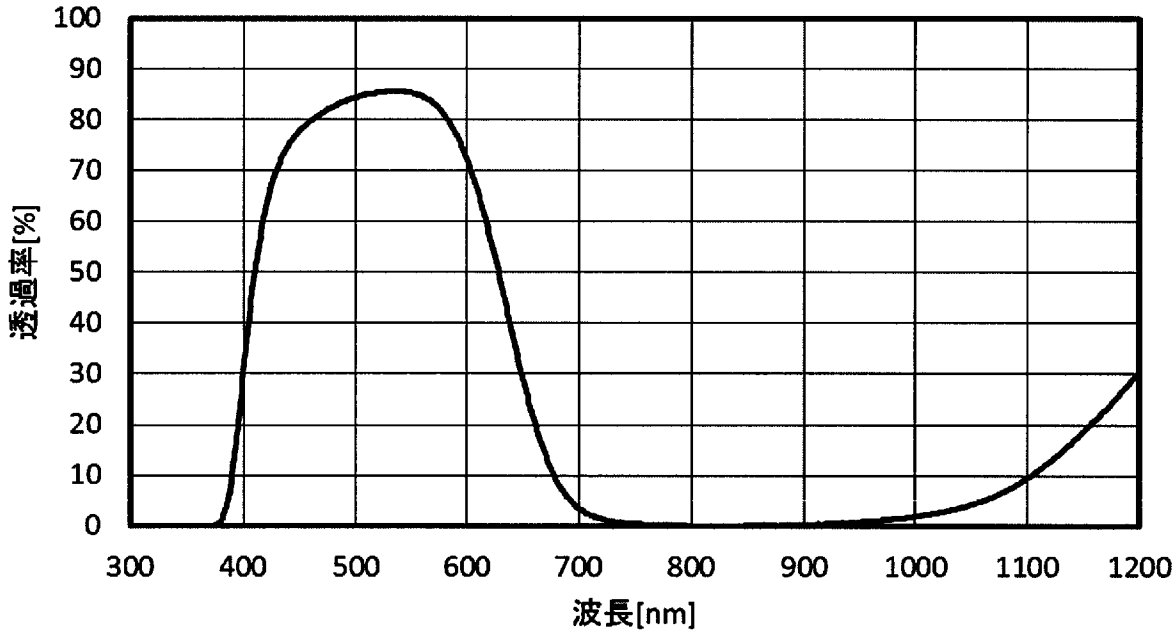


FIG. 23

[図24]

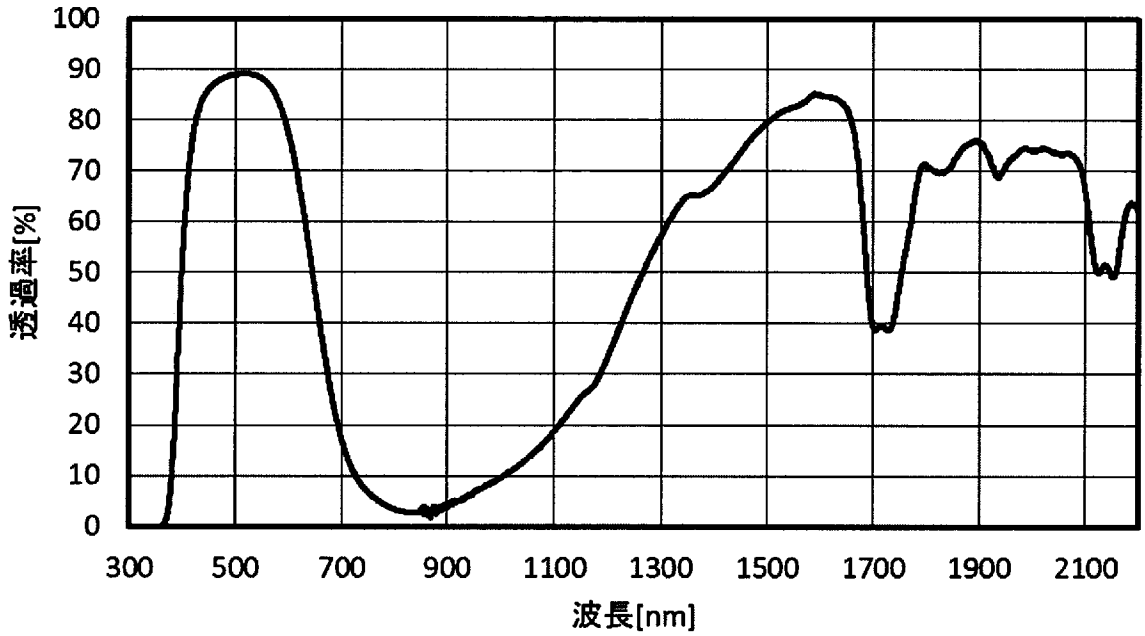


FIG. 24

[図25]

