

明 細 書

発明の名称：

近赤外線吸収性組成物、近赤外線カットフィルタ、近赤外線カットフィルタの製造方法、固体撮像素子、カメラモジュール

技術分野

[0001] 本発明は、近赤外線吸収性組成物、近赤外線カットフィルタ、近赤外線カットフィルタの製造方法、固体撮像素子、カメラモジュールに関する。

背景技術

[0002] ビデオカメラ、デジタルスチルカメラ、カメラ機能付き携帯電話などには固体撮像素子であるCCDやCMOSイメージセンサが用いられている。固体撮像素子はその受光部において近赤外線に感度を有するシリコンフォトダイオードを使用しているために、視感度補正を行うことが必要であり、近赤外線カットフィルタを用いることが多い。

特許文献1には、透明樹脂100質量部に対して近赤外線吸収色素を0.2～10質量部、シランカップリング剤および／またはそのオリゴマーを0.1～30質量部の割合で含有する近赤外線吸収性組成物が開示されている。

特許文献2には、ジイモニウム塩からなる近赤外線吸収色素と、シランカップリング剤と、粘着剤とを含有する近赤外線吸収性組成物が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2014-63144号公報
特許文献2：特開2013-19991号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] しかしながら、上記特許文献 1、2 に開示された近赤外線吸収性組成物は、耐熱性が不十分であった。

本発明は、かかる課題を解決するものであって、高い近赤外線遮蔽性を維持しつつ、耐熱性に優れた硬化膜を形成可能な近赤外線吸収性組成物、これを用いた近赤外線カットフィルタ、近赤外線カットフィルタの製造方法、固体撮像素子およびカメラモジュール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

[0005] 本発明者らが鋭意検討を行った結果、M-X で表される部分構造を有する化合物と、近赤外線吸収性化合物を含有する近赤外線吸収性組成物は、耐熱性が良好で、高い近赤外線遮蔽性を有する膜を形成できることを見出し、本発明を完成するに至った。本発明は、以下を提供する。

<1> M-X で表される部分構造を有する化合物と、近赤外線吸収性化合物を含有する近赤外線吸収性組成物であって、M-X で表される部分構造を有する化合物の含有量が、近赤外線吸収性組成物の全固形分の 15 質量%以上である、近赤外線吸収性組成物；ただし、M は、Si、Ti、Zr および Al から選択される原子であり、X は、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アシルオキシ基、ホスホリルオキシ基、スルホニルオキシ基、アミノ基、オキシム基および $O=C(R^a)(R^b)$ から選択される 1 種であり、 R^a および R^b は、それぞれ独立に 1 価の有機基を表し、X が、 $O=C(R^a)(R^b)$ である場合、カルボニル基の酸素原子の非共有電子対で M と結合する。

<2> M-X で表される部分構造を有する化合物は、M が Si である、<1> に記載の近赤外線吸収性組成物。

<3> M-X で表される部分構造を有する化合物は、X がアルコキシ基である、<1> または <2> に記載の近赤外線吸収性組成物。

<4> M-X で表される部分構造を有する化合物は、アクリル樹脂、アクリルアミド樹脂またはスチレン樹脂である、<1> ~ <3> のいずれかに記載の近赤外線吸収性組成物。

<5> M-X で表される部分構造を有する化合物は、重量平均分子量が 5

00～300000である、＜1＞～＜4＞のいずれかに記載の近赤外線吸収性組成物。

＜6＞ 近赤外線吸収性化合物は、銅化合物である、＜1＞～＜5＞のいずれかに記載の近赤外線吸収性組成物。

＜7＞ ＜1＞～＜6＞のいずれかに記載の近赤外線吸収性組成物を用いて得られた近赤外線カットフィルタ。

＜8＞ 固体撮像素子の受光側において、＜1＞～＜6＞のいずれかに記載の近赤外線吸収性組成物を適用する工程を含む、近赤外線カットフィルタの製造方法。

＜9＞ ＜1＞～＜6＞のいずれかに記載の近赤外線吸収性組成物を用いて得られた近赤外線カットフィルタを有する固体撮像素子。

＜10＞ 固体撮像素子と、固体撮像素子の受光側に配置された近赤外線カットフィルタとを有し、近赤外線カットフィルタが＜7＞に記載の近赤外線カットフィルタである、カメラモジュール。

発明の効果

[0006] 本発明によれば、高い近赤外線遮蔽性を維持しつつ、耐熱性に優れた硬化膜を形成可能な近赤外線吸収性組成物を提供することが可能となった。さらに、耐湿性も向上させることが可能になった。また、かかる近赤外線吸収性組成物を用いた近赤外線カットフィルタ、近赤外線カットフィルタの製造方法、固体撮像素子およびカメラモジュールを提供することが可能となった。

図面の簡単な説明

[0007] [図1]本発明の実施形態に係る、近赤外線カットフィルタを有するカメラモジュールの構成を示す概略断面図である

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

[図3]カメラモジュールにおける近赤外線カットフィルタ周辺部分の一例を示す概略断面図である。

[図4]カメラモジュールにおける近赤外線カットフィルタ周辺部分の一例を示

す概略断面図である。

発明を実施するための形態

[0008] 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值および上限値として含む意味で使用される。

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

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

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

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

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

本明細書において、固形分とは、25℃における固形分をいう。

本明細書において、重量平均分子量は、GPC測定によるポリスチレン換算値として定義される。本明細書において、重量平均分子量(Mw)及び数平均分子量(Mn)は、例えば、HLC-8220(東ソー(株)製)を用い、カラムとしてTSKgel Super AWM-H(東ソー(株)製、6.0mmID×15.0cm)を、溶離液として10mmol/L リチウムブロミドNMP(N-メチルピロリジノン)溶液を用いることによって求めることができる。

[0009] <近赤外線吸収性組成物>

本発明の近赤外線吸収性組成物は、M-Xで表される部分構造を有する化

合物と、近赤外線吸収性化合物を含有する。

本発明の近赤外線吸収性組成物を用いることにより、高い近赤外線遮蔽性を維持しつつ、耐熱性に優れた硬化膜（近赤外線カットフィルタ）が得られる。

このような効果が得られる理由は定かではないが、以下のように推定される。

M-Xで表される部分構造を有する化合物によって得られる硬化物は、強固な化学結合により架橋しているので、耐熱性に優れる。また、近赤外線吸収性化合物（特に銅化合物）との相互作用が生じにくいので、近赤外線吸収性化合物の特性低下を抑制できる。このため、高い近赤外線遮蔽性を維持しつつ、耐熱性に優れた硬化膜を形成できると考えられる。

以下、本発明の近赤外線吸収性組成物の各成分について説明する。

[0010] <<M-Xで表される部分構造を有する化合物>>

本発明の近赤外線吸収性組成物は、M-Xで表される部分構造を有する化合物を含有する。

Mは、Si、Ti、ZrおよびAlから選択される原子であり、Si、Ti、Zrが好ましく、Siがより好ましい。

Xは、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アシルオキシ基、ホスホリルオキシ基、スルホニルオキシ基、アミノ基、オキシム基およびO=C(R^a)(R^b)から選択される1種であり、アルコキシ基、アシルオキシ基およびオキシム基が好ましく、アルコキシ基がより好ましい。なお、Xが、O=C(R^a)(R^b)である場合、カルボニル基(-C=O)の酸素原子の非共有電子対でMと結合する。R^aおよびR^bは、それぞれ独立に1価の有機基を表す。

M-Xで表される部分構造は、特に、MがSiで、Xがアルコキシ基である組み合わせが好ましい。この組み合わせによれば、適度な反応性を有しているため、近赤外線吸収性組成物の保存安定性を良好にできる。更にはより耐熱性に優れた膜を形成しやすい。

[0011] アルコキシ基の炭素数は、1~20が好ましく、1~10がより好ましく

、1～5がさらに好ましく、1～2が特に好ましい。アルコキシ基は直鎖、分岐、環状のいずれでもよいが、直鎖または分岐が好ましく、直鎖がより好ましい。アルコキシ基は、無置換であってもよく、置換基を有してもよいが、無置換が好ましい。置換基としては、ハロゲン原子（好ましくはフッ素原子）、重合性基（例えば、ビニル基、（メタ）アクリロイル基、スチリル基、エポキシ基、オキセタン基など）、アミノ基、イソアネート基、イソシアヌレート基、ウレイド基、メルカプト基、スルフィド基、スルホ基、カルボキシル基、ヒドロキシル基等が挙げられる。

アシルオキシ基としては、例えば、炭素数2～30の置換もしくは無置換のアルキルカルボニルオキシ基、炭素数6～30の置換もしくは無置換のアリールカルボニルオキシ基等が挙げられる。例えば、ホルミルオキシ基、アセチルオキシ基、ピバロイルオキシ基、ステアロイルオキシ、ベンゾイルオキシ基、p-メトキシフェニルカルボニルオキシ基などが挙げられる。置換基としては上述したものが挙げられる。

オキシム基の炭素数は、1～20が好ましく、1～10がより好ましく、1～5がさらに好ましい。例えば、エチルメチルケトオキシム基などが挙げられる。

アミノ基としては、アミノ基、炭素数1～30の置換もしくは無置換のアルキルアミノ基、炭素数6～30の置換もしくは無置換のアリールアミノ基、炭素数0～30のヘテロ環アミノ基等が挙げられる。例えば、アミノ、メチルアミノ、ジメチルアミノ、アニリノ、N-メチルーアニリノ、ジフェニルアミノ、N-1, 3, 5-トリアジン-2-イルアミノ等が挙げられる。置換基としては上述したものが挙げられる。

R^a および R^b が表す1価の有機基としては、アルキル基、アリール基、 $-R^{101}-C(=O)-R^{102}$ で表される基等が挙げられる。

アルキル基の炭素数は、1～20が好ましく、1～10がより好ましい。アルキル基は、直鎖、分岐、環状のいずれでもよい。アルキル基は、無置換であってもよく、上述した置換基を有していてもよい。

アリール基の炭素数は、6～20が好ましく、6～12がより好ましい。
アリール基は、無置換であってもよく、上述した置換基を有していてもよい。

—R¹⁰¹—C O R¹⁰²で表される基において、R¹⁰¹は、アリーレン基を表し、R¹⁰²はアルキル基またはアリール基を表す。

R¹⁰¹が表すアリーレン基の炭素数は、1～20が好ましく、1～10がより好ましい。アリーレン基は、直鎖、分岐、環状のいずれでもよい。アリーレン基は、無置換であってもよく、上述した置換基を有していてもよい。

R¹⁰²が表すアルキル基およびアリール基は、R^a、R^bで説明したものが挙げられ、好まし範囲も同様である。

[0012] M—Xで表される部分構造を有する化合物は、低分子化合物、ポリマーのいずれの形態であってもよいが、より耐熱性に優れた膜を形成しやすいという理由からポリマーが好ましい。

M—Xで表される部分構造を有する化合物のうち、低分子化合物の分子量は、100～1000であることが好ましい。上限は、800以下が好ましく、700以下がより好ましい。なお、分子量は、構造式から求めた理論値である。

M—Xで表される部分構造を有する化合物のうち、ポリマータイプの化合物の重量平均分子量は、500～300000であることが好ましい。下限は、1000以上が好ましく、2000以上がより好ましい。上限は、250000以下が好ましく、200000以下がより好ましい。

[0013] <<<低分子化合物>>>

M—Xで表される部分構造を有する化合物のうち、低分子化合物としては、例えば、下記(MX1)で表される化合物が挙げられる。



Mは、Si、Ti、ZrおよびAlから選択される原子を表し、X¹は置換基または配位子を表し、m個のX¹のうち、少なくとも1つが、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アシルオキシ基、ホスホリルオキシ基、スルホニルオキシ

基、アミノ基、オキシム基および $O=C(R^a)(R^b)$ から選択される1種であり、 X^1 同士は、それぞれ結合して環を形成していてもよく、 m は、 M の X^1 との結合手の数を表す。

[0014] M は、 Si 、 Ti 、 Zr および Al から選択される原子であり、 Si 、 Ti 、 Zr が好ましく、 Si がより好ましい。

X^1 は置換基または配位子を表し、 m 個の X^1 のうち、少なくとも1つが、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アシルオキシ基、ホスホリルオキシ基、スルホニルオキシ基、アミノ基、オキシム基および $O=C(R^a)(R^b)$ から選択される1種であり、 m 個の X^1 のうち、少なくとも1つが、アルコキシ基、アシルオキシ基およびオキシム基から選択される1種であることが好ましく、 m 個の X^1 のうち、少なくとも1つがアルコキシ基であることが更に好ましく、 X^1 の全てが、アルコキシ基であることがより好ましい。

置換基および配位子のうち、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アシルオキシ基、ホスホリルオキシ基、スルホニルオキシ基、アミノ基、オキシム基および $O=C(R^a)(R^b)$ は、上述したものと同義であり、好ましい範囲も同様である。

ヒドロキシ基、アルコキシ基、アシルオキシ基、ホスホリルオキシ基、スルホニルオキシ基、アミノ基、オキシム基以外の置換基としては、炭化水素基が好ましい。炭化水素基としては、アルキル基、アルケニル基、アリール基などが挙げられる。

アルキル基は、直鎖状、分岐状または環状のいずれであってもよい。直鎖状のアルキル基の炭素数は、1～20が好ましく、1～12がより好ましく、1～8がさらに好ましい。分岐状のアルキル基の炭素数は、3～20が好ましく、3～12がより好ましく、3～8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。環状のアルキル基の炭素数は、3～20が好ましく、4～10がより好ましく、6～10がさらに好ましい。

アルケニル基の炭素数は、2～10が好ましく、2～8がより好ましく、

2～4 がさらに好ましい。

アリール基の炭素数は、6～18 が好ましく、6～14 がより好ましく、6～10 がさらに好ましい。

炭化水素基は、置換基を有していてもよく、置換基としては、アルキル基、ハロゲン原子（好ましくはフッ素原子）、重合性基（例えば、ビニル基、（メタ）アクリロイル基、スチリル基、エポキシ基、オキセタン基など）、アミノ基、イソアネート基、イソシアヌレート基、ウレイド基、メルカプト基、スルフィド基、スルホ基、カルボキシル基、ヒドロキシル基、アルコキシ基等が挙げられる。

[0015] MがS i で表される化合物としては、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、n-プロピルトリメトキシシラン、n-プロピルトリエトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、ヘキシルトリエトキシシラン、オクチルトリエトキシシラン、デシルトリメトキシシラン、1, 6-ビス（トリメトキシシリル）ヘキサン、トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、ヘキサメチルジシラザン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、2-（3, 4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、p-スチリルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、N-2-（アミノエチル）-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-2-（アミノエチル）-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-トリエトキシシリル-N-（1, 3-

ジメチルブチリデン) プロピルアミン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(ビニルベンジル)-2-アミノエチル-3-アミノプロピルトリメトキシシランの塩酸塩、トリス-(トリメトキシシリルプロピル) イソシアヌレート、3-ウレイドプロピルトリエトキシシラン、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、ビス(トリエトキシシリルプロピル) テトラスルフィド、3-イソシアネートプロピルトリエトキシシランなどが挙げられる。

市販品としては、信越シリコン社製の KBM-13、KBM-22、KBM-103、KBE-13、KBE-22、KBE-103、KBM-3033、KBE-3033、KBM-3063、KBE-3063、KBE-3083、KBM-3103、KBM-3066、KBM-7103、SZ-31、KPN-3504、KBM-1003、KBE-1003、KBM-303、KBM-402、KBM-403、KBE-402、KBE-403、KBM-1403、KBM-502、KBM-503、KBE-502、KBE-503、KBM-5103、KBM-602、KBM-603、KBM-903、KBE-903、KBE-9103、KBM-573、KBM-575、KBM-9659、KBE-585、KBM-802、KBM-803、KBE-846、KBE-9007などが挙げられる。

[0016] MがT i で表される化合物としては、テトライソプロピルチタネート、テトラノルマルブチルチタネート、ブチルチタネートダイマー、テトラオクチルチタネート、チタンジイソプロポキシビス(アセチルアセトネート)、チタンテトラアセチルアセトネート、チタンジイソプロポキシビス(エチルアセトアセテート)、リン酸チタン化合物、チタニウムジ-2-エチルヘキソキシビス(2-エチル-3-ヒドロキシヘキソキシド)、チタンジイソプロポキシビス(エチルアセトアセテート)、チタンラクテートアンモニウム塩、チタンラクテート、チタンジイソプロポキシビス(トリエタノールアミネート)、ターシャリーアミルチタネート、テトラターシャリーブチルチタネート、テトラステアリルチタネート、チタン-1,3-プロパンジオキシビ

ス（エチルアセトアセテート）、ドデシルベンゼンスルホン酸チタン化合物、チタンイソステアレート、チタンジエタノールアミネート、チタンアミノエチルアミノエタノレートなどが挙げられる。市販品としては、マツモトファインケミカル社製のオルガチックスシリーズ（例えば、TA-10、TA-21、TA-23、TA-30、TC-100、TC-401、TC-710、TC-1040、TC-201、TC-750、TC-300、TC-310、TC-315、TC-400、TA-60、TA-80、TA-90、TC-120、TC-220、TC-730、TC-810、TC-800、TC-500、TC-510など）、味の素ファインテクノ社製のプレナクトシリーズ（例えば、TTS、46B、55、41B、38S、138S、238S、338X、44、9SA、ETなど）が挙げられる。

[0017] MがZrで表される化合物としては、ジルコニウムテトラノルマルプロポキシド、ジルコニウムテトラノルマルブトキシド、ジルコニウムテトラアセチルアセトネート、ジルコニウムトリブトキシモノアセチルアセトネート、ジルコニウムジブトキシビス（エチルアセトアセテート）などが挙げられる。市販品としては、マツモトファインケミカル社製のオルガチックスシリーズ（例えば、ZA-45、ZA-65、ZC-150、ZC-540、ZC-700、ZC-580、ZC-200、ZC-320、ZC-126、ZC-300など）が挙げられる。

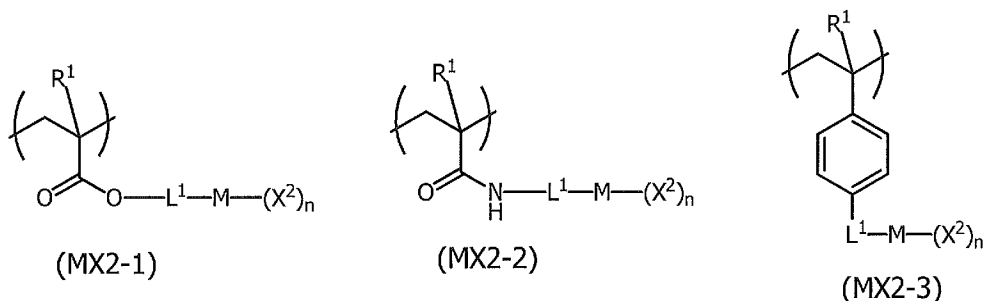
[0018] MがAlで表される化合物としては、アルキルアセトアセテートアルミニウムジイソプロピレートなどが挙げられる。市販品としては、味の素ファインテクノ社製のプレナクト AL-Mなどが挙げられる。

[0019] <<<ポリマータイプの化合物>>>

M-Xで表される部分構造を有する化合物のうち、ポリマータイプの化合物としては、例えば、アクリル樹脂、アクリルアミド樹脂、スチレン樹脂、ポリシロキサンなどが挙げられる。なかでも、皮膜性の向上・塗布液粘度調整の容易性という理由からアクリル樹脂、アクリルアミド樹脂またはスチレン樹脂が好ましい。

ポリマータイプの化合物の具体例としては、例えば、下記（MX2-1）で表される繰り返し単位、下記（MX2-2）で表される繰り返し単位および下記（MX2-3）で表される繰り返し単位から選ばれる1種を有するポリマーなどが挙げられる。

[0020] [化1]



[0021] Mは、Si、Ti、ZrおよびAlから選択される原子を表し、X²は置換基または配位子を表し、n個のX²のうち、少なくとも1つが、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アシルオキシ基、ホスホリルオキシ基、スルホニルオキシ基、アミノ基、オキシム基およびO=C(R^a)(R^b)から選択される1種であり、X²同士は、それぞれ結合して環を形成していてもよく、R¹は、水素原子またはアルキル基を表し、L¹は単結合または2価の連結基を表し、nは、MのX²との結合手の数を表す。

[0022] M、X²は、(MX1)のMおよびX¹と同義であり、好ましい範囲も同様である。

R¹は、水素原子またはアルキル基を表す。アルキル基の炭素数は、1～5が好ましく、1～3がさらに好ましく、1が特に好ましい。アルキル基は、直鎖、分岐のいずれも好ましく、直鎖がより好ましい。アルキル基は、水素原子の一部または全部がハロゲン原子（好ましくはフッ素原子）で置換されていてもよい。

L¹は単結合または2価の連結基を表す。2価の連結基としては、アルキレン基、アリーレン基、-O-、-S-、-CO-、-COO-、-OCO-、-SO₂-、-NR¹⁰-（R¹⁰は水素原子あるいはアルキル基を表し、水素原子が好ましい）、または、これらの組み合わせからなる基が挙げられ、アル

キレン基、アリーレン基およびアルキレン基の少なくとも1つとーOーとの組み合わせからなる基が好ましい。

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

アリーレン基の炭素数は、6～18が好ましく、6～14がより好ましく、6～10がさらに好ましく、フェニレン基が特に好ましい。

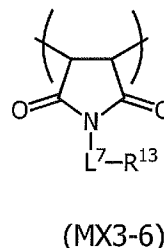
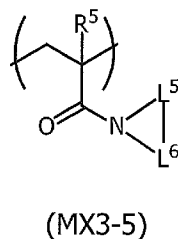
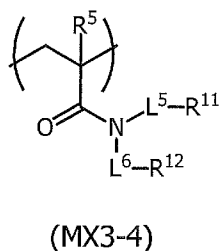
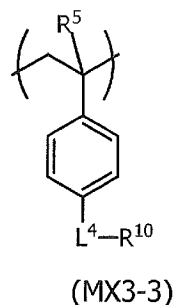
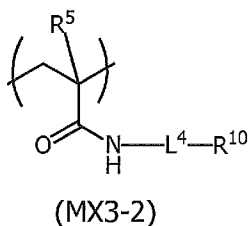
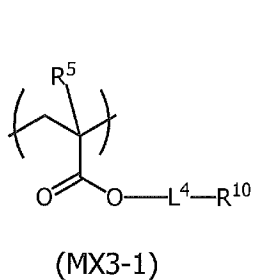
[0023] 上記ポリマータイプの化合物は、式(MX2-1)、(MX2-2)、(MX2-3)で表される繰り返し単位他に、他の繰り返し単位を含有していてもよい。

他の繰り返し単位を構成する成分としては、特開2010-106268号公報の段落番号0068～0075（対応する米国特許出願公開第2011/0124824号明細書の[0112]～[0118]）に開示の共重合成分の記載を参酌でき、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。

好ましい他の繰り返し単位としては、下記式(MX3-1)～(MX3-6)で表される繰り返し単位が挙げられる。

[0024]

[化2]



式 (MX3-1) ~ (MX3-6) 中、 R^5 は水素原子またはアルキル基を表し、 $L^4 \sim L^7$ はそれぞれ独立に、単結合または 2 価の連結基を表し、 $R^{10} \sim R^{13}$ はそれぞれ独立にアルキル基またはアリール基を表す。

