明　細　書

発明の名称 ：

硬化性樹脂組成物、これを用いたイメージセンサチップの製造方法及びイメージセンサチップ

技術分野

[0001] 本発明は、硬化性樹脂組成物、これを用いたイメージセンサチップの製造方法及びイメージセンサチップに関する。

背景技術

[0002] ビデオカメラ、デジタルスチルカメラ、カメラ機能付き携帯電話などにはカラー画像の固体撮像素子であるＣＣＤやＣＭＯＳイメージセンサチップ（以下、単に「イメージセンサチップ」という）が用いられている。これら固体撮像素子はその受光部において近赤外線に感度を有するシリコンフォトダイオードを使用しているために、視感度補正が要求されており、赤外線カットフィルタを用いる（例えば、特許文献１参照）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：日本国特開２０１２－２８６２０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、このように、固体撮像素子基板の表面と、赤外線カットフィルタとが空間を挟んで相対していると、固体撮像素子が受光した光の入射角依存性が大きくなり、カラーシェーディングが問題になることがあった。

[0005] 本発明は、かかる現状に鑑みてなされたものであり、以下の目的を達成することを課題とする。

即ち、本発明の目的は、カラーシェーディングが抑制されたイメージセンサチップを作製可能な硬化性樹脂組成物を提供することにある。

また、本発明の目的は、波長６００～８５０ｎｍの範囲内に極大吸収波長を有する色素を含有する層（以下、単に「色素含有層」ともいう）、赤外線反射膜等を有する赤外線カットフィルタとして機能する積層体と、固体撮像素子基板の表面とが空間を挟まずに密着しているイメージセンサチップを製造することができ、それにより受光された光の入射角依存性を抑えることができる硬化性樹脂組成物、これを用いたイメージセンサチップの製造方法及びイメージセンサチップを提供することにある。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明は、下記の構成であり、これにより本発明の上記目的が達成される。

[0007] 〔１〕

２０μｍ以上の膜厚となるように塗布し得る波長６００～８５０ｎｍの範囲内に極大吸収波長を有する色素を含有する硬化性樹脂組成物。

〔２〕

前記色素が、ピロロピロール色素、銅錯体、シアニン系染料、フタロシアニン系染料、クアテリレン系色素、アミニウム系染料、イミニウム系色素、アゾ系色素、アンスラキノン系色素、ジイモニウム系色素、スクアリリウム系色素及びポルフィリン系色素からなる群から選択される少なくとも１種である、〔１〕に記載の硬化性樹脂組成物。

〔３〕

前記色素がピロロピロール色素又は銅錯体である、〔１〕に記載の硬化性樹脂組成物。

〔４〕

固形分濃度が１０～９０質量％であり、２５℃における粘度が１ｍＰａ・ｓ以上１０００Ｐａ・ｓ以下である、〔１〕～〔３〕のいずれか１項に記載の硬化性樹脂組成物。

〔５〕

更に重合性化合物と溶剤とを含有し、組成物全固形分中の色素の含有量が

３０質量％以上である、〔１〕～〔４〕のいずれか１項に記載の硬化性樹脂組成物。

〔６〕

波長６００～８５０ｎｍの範囲内に極大吸収波長を有する色素を含有し、固形分濃度が１０～９０質量％であり、２５℃における粘度が１ｍＰａ・ｓ以上１０００Ｐａ・ｓ以下である、硬化性樹脂組成物。

〔７〕

〔１〕～〔６〕のいずれか１項に記載の硬化性樹脂組成物から形成された膜厚２０μｍ以上の色素含有層を有する赤外線カットフィルタ。

〔８〕

銅錯体を含有する第１の色素含有層と、ピロロピロール色素を含有する第２の色素含有層とを有する赤外線カットフィルタ。

〔９〕

前記第１の色素含有層の膜厚が５０μｍ以上であり、前記第２の色素含有層の膜厚が５μｍ以下である、〔８〕に記載の赤外線カットフィルタ。

〔１０〕

〔１〕～〔６〕のいずれか１項に記載の硬化性樹脂組成物をガラス基板上に塗布し、色素含有層を形成する工程と、前記色素含有層が形成されたガラス基板を固体撮像素子基板上に接着する工程とを有するイメージセンサチップの製造方法。