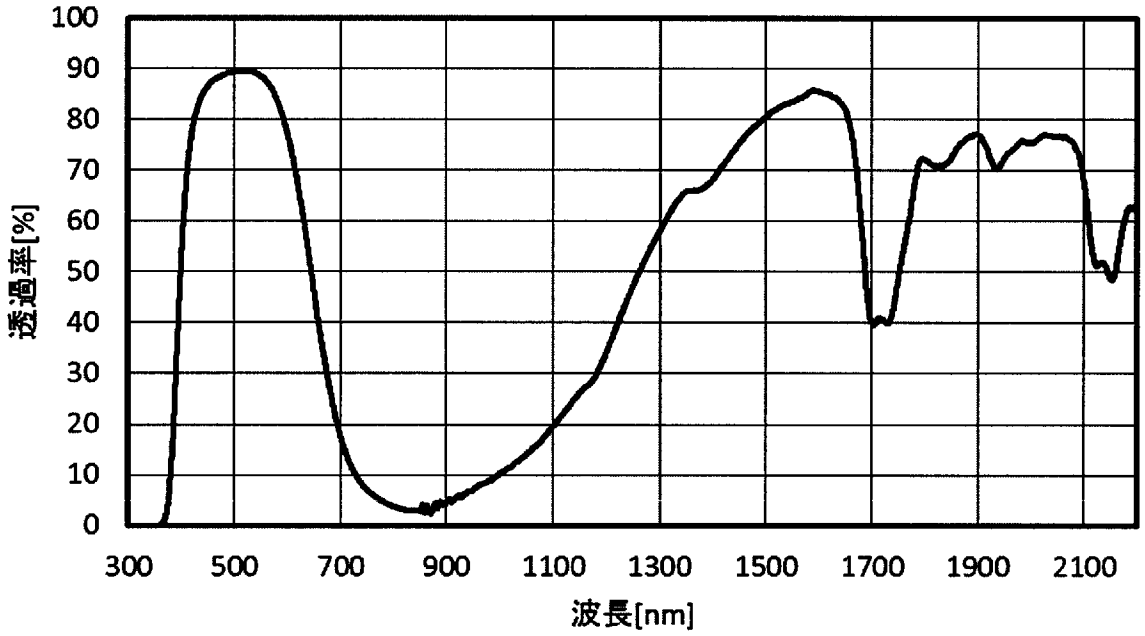


FIG. 25

[図26]