[0025] R^5 は、式 (MX2-1) ~ (MX2-3) の R^1 と同義であり、好ましい範囲も同様である。

$L^4 \sim L^7$ は、式 (MX2-1) ~ (MX2-3) の L^1 と同義であり、好ましい範囲も同様である。

[0026] R^{10} で表されるアルキル基は、直鎖状、分岐状または環状のいずれでもよく、環状が好ましい。アルキル基の炭素数は、1 ~ 30 が好ましく、1 ~ 20 がより好ましく、1 ~ 10 がさらに好ましい。アルキル基は置換基を有していてもよく、置換基としては、上述したものが挙げられる。

R^{10} で表されるアリール基は、単環であってもよく、多環であってもよいが単環が好ましい。アリール基の炭素数は 6 ~ 18 が好ましく、6 ~ 12 がより好ましく、6 がさらに好ましい。

R^{10} は、環状のアルキル基またはアリール基が好ましい。

[0027] R^{11} 、 R^{12} で表されるアルキル基は、直鎖状、分岐状または環状のいずれでもよく、直鎖状または分岐状が好ましい。アルキル基は置換していてもよく

、置換基としては上述したものが挙げられる。アルキル基の炭素数は1～12が好ましく、1～6がより好ましく、1～4が更に好ましい。

R¹¹、R¹²で表されるアリール基は、単環であってもよく、多環であっても良いが、単環が好ましい。アリール基の炭素数は6～18が好ましく、6～12がより好ましく、6が更に好ましい。

R¹¹、R¹²は、直鎖状または分岐状のアルキル基が好ましい。

[0028] R¹³で表されるアルキル基は、直鎖状、分岐状または環状のいずれでも良く、直鎖状または分岐状が好ましい。アルキル基は置換していても良く、置換基としては上述したものが挙げられる。アルキル基の炭素数は1～12が好ましく、1～6がより好ましく、1～4が更に好ましい。

R¹³で表されるアリール基は、単環であってもよく、多環であっても良いが単環が好ましい。アリール基の炭素数は6～18が好ましく、6～12がより好ましく、6が更に好ましい。

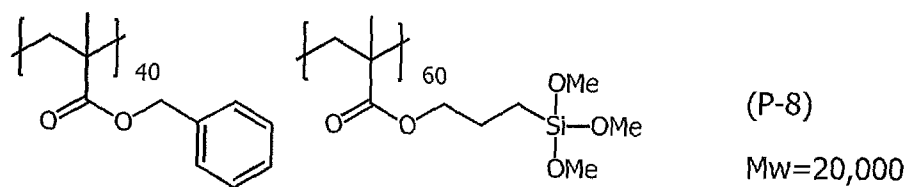
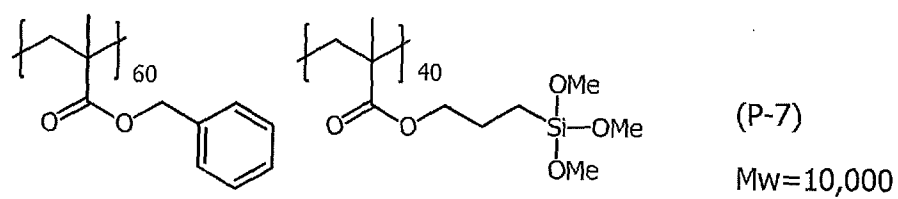
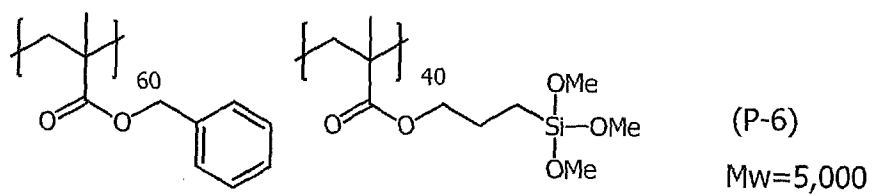
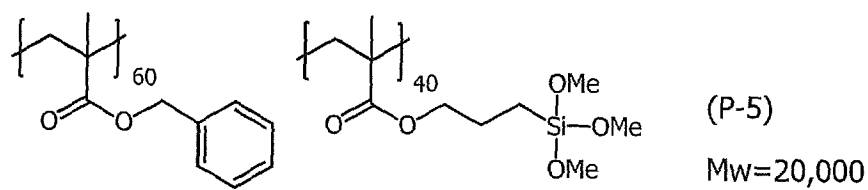
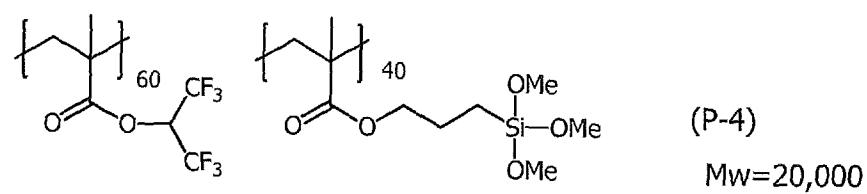
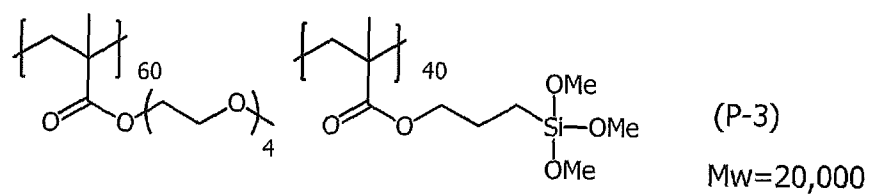
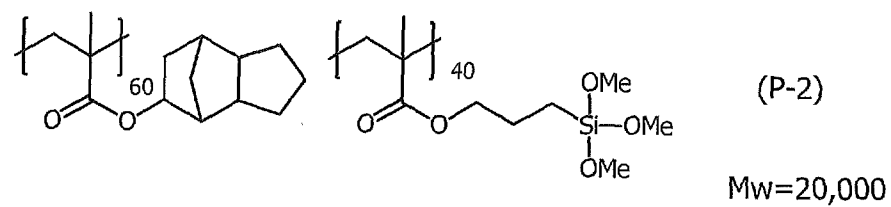
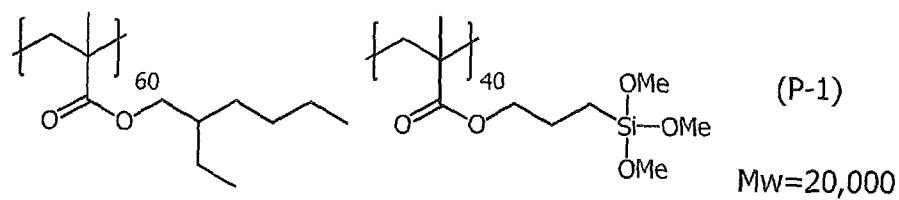
R¹³は、直鎖状または分岐状のアルキル基、または、アリール基が好ましい。

[0029] 上記ポリマータイプの化合物が、他の繰り返し単位（好ましくは式(MX3-1)～(MX3-6)で表される繰り返し単位)を含む場合、式(MX2-1)～(MX2-3)で表される繰り返し単位の合計と、他の繰り返し単位の合計とのモル比は、95:5～20:80であることが好ましく、90:10～40:60であることがより好ましい。式(MX2-1)～(MX2-3)で表される繰り返し単位の含有率を、上記範囲内で高めることで耐湿性および耐溶剤性がより向上する傾向にある。また、式(MX2-1)～(MX2-3)で表される繰り返し単位の含有率を上記範囲内で低くすることで、耐熱性がより向上する傾向にある。

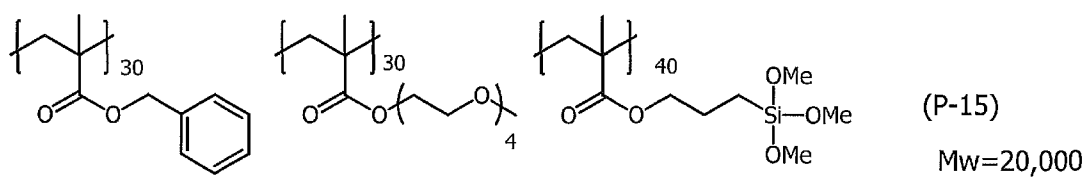
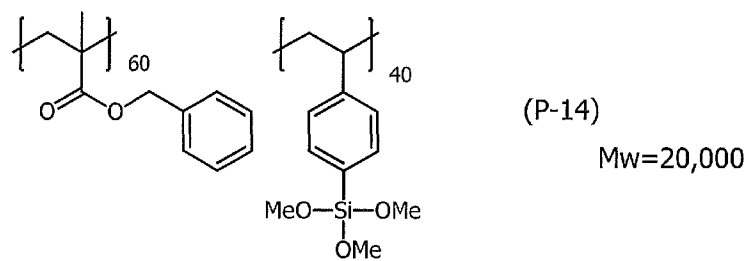
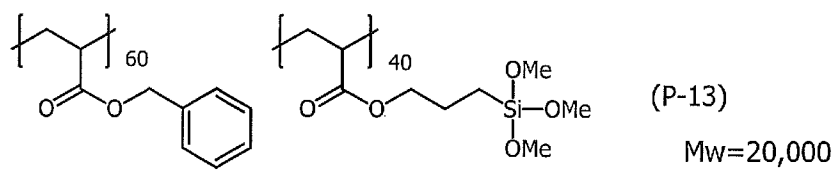
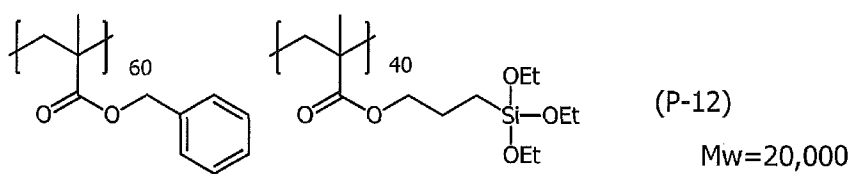
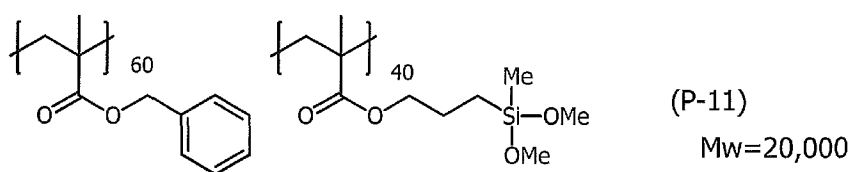
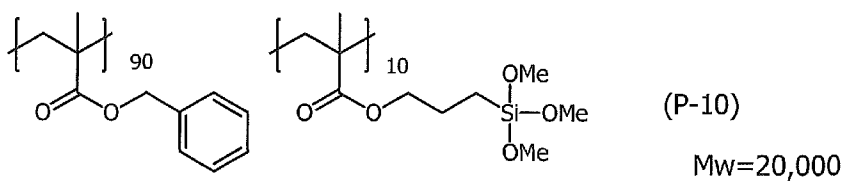
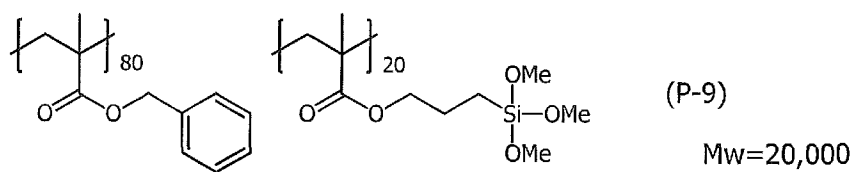
[0030] MがS_iで表されるポリマータイプの化合物としては、例えば、下記(P-1)～(P-15)が挙げられる。なお、繰り返し単位に記載の数値は、モル比である。また、M_wは、重量平均分子量である。

[0031]

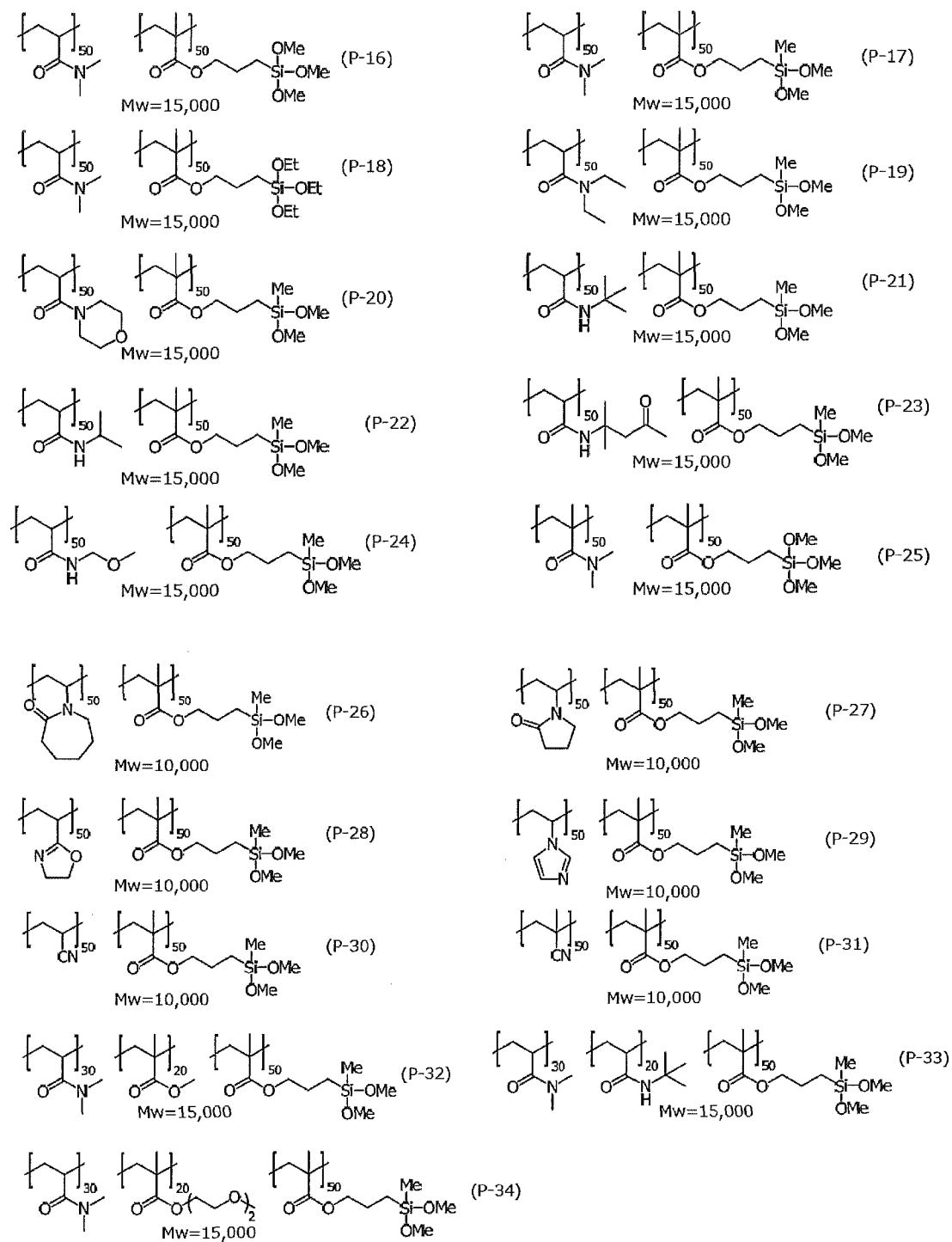
[化3]



[0032] [化4]

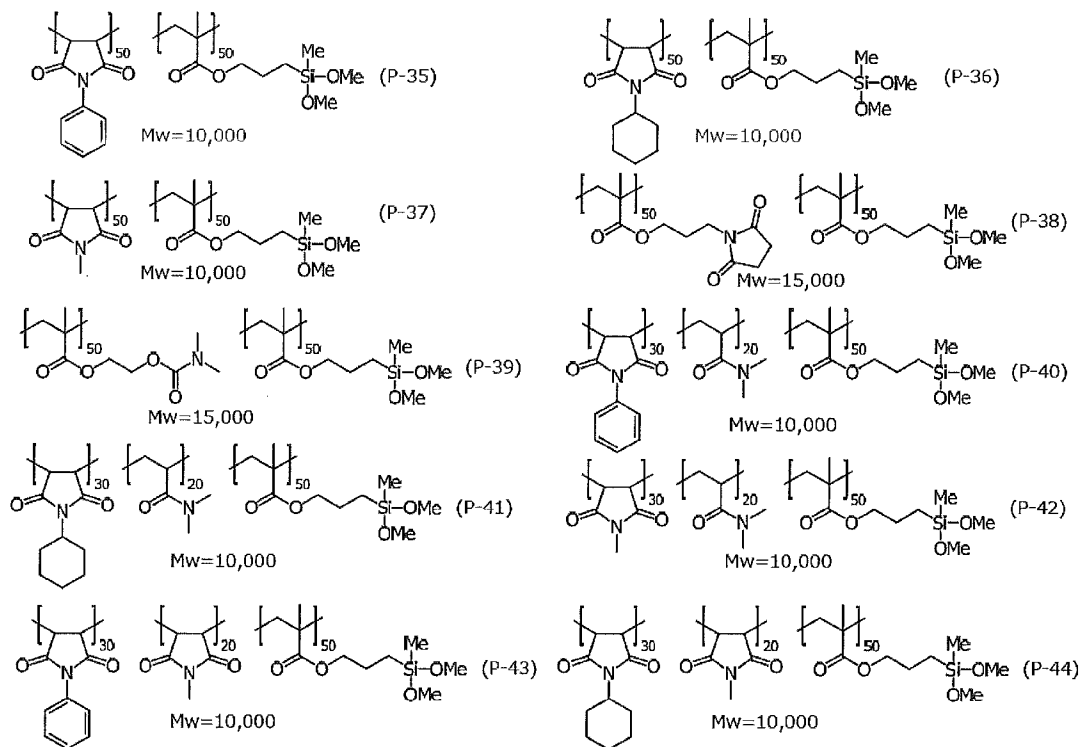


[0033] [化5]



[0034]

[化6]



[0035] 本発明では、M-Xで表される部分構造を有するポリマータイプの化合物として、ポリシロキサンを用いることもできる。ポリシロキサンとしては、信越シリコン社製のKC-89S、KR-500、X-40-9225、X-40-9246、X-40-9250（いずれもメトキシ基を有するメチル系シリコンアルコキシオリゴマー）、KR-9218、KR-213、KR-510、X-40-9227、X-40-9247（いずれもメトキシ基を有するメチルフェニル系シリコンアルコキシオリゴマー）、X-41-1053、X-41-1059、A、X-41-1056、X-41-1805、X-41-1818、X-41-1810、KR-513、X-40-2672B、X-40-9272B、X-40-2651、X-40-2308、X-40-9238（シリコンアルコキシオリゴマー）などが挙げられる。

[0036] 本発明の近赤外線吸収性組成物は、M-Xで表される部分構造を有する化合物を、近赤外線吸収性組成物の全固形分に対し、15質量%以上含有することが好ましく、20質量%以上含有することがより好ましく、25質量%

以上含有することが更に好ましい。上限は、特に限定はないが、99質量%以下が好ましく、90質量%以下がより好ましく、80質量%以下が更に好ましく、70質量%以下が一層好ましい。M-Xで表される部分構造を有する化合物の含有量が上記範囲であれば、耐熱性に優れた膜を形成しやすい。

また、M-Xで表される部分構造を有する化合物と、後述する近赤外線吸収性化合物との質量比は、M-Xで表される部分構造を有する化合物：近赤外線吸収性化合物＝15：85～90：10が好ましく、20：80～80：20がより好ましく、25：75～70：30が更に好ましい。両者の比が上記範囲であれば、高い近赤外線遮蔽性を維持しつつ、耐熱性に優れた膜を形成しやすい。

また、M-Xで表される部分構造を有する化合物は、上述した低分子化合物およびポリマータイプの化合物から選ばれる1種で実質的に構成されている態様とすることもできる。なお、「低分子化合物およびポリマータイプの化合物から選ばれる1種で実質的に構成されている」とは、例えば、低分子化合物およびポリマータイプの化合物のうち、目的とするタイプの化合物以外の含有量が、M-Xで表される部分構造を有する化合物の全量中に1質量%以下であることが好ましく、0.5質量%以下であることがより好ましく、含有しないことが一層好ましい。例えば、目的とするタイプの化合物がポリマータイプの化合物の場合は、低分子化合物が目的とするタイプの化合物以外に該当する。

また、低分子化合物から選ばれる1種以上と、ポリマータイプの化合物から選ばれる1種以上とを組み合わせることもできる。低分子化合物の合計と、ポリマータイプの化合物の合計との質量比は、1：9～5：5が好ましく、1：9～4：6が更に好ましく、1：9～3：7が特に好ましい。

[0037] <<近赤外線吸収性化合物>>

本発明の近赤外線吸収性組成物は、近赤外線吸収性化合物を含有する。

近赤外線吸収性化合物は、極大吸収波長領域が700～2500nm、好ましくは700～1000nmの範囲内（近赤外線領域）に有するものであ

れば、特に制限されるものではない。

近赤外線吸収性化合物のモル吸光係数 ε は、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。

本発明の近赤外線吸収性組成物は、近赤外線吸収性化合物を、近赤外線吸収性組成物の全固形分に対し、10～85 質量%含有することが好ましい。上限は、80 質量%以下が好ましく、70 質量%以下がより好ましい。下限は、20 質量%以上が好ましく、30 質量%以上がより好ましい。近赤外線吸収性化合物の含有量が上記範囲であれば、近赤外線遮蔽性に優れた膜を形成しやすい。

近赤外線吸収性化合物としては、例えば、銅化合物、ピロロピロール系化合物、シアニン系化合物、フタロシアニン系化合物、ナフタロシアニン系化合物、イモニウム系化合物、チオール錯体系化合物、遷移金属酸化物系化合物、スクアリリウム系化合物、クオタリレン系化合物、ジチオール金属錯体系化合物、クロコニウム系化合物等が挙げられる。なかでも、近赤外線遮蔽性と可視透過性の両立に優れた膜を形成しやすいという理由から銅化合物が好ましい。

ピロロピロール系化合物は、顔料であってもよく、染料であってもよいが、耐熱性に優れた膜を形成できる着色組成物が得られやすいという理由から顔料が好ましい。ピロロピロール系化合物としては、例えば、特開 2009-263614 号公報の段落番号 0016～0058 に記載のピロロピロール化合物などが挙げられる。

シアニン系化合物、フタロシアニン系化合物、インモニウム系化合物、スクアリリウム系化合物及びクロコニウム系化合物は、特開 2010-111750 号公報の段落 0010～0081 に記載の化合物を使用してもよく、この内容は本明細書に組み込まれる。また、シアニン系化合物は、例えば、「機能性色素、大河原信／松岡賢／北尾悌次郎／平嶋恒亮・著、講談社サイエンティフィック」を参酌することができ、この内容は本願明細書に組み込

まれる。また、フタロシアニン系化合物は、特開 2013-195480 号公報の段落 0013～0029 の記載を参酌でき、この内容は本願明細書に組み込まれる。

[0038] <<<銅化合物>>>

銅化合物は、銅錯体を含むものが好ましい。銅の含有量を増やすことで、近赤外線遮蔽性が向上することから、近赤外線吸収性組成物の全固形分に対して、銅を元素基準で 10 質量%以上が好ましく、20 質量%以上が好ましく、30 質量%以上がさらに好ましい。上限は特にないが、70 質量%以下が好ましく、60 質量%以下がさらに好ましい。