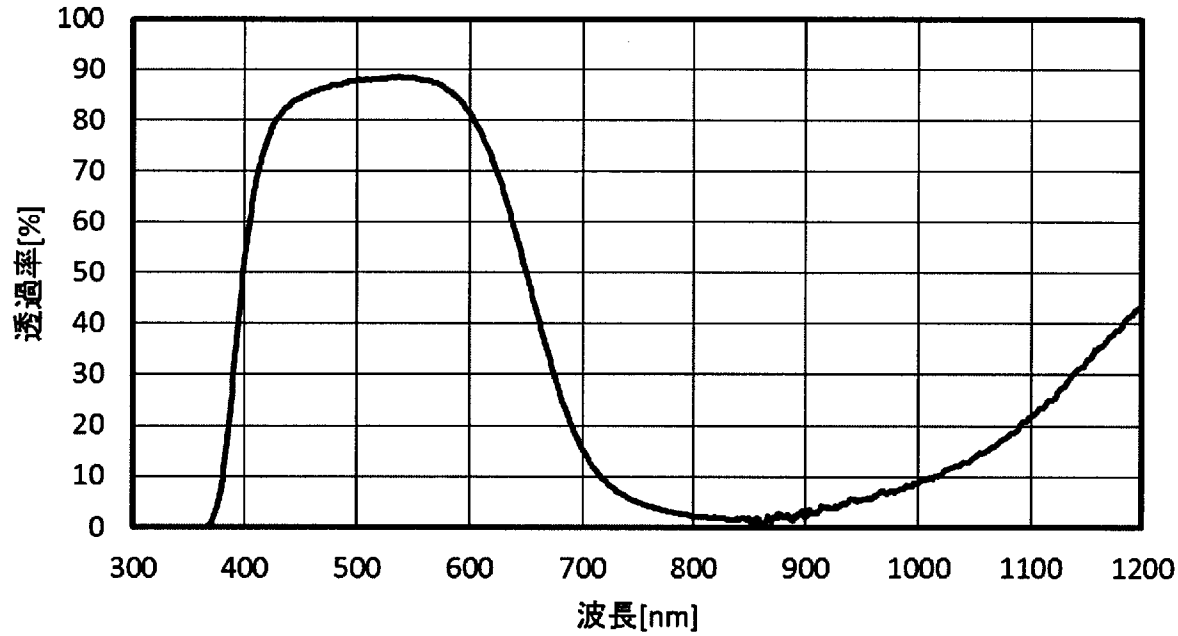


FIG. 26

[図27]

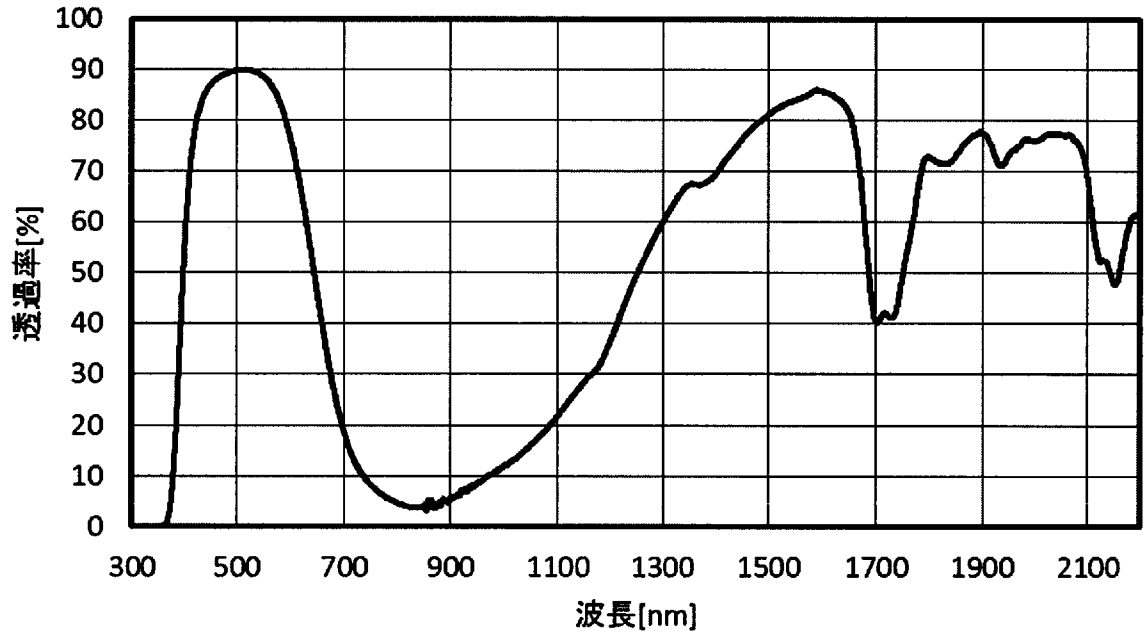


FIG. 27

[図28]