銅化合物としては、例えば、銅成分と、銅成分との配位部位を有する化合物との反応で得られる銅化合物が好ましく用いられる。銅成分との配位部位を有する化合物は、低分子化合物であってもよく、ポリマーであってもよい。両者を併用することもできる。

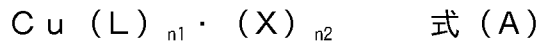
銅成分は、銅または銅を含む化合物を用いることができ、2 価の銅を含む化合物が好ましい。銅成分は、1 種のみを用いてもよいし、2 種以上を用いてもよい。

銅成分としては、例えば、酸化銅や銅塩を用いることができる。銅塩は、例えば、カルボン酸銅（例えば、酢酸銅、エチルアセト酢酸、ギ酸銅、安息香酸銅、ステアリン酸銅、ナフテン酸銅、クエン酸銅、2-エチルヘキサン酸銅など）、スルホン酸銅（例えば、メタンスルホン酸銅など）、リン酸銅、リン酸エステル銅、ホスホン酸銅、ホスホン酸エステル銅、ホスフィン酸銅、アミド銅、スルホンアミド銅、イミド銅、アシルスルホンイミド銅、ビススルホンイミド銅、メチド銅、アルコキシ銅、フェノキシ銅、水酸化銅、炭酸銅、硫酸銅、硝酸銅、過塩素酸銅、塩化銅、臭化銅が好ましく、カルボン酸銅、スルホン酸銅、スルホンアミド銅、イミド銅、アシルスルホンイミド銅、ビススルホンイミド銅、アルコキシ銅、フェノキシ銅、水酸化銅、炭酸銅、塩化銅、硫酸銅がより好ましく、カルボン酸銅、アシルスルホンイミド銅、フェノキシ銅、塩化銅が更に好ましく、カルボン酸銅、アシルスルホ

ンイミド銅が特に好ましい。

[0039] <<<<低分子タイプの銅化合物>>>>

銅化合物としては、例えば、下式（A）で表される銅錯体を用いることができる。



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

[0040] Xは、対イオンを表す。本発明に用いられる銅化合物は、アニオンで配位する配位部位の数に応じて、電荷を持たない中性錯体のほか、カチオン錯体、アニオン錯体になることもある。この場合、銅化合物の電荷を中和するよう、必要に応じて対イオンが存在する。

対イオンが負の対イオンの場合、例えば、無機陰イオンでも有機陰イオンでもよい。具体例としては、水酸化物イオン、ハロゲン陰イオン（例えば、フッ化物イオン、塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオン等）、置換または無置換のアルキルカルボン酸イオン（酢酸イオン、トリフルオロ酢酸イオン等）、置換または無置換のアリールカルボン酸イオン（安息香酸イオン等）、置換または無置換のアルキルスルホン酸イオン（メタンスルホン酸イオン、トリフルオロメタンスルホン酸イオン等）、置換もしくは無置換のアリールスルホン酸イオン（例えばパラトルエンスルホン酸イオン、パラクロロベンゼンスルホン酸イオン等）、アリールジスルホン酸イオン（例えば1,3-ベンゼンジスルホン酸イオン、1,5-ナフタレンジスルホン酸イオン、2,6-ナフタレンジスルホン酸イオン等）、アルキル硫酸イオン（例えばメチル硫酸イオン等）、硫酸イオン、チオシアン酸イオン、硝酸イオン、過塩素酸イオン、テトラフルオロホウ酸イオン、テトラアリールホウ酸イオン、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ホウ酸イオン（ $\text{B}^-(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ ）、ヘキサフルオロホスフェートイオン、ピクリン酸イオン、アミドイオン（アシル基やスルホニル基で置換されたアミドを含む）、メチドイオン（アシル基やスルホニル基で置換されたメチドを含む）が挙げられ、ハロ

ゲン陰イオン、置換もしくは無置換のアルキルカルボン酸イオン、硫酸イオン、硝酸イオン、テトラフルオロホウ酸イオン、テトラアリールホウ酸イオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、アミドイオン（アシル基やスルホン基で置換されたアミドを含む）、メチドイオン（アシル基やスルホン基で置換されたメチドを含む）が好ましい。

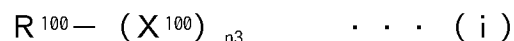
対イオンが正の対イオンの場合、例えば、無機もしくは有機のアンモニウムイオン（例えば、テトラブチルアンモニウムイオンなどのテトラアルキルアンモニウムイオン、トリエチルベンジルアンモニウムイオン、ピリジニウムイオン等）、ホスホニウムイオン（例えば、テトラブチルホスホニウムイオンなどのテトラアルキルホスホニウムイオン、アルキルトリフェニルホスホニウムイオン、トリエチルフェニルホスホニウムイオン等）、アルカリ金属イオンまたはプロトンが挙げられる。

また、対イオンは金属錯体イオンであってもよく、特に対イオンが銅錯体、すなわち、カチオン性銅錯体とアニオン性銅錯体の塩であっても良い。

[0041] 配位子Lは、銅に対しアニオンで配位する配位部位、および、銅に対し非共有電子対で配位する配位原子から選ばれる1種以上を有する基である。アニオンで配位する配位部位は、解離していてもよく、非解離でも良い。非解離の場合、Xは存在しない。

上記銅錯体は、中心金属の銅に配位子が配位した銅化合物であり、銅は、通常2価の銅である。例えば銅成分に対して、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。

[0042] 配位子となる化合物またはその塩としては、特に限定されないが、下記一般式(i)で表される化合物が好ましい。



(一般式(i)中、 X^{100} は配位部位を表し、 $n3$ は1～6の整数を表し、 R^{100} は単結合またはn価の基を表す。)

一般式(i)中、 X^{100} は、アニオンで配位する配位部位および非共有電子対で配位する配位原子から選ばれる1種以上であることが好ましく、アニオン

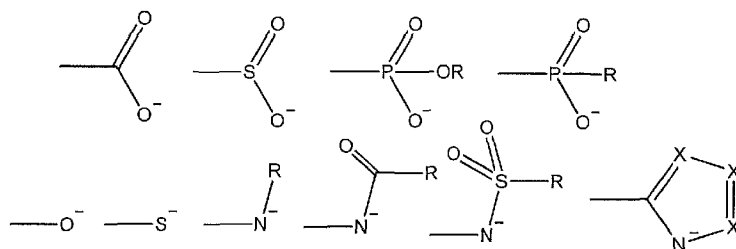
で配位する配位部位を 1 種以上含むことがより好ましい。

[0043] 上記アニオンは、銅成分中の銅原子に配位可能なものであればよく、酸素アニオン、窒素アニオンまたは硫黄アニオンが好ましい。

アニオンで配位する配位部位は、例えば、下記群（AN）から選択される少なくとも 1 種であることが好ましい。

[0044] 群（AN）

[化7]



[0045] 群（AN）中、Xは、NまたはCRを表し、Rは、それぞれ独立して水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基またはヘテロアリール基を表す。

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

Rが表すアルキニル基の炭素数は、1～10が好ましく、1～6がより好ましい。

Rが表すアリール基は、単環であっても多環であってもよいが単環が好ま

しい。アリール基の炭素数は6～18が好ましく、6～12がより好ましく、6がさらに好ましい。

Rが表すヘテロアリール基は、単環であっても多環であってもよい。ヘテロアリール基を構成するヘテロ原子の数は1～3が好ましい。ヘテロアリール基を構成するヘテロ原子は、窒素原子、酸素原子または硫黄原子が好ましい。ヘテロアリール基の炭素数は6～18が好ましく、6～12がより好ましい。

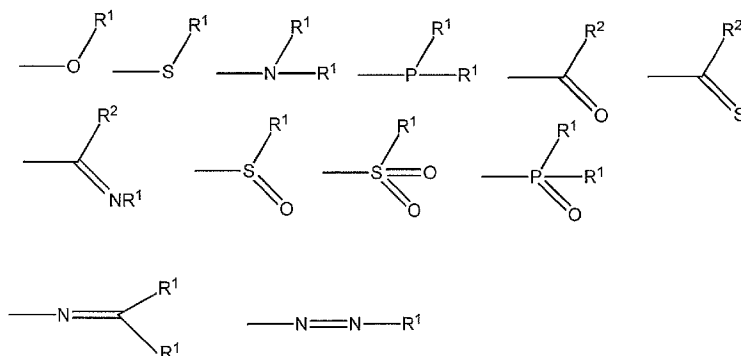
[0046] アニオンで配位する配位部位の例として、モノアニオン性配位部位も挙げられる。モノアニオン性配位部位は、1つの負電荷を有する官能基を介して銅原子と配位する部位を表す。例えば、酸解離定数（ pK_a ）が12以下の酸基が挙げられる。具体的には、リン原子を含有する酸基（リン酸ジエステル基、ホスホン酸モノエステル基、ホスフィン酸基等）、スルホ基、カルボキシル基、イミド酸基等が挙げられ、スルホ基、カルボキシル基が好ましく、カルボキシル基がより好ましい。

[0047] 非共有電子対で配位する配位原子は、酸素原子、窒素原子、硫黄原子またはリン原子を含むことが好ましく、酸素原子、窒素原子または硫黄原子を含むことがより好ましく、窒素原子を含むことがさらに好ましい。また、非共有電子対で配位する配位原子が窒素原子であり、かかる窒素原子に隣接する原子が炭素原子である態様が好ましく、かかる炭素原子が置換基を有することも好ましい。このような構成とすることにより、銅錯体の構造がより歪みやすくなるため、色価をより向上させることができる。置換基は、後述する非共有電子対で配位する配位原子を含む環が有していてもよい置換基と同義であり、炭素数1～10のアルキル基、炭素数6～12のアリール基、カルボキシル基、炭素数1～12のアルコキシ基、炭素数2～12のアシル基、炭素数1～12のアルキルチオ基、ハロゲン原子が好ましい。

非共有電子対で配位する配位原子は、環に含まれていてもよいし、以下の群（UE）から選択される少なくとも1種の部分構造に含まれていてもよい。

[0048] 群 (UE)

[化8]



[0049] 群 (UE) 中、 R^1 は、それぞれ独立して水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基またはヘテロアリール基を表し、 R^2 は、それぞれ独立して水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロアリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロアリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロアリールチオ基、アミノ基またはアシル基を表す。

[0050] R^1 が表すアルキル基は、群 (AN) 中の R で説明したアルキル基と同義であり、好ましい範囲も同様である。

R^1 が表すアルケニル基の炭素数は、1～10が好ましく、1～6がより好ましい。

R^1 が表すアルキニル基の炭素数は、1～10が好ましく、1～6がより好ましい。

R^1 が表すヘテロアリール基は、群 (AN) 中の R で説明したヘテロアリール基と同義であり、好ましい範囲も同様である。

[0051] R^2 が表すアルキル基は、群 (UE) の R^1 で説明したアルキル基と同義であり、好ましい範囲も同様である。

R^2 が表すアルケニル基の炭素数は、1～10が好ましく、1～6がより好ましい。

R^2 が表すアルキニル基の炭素数は、1～10が好ましく、1～6がより好

ましい。

R^2 が表すアリール基は、群（UE）で説明したアリール基と同義であり、好ましい範囲も同様である。

R^2 が表すヘテロアリール基は、群（UE）の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。

R^2 が表すアルコキシ基の炭素数は、1～12が好ましい。

R^2 が表すアリールオキシ基の炭素数は、6～18が好ましい。

R^2 が表すヘテロアリールオキシ基は、単環であっても多環であってもよい。ヘテロアリールオキシ基を構成するヘテロアリール基は、群（UE）の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。

R^2 が表すアルキルチオ基の炭素数は、1～12が好ましい。

R^2 が表すアリールチオ基の炭素数は、6～18が好ましい。

R^2 が表すヘテロアリールチオ基は、単環であっても多環であってもよい。ヘテロアリールチオ基を構成するヘテロアリール基は、群（UE）の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。

R^2 が表すアシル基の炭素数は、2～12が好ましい。

[0052] 非共有電子対で配位する配位原子が環に含まれる場合、配位原子を含む環は、単環であっても多環であってもよく、また、芳香族であっても非芳香族であってもよい。好ましくは、5～12員環であり、より好ましくは5～7員環であり、更に好ましくは5員環または6員環である。

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

上記置換基は、さらに置換基を有していてもよい。このような置換基としては、例えば、非共有電子対で配位する配位原子を含む環からなる基、上述した群（UE）から選択される少なくとも1種の部分構造を含む基、炭素数

1～12のアルキル基、炭素数1～12のアシル基、ヒドロキシ基などが挙げられる。

[0053] 一般式(i)中、 n_3 は1～6の整数を表し、1～3が好ましく、2または3がより好ましく、3がさらに好ましい。

一般式(i)中、 R^{100} は単結合または n 価の基を表す。 n 価の基としては、 n 価の有機基、または、 n 価の有機基と、 $-O-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NR^{N1}-$ 、 $-CO-$ 、 $-CS-$ との組み合わせからなる基が好ましい。 n 価の有機基は、炭化水素基、オキシアルキレン基、ヘテロ環基等が挙げられる。また、 n 価の基は、以下の群(A N-1)から選択される少なくとも1種を含む基、非共有電子対で配位する配位原子を含む環、または、以下の群(U E-1)から選択される少なくとも1種を含む基であってもよい。

炭化水素基は、脂肪族炭化水素基または芳香族炭化水素基が好ましい。炭化水素基は、置換基を有していてもよく、置換基としては、アルキル基、ハロゲン原子（好ましくはフッ素原子）、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）、スルホ基、カルボキシル基、リン原子を含有する酸基、カルボン酸エステル基（例えば $-CO_2CH_3$ ）、ヒドロキシル基、アルコキシ基（例えばメトキシ基）、アミノ基、カルバモイル基、カルバモイルオキシ基、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）、（メタ）アクリロイルオキシ基等が挙げられる。炭化水素基が置換基を有する場合、さらに置換基を有していてもよく、置換基としてはアルキル基、上記重合性基、ハロゲン原子等が挙げられる。

上記炭化水素基が1価の場合、アルキル基、アルケニル基またはアリール基が好ましく、アリール基がより好ましい。炭化水素基が2価の場合、アルキレン基、アリーレン基、オキシアルキレン基が好ましく、アリーレン基がより好ましい。炭化水素基が3価以上の場合には、上記1価の炭化水素基または2価の炭化水素基に対応するものが好ましい。

アルキル基及びアルキレン基は、直鎖状、分岐状または環状のいずれであ

ってもよい。直鎖状のアルキル基及びアルキレン基の炭素数は、1～20が好ましく、1～12がより好ましく、1～8がさらに好ましい。分岐状のアルキル基及びアルキレン基の炭素数は、3～20が好ましく、3～12がより好ましく、3～8がさらに好ましい。環状のアルキル基及びアルキレン基は、単環、多環のいずれであってもよい。環状のアルキル基及びアルキレン基の炭素数は、3～20が好ましく、4～10がより好ましく、6～10がさらに好ましい。

アルケニル基及びアルケニレン基の炭素数は、2～10が好ましく、2～8がより好ましく、2～4がさらに好ましい。

アリール基及びアリーレン基の炭素数は、6～18が好ましく、6～14がより好ましく、6～10がさらに好ましい。

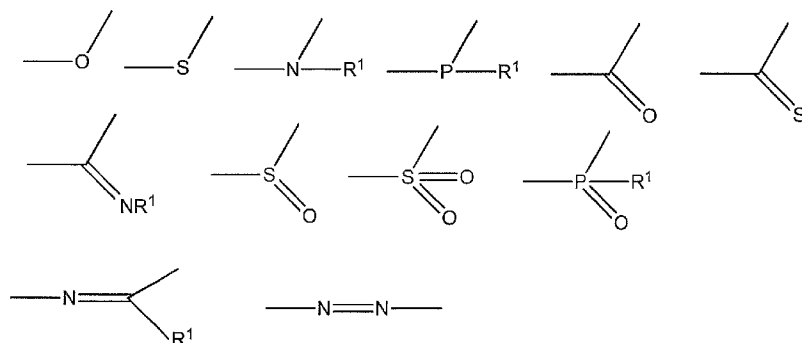
ヘテロ環基は、脂環基の中にヘテロ原子があるものまたは芳香族ヘテロ環基が挙げられる。ヘテロ環基としては、5員環または6員環が好ましい。また、ヘテロ環基は、単環または縮合環であり、単環または縮合数が2～8の縮合環が好ましく、単環または縮合数が2～4の縮合環がより好ましい。ヘテロ環基は、置換基を有していてもよく、置換基としては、上述した炭化水素基が有していてもよい置換基と同義である。

—NR^{NI}—において、R^{NI}は、水素原子、アルキル基、アリール基またはアラルキル基を表す。R^{NI}におけるアルキル基としては、鎖状、分枝状、環状のいずれであってもよい。直鎖状または分岐状のアルキル基の炭素数は、1～20が好ましく、1～12がより好ましい。環状のアルキル基は、単環、多環のいずれであってもよい。環状のアルキル基の炭素数は、3～20が好ましく、4～14がより好ましい。

R^{NI}におけるアリール基の炭素数は、6～18が好ましく、6～14がより好ましい。具体的には、フェニル基、ナフチル基などが例示される。R^{NI}におけるアラルキル基としては、炭素数7～20のアラルキル基が好ましく、無置換の炭素数7～15のアラルキル基がより好ましい。

[0054] 群 (UE-1)

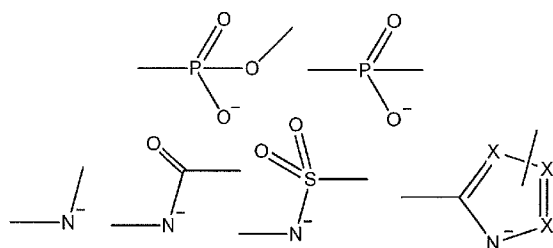
[化9]



群 (UE-1) 中の R^1 は、群 (UE) の R^1 と同義である。

[0055] 群 (AN-1)

[化10]



群 (AN-1) 中の X は、 N または CR を表し、 R は、上述した群 (AN) 中の CR で説明した R と同義である。

[0056] 配位子となる化合物の具体的な形態としては、少なくとも2箇所の配位部位を有する化合物が好ましい。具体的には、アニオンで配位する配位部位を1つ以上と非共有電子対で配位する配位原子を1つ以上とを含む化合物（以下、化合物 (A1) ともいう）、非共有電子対で配位する配位原子を2つ以上有する化合物（以下、化合物 (A2) ともいう）、アニオンで配位する配位部位を2つ含む化合物（以下、化合物 (A3) ともいう）等が挙げられる。これらの化合物は、それぞれ独立に、1種または2種以上を組み合わせる用いることができる。

また、配位子は、化合物 (A1) ~ (A3) から選ばれる1種以上と、配位部位を1つのみ有する化合物（単座配位子ともいう）とを併用することも好ましい。単座配位子のうち、アニオンで配位する配位子としては、ハライ

ドアニオン（ Cl^- 、 F^- 、 Br^- など）、ヒドロキシドアニオン、アルコキシドアニオン、フェノキシドアニオン、アミドアニオン（アシル基やスルホニル基で置換されたアミドを含む）、イミドアニオン（アシル基やスルホニル基で置換されたイミドを含む）、アニリドアニオン（アシル基やスルホニル基で置換されたアニリドを含む）、チオラートアニオン、炭酸水素アニオン、カルボン酸アニオン、チオカルボン酸アニオン、ジチオカルボン酸アニオン、硫酸水素アニオン、スルホン酸アニオン、リン酸二水素アニオン、リン酸ジエステルアニオン、ホスホン酸モノエステルアニオン、ホスホン酸水素アニオン、ホスフィン酸アニオン、含窒素ヘテロ環アニオン、硝酸アニオン、次亜塩素酸アニオン、シアニドアニオン、シアナートアニオン、イソシアナートアニオン、チオシアナートアニオン、イソチオシアナートアニオン、アジドアニオンなどが挙げられる。非共有電子対で配位する単座配位子としては、水、アルコール、フェノール、エーテル、アミン、アニリン、アミド、イミド、イミン、ニトリル、イソニトリル、チオール、チオエーテル、カルボニル化合物、チオカルボニル化合物、スルホキシド、ヘテロ環、あるいは、炭酸、カルボン酸、硫酸、スルホン酸、リン酸、ホスホン酸、ホスフィン酸、硝酸、または、そのエステルが挙げられる。

単座配位子の種類および数は、銅錯体に配位する化合物（A）に応じて適宜選択することができる。

単座配位子の種類および数は、銅錯体に配位する化合物（A）に応じて適宜選択することができる。

[0057] <<化合物（A1）>>

化合物（A1）は、1分子内中のアニオンで配位する配位部位と非共有電子対で配位する配位原子の合計が2つ以上であればよく、3つであってもよいし、4つであってもよい。4つ以上有していてもよい。

化合物（A1）としては、例えば、下記式（i-1）で表される化合物が好ましい。

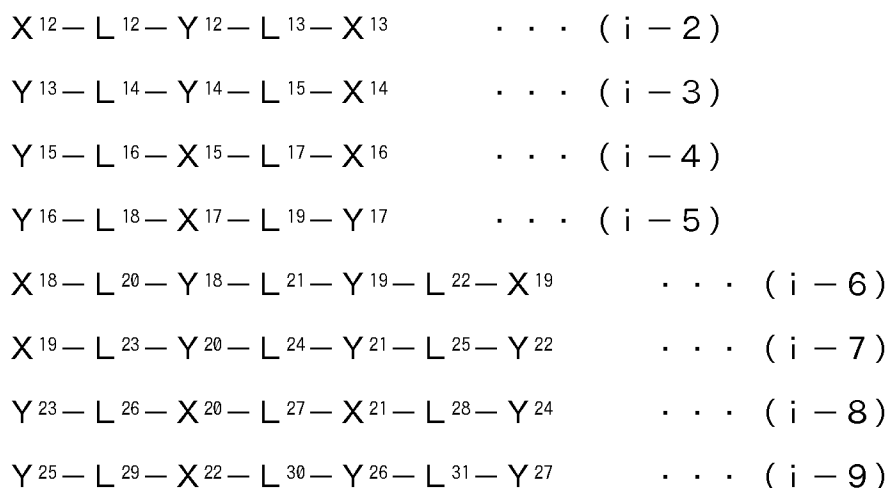


X^{11} は、上述した群（A N）で表される配位部位を表す。

Y^{11} は、上述した非共有電子対で配位する配位原子を含む環、または、群（U E）で表される部分構造を表す。

L^{11} は、単結合または2価の連結基を表す。2価の連結基としては、炭素数1～12のアルキレン基、炭素数6～12のアリーレン基、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-O-$ 、または、これらの組み合わせからなる基が好ましい。

[0058] 化合物（A 1）のより詳細な例として、下記一般式（i - 2）～（i - 9）で表される化合物も挙げられる。

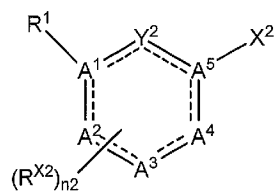


一般式（i - 2）～（i - 9）中、 $X^{12} \sim X^{14}$ 、 X^{18} 、 X^{19} はそれぞれ独立して、上述した群（A N）で表される配位部位を表す。また、 X^{15} 、 X^{17} 、 $X^{20} \sim X^{22}$ はそれぞれ独立して、上述した群（A N - 1）で表される配位部位を表す。

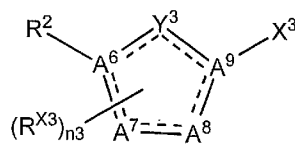
一般式（i - 2）～（i - 9）中、 $L^{12} \sim L^{31}$ はそれぞれ独立して単結合または2価の連結基を表す。2価の連結基は、一般式（i - 1）中の L^1 が2価の連結基を表す場合と同義である。

[0059] 化合物（A 1）としては、式（i - 10）または式（i - 11）で表される化合物が好ましい。

[化11]



式 (i - 1 0)



式 (i - 1 1)

式 (i - 1 0) 中、 X^2 は、アニオンで配位する配位部位を含む基を表す。 Y^2 は、酸素原子、窒素原子、硫黄原子またはリン原子を表す。 A^1 および A^5 は、それぞれ独立して炭素原子、窒素原子またはリン原子を表す。 $A^2 \sim A^4$ は、それぞれ独立して炭素原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子またはリン原子を表す。 R^1 は、置換基を表す。 R^{X2} は、置換基を表す。 n_2 は0～3の整数を表す。

式 (i - 1 0) 中、 X^2 は、上記アニオンで配位する配位部位を含む基のみからなっているてもよいし、上記アニオンで配位する配位部位を含む基が置換基を有しているてもよい。アニオンで配位する配位部位を含む基が有しているてもよい置換基は、ハロゲン原子、カルボキシル基、ヘテロ環基が挙げられる。置換基としてのヘテロ環基は、単環であっても多環であってもよく、また、芳香族であっても非芳香族であってもよい。ヘテロ環を構成するヘテロ原子の数は1～3が好ましい。ヘテロ環を構成するヘテロ原子は、窒素原子が好ましい。

式 (i - 1 0) 中、 Y^2 は、酸素原子、窒素原子または硫黄原子が好ましく、酸素原子または窒素原子がより好ましく、窒素原子がさらに好ましい。

式 (i - 1 0) 中、 A^1 および A^5 は、炭素原子が好ましい。

式 (i - 1 0) 中、 A^2 および A^3 は、炭素原子を表すことが好ましい。 A^4 は、炭素原子または窒素原子を表すことが好ましい。

式 (i - 1 0) 中、 R^1 は、上述した非共有電子対で配位する配位原子を含む環が有しているてもよい置換基と同義である。

式 (i - 1 0) 中、 R^{X2} は、上述した非共有電子対で配位する配位原子を含む環が有しているてもよい置換基と同義であり、好ましい範囲も同様である。

式 (i-10) 中、 n_2 は 0～3 の整数を表し、0 または 1 が好ましく、0 がより好ましい。

式 (i-10) で表される化合物は、 Y^2 を含むヘテロ環が、単環構造であってもよいし、多環構造であってもよい。 Y^2 を含むヘテロ環が単環構造である場合の具体例としては、ピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環、トリアジン環、ピラン環等が挙げられる。 Y^2 を含むヘテロ環が多環構造である場合の具体例としては、キノリン環、イソキノリン環、キノキサリン環、アクリジン環等が挙げられる。

[0060] 式 (i-11) 中、 X^3 は、上記アニオンで配位する配位部位を含む基を表す。 Y^3 は、酸素原子、窒素原子、硫黄原子またはリン原子を表す。 A^6 および A^9 は、それぞれ独立して炭素原子、窒素原子またはリン原子を表す。 A^7 および A^8 は、それぞれ独立して炭素原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子またはリン原子を表す。 R^2 は、置換基を表す。 R^{X3} は、置換基を表す。 n_3 は 0～2 の整数を表す。

式 (i-11) 中、 X^3 は、式 (i-10) 中の X^2 と同義であり、好ましい範囲も同様である。

式 (i-3) 中、 Y^3 は、酸素原子、窒素原子または硫黄原子が好ましく、酸素原子または窒素原子がより好ましい。

式 (i-11) 中、 A^6 は、炭素原子または窒素原子が好ましい。 A^9 は、炭素原子が好ましい。

式 (i-11) 中、 A^7 は、炭素原子が好ましい。 A^8 は、炭素原子、窒素原子または硫黄原子が好ましい。

式 (i-11) 中、 R^2 は、疎水的な置換基が好ましく、炭素数 1～30 の炭化水素基がより好ましく、炭素数 3～30 のアルキル基または炭素数 6～30 のアリール基がさらに好ましく、炭素数 3～15 のアルキル基が特に好ましい。

式 (i-11) 中、 R^{X3} は、式 (i-10) 中の R^{X2} と同義であり、好ましい範囲も同様である。

式 (i-11) 中、 n_3 は、0 または 1 が好ましく、0 がより好ましい。

式 (i-11) で表される化合物は、 Y^3 を含むヘテロ環が、単環構造であってもよいし、多環構造であってもよい。 Y^3 を含むヘテロ環が単環構造である場合の具体例としては、ピラゾール環、イミダゾール環、トリアゾール環、オキサゾール環、チアゾール環、イソチアゾール環等が挙げられる。 Y^3 を含むヘテロ環が多環構造である場合の具体例としては、インドール環、イソインドール環、ベンゾフラン環、イソベンゾフラン環等が挙げられる。

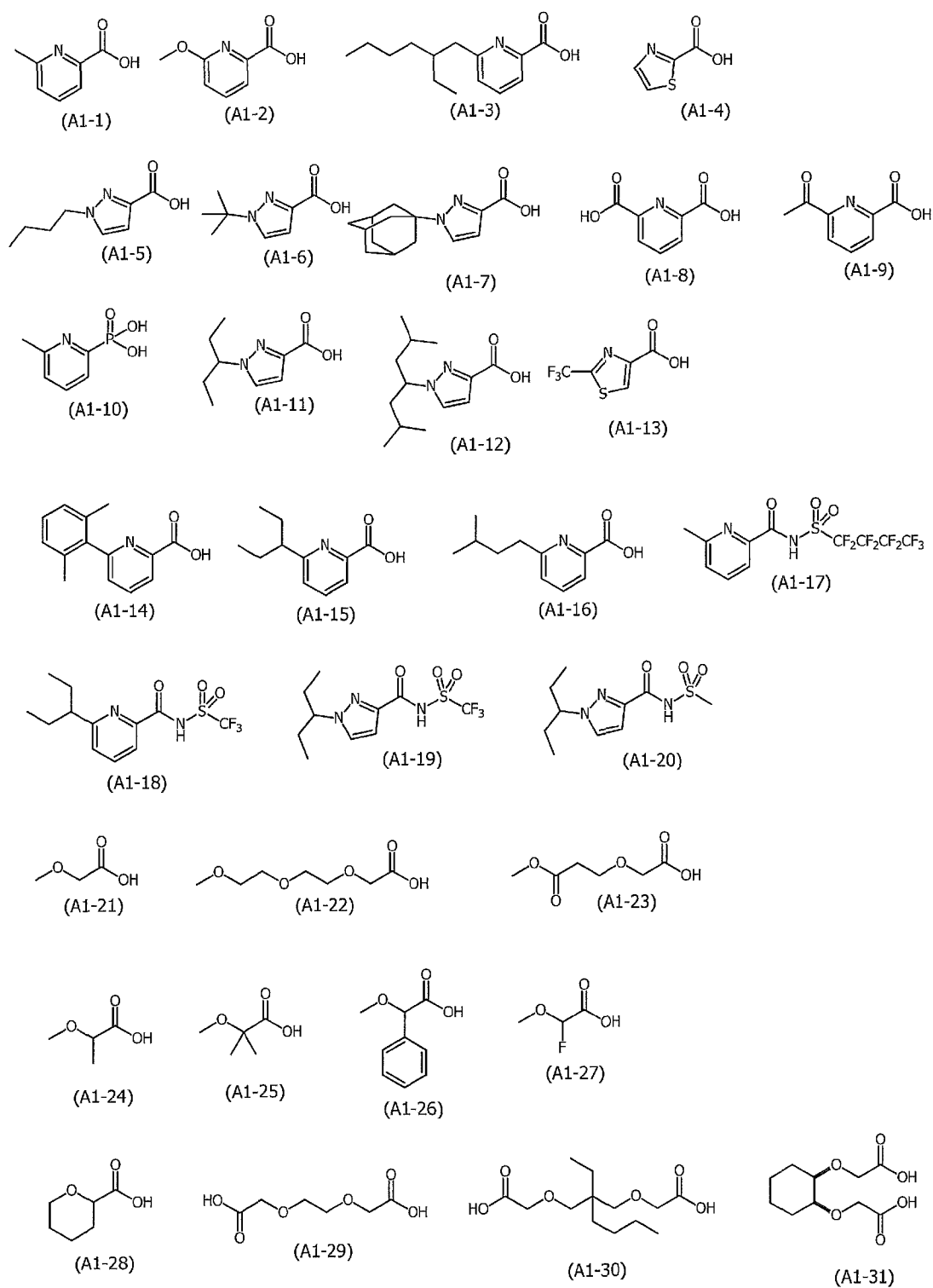
特に、式 (i-11) で表される化合物は、ピラゾール環を含む化合物であってピラゾール環の 5 位に 2 級または 3 級のアルキル基を有することが好ましい。本願明細書において、式 (i-11) で表される化合物が、ピラゾール環を含む化合物である場合のピラゾール環の 5 位とは、上記 (i-3) 中の Y^3 および A^6 が窒素原子を表し、 $A^7 \sim A^9$ が炭素原子を表す場合の R^2 の置換位置をいう。ピラゾール環の 5 位における 2 級または 3 級のアルキル基の炭素数は、3 ~ 15 が好ましく、3 ~ 12 がより好ましい。

化合物 (A1) の分子量は、1000 以下が好ましく、750 以下がより好ましく、600 以下がさらに好ましい。また、化合物 (A1) の分子量は、50 以上が好ましく、80 以上がより好ましい。

[0061] 化合物 (A1) の具体例としては、以下に示す化合物およびその塩が挙げられる。塩を構成する原子としては、金属原子、テトラブチルアンモニウムなどが挙げられる。金属原子としては、アルカリ金属原子またはアルカリ土類金属原子がより好ましい。アルカリ金属原子としては、ナトリウム、カリウム等が挙げられる。アルカリ土類金属原子としては、カルシウム、マグネシウム等が挙げられる。

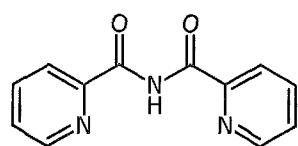
[0062]

[化12]

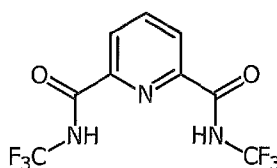


[0063]

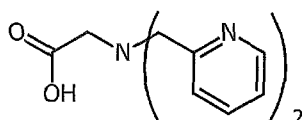
[化13]



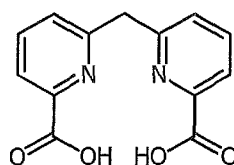
(A1-33)



(A1-34)



(A1-35)



(A1-36)

[0064] <<化合物 (A 2)>>

化合物 (A 2) は、1 分子内に、非共有電子対で配位する配位原子を 2 つ以上有していればよく、3 つ以上有していてもよく、2 ～4 つ有していることが好ましい。4 つ以上有していてもよい。

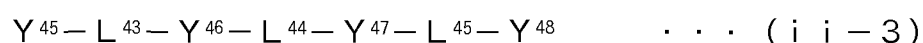
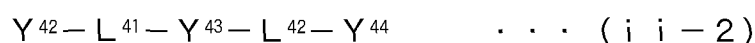
化合物 (A 2) は、例えば、下記一般式 (i i - 1) で表される化合物が好ましい。



一般式 (i i - 1) 中、 Y^{40} および Y^{41} はそれぞれ独立して、非共有電子対で配位する配位原子を含む環、または、群 (UE) で表される部分構造を表す。

一般式 (i i - 1) 中、 L^{40} は、単結合または 2 価の連結基を表す。 L^{40} が 2 価の連結基を表す場合、炭素数 1 ～ 12 のアルキレン基、炭素数 6 ～ 12 のアリーレン基、 $-SO-$ 、 $-O-$ 、 $-SO_2-$ または、これらの組み合わせからなる基が好ましく、炭素数 1 ～ 3 のアルキレン基、フェニレン基または $-SO_2-$ が好ましい。

[0065] 化合物 (A 2) のより詳細な例として、下記一般式 (i i - 2) または (i i - 3) で表される化合物も挙げられる。



一般式 (i i - 2) および (i i - 3) 中、 Y^{42} 、 Y^{44} 、 Y^{45} および Y^{48} はそれぞれ独立して、非共有電子対で配位する配位原子を含む環、または、群 (UE) で表される部分構造を表す。

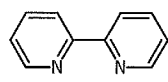
また、 Y^{43} 、 Y^{46} 、 Y^{47} はそれぞれ独立して、非共有電子対で配位する配位原子を含む環、または、上述した群 (UE - 1) で表される部分構造である。

一般式 (i i - 2) および (i i - 3) 中、 $L^{41} \sim L^{48}$ はそれぞれ独立して単結合または2価の連結基を表す。2価の連結基は、一般式 (i i - 1) 中の L^{40} が2価の連結基を表す場合と同義であり、好ましい範囲も同様である。

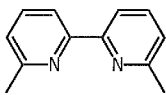
化合物 (A 2) の分子量は、1000以下が好ましく、750以下がより好ましく、600以下がさらに好ましい。また、化合物 (A 2) の分子量は、50以上が好ましく、80以上がより好ましい。

[0066] 化合物 (A 2) の具体例としては、以下が挙げられる。

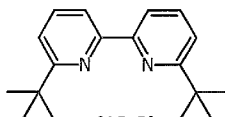
[化14]



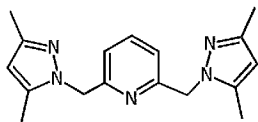
(A2-1)



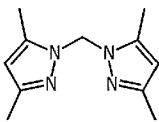
(A2-2)



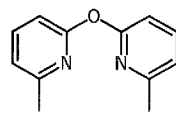
(A2-3)



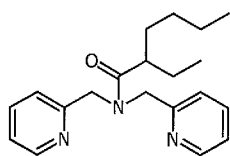
(A2-4)



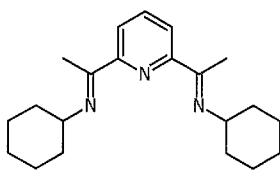
(A2-5)



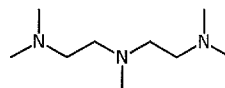
(A2-6)



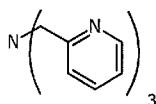
(A2-7)



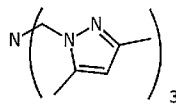
(A2-8)



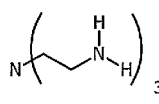
(A2-9)



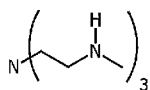
(A2-10)



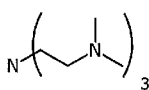
(A2-11)



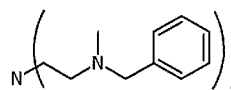
(A2-12)



(A2-13)



(A2-14)



(A2-15)

[0067] <<化合物 (A 3)>>

化合物 (A 3) は、アニオンで配位する配位部位を 2 つ有する。アニオンで配位する配位部位は、上述したアニオンで配位する配位部位と同義である。

化合物 (A 3) としては、下記一般式 (i i i - 1) で表される化合物が好ましい。



一般式 (i i i - 1) 中、 X^{50} および X^{51} は、それぞれ独立に、アニオンで配位する配位部位を表し、上述したアニオンで配位する配位部位と同義であり、モノアニオン性配位部位が好ましい。

一般式 (i i i - 1) 中、 L^{50} は、単結合または 2 価の連結基を表す。2 価

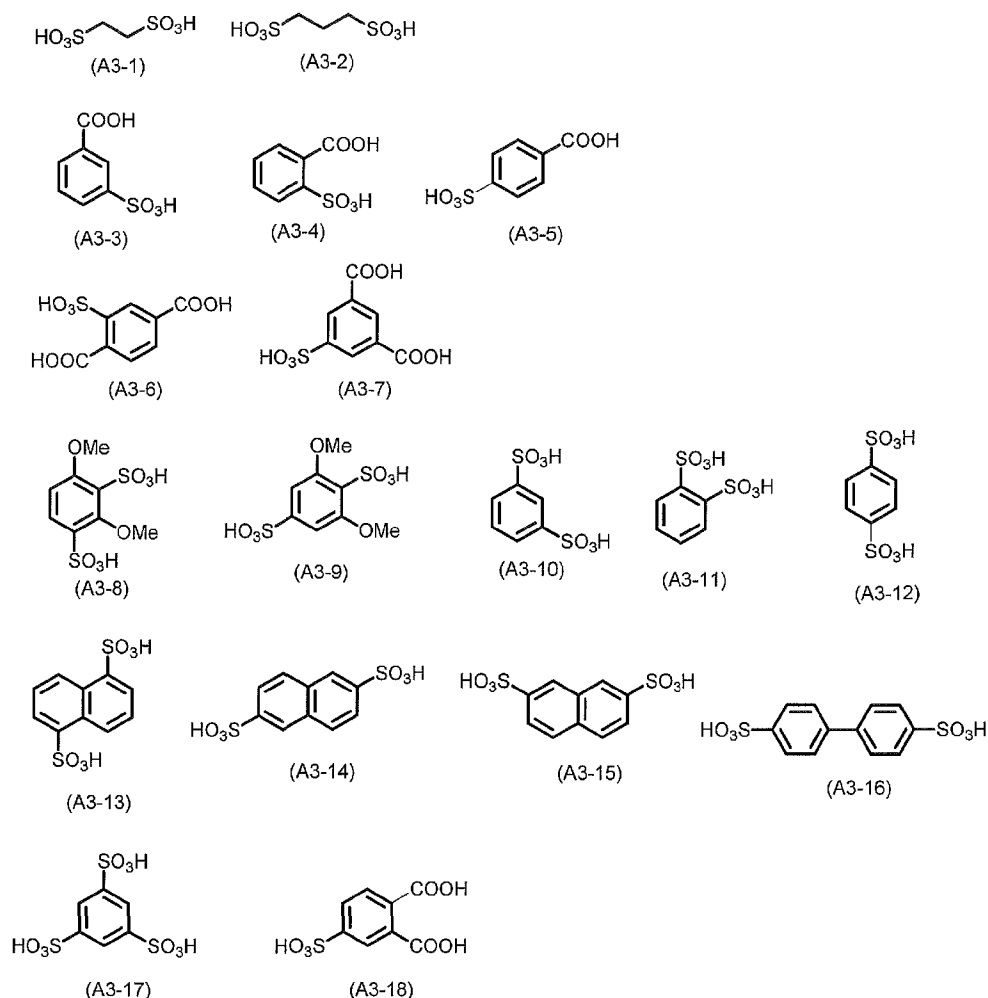
の連結基としては、炭素数1～20のアルキレン基、炭素数2～10のアルケニレン基、炭素数6～18のアリーレン基、ヘテロ環基、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^{NI}-$ 、 $-CO-$ 、 $-CS-$ 、 $-SO_2-$ 、または、これらの組み合わせからなる基が好ましい。R^{NI}は、水素原子、炭素数1～12のアルキル基、炭素数6～18のアリール基または炭素数7～20のアラルキル基が好ましい。

化合物(A3)は、スルホ基およびカルボキシル基から選ばれる1種以上を含むことが好ましく、スルホ基およびカルボキシル基を含むことが更に好ましい。スルホ基およびカルボキシル基から選ばれる少なくとも1種を有する化合物を用いることにより、色価をより向上させることができる。

化合物(A3)の分子量は、1000以下が好ましく、750以下がより好ましく、600以下がさらに好ましい。また、化合物(A3)の分子量は、50以上が好ましく、80以上がより好ましい。

[0068] 化合物(A3)の具体例としては、以下に示す化合物およびその塩が挙げられる。塩を構成する原子としては、上述したものの同義であり、好ましい範囲も同様である。

[化15]



[0069] <<<<ポリマータイプの銅化合物>>>>

本発明において、銅化合物として、配位部位を含むポリマー（ポリマー（B）ともいう）と、銅成分との反応で得られるポリマータイプの銅化合物（ポリマー銅化合物ともいう）を用いることができる。

ポリマー銅化合物は、ポリマー（B）の配位原子（非共有電子対、アニオンなど）が、銅成分の銅と配位することにより、ポリマー銅化合物の構造が歪んで、可視光領域の高い透過性が得られ、近赤外線吸収能力が向上し、更には、色価も向上すると考えられる。また、ポリマー銅化合物は、銅を起点として、ポリマー（B）の側鎖間に架橋構造が形成されるので、耐熱性に優れた膜が得られる。

銅成分としては、上述したものが挙げられる。

配位部位としては、銅成分に対しアニオンで配位する配位部位、銅成分に対し非共有電子対で配位する配位原子などが挙げられる。

[0070] 銅成分に対しアニオンで配位する配位部位としては、酸素アニオン、窒素アニオンまたは硫黄アニオンが好ましい。

銅成分に対し非共有電子対で配位する配位原子としては、酸素原子、窒素原子、硫黄原子またはリン原子を含むことが好ましく、酸素原子、窒素原子または硫黄原子を含むことがより好ましく、窒素原子を含むことがさらに好ましい。

これらの具体例としては、上述した低分子タイプの銅化合物で説明したものが挙げられ、好ましい範囲も同様である。

ポリマー (B) は、下記式 (1) で表される基を側鎖に含むことが好ましい。



一般式 (1) において、 L^1 は単結合または連結基を表し、 Y^1 は、銅成分に対しアニオンで配位する配位部位、および、銅成分に対し非共有電子対で配位する配位原子から選ばれる 1 種以上を有する基を表し、 $*$ は、ポリマーとの連結手を表す。

[0071] 一般式 (1) において、 Y^1 は、銅成分に対しアニオンで配位する配位部位、および、銅成分に対し非共有電子対で配位する配位原子から選ばれる 1 種以上を有する基を表し、アニオンで配位する配位部位を 2 個以上有する基、非共有電子対で配位する配位原子を 2 個以上有する基、または、非共有電子対で配位する配位原子を 1 個以上とアニオンで配位する配位部位を 1 個以上有する基が好ましい。

[0072] 一般式 (1) において、 L^1 が連結基を表す場合、2 価の連結基としては、アルキレン基、アリーレン基、ヘテロアリーレン基、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NR^{10}-$ (R^{10} は水素原子あるいはアルキル基を表し、水素原子が好ましい)、または、これらの組み合わせからなる基が挙げられる。

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

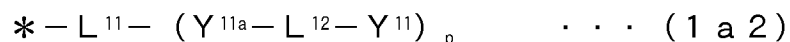
アリーレン基の炭素数は、6～18が好ましく、6～14がより好ましく、6～10がさらに好ましく、フェニレン基が特に好ましい。

ヘテロアリーレン基としては、特に限定されないが、5員環または6員環が好ましい。ヘテロ原子としては、酸素原子、窒素原子、硫黄原子が挙げられる。ヘテロ原子の数は、1～3が好ましい。ヘテロアリーレン基は、単環でも縮合環であってもよく、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。