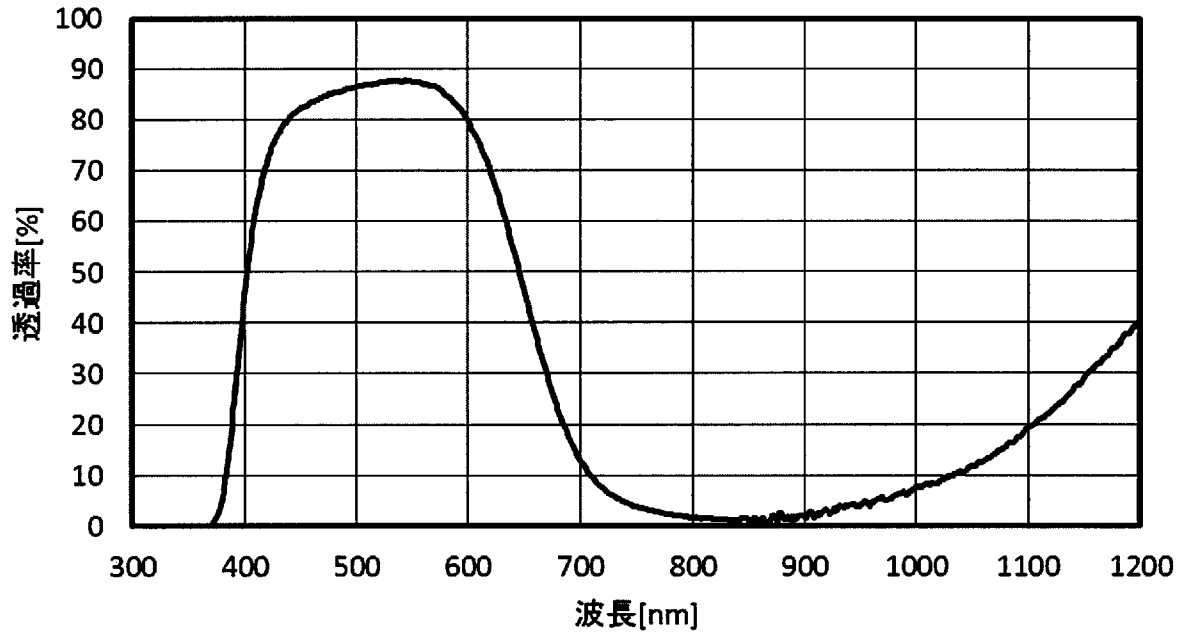


FIG. 28

[図29]

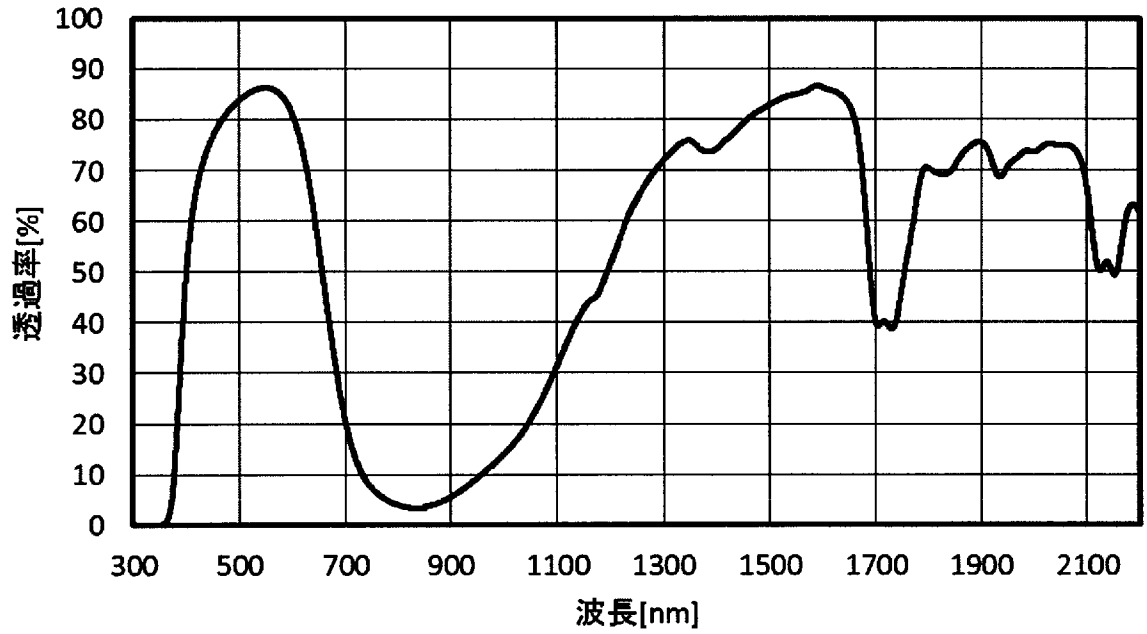


FIG. 29

[図30]