L^1 が3価以上の連結基を表す場合は、上述した2価の連結基の例として挙げた基のうち、1個以上の水素原子を取り除いた基が挙げられる。

[0073] <<<<<非共有電子対で配位する配位原子を有する基>>>>>

上記一般式(1)において、 Y^1 が、非共有電子対で配位する配位原子を有する基を表す場合、 Y^1 としては、例えば下記式(1a1)または(1a2)で表される基が挙げられる。



「*」は式(1)の L^1 との連結手を表す。

L^{11} は、単結合または $(p+1)$ 価の連結基を表す。 L^{11} が2価の連結基を表す場合、炭素数1～12のアルキレン基、炭素数6～12のアリーレン基、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-O-$ 、 $-NR^{10}-$ (R^{10} は水素原子あるいはアルキル基を表し、水素原子が好ましい)、または、これらの組み合わせからなる基が好ましい。

L^{11} が3価以上の連結基を表す場合は、上述した2価の連結基の例として挙げた基のうち、1個以上の水素原子を取り除いた基が挙げられる。

L^{12} は、単結合または2価の連結基を表す。2価の連結基としては、 L^{11} で説明した2価の連結基が好ましく挙げられる。 L^{12} は、単結合、アルキレン基、または、 $-NH-$ と $-CO-$ との組み合わせからなる基がより好ましい。

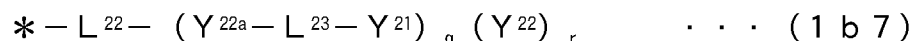
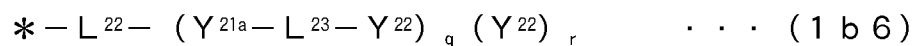
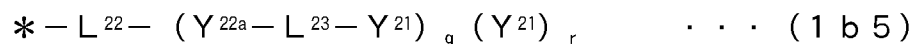
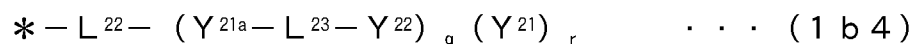
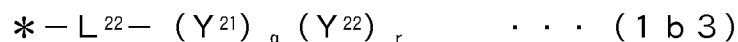
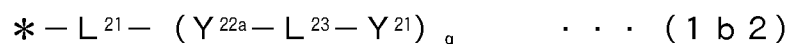
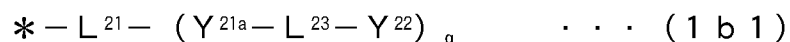
Y^{11} は、非共有電子対で配位する配位原子を含む環、または、上述した群（ UE ）で表される部分構造を表す。 p が2以上の整数を表す場合、複数の Y^{11} は同一であってもよく、異なってもよい。

Y^{11a} は、非共有電子対で配位する配位原子を含む環、または、上述した群（ $UE-1$ ）から選択される少なくとも1種を表す。 p が2以上の整数を表す場合、複数の Y^{11a} は同一であってもよく、異なってもよい。

式（1 a 1）および（1 a 2）において、 p は、1以上の整数を表し、2以上が好ましい。上限は、例えば、5以下が好ましく、3以下がより好ましい。

[0074] <<<<<非共有電子対で配位する配位原子を1個以上とアニオンで配位する配位部位を1個以上有する基>>>>>

上記一般式（1）において、 Y^1 が、非共有電子対で配位する配位原子を1個以上とアニオンで配位する配位部位を1個以上有する基を表す場合、 Y^1 としては、例えば、下記式で表される基が挙げられる。



「*」は式（1）の L^1 との連結手を表す。

L^{21} は、単結合または $(q+1)$ 価の連結基を表す。 L^{21} は、式（1 a 1）の L^{11} と同義であり、好ましい範囲も同様である。

L^{22} は、単結合または $(q+r+1)$ 価の連結基を表す。 L^{22} は、式（1 a

1) の L^{11} と同義であり、好ましい範囲も同様である。

L^{23} は、単結合または 2 価の連結基を表す。2 価の連結基としては、式 (1 a 1) の L^{11} で説明した 2 価の連結基が好ましく挙げられる。 L^{23} は、単結合、アルキレン基、または、 $-NH-$ と $-CO-$ との組み合わせからなる基がより好ましい。

Y^{21} は、非共有電子対で配位する配位原子を含む環、または、上述した群 (UE) で表される部分構造を表す。 q 、 r が、2 以上の整数を表す場合、複数の Y^{21} は同一であってもよく、異なってもよい。

Y^{21a} は、非共有電子対で配位する配位原子を含む環、または、上述した群 (UE-1) から選択される少なくとも 1 種を表す。 q 、 r が、2 以上の整数を表す場合、複数の Y^{21a} は同一であってもよく、異なってもよい。

Y^{22} は、上述した群 (AN) で表される部分構造を表す。 q 、 r が、2 以上の整数を表す場合、複数の Y^{22} は同一であってもよく、異なってもよい。

Y^{22a} は、上述した群 (AN-1) から選択される少なくとも 1 種を表す。

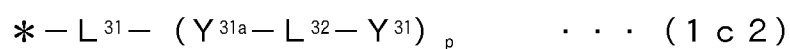
q は、1 以上の整数を表し、1~5 が好ましく、1~3 が特に好ましい。

r は、1 以上の整数を表し、1~5 が好ましく、1~3 が特に好ましい。

$q+r$ は、2 以上を表し、2~5 が好ましく、2~3 が特に好ましい。

[0075] <<<<<アニオンで配位する配位部位を有する基>>>>>

上記一般式 (1) において、 Y^1 が、アニオンで配位する配位部位を有する基を表す場合、 Y^1 としては、例えば下記式 (1 c 1) または (1 c 2) で表される基が挙げられる。



「*」は式 (1) の L^1 との連結手を表す。

L^{31} は、単結合または $(p+1)$ 価の連結基を表す。 L^{31} は、式 (1 a 1) の L^{11} と同義であり、好ましい範囲も同様である。

L^{32} は、単結合または 2 価の連結基を表す。2 価の連結基としては、式 (1 a 2) の L^{12} と同義であり、好ましい範囲も同様である。

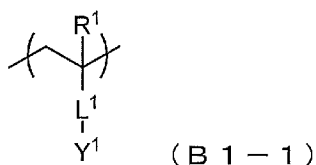
Y^{31} は、上述した群（A N）で表される部分構造を表す。 p が2以上の整数を表す場合、複数の Y^{31} は同一であってもよく、異なってもよい。

Y^{31a} は、上述した群（A N - 1）から選択される少なくとも1種を表す。 p が2以上の整数を表す場合、複数の Y^{31a} は同一であってもよく、異なってもよい。

式（1 c 1）および（1 c 2）において、 p は、1以上の整数を表し、2以上が好ましい。上限は、例えば、5以下が好ましく、3以下がより好ましい。

[0076] ポリマー（B）は、下記式（B 1 - 1）で表される繰り返し単位を含むことが好ましい。

[化16]



式（B 1 - 1）中、 R^1 は水素原子または炭化水素基を表し、 L^1 は単結合または連結基を表し、 Y^1 は、銅成分に対しアニオンで配位する配位部位、および、銅成分に対し非共有電子対で配位する配位原子から選ばれる1種以上を有する基を表す。

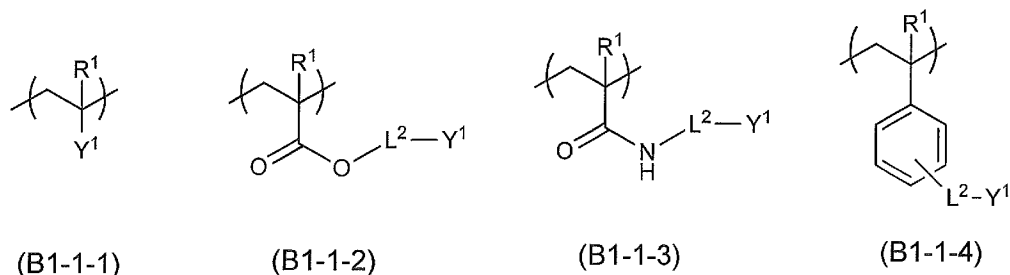
[0077] 式（B 1 - 1）において、 R^1 は、水素原子または炭化水素基を表す。炭化水素基としては、直鎖状、分岐状または環状の脂肪族炭化水素基や、芳香族炭化水素基が挙げられる。炭化水素基は、置換基を有していてもよいが、無置換が好ましい。炭化水素基の炭素数は、1～10が好ましく、1～5がより好ましく、1～3がさらに好ましい。炭化水素基はメチル基が好ましい。 R^1 は水素原子またはメチル基が好ましい。

式（B 1 - 1）の L^1 および Y^1 は、上述した式（1）の L^1 および Y^1 と同義であり、好ましい範囲も同様である。

[0078] 式（B 1 - 1）で表される繰り返し単位としては、例えば、以下の（B 1 - 1 - 1）～（B 1 - 1 - 4）で表される繰り返し単位が挙げられる。以下

の (B 1 - 1 - 1)、(B 1 - 1 - 2) が好ましい。

[化17]



[0079] 式 (B 1 - 1 - 1) ~ (B 1 - 1 - 4) 中、 R^1 は水素原子または炭化水素基を表し、 L^2 は単結合または連結基を表し、 Y^1 は、銅成分に対しアニオンで配位する配位部位、および、銅成分に対し非共有電子対で配位する配位原子から選ばれる 1 種以上を有する基を表し、 R^2 および R^3 は、それぞれ独立して水素原子またはアルキル基を表す。

[0080] 式 (B 1 - 1 - 1) ~ (B 1 - 1 - 4) の R^1 は、式 (B 1 - 1) の R^1 と同義であり、好ましい範囲も同様である。

式 (B 1 - 1 - 1) ~ (B 1 - 1 - 4) の Y^1 は、式 (B 1 - 1) の Y^1 と同義であり、好ましい範囲も同様である。

式 (B 1 - 1 - 2) ~ (B 1 - 1 - 4) の L^2 は、式 (B 1 - 1) の L^1 と同義であり、好ましい範囲も同様である。

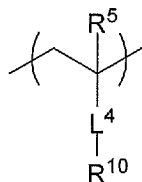
式 (B 1 - 1 - 4) の R^3 および R^4 で表されるアルキル基としては、直鎖状または分岐状の炭素数 1 ~ 10 のアルキル基が好ましく、直鎖状の炭素数 1 ~ 3 のアルキル基がより好ましく、メチル基がさらに好ましい。 R^3 および R^4 は、互いにメチル基を表すことが特に好ましい。

[0081] ポリマー (B) は、式 (B 1 - 1) で表される構成単位他に、他の構成単位を含有していてもよい。

他の構成単位を構成する成分としては、特開 2010-106268 号公報の段落番号 0068 ~ 0075 (対応する米国特許出願公開第 2011/0124824 号明細書の [0112] ~ [0118]) に開示の共重合成分の記載を参酌でき、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。

好ましい他の構成単位としては、下記式（B 2－1）で表される構成単位が挙げられる。

[0082] [化18]



(B2-1)

式（B 2－1）中、 R^5 は水素原子または炭化水素基を表し、 L^4 は単結合または2価の連結基を表し、 R^{10} は、アルキル基またはアリール基を表す。

式（B 2－1）の R^5 は、式（B 1－1）の R^1 と同義であり、好ましい範囲も同様である。

式（B 2－1）の L^4 は、式（B 1－1）の L^1 と同義であり、好ましい範囲も同様である。

式（B 2－1）の R^{10} で表されるアルキル基は、直鎖状、分岐状または環状のいずれでもよい。アルキル基の炭素数は、1～30が好ましく、1～20がより好ましく、1～10がさらに好ましい。アルキル基は置換基を有していてもよく、置換基としては、上述したものが挙げられる。

式（B 2－1）の R^{10} で表されるアリール基は、単環であっても多環であってもよいが単環が好ましい。アリール基の炭素数は6～18が好ましく、6～12がより好ましく、6がさらに好ましい。

ポリマー（B）が、他の構成単位（好ましくは式（B 2－1）で表される構成単位）を含む場合、式（B 1－1）で表される構成単位と他の構成単位の間モル比は、95：5～20：80であることが好ましく、90：10～40：60であることがより好ましい。

[0083] また、ポリマー（B）は、銅成分に対しアニオンで配位する配位部位、および、銅成分に対し非共有電子対で配位する配位原子から選ばれる1種以上を有する基を有し、かつ、主鎖に芳香族炭化水素基および／または芳香族へ

テロ環基を有する重合体（以下、芳香族基含有重合体という。）を用いてもよい。芳香族基含有重合体は、主鎖に、芳香族炭化水素基および芳香族ヘテロ環基のうち少なくとも１種を有していればよく、２種以上有していてもよい。

芳香族炭化水素基の炭素数は、６～２０が好ましく、６～１５がより好ましく、６～１２がさらに好ましい。特に、フェニル基、ナフチル基又はビフェニル基が好ましい。芳香族炭化水素基は単環又は多環であってもよいが、単環が好ましい。

芳香族ヘテロ環基の炭素数は、２～３０が好ましい。芳香族ヘテロ環基は、５員環又は６員環が好ましい。芳香族ヘテロ環基は、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。芳香族ヘテロ環基に含まれるヘテロ原子としては、窒素原子、酸素原子、硫黄原子が例示され、窒素原子または酸素原子が好ましい。

芳香族基含有重合体は、ポリエーテルスルホン系重合体、ポリスルホン系重合体、ポリエーテルケトン系重合体、ポリフェニレンエーテル系重合体、ポリイミド系重合体、ポリベンズイミダゾール系重合体、ポリフェニレン系重合体、フェノール樹脂系重合体、ポリカーボネート系重合体、ポリアミド系重合体及びポリエステル系重合体から選択される少なくとも１種の重合体であることが好ましい。以下に各重合体の例を示す。

ポリエーテルスルホン系重合体：（－Ｏ－Ph－SO₂－Ph－）で表される主鎖構造（Phはフェニレン基を示す、以下同じ）を有する重合体

ポリスルホン系重合体：（－Ｏ－Ph－Ph－Ｏ－Ph－SO₂－Ph－）で表される主鎖構造を有する重合体

ポリエーテルケトン系重合体：（－Ｏ－Ph－Ｏ－Ph－C（＝O）－Ph－）で表される主鎖構造を有する重合体

ポリフェニレンエーテル系重合体：（－Ph－O－、－Ph－S－）で表される主鎖構造を有する重合体

ポリフェニレン系重合体：（－Ph－）で表される主鎖構造を有する重合

体

フェノール樹脂系重合体：(−Ph(OH)−CH₂−)で表される主鎖構造を有する重合体

ポリカーボネート系重合体：(−Ph−O−C(=O)−O−)で表される主鎖構造を有する重合体

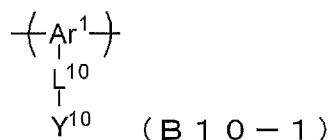
ポリアミド系重合体としては、例えば、(−Ph−C(=O)−NH−)で表される主鎖構造を有する重合体

ポリエステル系重合体としては、例えば、(−Ph−C(=O)O−)で表される主鎖構造を有する重合体

ポリエーテルスルホン系重合体、ポリスルホン系重合体及びポリエーテルケトン系重合体としては、例えば、特開2006-310068号公報の段落0022及び特開2008-27890号公報の段落0028に記載の主鎖構造を参酌でき、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。ポリイミド系重合体としては、特開2002-367627号公報の段落0047〜0058の記載及び特開2004-35891号公報の段落0018〜0019に記載の主鎖構造を参酌でき、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。

[0084] 芳香族基含有重合体の好ましい一例は、下記式(B10-1)で表される構成単位を含むことが好ましい。

[化19]



(式(B10-1)中、Ar¹は芳香族炭化水素基および／または芳香族ヘテロ環基を表し、L¹⁰は単結合または2価の連結基を表し、Y¹⁰は銅成分に対しアニオンで配位する配位部位、および、銅成分に対し非共有電子対で配位する配位原子から選ばれる1種以上を有する基を表す。)

式(B10-1)中、Ar¹が芳香族炭化水素基を表す場合、上述した芳香

族炭化水素基と同義であり、好ましい範囲も同様である。A^{r1}が芳香族ヘテロ環基を表す場合、上述した芳香族ヘテロ環基と同義であり、好ましい範囲も同様である。A^{r1}は、置換基を有していてもよい。置換基としては、例えば、アルキル基、重合性基（好ましくは、炭素-炭素二重結合を含む重合性基）、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）、カルボン酸エステル基、ハロゲン化アルキル基、アルコキシ基、メタクリロイルオキシ基、アクリロイルオキシ基、エーテル基、スルホニル基、スルフィド基、アミド基、アシル基、ヒドロキシ基、カルボキシル基、アラルキル基などが例示され、アルキル基（特に炭素数1～3のアルキル基）が好ましい。

式(B10-1)のL¹⁰は、単結合であることが好ましい。L¹⁰が2価の連結基を表す場合、2価の連結基としては、式(B1-1)のL¹で説明した連結基が挙げられ、好ましい範囲も同様である。

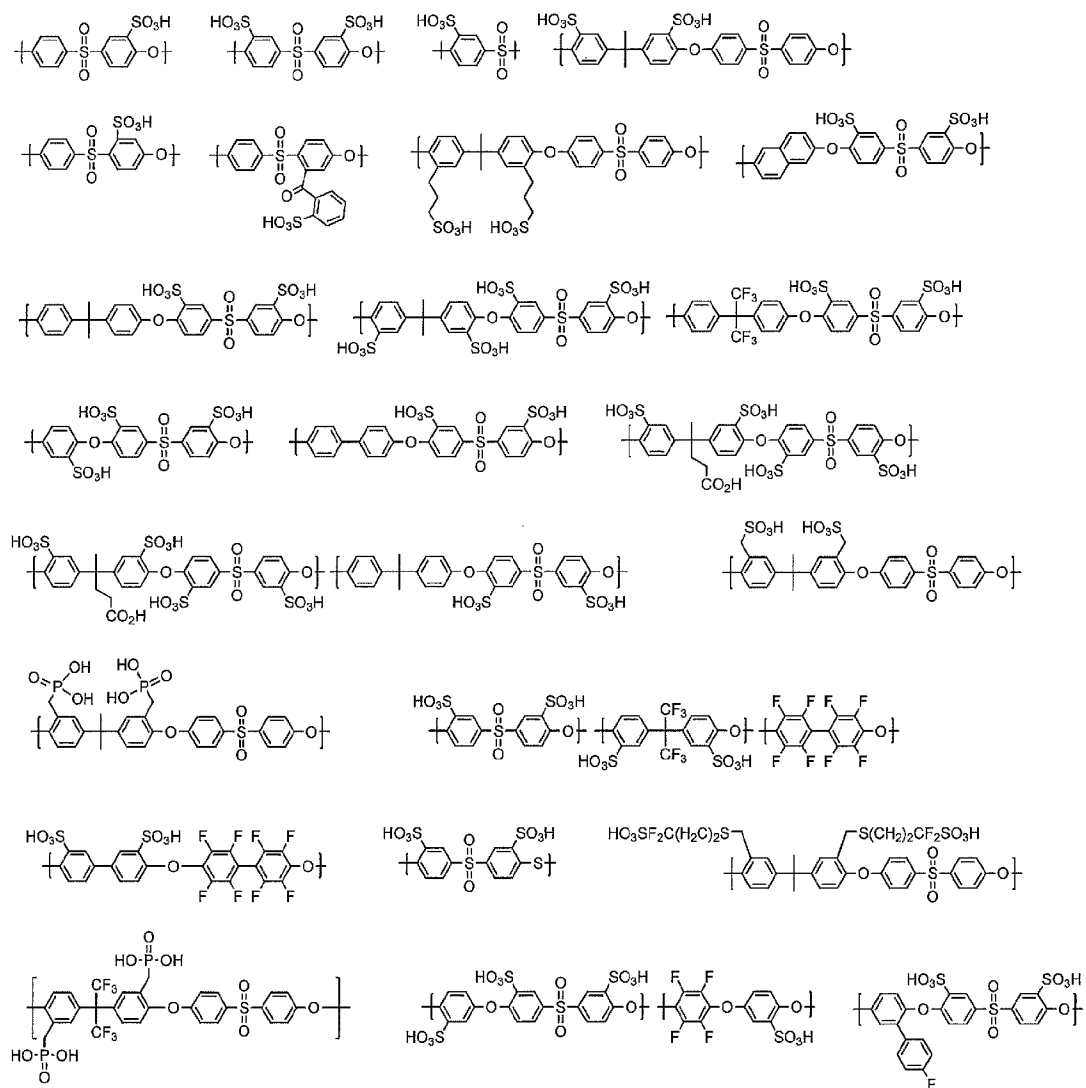
式(B10-1)のY¹⁰は、式(B1-1)のY¹と同義であり、好ましい範囲も同様である。

[0085] ポリマー(B)の重量平均分子量は、2000以上が好ましく、2000～200万がより好ましく、6000～200,000がさらに好ましい。ポリマー(B)の重量平均分子量をこのような範囲とすることにより、得られる硬化膜の耐湿性がより向上する傾向にある。

ポリマー(B)の具体例としては、下記に記載の化合物および下記化合物の塩が挙げられるが、これらに限定されるものではない。塩を構成する原子は上述したものが挙げられる。

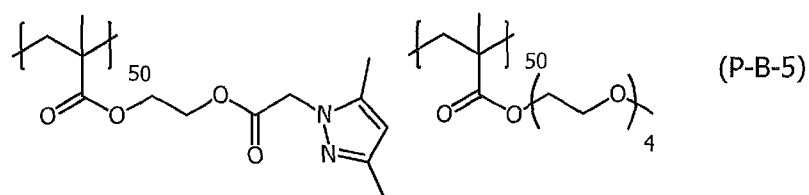
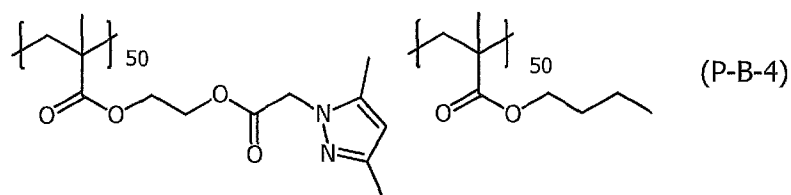
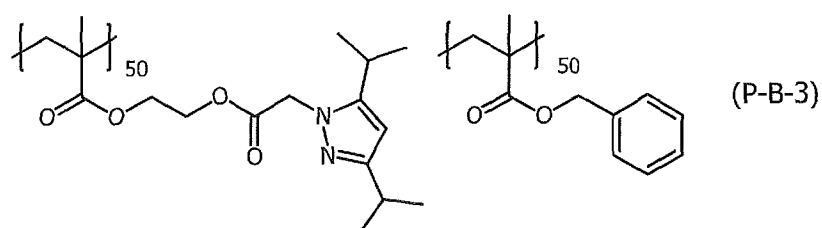
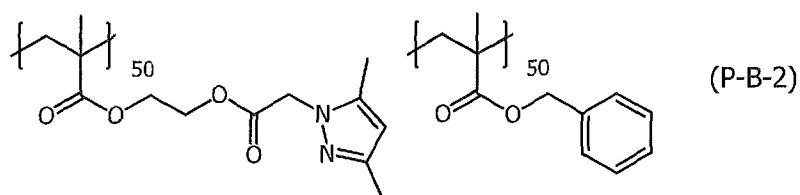
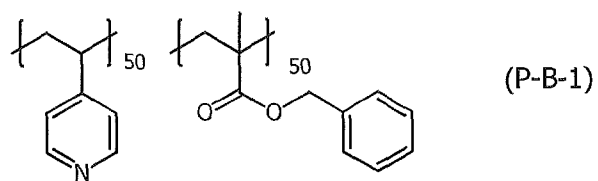
[0086]

[化20]



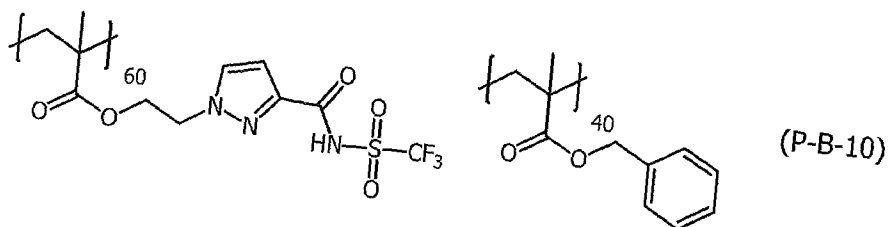
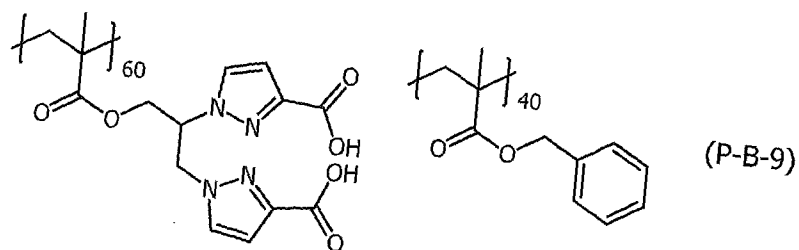
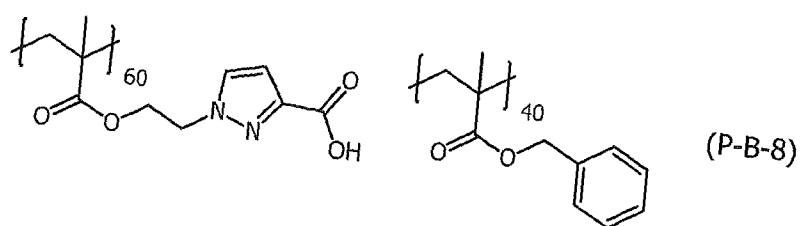
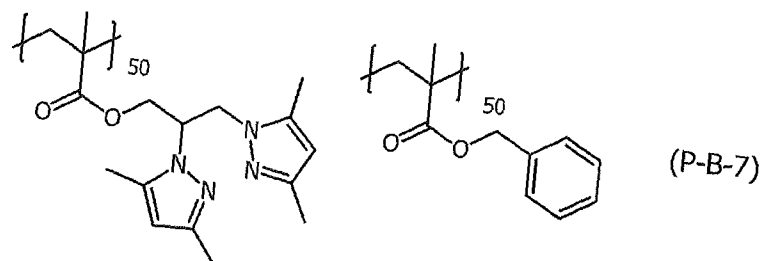
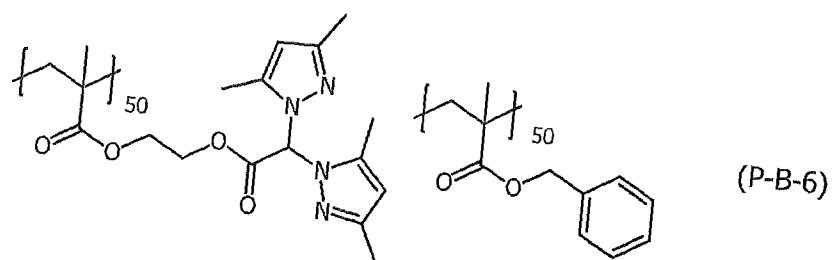
[0087]

[化21]



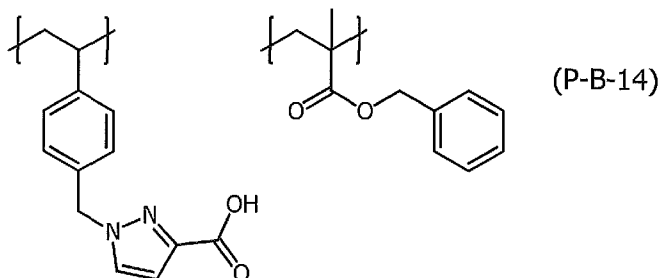
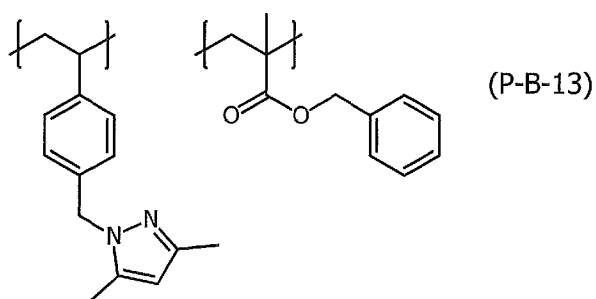
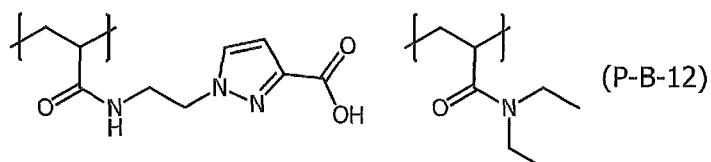
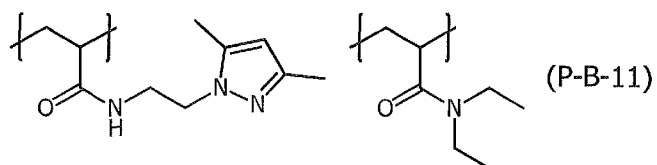
[0088]

[化22]



[0089]

[化23]

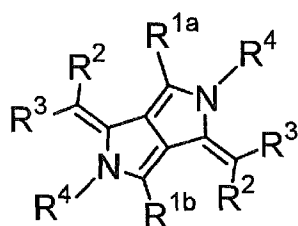


[0090] <<<ピロロピロール化合物>>>

本発明に用いられる近赤外線吸収性化合物としては、ピロロピロール化合物も好ましく、下記式（A 1）で表される化合物がさらに好ましい。

式（A 1）

[化24]



（式（A 1）中、 R^{1a} および 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 および 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 および 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} および R^3 の少なくとも1種と共有結合または配位結合していてもよい。)

[0091] 式(A1)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の炭素数は、6～30が好ましく、6～20がより好ましく、6～12が特に好ましい。

R^{1a} 、 R^{1b} で表されるヘテロアリール基の炭素数は、1～30が好ましく、1～12がより好ましい。ヘテロ原子としては、例えば、窒素原子、酸素原子および硫黄原子を挙げることができる。

R^{1a} 、 R^{1b} で表される基は、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(A1)中の R^{1a} 、 R^{1b} は、互いに同一でも異なってもよい。

[0092] R^2 および 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 および R^3 は結合して環を形成していてもよい。特に、 R^2 および R^3 は各々独立にシアノ基またはヘテロ環基を表すことが好ましい。

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、カルボキシル基、ニトロ基、ヒドロキسام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）。

[0093] R^2 および 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、アルキルオシカルボニル基、アリールオシカルボニル基、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。

[0094] 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吸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）、カルボキシル基（ $-\text{COOH}$ ）：

0.45)、アルコキシカルボニル基 ($-\text{COOMe}$: 0.45)、アリーロキシカルボニル基 ($-\text{COOPh}$: 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 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。

[0095] R^2 および 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 または 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。

[0096] 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、ベンゾチアゾールまたはナフトチアゾールあることが好ましい。

式 (A1) 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。

[0097] R^4 で表される基がアルキル基、アリール基、また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 および 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} および 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、水素原子または置換ホウ素（特にジフェニルホウ素）であることが好ましい。

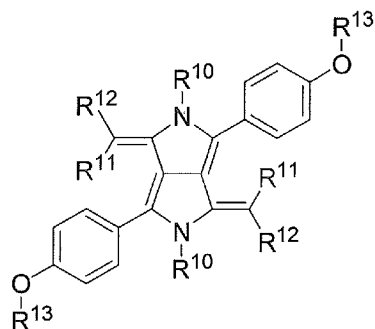
式（A1）中の2つの R^4 は、互いに同じでも異なってもよい。

式（A1）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。

[0098] ピロロピロール化合物としては、下記式（A2）で表される化合物がより好ましい。

式（A2）

[化25]



（式（A2）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} と共有結合または配位結合していてもよい。 R^{11} および 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} および 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、上記式（A1）中の R^4 と同義であり、好ましい範囲も同様である。

R^{11} および R^{12} は、上記（A1）中の R^2 および R^3 と同義であり、好ましい範

囲も同様である。

R¹³は、互いに同じでも異なってもよい。

また、R¹³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、直鎖状また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1600）、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。

[0099] <<無機微粒子>>

本発明の近赤外線吸収性組成物は、無機微粒子を含んでもよい。無機微粒子は、1種のみを用いてもよいし、2種以上を用いてもよい。

無機微粒子は、主に、赤外線を遮光（吸収）する役割を果たす粒子である。無機微粒子は、赤外線遮蔽性がより優れる点で、金属酸化物微粒子または金属微粒子が好ましい。

金属酸化物粒子としては、例えば、酸化インジウムスズ（I T O）粒子、酸化アンチモンスズ（A T O）粒子、酸化亜鉛（Z n O）粒子、Alドープ酸化亜鉛（AlドープZ n O）粒子、フッ素ドープ二酸化スズ（FドープS n O₂）粒子、ニオブドープ二酸化チタン（N bドープT i O₂）粒子などが挙げられる。

金属微粒子としては、例えば、銀（A g）粒子、金（A u）粒子、銅（C u）粒子、ニッケル（N i）粒子など挙げられる。なお、赤外線遮蔽性とフォトリソ性とを両立するためには、露光波長（365－405 nm）の透過率が高い方が望ましく、酸化インジウムスズ（I T O）粒子または酸化アンチモンズ（A T O）粒子が好ましい。

無機微粒子の形状は特に制限されず、球状、非球状を問わず、シート状、ワイヤー状、チューブ状であってもよい。

[0100] また、無機微粒子としては酸化タングステン系化合物が使用できる、具体的には、下記一般式（組成式）（1）で表される酸化タングステン系化合物であることがより好ましい。



Mは金属、Wはタングステン、Oは酸素を表す。

$$0.001 \leq x/y \leq 1.1$$

$$2.2 \leq z/y \leq 3.0$$

Mが表す金属としては、アルカリ金属、アルカリ土類金属、Mg、Zr、Cr、Mn、Fe、Ru、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Al、Ga、In、Tl、Sn、Pb、Ti、Nb、V、Mo、Ta、Re、Be、Hf、Os、Biが挙げられ、アルカリ金属が好ましく、RbまたはCsがより好ましく、Csが特に好ましい。Mの金属は1種でも2種以上でも良い。

x/y が0.001以上であることにより、赤外線を十分に遮蔽することができ、1.1以下であることにより、酸化タングステン系化合物中に不純物相が生成されることをより確実に回避することができる。

z/y が2.2以上であることにより、材料としての化学的安定性をより向上させることができ、3.0以下であることにより赤外線を十分に遮蔽することができる。

上記一般式（1）で表される酸化タングステン系化合物の具体例としては、 $Cs_{0.33}WO_3$ 、 $Rb_{0.33}WO_3$ 、 $K_{0.33}WO_3$ 、 $Ba_{0.33}WO_3$ などを挙げることで

き、 $\text{Cs}_{0.33}\text{WO}_3$ 又は $\text{Rb}_{0.33}\text{WO}_3$ であることが好ましく、 $\text{Cs}_{0.33}\text{WO}_3$ であることが更に好ましい。

酸化タングステン系化合物は、例えば、住友金属鉱山株式会社製のYMF-02などのタングステン微粒子の分散物として入手可能である。

[0101] 無機微粒子の平均粒子径は、800nm以下が好ましく、400nm以下がより好ましく、200nm以下が更に好ましい。無機微粒子の平均粒子径がこのような範囲であることによって、可視光領域における透光性をより確実にすることができる。光酸乱を回避する観点からは、平均粒子径は小さいほど好ましいが、製造時における取り扱い容易性などの理由から、無機微粒子の平均粒子径は、通常、1nm以上である。

無機微粒子の含有量は、近赤外線吸収性組成物の全固形分に対して、0.01～30質量%が好ましい。下限は、0.1質量%以上が好ましく、1質量%以上がさらに好ましい。上限は、20質量%以下が好ましく、10質量%以下がさらに好ましい。

[0102] <<溶剤>>

本発明の近赤外線吸収性組成物は、溶剤を含有していてもよい。溶剤は、特に制限はなく、各成分を均一に溶解或いは分散しうるものであれば、目的に応じて適宜選択することができる。例えば、水、有機溶剤を用いることができる。また、水と有機溶剤とを併用することもできる。水と有機溶剤とを併用することで、M-Xで表される部分構造を有する化合物の加水分解を進行させて、架橋反応が進行しやすくなり、硬化膜の耐湿性をより向上できる。

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

アルコール類、芳香族炭化水素類、ハロゲン化炭化水素類の具体例として

は、特開 2012-194534 号公報段落 0136 等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。

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

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

溶剤の含有量は、本発明の近赤外線吸収性組成物の全固形分が 5～60 質量%となる量が好ましく、10～40 質量%となる量がより好ましい。

また、水と有機溶剤とを併用する場合、水と有機溶剤とを質量比で、0.1：99.9～30：70 が好ましく、0.2：99.8～20：80 がより好ましく、0.5：99.5～10：90 が更に好ましい。

溶剤は 1 種類のみでも、2 種類以上でもよく、2 種類以上の場合、合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0103] <<硬化性化合物>>

本発明の近赤外線吸収性組成物は、上述した M-X で表される部分構造を有する化合物以外の硬化性化合物を含有してもよい。硬化性化合物は、重合性基を有する化合物（以下、「重合性化合物」ということがある）であってもよいし、バインダー等の非重合性化合物であってもよい。硬化性化合物は、モノマー、オリゴマー、プレポリマー、ポリマーなどの化学的形態のいずれであってもよい。硬化性化合物としては、例えば、特開 2014-41318 号公報の段落 0070～0191（対応する国際公開 WO 2014/017669 号パンフレットの段落 0071～0192）、特開 2014-3

2380号公報の段落0045～0216等の記載を参酌でき、この内容は本願明細書に組み込まれる。

硬化性化合物としては、重合性化合物が好ましい。重合性化合物としては、例えば、エチレン性不飽和結合、環状エーテル（エポキシ、オキセタン）等の重合性基を含む化合物が挙げられる。エチレン性不飽和結合としては、ビニル基、スチリル基、（メタ）アクリロイル基、アリル基が好ましい。重合性化合物は、重合性基を1個有する単官能化合物であってもよいし、重合性基を2個以上有する多官能化合物であってもよいが、多官能化合物であることが好ましい。近赤外線吸収性組成物が、多官能化合物を含有することにより、耐熱性をより向上させることができる。

硬化性化合物としては、単官能の（メタ）アクリレート、多官能の（メタ）アクリレート（好ましくは3～6官能の（メタ）アクリレート）、多塩基酸変性アクリルオリゴマー、エポキシ樹脂、多官能のエポキシ樹脂などが挙げられる。

本発明の近赤外線吸収性組成物が硬化性化合物を含有する場合、硬化性化合物の含有量は、近赤外線吸収性組成物の全固形分に対して、1～90質量％が好ましい。下限は、5質量％以上が好ましく、10質量％以上がより好ましく、20質量％以上が更に好ましい。上限は、80質量％以下が好ましく、75質量％以下がより好ましい。また、硬化性化合物として、重合性基を有する繰り返し単位を含む重合体を用いる場合、硬化性化合物の含有量は、近赤外線吸収性組成物の全固形分に対して10～75質量％が好ましい。下限は20質量％以上が好まし。上限は65質量％以下が好ましく、60質量％以下がさらに好ましい。

硬化性化合物は、1種類のみでもよく、2種類以上でもよい。2種類以上の場合、合計量が上記範囲となることが好ましい。

本発明の近赤外線吸収性組成物は、硬化性化合物を実質的に含有しないこともできる。「硬化性化合物を実質的に含有しない」とは、例えば、近赤外線吸収性組成物の全固形分に対して、0.5質量％以下が好ましく、0.1

質量%以下がより好ましく、含有しないことが一層好ましい。

[0104] <<<エチレン性不飽和結合を含む化合物>>>

本発明では、硬化性化合物として、エチレン性不飽和結合を含む化合物を用いることができる。エチレン性不飽和結合を含む化合物の例としては、特開2013-253224号公報の段落0033～0034の記載を参酌することができ、この内容は本明細書に組み込まれる。

エチレン性不飽和結合を含む化合物としては、エチレンオキシ変性ペンタエリスリトールテトラアクリレート（市販品としては、NKエステルATM-35E；新中村化学社製）、ジペンタエリスリトールトリアクリレート（市販品としては、KAYARAD D-330；日本化薬株式会社製）、ジペンタエリスリトールテトラアクリレート（市販品としては、KAYARAD D-320；日本化薬株式会社製）ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート（市販品としては KAYARAD D-310；日本化薬株式会社製）、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート（市販品としては、KAYARAD DPHA；日本化薬株式会社製、A-DPH-12E；新中村化学工業社製）、およびこれらの（メタ）アクリロイル基がエチレングリコール、プロピレングリコール残基を介している構造が好ましい。またこれらのオリゴマータイプも使用できる。

また、特開2013-253224号公報の段落0034～0038の重合性化合物の記載を参酌することができ、この内容は本明細書に組み込まれる。

また、特開2012-208494号公報段落0477（対応する米国特許出願公開第2012/0235099号明細書の[0585]）に記載の重合性モノマー等が挙げられ、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。

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

も好ましい。これらのオリゴマータイプも使用できる。例えば、RP-1040（日本化薬株式会社製）などが挙げられる。

[0105] エチレン性不飽和結合を含む化合物は、カルボキシル基、スルホ基、リン酸基等の酸基を有していてもよい。

酸基とエチレン性不飽和結合を含む化合物としては、脂肪族ポリヒドロキシ化合物と不飽和カルボン酸とのエステルなどが挙げられる。脂肪族ポリヒドロキシ化合物の未反応のヒドロキシル基に、非芳香族カルボン酸無水物を反応させて酸基を持たせた化合物が好ましく、特に好ましくは、このエステルにおいて、脂肪族ポリヒドロキシ化合物がペンタエリスリトールおよび／またはジペンタエリスリトールであるものである。市販品としては、例えば、東亜合成株式会社製の多塩基酸変性アクリルオリゴマーとして、アロニックスシリーズのM-305、M-510、M-520などが挙げられる。

酸基とエチレン性不飽和結合を含む化合物の酸価は、0.1～40 mg KOH/g が好ましい。下限は5 mg KOH/g 以上が好ましい。上限は、30 mg KOH/g 以下が好ましい。

[0106] <<<エポキシ基またはオキセタニル基を有する化合物>>>

本発明では、硬化性化合物として、エポキシ基またはオキセタニル基を有する化合物を用いることができる。エポキシ基またはオキセタニル基を有する化合物としては、側鎖にエポキシ基を有するポリマー、分子内に2個以上のエポキシ基を有するモノマーまたはオリゴマーなどが挙げられる。例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、脂肪族エポキシ樹脂等を挙げることができる。また単官能または多官能グリシジルエーテル化合物も挙げられ、多官能脂肪族グリシジルエーテル化合物が好ましい。

重量平均分子量は、500～5000000が好ましく、1000～500000がより好ましい。

これらの化合物は、市販品を用いてもよいし、ポリマーの側鎖へエポキシ

基を導入することによっても得られるものを用いてもよい。

[0107] 市販品としては、例えば、特開2012-155288号公報段落0191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。

また、デナコール EX-212L、EX-214L、EX-216L、EX-321L、EX-850L（以上、ナガセケムテックス(株)製）等の多官能脂肪族グリシジルエーテル化合物が挙げられる。これらは、低塩素品であるが、低塩素品ではない、EX-212、EX-214、EX-216、EX-321、EX-850なども同様に使用できる。

その他にも、ADEKA RESIN EP-4000S、同EP-4003S、同EP-4010S、同EP-4011S（以上、(株)ADEKA製）、NC-2000、NC-3000、NC-7300、XD-1000、EPPN-501、EPPN-502（以上、(株)ADEKA製）、JER1031S、セロキサイド2021P、セロキサイド2081、セロキサイド2083、セロキサイド2085、EHPE3150、EPOLEAD PB 3600、同PB 4700（以上、ダイセル化学工業(株)製）、サイクロマーP ACA 200M、同ACA 230AA、同ACA Z250、同ACA Z251、同ACA Z300、同ACA Z320（以上、ダイセル化学工業(株)製）等も挙げられる。

さらに、フェノールノボラック型エポキシ樹脂の市販品として、JER-157S65、JER-152、JER-154、JER-157S70（以上、三菱化学(株)製）等が挙げられる。

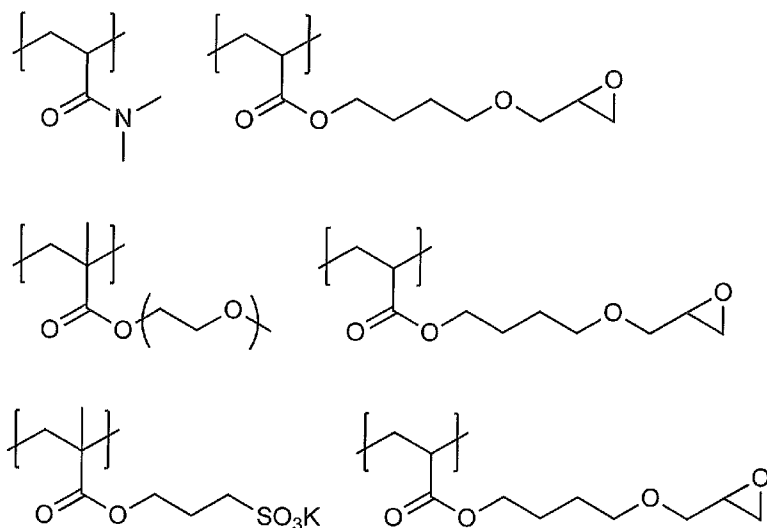
また、側鎖にオキセタニル基を有するポリマー、分子内に2個以上のオキセタニル基を有する重合性モノマーまたはオリゴマーの具体例としては、アロンオキセタンOXT-121、OXT-221、OX-SQ、PNOX（以上、東亜合成(株)製）を用いることができる。

エポキシ基を有する化合物としては、グリシジル（メタ）アクリレートやアリルグリシジルエーテル等のエポキシ基としてグリシジル基を有するものも使用可能であるが、好ましいものは脂環式エポキシ基を有する不飽和化合

物である。このようなものとしては例えば特開２００９－２６５５１８号公報段落００４５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。

エポキシ基またはオキシタニル基を含む化合物は、エポキシ基またはオキシタニル基を繰り返し単位として有する重合体を含んでいてもよい。具体的には、下記の繰り返し単位を有する重合体（共重合体）が挙げられる。

[0108] [化26]