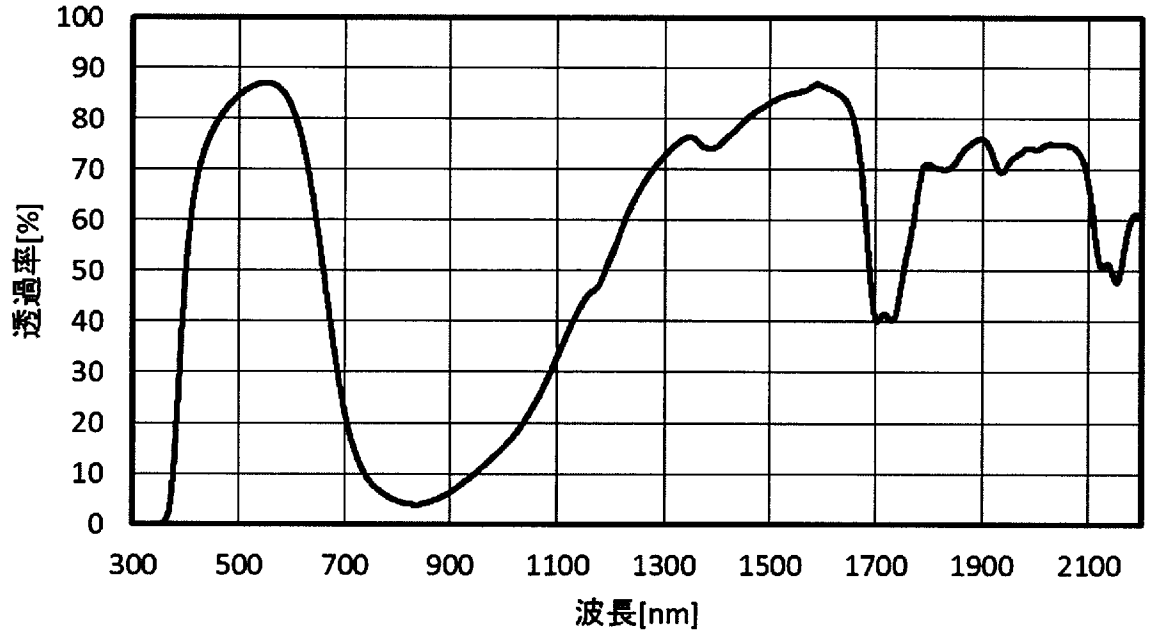


FIG. 30

[図31]

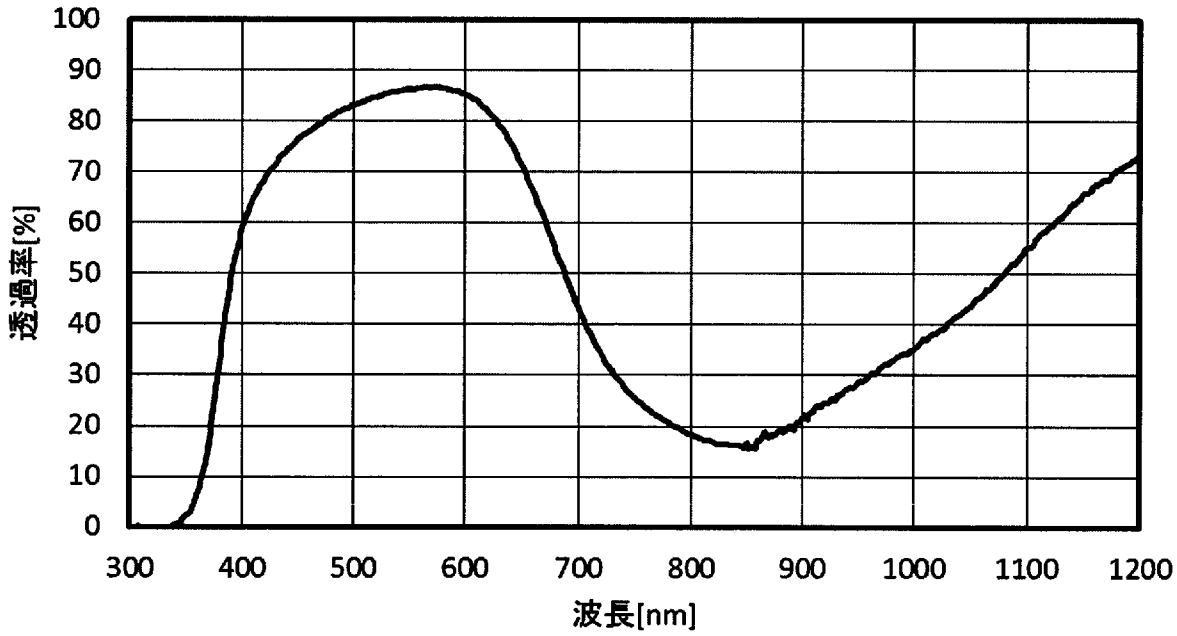


FIG. 31

[図32]