[0109] <<<その他の硬化性化合物>>>

本発明では、硬化性化合物として、カプロラクトン変性構造を有する重合性化合物を用いることができる。

カプロラクトン変性構造を有する重合性化合物としては、特開２０１３－２５３２２４号公報の段落００４２～００４５の記載を参酌することができ、この内容は本明細書に組み込まれる。

カプロラクトン変性構造を有する重合性化合物は、例えば、日本化薬（株）からＫＡＹＡＲＡＤ ＤＰＣＡシリーズとして市販されている、ＤＰＣＡ－２０、ＤＰＣＡ－３０、ＤＰＣＡ－６０、ＤＰＣＡ－１２０等、サートマー社製のエチレンオキシ鎖を４個有する４官能アクリレートであるＳＲ－４９４、イソブチレンオキシ鎖を３個有する３官能アクリレートであるＴＰＡ－３３０などが挙げられる。

[0110] <<バインダーポリマー>>

本発明の近赤外線吸収性組成物は、膜特性向上などの目的で、上述したM-Xで表される部分構造を有する化合物以外のバインダーポリマーを含むことができる。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、塗布適正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]）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。

本発明の近赤外線吸収性組成物がバインダーポリマーを含有する場合、バインダーポリマーの含有量は、近赤外線吸収性組成物の全固形分に対して、1～80質量%が好ましい。下限は5質量%以上が好ましく、7質量%以上がより好ましい。上限は50質量%以下が好ましく、30質量%以下がより好ましい。

[0111] <<界面活性剤>>

本発明の近赤外線吸収性組成物は、上述したM-Xで表される部分構造を有する化合物以外の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。本発明の近赤外線吸収性組成物が界面活性剤を含有する場合、界面活性剤の含有量は、近赤外線吸収性組成物の全固形分に対して、0.0001～2質量%が好ましい。下限は、0.005質量%以上が好ましく、0.01質量%以上が更に好ましい。上限は、1.0質量%以下が好ましく、0.1質量%以下が更に好ましい。

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。本発明の近赤外線吸収性組成物は、フッ素系界面活性剤およびシリコーン系界面活性剤の少なくとも一方を含有することが好ましい。これによれば、被塗布面と塗布液との界面張力が低下して、被

塗布面への濡れ性が改善される。このため、近赤外線吸収性組成物の液特性（特に、流動性）が向上し、塗布厚の均一性や省液性がより改善する。その結果、少量の液量で数 μm 程度の薄膜を形成した場合であっても、厚みムラの小さい均一厚の膜形成をより好適に行える。

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

フッ素系界面活性剤として具体的には、特開2014-41318号公報の段落0060～0064（対応する国際公開WO2014/17669号パンフレットの段落0060～0064）等に記載の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。

[0112] ノニオン系界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、グリセリン脂肪酸エステル、オキシエチレンオキシプロピレンブロックコポリマー、アセチレングリコール系界面活性剤、アセチレン系ポリオキシエチレンオキシド等が挙げられる。これらは単独あるいは2種以上を用いることができる。

具体的な商品名としては、サーフィノール61、82、104、104E、104H、104A、104BC、104DPM、104PA、104PG-50、104S、420、440、465、485、504、CT-111、CT-121、CT-131、CT-136、CT-141、CT-151、CT-171、CT-324、DF-37、DF-58、DF-75、DF-110D、DF-210、GA、OP-340、PSA-204、PSA-216、PSA-336、SE、SE-F、TG、GA、ダイノール604（以上、日信化学（株）及びAir Products & Chem

i c a l s社)、オルフィンA、B、AK-02、CT-151W、E1004、E1010、P、SPC、STG、Y、32W、PD-001、PD-002W、PD-003、PD-004、EXP. 4001、EXP. 4036、EXP. 4051、AF-103、AF-104、SK-14、AE-3(以上、日信化学(株))アセチレノールE00、E13T、E40、E60、E81、E100、E200(以上全て商品名、川研ファインケミカル(株)社製)等を挙げることができる。なかでも、オルフィンE1010が好適である。

その他、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。

[0113] 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。

[0114] シリコン系界面活性剤としては、例えば、特開2012-208494号公報段落0556(対応する米国特許出願公開第2012/0235099号明細書の[0682])等に記載のシリコン系界面活性剤が挙げられ、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。また、東レ・ダウコーニング(株)製「トーレシリコンSF8410」、「同SF8427」、「同SH8400」、「ST80PA」、「ST83PA」、「ST86PA」、モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ社製「TSF-400」、「TSF-401」、「TSF-410」、「TSF-4446」信越シリコン株式会社製「KP321」、「KP323」、「KP324」、「KP340」等も例示される。

[0115] <<重合開始剤>>

本発明の近赤外線吸収性組成物は、重合開始剤を含んでいてもよい。重合開始剤としては、光、熱のいずれか或いはその双方により重合性化合物の重合を開始する能力を有する限り、特に制限はないが、光重合性化合物（光重合開始剤）が好ましい。光で重合を開始させる場合、紫外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。

[0116] 重合開始剤としては、芳香族基を有する化合物が好ましい。例えば、アシルホスフィン化合物、アセトフェノン化合物、 α -アミノケトン化合物、ベンゾフェノン化合物、ベンゾインエーテル化合物、ケタール誘導体化合物、チオキサントン化合物、オキシム化合物、ヘキサアリールビイミダゾール化合物、トリハロメチル化合物、アゾ化合物、有機過酸化物、ジアゾニウム化合物、ヨードニウム化合物、スルホニウム化合物、アジニウム化合物、メタロセン化合物等のオニウム塩化合物、有機硼素塩化合物、ジスルホン化合物、チオール化合物などが挙げられる。

重合開始剤は、特開2013-253224号公報の段落0217～0228の記載を参酌することができ、この内容は本明細書に組み込まれる。

[0117] 重合開始剤は、オキシム化合物、アセトフェノン化合物またはアシルホスフィン化合物が好ましい。

オキシム化合物の市販品としては、IRGACURE-OXE01（BASF社製）、IRGACURE-OXE02（BASF社製）、TR-PBG-304（常州強力電子新材料有限公司社製）、アデカアークルズNCI-831（ADEKA社製）、アデカアークルズNCI-930（ADEKA社製）等を用いることができる。

アセトフェノン化合物の市販品としては、IRGACURE-907、IRGACURE-369、IRGACURE-379（商品名：いずれもBASF社製）等を用いることができる。

アシルホスフィン化合物の市販品としては、IRGACURE-819、

DAROCUR-TPO（商品名：いずれもBASF社製）等を用いることができる。

本発明の近赤外線吸収性組成物が重合開始剤を含有する場合、重合開始剤の含有量は、近赤外線吸収性組成物の全固形分に対して、0.01～30質量％が好ましい。下限は、0.1質量％以上が好ましい。上限は、20質量％以下が好ましく、15質量％以下がより好ましい。

重合開始剤は1種類のみでも、2種類以上でもよく、2種類以上の場合は、合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0118] <<その他の成分>>

本発明の近赤外線吸収性組成物で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及びその他の助剤類（例えば、導電性粒子、充填剤、消泡剤、難燃剤、レベリング剤、剥離促進剤、酸化防止剤、香料、表面張力調整剤、連鎖移動剤など）を併用してもよい。

これらの成分を適宜含有させることにより、目的とする近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以降（対応する米国特許出願公開第2013/0034812号明細書の[0237]以降）の記載、特開2008-250074号公報の段落番号0101～0104、0107～0109等の記載を参酌でき、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。

[0119] <近赤外線吸収性組成物の調製、用途>

本発明の近赤外線吸収性組成物は、液状とすることができるため、例えば、本発明の近赤外線吸収性組成物を基材などに適用し、乾燥させることにより近赤外線カットフィルタを容易に製造できる。

本発明の近赤外線吸収性組成物の粘度は、塗布により近赤外線カットフィルタを形成する場合は、1～3000mPa・sであることが好ましい。下

限は、 $10\text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以上が好ましく、 $100\text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以上が更に好ましい。上限は、 $2000\text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以下が好ましく、 $1500\text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以下が更に好ましい。

本発明の近赤外線吸収性組成物の全固形分は、塗布方法により変更されるが、例えば、 $1 \sim 50$ 質量%であることが好ましい。下限は 10 質量%以上がより好ましい。上限は 30 質量%以下がより好ましい。

[0120] 本発明の近赤外線吸収性組成物の用途は、特に限定されないが、近赤外線カットフィルタ等の形成に好ましく用いることができる。例えば、固体撮像素子の受光側における近赤外線カットフィルタ（例えば、ウエハーレベルレンズに対する近赤外線カットフィルタ用など）、固体撮像素子の裏面側（受光側とは反対側）における近赤外線カットフィルタなどに好ましく用いることができる。特に、固体撮像素子の受光側における近赤外線カットフィルタとして好ましく用いることができる。

また、本発明の近赤外線吸収性組成物によれば、可視領域では高い透過率を維持しつつ、高い近赤外線遮蔽性を実現でき、更には耐熱性に優れた近赤外線カットフィルタが得られる。

[0121] <近赤外線カットフィルタ>

次に、本発明の近赤外線カットフィルタについて説明する。

本発明の近赤外線カットフィルタは、上述した本発明の近赤外線吸収性組成物を用いてなるものである。

本発明の近赤外線カットフィルタは、光透過率が以下の（１）～（９）のうちの少なくとも１つの条件を満たすことが好ましく、以下の（１）～（８）のすべての条件を満たすことがより好ましく、（１）～（９）のすべての条件を満たすことがさらに好ましい。

（１）波長 400 nm での光透過率は 80% 以上が好ましく、 90% 以上がより好ましく、 92% 以上がさらに好ましく、 95% 以上が特に好ましい。

（２）波長 450 nm での光透過率は 80% 以上が好ましく、 90% 以上がより好ましく、 92% 以上がさらに好ましく、 95% 以上が特に好ましい。

(3) 波長500nmでの光透過率は80%以上が好ましく、90%以上がより好ましく、92%以上がさらに好ましく、95%以上が特に好ましい。

(4) 波長550nmでの光透過率は80%以上が好ましく、90%以上がより好ましく、92%以上がさらに好ましく、95%以上が特に好ましい。

(5) 波長700nmでの光透過率は20%以下が好ましく、15%以下がより好ましく、10%以下がさらに好ましく、5%以下が特に好ましい。

(6) 波長750nmでの光透過率は20%以下が好ましく、15%以下がより好ましく、10%以下がさらに好ましく、5%以下が特に好ましい。

(7) 波長800nmでの光透過率は20%以下が好ましく、15%以下がより好ましく、10%以下がさらに好ましく、5%以下が特に好ましい。

(8) 波長850nmでの光透過率は20%以下が好ましく、15%以下がより好ましく、10%以下がさらに好ましく、5%以下が特に好ましい。

(9) 波長900nmでの光透過率は20%以下が好ましく、15%以下がより好ましく、10%以下がさらに好ましく、5%以下が特に好ましい。

[0122] 近赤外線カットフィルタは、波長400～550nmの全ての範囲での光透過率が85%以上であることが好ましく、90%以上であることがより好ましく、95%以上であることが更に好ましい。可視領域での透過率の高いほど好ましく、波長400～550nmで高透過率となることが好ましい。また、波長700～800nmの範囲の少なくとも1点での光透過率が20%以下であることが好ましく、波長700～800nmの全ての範囲での光透過率が20%以下であることがさらに好ましい。

近赤外線カットフィルタの膜厚は、目的に応じて適宜選択することができる。例えば、500 μ m以下が好ましく、300 μ m以下がより好ましく、250 μ m以下がさらに好ましく、200 μ m以下が特に好ましい。膜厚の下限は、例えば、0.1 μ m以上が好ましく、0.2 μ m以上がより好ましく、0.5 μ m以上がより好ましい。

本発明の近赤外線吸収性組成物によれば、高い近赤外線遮蔽性を有することから、近赤外線カットフィルタの膜厚を薄くすることができる。

[0123] 本発明の近赤外線カットフィルタは、85℃／相対湿度85％の高温高湿下で1時間放置する前後での、下記式で求められる吸光度比の変化率がそれぞれ7％以下であることが好ましく、4％以下であることがより好ましく、2％以下であることがさらに好ましい。吸光度比の変化率が上記範囲であれば、耐湿性に優れる。

吸光度比の変化率(%) = $\left| \frac{\text{試験前における吸光度比} - \text{試験後における吸光度比}}{\text{試験前における吸光度比}} \right| \times 100$ (%)

ここで、吸光度比とは、下記式で表される値である。

吸光度比 = (近赤外線カットフィルタの波長700～1400nmにおける最大吸光度／近赤外線カットフィルタの波長400～700nmにおける最小吸光度)

本発明の近赤外線カットフィルタは、200℃で5分間加熱した前後における、波長400nmの吸光度の変化率および波長800nmの吸光度の変化率がいずれも7％以下であることが好ましく、5％以下であることが特に好ましい。吸光度の変化率が上記範囲であれば、耐熱性に優れる。

[0124] 本発明の近赤外線カットフィルタは、近赤外線を吸収・カットする機能を有するレンズ（デジタルカメラや携帯電話や車載カメラ等のカメラ用レンズ、f-θレンズ、ピックアップレンズ等の光学レンズ）および半導体受光素子用の光学フィルター、省エネルギー用に熱線を遮断する近赤外線吸収フィルムや近赤外線吸収板、太陽光の選択的な利用を目的とする農業用コーティング剤、近赤外線の吸収熱を利用する記録媒体、電子機器用や写真用近赤外線フィルター、保護めがね、サングラス、熱線遮断フィルム、光学文字読み取り記録、機密文書複写防止用、電子写真感光体、レーザー溶着、などに用いられる。またCCDカメラ用ノイズカットフィルター、CMOSイメージセンサ用フィルターとしても有用である。

[0125] <近赤外線カットフィルタの製造方法>

本発明の近赤外線カットフィルタは、本発明の近赤外線吸収性組成物を適用する工程を経て製造できる。具体的には、本発明の近赤外線吸収性組成物

を支持体に適用することにより膜を形成する工程、膜を乾燥する工程を経て製造できる。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。また、更にパターンを形成する工程を行ってもよい。

膜を形成する工程は、例えば、本発明の近赤外線吸収性組成物を、支持体に滴下法（ドロップキャスト）、スピンコーター、スリットスピンコーター、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。滴下法（ドロップキャスト）の場合、所定の膜厚で、均一な膜が得られるように、支持体上にフォトレジストを隔壁とする近赤外線吸収性組成物の滴下領域を形成することが好ましい。近赤外線吸収性組成物の滴下量および固形分濃度、滴下領域の面積を調整することで、所望の膜厚が得られる。乾燥後の膜の厚みとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

支持体は、ガラスなどからなる透明基板であってもよい。また、固体撮像素子であってもよい。また、固体撮像素子の受光側に設けられた別の基板であってもよい。また、固体撮像素子の受光側に設けられた平坦化層等の層であっても良い。

膜を乾燥する工程において、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。例えば、60～150℃の温度で、30秒間～15分間が好ましい。

パターンを形成工程としては、例えば、本発明の近赤外線吸収性組成物を支持体上に適用して膜状の組成物層を形成する工程と、組成物層をパターン状に露光する工程と、未露光部を現像除去してパターンを形成する工程とを含む方法などが挙げられる。パターンを形成する工程としては、フォトリソグラフィ法でパターン形成してもよいし、ドライエッチング法でパターンを形成してもよい。

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

程)、硬化処理工程、後加熱工程(ポストバーク工程)などが挙げられる。

[0126] <<前加熱工程・後加熱工程>>

前加熱工程および後加熱工程における加熱温度は、80～200℃が好ましい。上限は150℃以下が好ましい。下限は90℃以上が好ましい。

前加熱工程および後加熱工程における加熱時間は、30～240秒が好ましい。上限は180秒以下が好ましい。下限は60秒以上が好ましい。

[0127] <<硬化処理工程>>

硬化処理工程は、必要に応じ、形成された上記膜に対して硬化処理を行う工程であり、この処理を行うことにより、近赤外線カットフィルタの機械的強度が向上する。

硬化処理工程としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。例えば、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5～3000mJ/cm²が好ましい。上限は、2000mJ/cm²以下が好ましく、1000mJ/cm²以下がより好ましい。下限は、10mJ/cm²以上が好ましく、50mJ/cm²以上がより好ましい。

全面露光処理の方法としては、例えば、形成された膜の全面を露光する方法が挙げられる。近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、重合性化合物の硬化が促進され、膜の硬化が更に進行し、機械的強度、耐久性が改良される。

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。

また、全面加熱処理の方法としては、形成された上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、 $100\sim 260^{\circ}\text{C}$ が好ましい。下限は 120°C 以上が好ましく、 160°C 以上がより好ましい。上限は 240°C 以下が好ましく、 220°C 以下がより好ましい。加熱温度が上記範囲であれば、強度に優れた膜が得られやすい。

全面加熱における加熱時間は、 $1\sim 180$ 分が好ましい。下限は3分以上が好ましい。上限は 120 分以下が好ましい。

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。

[0128] <カメラモジュール、カメラモジュールの製造方法>

本発明のカメラモジュールは、固体撮像素子と、固体撮像素子の受光側に配置された近赤外線カットフィルタとを有する。

また、本発明のカメラモジュールの製造方法は、固体撮像素子の受光側において、上述した本発明の近赤外線吸収性組成物を塗布する工程を有する。

[0129] 図1は、本発明の実施形態に係る近赤外線カットフィルタを有するカメラモジュールの構成を示す概略断面図である。

カメラモジュール10は、例えば、固体撮像素子11と、固体撮像素子の主面側（受光側）に設けられた平坦化層12と、近赤外線カットフィルタ13と、近赤外線カットフィルタの上方に配置され内部空間に撮像レンズ14を有するレンズホルダー15と、を備える。

カメラモジュール10では、外部からの入射光11が、撮像レンズ14、近赤外線カットフィルタ13、平坦化層12を順次透過した後、固体撮像素子11の撮像素子部に到達するようになっている。

固体撮像素子11は、例えば、基体であるシリコン基板16の主面に、フォトダイオード、層間絶縁膜（図示せず）、ベース層（図示せず）、カラー

フィルタ 17、オーバーコート（図示せず）、マイクロレンズ 18 をこの順に備えている。カラーフィルタ 17（赤色のカラーフィルタ、緑色のカラーフィルタ、青色のカラーフィルタ）やマイクロレンズ 18 は、固体撮像素子 11 に対応するように、それぞれ配置されている。

また、平坦化層 12 の表面に近赤外線カットフィルタ 13 が設けられる代わりに、マイクロレンズ 18 の表面、ベース層とカラーフィルタ 17 との間、または、カラーフィルタ 17 とオーバーコートとの間に、近赤外線カットフィルタ 13 が設けられる形態であってもよい。例えば、近赤外線カットフィルタ 13 は、マイクロレンズ表面から 2 mm 以内（より好ましくは 1 mm 以内）の位置に設けられていてもよい。この位置に設けると、近赤外線カットフィルタを形成する工程が簡略化でき、マイクロレンズへの不要な近赤外線を十分にカットすることができるので、近赤外線遮蔽性をより高めることができる。

本発明の近赤外線カットフィルタは、半田リフロー工程に供することができる。半田リフロー工程によりカメラモジュールを製造することによって、半田付けを行うことが必要な電子部品実装基板等の自動実装化が可能となり、半田リフロー工程を用いない場合と比較して、生産性を格段に向上することができる。更に、自動で行うことができるため、低コスト化を図ることもできる。半田リフロー工程に供される場合、250～270℃程度の温度にさらされることとなるため、近赤外線カットフィルタは、半田リフロー工程に耐え得る耐熱性（以下、「耐半田リフロー性」ともいう。）を有することが好ましい。

本明細書中で、「耐半田リフロー性を有する」とは、200℃で10分間の加熱を行う前後で近赤外線カットフィルタとしての特性を保持することという。より好ましくは、230℃で10分間の加熱を行う前後で特性を保持することである。更に好ましくは、250℃で3分間の加熱を行う前後で特性を保持することである。耐半田リフロー性を有しない場合には、上記条件で保持した場合に、近赤外線カットフィルタの近赤外線遮蔽性が低下したり

、膜としての機能が不十分となる場合がある。

また本発明は、リフロー処理する工程を含む、カメラモジュールの製造方法にも関する。本発明の近赤外線カットフィルタは、リフロー工程があっても、近赤外線遮蔽性が維持されるので、小型軽量・高性能化されたカメラモジュールの特性を損なうことがない。

[0130] 図2～4は、カメラモジュールにおける近赤外線カットフィルタ周辺部分の一例を示す概略断面図である。

図2に示すように、カメラモジュールは、固体撮像素子11と、平坦化層12と、紫外・赤外光反射膜19と、透明基材20と、近赤外線吸収層（近赤外線カットフィルタ）21と、反射防止層22とをこの順に有していてもよい。

紫外・赤外光反射膜19は、近赤外線カットフィルタの機能を付与または高める効果を有し、例えば、特開2013-68688号公報の段落0033～0039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。

透明基材20は、可視領域の波長の光を透過するものであり、例えば、特開2013-68688号公報の段落0026～0032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。

近赤外線吸収層21は、上述した本発明の近赤外線吸収性組成物を塗布することにより形成することができる。

反射防止層22は、近赤外線カットフィルタに入射する光の反射を防止することにより透過率を向上させ、効率よく入射光を利用する機能を有するものであり、例えば、特開2013-68688号公報の段落0040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。

[0131] 図3に示すように、カメラモジュールは、固体撮像素子11と、近赤外線吸収層（近赤外線カットフィルタ）21と、反射防止層22と、平坦化層12と、反射防止層22と、透明基材20と、紫外・赤外光反射膜19とをこの順に有していてもよい。

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

実施例

[0132] 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。

[0133] (M-Xで表される化合物（ポリマー）の合成)

<ポリマー（P-1）～（P-15）の合成>

3つ口フラスコに1-メトキシ-2-プロパノール（20g）を入れ、窒素雰囲気下において85℃に昇温した。メタクリル酸2-エチルヘキシル（16.35g）、メタクリル酸3-（トリメトキシシリル）プロピル（13.65g）、およびV-601（和光純薬工業株式会社製アゾ系重合開始剤，1.27g）を1-メトキシ-2-プロパノール（50g）に溶解させた溶液を2時間かけて滴下した。滴下終了後4時間攪拌し反応を終了させることで、上記した構造式のポリマー（P-1）を得た。ポリマー（P-1）の重量平均分子量は20,000であった。

上記した構造式のポリマー（P-2）～（P-15）についても、ポリマー（P-1）と同様の方法で得た。ポリマー（P-2）～（P-5）、（P-8）～（P-15）、の重量平均分子量は20,000であった。また、ポリマー（P-6）の重量平均分子量は5,000であった。また、ポリマー（P-7）の重量平均分子量は10,000であった。

[0134] <ポリマー（P-16）～（P-44）の合成>

ポリマー（P-1）と同様の方法で、上記した構造式のポリマー（P-16）～（P-44）を製造した。

[0135] (実施例1～50、比較例1) [近赤外線吸収性組成物の調製]

表1記載のM-Xで表される部分構造を有する化合物1と、表1記載のM-Xで表される部分構造を有する化合物2と、表1に記載の近赤外線吸収性化合物と、水と、プロピレングリコールモノメチルエーテル（PGME）とを、それぞれ表1に示す配合量で混合して、近赤外線吸収性組成物を調製した。

[0136] [表1]

	M-Xで表される部分構造 を有する化合物1		M-Xで表される部分構造 を有する化合物2		近赤外線吸収性化合物		水 質量比 [%]	PGME 質量比 [%]
	種類	質量比 [%]	種類	質量比 [%]	種類	質量比 [%]		
実施例1	P-1	10	—	0	銅錯体A	10	3	77
実施例2	P-2	10	—	0	銅錯体A	10	3	77
実施例3	P-3	10	—	0	銅錯体A	10	3	77
実施例4	P-4	10	—	0	銅錯体A	10	3	77
実施例5	P-5	10	—	0	銅錯体A	10	3	77
実施例6	P-6	10	—	0	銅錯体A	10	3	77
実施例7	P-7	10	—	0	銅錯体A	10	3	77
実施例8	P-8	10	—	0	銅錯体A	10	3	77
実施例9	P-9	10	—	0	銅錯体A	10	3	77
実施例10	P-10	10	—	0	銅錯体A	10	3	77
実施例11	P-11	10	—	0	銅錯体A	10	3	77
実施例12	P-12	10	—	0	銅錯体A	10	3	77
実施例13	P-13	10	—	0	銅錯体A	10	3	77
実施例14	P-14	10	—	0	銅錯体A	10	3	77
実施例15	P-15	10	—	0	銅錯体A	10	3	77
実施例16	P-5	8	フェニルトリメトキシシラン	2	銅錯体A	10	3	77
実施例17	P-5	8	デシルトリメトキシシラン	2	銅錯体A	10	3	77
実施例18	P-5	8	KBM-503	2	銅錯体A	10	3	77
実施例19	P-5	8	KR-9218	2	銅錯体A	10	3	77
実施例20	P-5	8	TC-100	2	銅錯体A	10	3	77
実施例21	P-5	8	ZC-540	2	銅錯体A	10	3	77
実施例22	P-1	10	—	0	銅錯体B	10	3	77
実施例23	P-1	10	—	0	銅錯体C	10	3	77
実施例24	P-1	10	—	0	銅錯体D	10	3	77
実施例25	P-1	19.9	—	0	IR色素A	0.1	3	77
実施例26	P-1	4	—	0	銅錯体A	16	3	77
実施例27	P-16	10	—	0	銅錯体A	10	3	77
実施例28	P-17	10	—	0	銅錯体A	10	3	77
実施例29	P-18	10	—	0	銅錯体A	10	3	77
実施例30	P-19	10	—	0	銅錯体A	10	3	77
実施例31	P-20	10	—	0	銅錯体A	10	3	77
実施例32	P-21	10	—	0	銅錯体A	10	3	77
実施例33	P-23	10	—	0	銅錯体A	10	3	77
実施例34	P-31	10	—	0	銅錯体A	10	3	77
実施例35	P-32	10	—	0	銅錯体A	10	3	77
実施例36	P-33	10	—	0	銅錯体A	10	3	77
実施例37	P-34	10	—	0	銅錯体A	10	3	77
実施例38	P-35	10	—	0	銅錯体A	10	3	77
実施例39	P-36	10	—	0	銅錯体A	10	3	77
実施例40	P-37	10	—	0	銅錯体A	10	3	77
実施例41	P-40	10	—	0	銅錯体A	10	3	77
実施例42	P-41	10	—	0	銅錯体A	10	3	77
実施例43	P-42	10	—	0	銅錯体A	10	3	77
実施例44	P-43	10	—	0	銅錯体A	10	3	77
実施例45	P-44	10	—	0	銅錯体A	10	3	77
実施例46	P-3	15	—	0	銅錯体E	5	3	77
実施例47	P-16	15	—	0	銅錯体E	5	3	77
実施例48	P-19	15	—	0	銅錯体E	5	3	77
実施例49	P-33	15	—	0	銅錯体E	5	3	77
実施例50	P-35	15	—	0	銅錯体E	5	3	77
比較例1	P-1	2	—	0	銅錯体A	18	3	77

[0137] 表1中に記載の化合物は以下の通りである。

<M-Xで表される部分構造を有する化合物1>

P-1~P-44: 上述した構造式のポリマー (P-1) ~ (P-44)

<M-Xで表される部分構造を有する化合物2>

KBM-503: KBM-503 (商品名、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、信越シリコーン社製)

KR-9218: KR-9218 (商品名、メチルフェニル系シリコーンアルコキシオリゴマー、信越シリコーン社製)

TC-100: オルガチックス TC-100 (商品名、チタンジイソプロポキシビス (アセチルアセトネート)、マツモトファインケミカル製)

ZC-540: オルガチックス ZC-540 (商品名、ジルコニウムトリブトキシモノアセチルアセトネート、マツモトファインケミカル製)

<近赤外線吸収性化合物>

銅錯体A: 下記 (M-1) を配位子として有する銅錯体。合成方法は後述する。

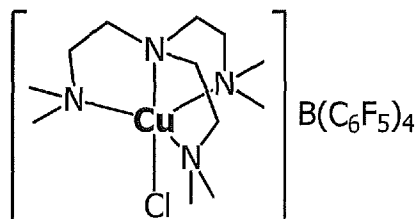
銅錯体B: 下記化合物 (A1-21) を配位子とする銅錯体。合成方法は後述する。

銅錯体C: フタル酸モノブチル銅、東京化成工業株式会社

銅錯体D: 下記化合物 (A2-1) を配位子とする銅錯体。合成方法は後述する。

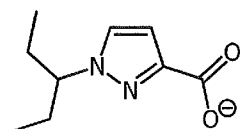
銅錯体E: 下記構造。下記化合物 (A2-14) を配位子とする銅錯体。合成方法は後述する。

[化27]

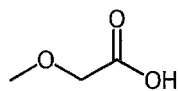


IR色素A: 下記化合物 (A-154)。合成方法は後述する。

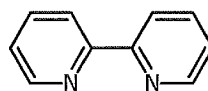
[化28]



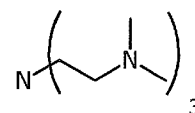
(M-1)



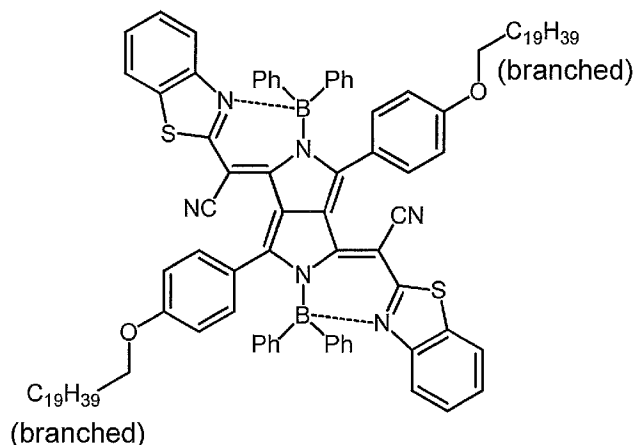
(A1-21)



(A2-1)



(A2-14)

**A-154**

[0138] <銅錯体 A の合成>

三ツ口フラスコに、窒素雰囲気下、ピラゾール-3-カルボン酸エチル 4.0 g、炭酸セシウム 11.16 g、3-ブロモペンタン 5.17 g、2,6-ジメチル-4-ヘプタノン 60 mL を加え、150℃で1時間加熱した。室温に冷却後、濾過により不溶物を除去し、濾液を濃縮して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：ヘキサン／酢酸エチル）で精製することにより、1-(3-ペンチル)ピラゾール-3-カルボン酸エチルを 3.3 g 得た。

フラスコに上記生成物を 0.87 g、エタノール 6 mL を加え、室温で攪拌しながら水 0.1 g、tert-ブトキシカリウム 0.46 g を加えた後、70℃で30分間攪拌した。室温に冷却後、硫酸銅 0.52 g を水 5 mL に溶かした溶液を加え、室温で一時間攪拌した。析出した固体を濾別し、減圧下で乾燥することで銅錯体 A を 0.7 g 得た。

[0139] <銅錯体 B の合成>

化合物 A 1-21 (886 mg, 9.84 mmol) をメタノール 20 mL

1 に溶解した。この溶液を 50℃ に昇温した後、水酸化銅 (449 mg、4.60 mmol) のメタノール溶液 (160 ml) を滴下し、50℃ にて 2 時間反応させた。反応終了後、エバポレータにて発生した水および溶剤を留去することで銅錯体 B (1.00 g) を得た。

[0140] <銅錯体 D の合成>

化合物 A2-1 (0.2 g、1.1 mmol) をエタノール 5 ml に溶解した。この溶液を 70℃ に昇温した後、酢酸銅 (0.2 g、1.1 mmol) のエタノール溶液 (5 ml) を滴下し、70℃ にて 2 時間反応させた。反応終了後、エバポレータにて発生した水および溶剤を留去することで銅錯体 D (0.6 g) を得た。

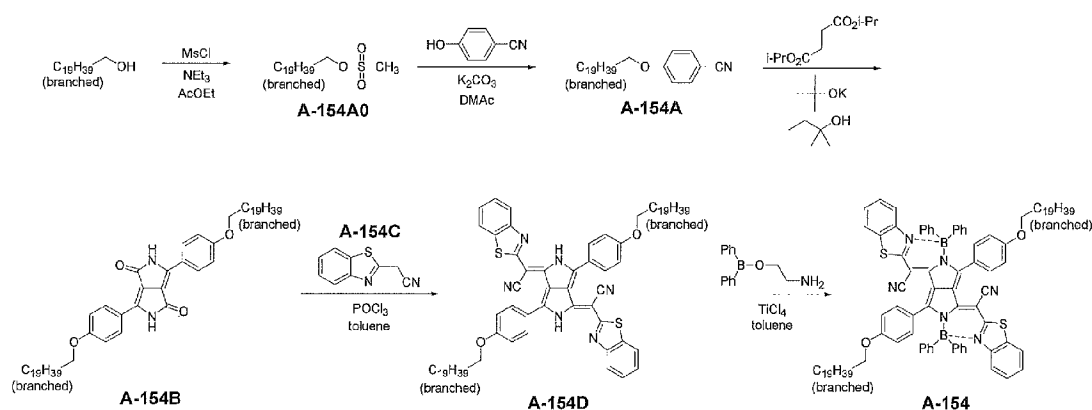
[0141] <銅錯体 E の合成>

メタノール中で化合物 (A2-14) と塩化銅 (II) 二水和物 (和光純薬製) を 1 : 1 のモル比で混合し、10 分間攪拌した反応液を減圧乾固させて固形物を得た。得られた固形物を水に溶解させ、攪拌しながら過剰量のテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ホウ酸リチウム (東京化成製) 水溶液を加えた。析出した固体を濾過により回収し、銅錯体 E を得た。

[0142] <IR 色素 A の合成>

下記スキームに従って、化合物 (A-154) を合成した。

[化29]



イソエイコサノール (ファインオキシコール 2000、日産化学工業 (株) 社製) 20.0 質量部、トリエチルアミン 8.13 質量部を酢酸エチル 4

0質量部中で攪拌し、 -10°C 下で、メタンスルホニルクロリド8.44質量部を滴下した。滴下終了後、 30°C で2時間反応させた。分液操作により有機層を取り出し、溶媒を減圧留去することで、淡黄色液体（A-154A体）25.5質量部を得た。

4-シアノフェノール7.82質量部、炭酸カリウム10.1質量部をジメチルアセトアミド25質量部中で攪拌し、上記で合成したD-154A0体を25.5質量部加えて、 100°C で6時間反応させた。分液操作により有機層を取り出し、有機層を水酸化ナトリウム水溶液で洗浄した後、溶媒を減圧留去することで、淡黄色液体（A-154A体）25.8質量部を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃) : δ 0.55–0.96 (m, 18H), 0.96–2.10 (m, 21H), 3.88 (m, 2H), 6.93 (d, 2H), 7.56 (d, 2H)

ジケトピロロピロール化合物（A-154B体）を、上記で合成したA-154A体13.1質量部を原料にして、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、橙色固体（A-154B体）7.33質量部を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃) : δ 0.55–0.96 (m, 36H), 0.96–2.10 (m, 42H), 3.95 (m, 4H), 7.06 (d, 4H), 8.30 (d, 4H), 8.99 (brs, 2H)

A-154B体7.2質量部、2-(2-ベンゾチアゾリル)アセトニトリル3.42質量部をトルエン30質量部中で攪拌し、オキシ塩化リン10.0質量部を加えて5時間加熱還流した。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することで、緑色固体（A-154D体）5.73質量部を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃) : δ 0.55–1.00 (m, 36H), 1.

0.0–2.10 (m, 42H), 3.97 (m, 4H), 7.11 (d, 4H), 7.28 (t, 2H), 7.43 (t, 2H), 7.67–7.75 (m, 6H), 7.80 (d, 2H), 13.16 (s, 2H)

ジフェニルボリン酸2-アミノエチルエステル2.53質量部、トルエン70質量部を40℃で攪拌し、塩化チタン3.56質量部を添加して30分間反応させた。A-154D体5.60質量部を添加し、外接温度130℃で1時間加熱還流させた。室温まで冷やし、メタノール80質量部を添加して結晶を析出させ、これをろ別した。得られた粗結晶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）で精製した後、さらにトルエン／メタノール溶媒を用いて再結晶することで、目的化合物である緑色結晶（A-154）を3.87質量部得た。

A-154の $\lambda_{\max}$ は、クロロホルム中で780nmであった。モル吸収係数は、クロロホルム中、 $2.21 \times 10^5 \text{ dm}^3/\text{mol} \cdot \text{cm}$ であった。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃) : δ 0.55–1.01 (m, 36H), 1.01–2.10 (m, 42H), 3.82 (m, 4H), 6.46 (s, 8H), 6.90–7.05 (m, 6H), 7.07–7.19 (m, 12H), 7.21–7.29 (m, 8H), 7.32 (d, 2H)

[0143] <近赤外線カットフィルタの作製>

上記近赤外線吸収性組成物を用いて、近赤外線カットフィルタを作製した。

ガラス基板上に、フォトレジストを塗布し、リソグラフィーによりパターンニングしてフォトレジストの隔壁を形成して近赤外線吸収性組成物の滴下領域を形成した。ガラス基板上の滴下領域に、各近赤外線吸収性組成物を3mL滴下し、24時間室温放置により乾燥させた。乾燥後の塗布膜の膜厚を評価したところ、膜厚は200 μm であった。

[0144] <<近赤外線遮蔽性評価>>

上記のようにして得た近赤外線カットフィルタにおける波長800nmの透過率を分光光度計U-4100（日立ハイテクノロジーズ社製）を用いて

測定した。近赤外線遮蔽性を以下の基準で評価した。結果を以下の表に示す。

- A : 800 nm の透過率 $\leq 5\%$
- B : $5\% < 800 \text{ nm}$ の透過率 $\leq 7\%$
- C : $7\% < 800 \text{ nm}$ の透過率 $\leq 10\%$
- D : $10\% < 800 \text{ nm}$ の透過率

[0145] <<可視透過性評価>>

上記のようにして得た近赤外線カットフィルタにおける波長 400 ~ 550 nm の透過率を分光光度計 U-4100 (日立ハイテクノロジーズ社製) を用いて測定した。可視透過性を以下の基準で評価した。結果を以下の表に示す。

- A : $95\% \leq$ 波長 400 ~ 550 nm の透過率の最小値
- B : $90\% \leq$ 波長 400 ~ 550 nm の透過率の最小値 $< 95\%$
- C : $80\% \leq$ 波長 400 ~ 550 nm の透過率の最小値 $< 90\%$
- D : 波長 400 ~ 550 nm の透過率の最小値 $< 80\%$

[0146] <<耐熱性評価>>

上記のようにして得た近赤外線カットフィルタを 200℃ で 5 分間放置した。耐熱性試験前と耐熱性試験後とのそれぞれにおいて、近赤外線カットフィルタの 800 nm における吸光度を測定し、 $((\text{試験前における吸光度} - \text{試験後における吸光度}) / \text{試験前における吸光度}) \times 100 (\%)$ で表される 800 nm の吸光度の変化率を求めた。400 nm における吸光度も測定し、 $((\text{試験後における吸光度} - \text{試験前における吸光度}) / \text{試験前における吸光度}) \times 100 (\%)$ で表される 400 nm の吸光度の変化率を求めた。それぞれの波長における耐熱性を以下の基準で評価した。吸光度の測定には、分光光度計 U-4100 (日立ハイテクノロジーズ社製) を用いた。

- A : 吸光度の変化率 $\leq 3\%$
- B : $3\% < \text{吸光度の変化率} \leq 6\%$
- C : $6\% < \text{吸光度の変化率} \leq 10\%$

D : 10% < 吸光度の変化率

[0147] <<耐湿性評価>>

上記のようにして得た近赤外線カットフィルタを85℃／相対湿度85%の高温高湿下で1時間放置した。耐湿性試験前と耐湿性試験後とのそれぞれにおいて、近赤外線カットフィルタの波長700～1400nmにおける最大吸光度(Absλmax)と、波長400～700nmにおける最小吸光度(Absλmin)とを、分光光度計U-4100(日立ハイテクノロジーズ社製)を用いて測定し、「Absλmax／Absλmin」で表される吸光度比を求めた。| (試験前における吸光度比－試験後における吸光度比) ／試験前における吸光度比×100 | (%) で表される吸光度比変化率を以下の基準で評価した。

A : 吸光度比変化率 ≤ 2%

B : 2% < 吸光度比変化率 ≤ 4%

C : 4% < 吸光度比変化率 ≤ 7%

D : 7% < 吸光度比変化率

[0148]

[表2]

	近赤外線 遮蔽性	可視 透過性	耐熱性		耐湿性
			400nm	800nm	
実施例1	A	B	B	A	A
実施例2	A	A	A	A	A
実施例3	A	B	B	A	A
実施例4	A	B	B	A	A
実施例5	A	B	B	A	A
実施例6	A	B	B	A	A
実施例7	A	B	B	A	A
実施例8	A	B	B	A	A
実施例9	A	A	A	A	A
実施例10	A	A	A	A	A
実施例11	A	B	B	A	A
実施例12	A	B	B	A	A
実施例13	A	B	B	A	A
実施例14	A	B	B	A	A
実施例15	A	B	B	A	A
実施例16	A	B	B	A	A
実施例17	A	B	B	A	A
実施例18	A	B	B	A	A
実施例19	A	B	B	A	A
実施例20	A	B	B	B	A
実施例21	A	B	B	B	A
実施例22	A	A	B	B	A
実施例23	B	B	B	B	A
実施例24	A	B	B	B	A
実施例25	A	C	A	A	A
実施例26	A	B	B	A	A
実施例27	A	B	B	A	A
実施例28	A	A	B	A	A
実施例29	A	B	B	A	A
実施例30	A	B	B	A	A
実施例31	A	B	B	A	A
実施例32	A	B	B	A	A
実施例33	A	B	B	A	A
実施例34	A	C	B	A	A
実施例35	A	B	B	A	A
実施例36	A	A	B	A	A
実施例37	A	B	B	A	A
実施例38	A	A	A	A	A
実施例39	A	B	A	A	A
実施例40	A	C	A	A	A
実施例41	A	A	A	A	A
実施例42	A	B	A	A	A
実施例43	A	B	A	A	A
実施例44	A	A	A	A	A
実施例45	A	B	A	A	A
実施例46	A	B	B	A	A
実施例47	A	B	B	A	A
実施例48	A	B	B	A	A
実施例49	A	A	B	A	A
実施例50	A	A	A	A	A
比較例1	A	C	C	B	C

[0149] 上記表2から明らかとなおり、本発明の近赤外線吸収性組成物は、高い近赤外線遮蔽性を維持しつつ、耐熱性に優れた硬化膜を形成することができた。また、耐湿性にも優れた硬化膜を形成することができた。

これに対し、比較例1は、耐熱性および耐湿性が劣っていた。

実施例 1～50 の近赤外線吸収性組成物において、組成物の全固形分に対する近赤外線吸収性化合物の含有量を 15 質量%、20 質量%、30 質量% または 40 質量%とした場合でも、それらと同様に優れた近赤外線遮蔽性が得られる。

実施例 1～50 の近赤外線吸収性組成物において、溶剤全質量に対する水の含有量を 1 質量%、2 質量%または 5 質量%とした場合でも、それらの近赤外線吸収性組成物と同様に優れた塗布性が得られる。

また、実施例 1～21、26～45 の近赤外線吸収性組成物において、銅錯体 A を、等量の上記 (A1-1)～(A-10)、(A1-12)～(A1-20)、(A1-22)～(A1-36)、(A2-2)～(A2-13)、(A2-15)、(A3-1)～(A3-18) で表される化合物を配位子として有する銅錯体に変更した場合でも、同様に優れた効果が得られる。

符号の説明

[0150] 10 カメラモジュール、11 固体撮像素子、12 平坦化層、13 近赤外線カットフィルタ、14 撮像レンズ、15 レンズホルダー、16 シリコン基板、17 カラーフィルタ、18 マイクロレンズ、19 紫外・赤外光反射膜、20 透明基材、21 近赤外線吸収層、22 反射防止層

請求の範囲

- [請求項1] M-Xで表される部分構造を有する化合物と、近赤外線吸収性化合物を含有する近赤外線吸収性組成物であって、
- 前記M-Xで表される部分構造を有する化合物の含有量が、前記近赤外線吸収性組成物の全固形分の15質量%以上である、近赤外線吸収性組成物；
- ただし、Mは、Si、Ti、ZrおよびAlから選択される原子であり、Xは、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アシルオキシ基、ホスホリルオキシ基、スルホニルオキシ基、アミノ基、オキシム基およびO=C(R^a)(R^b)から選択される1種であり、R^aおよびR^bは、それぞれ独立に1価の有機基を表し、Xが、O=C(R^a)(R^b)である場合、カルボニル基の酸素原子の非共有電子対でMと結合する。
- [請求項2] 前記M-Xで表される部分構造を有する化合物は、MがSiである、請求項1に記載の近赤外線吸収性組成物。
- [請求項3] 前記M-Xで表される部分構造を有する化合物は、Xがアルコキシ基である、請求項1または2に記載の近赤外線吸収性組成物。
- [請求項4] 前記M-Xで表される部分構造を有する化合物は、アクリル樹脂、アクリルアミド樹脂またはスチレン樹脂である、請求項1～3のいずれか1項に記載の近赤外線吸収性組成物。
- [請求項5] 前記M-Xで表される部分構造を有する化合物は、重量平均分子量が500～300000である、請求項1～4のいずれか1項に記載の近赤外線吸収性組成物。
- [請求項6] 前記近赤外線吸収性化合物は、銅化合物である、請求項1～5のいずれか1項に記載の近赤外線吸収性組成物。
- [請求項7] 請求項1～6のいずれか1項に記載の近赤外線吸収性組成物を用いて得られた近赤外線カットフィルタ。
- [請求項8] 固体撮像素子の受光側において、請求項1～6のいずれか1項に記載の近赤外線吸収性組成物を適用する工程を含む、近赤外線カットフ

フィルタの製造方法。

[請求項9] 請求項1～6のいずれか1項に記載の近赤外線吸収性組成物を用いて得られた近赤外線カットフィルタを有する固体撮像素子。

[請求項10] 固体撮像素子と、前記固体撮像素子の受光側に配置された近赤外線カットフィルタとを有し、前記近赤外線カットフィルタが請求項7に記載の近赤外線カットフィルタである、カメラモジュール。