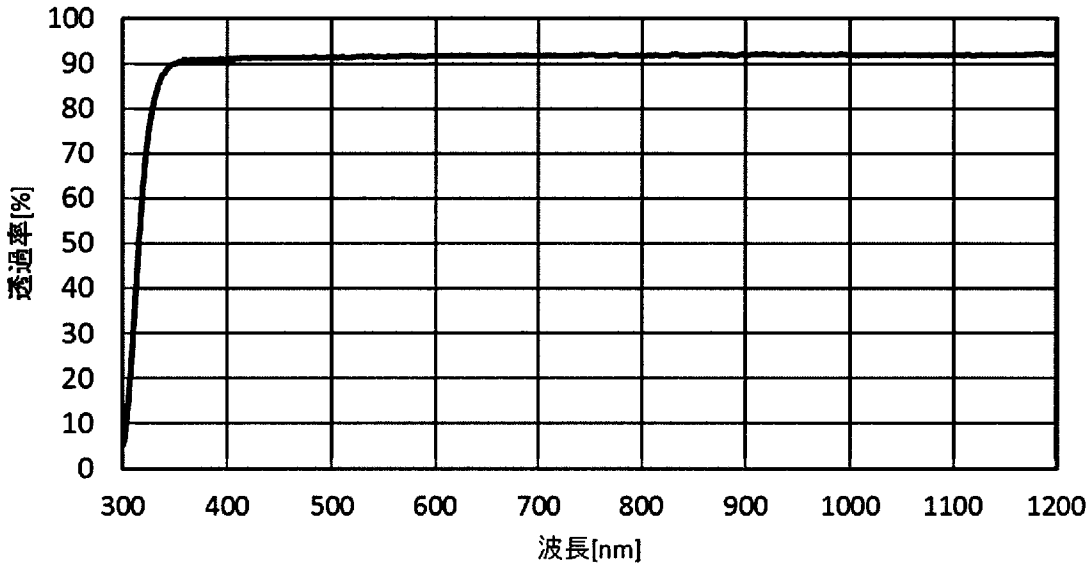

100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
透過率[%]
300
400
500
600
700
800
900
1000
1100
1200
波長[nm]

FIG. 32

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2019/033577

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl. G02B5/22(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)
Int.Cl. G02B5/22

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2019
Registered utility model specifications of Japan	1996-2019
Published registered utility model applications of Japan	1994-2019

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 A	JP 6232161 B1 (NIPPON SHEET GLASS CO., LTD.) 15 November 2017, paragraph [0073] & WO 2019/021665 A1 & TW 201910822 A	1-4 5-22
X A	JP 6267823 B1 (NIPPON SHEET GLASS CO., LTD.) 24 January 2018, paragraph [0075] & WO 2019/021666 A1 & TW 201910895 A	1-4 5-22

☒ 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	Date of mailing of the international search report
15 October 2019 (15.10.2019)	21 October 2019 (21.10.2019)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2019/033577

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 2012-185385 A (KUREHA CORPORATION) 27 September 2012, entire text (Family: none)	1-22
A	JP 2009-242650 A (KUREHA CORPORATION) 22 October 2009, entire text all drawings & WO 2009/123020 A1	1-22
P, X	WO 2018/173386 A1 (NIPPON SHEET GLASS CO., LTD.)	1-4
P, A	27 September 2018, paragraph [0079] & TW 201840680 A	5-22

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１９／０３３５７７

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

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

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	１９７１－２０１９年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１９年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１９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 A	JP 6232161 B1 (日本板硝子株式会社) 2017.11.15, 段落 [0073] & WO 2019/021665 A1 & TW 201910822 A	1-4 5-22
X A	JP 6267823 B1 (日本板硝子株式会社) 2018.01.24, 段落 [0075] & WO 2019/021666 A1 & TW 201910895 A	1-4 5-22

☑　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	国際調査報告の発送日
１５．１０．２０１９	２１．１０．２０１９

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
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）　２Ｏ　３９０８
辻本　寛司
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 2012-185385 A (株式会社クレハ) 2012.09.27, 全文 (ファミリーなし)	1-22
A	JP 2009-242650 A (株式会社クレハ) 2009.10.22, 全文全図 & WO 2009/123020 A1	1-22
P, X	WO 2018/173386 A1 (日本板硝子株式会社)	1-4
P, A	2018.09.27, 段落 [0079] & TW 201840680 A	5-22