〔１１〕

前記硬化性樹脂組成物の塗布がアプリケーター塗布であり、前記硬化性樹脂組成物の固形分濃度４０～７０質量％及び粘度３００～７００ｍＰａ・ｓで前記アプリケーター塗布を行う、〔１０〕に記載のイメージセンサチップの製造方法。

〔１２〕

前記ガラス基板が赤外線反射膜を更に有し、（１）前記ガラス基板の赤外線反射膜が形成された面を固体撮像素子基板上に接着する、又は、（２）ガ

ラス基板の赤外線反射膜が形成されていない面を固体撮像素子基板上に接着する、〔１０〕又は〔１１〕に記載のイメージセンサチップの製造方法。

〔１３〕

前記ガラス基板が更に反射防止膜を有する、〔１０〕～〔１２〕のいずれか１項に記載のイメージセンサチップの製造方法。

〔１４〕

前記ガラス基板の一方の面上に赤外線反射膜が存在し、他方の面上に反射防止膜が存在する、〔１３〕に記載のイメージセンサチップの製造方法。

〔１５〕

前記赤外線反射膜が誘電体多層膜である、〔１２〕～〔１４〕のいずれか１項に記載のイメージセンサチップの製造方法。

〔１６〕

前記固体撮像素子基板がカラーフィルタ層、高屈折率層及び低屈折率層を有する、〔１０〕～〔１５〕のいずれか１項に記載のイメージセンサチップの製造方法。

〔１７〕

固体撮像素子基板、〔１〕～〔６〕のいずれか１項に記載の硬化性樹脂組成物からなる色素含有層、及び赤外線反射膜を有するガラス基板を具備し、それらが間に空気層を挟まずに密着しているイメージセンサチップ。

〔１８〕

前記硬化性樹脂組成物からなる色素含有層とは反対側の前記ガラス基板の面上に前記赤外線反射膜を有する〔１７〕に記載のイメージセンサチップ。

〔１９〕

前記赤外線反射膜と前記ガラス基板との間に前記色素含有層を有する〔１７〕に記載のイメージセンサチップ。

〔２０〕

前記固体撮像素子基板、前記色素含有層、及び前記赤外線反射膜を有する前記ガラス基板を具備するイメージセンサチップの最表面に反射防止膜を更

に有する、〔１７〕～〔１９〕のいずれか１項に記載のイメージセンサチップ。

発明の効果

[0008] 本発明によれば、カラーシェーディングが抑制されたイメージセンサチップを作製可能な硬化性樹脂組成物を提供することができる。

また、色素含有層、赤外線反射膜等を有する赤外線カットフィルタとして機能する積層体と、固体撮像素子基板の表面とが空間を挟まずに密着しているイメージセンサチップを製造することができ、それにより受光された光の入射角依存性を抑えることができる硬化性樹脂組成物、これを用いたイメージセンサチップの製造方法及びイメージセンサチップを提供することができる。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]本発明の実施形態に係る固体撮像素子を備えたカメラモジュールの構成を示す概略断面図である。

[図2]本発明の実施形態に係る固体撮像素子基板の概略断面図である。

[図3]本発明のイメージセンサチップの製造方法の態様を示す概略断面図である。

発明を実施するための形態

[0010] 以下、本発明の重合性組成物について詳細に説明する。

なお、本明細書に於ける基（原子団）の表記に於いて、置換及び無置換を記していない表記は、置換基を有さないものと共に置換基を有するものをも包含するものである。例えば、「アルキル基」とは、置換基を有さないアルキル基（無置換アルキル基）のみならず、置換基を有するアルキル基（置換アルキル基）をも包含するものである。また、本明細書において、粘度値は２５℃における値を指す。

本発明に係る硬化性樹脂組成物は、２０μｍ以上の膜厚となるように塗布し得る波長６００～８５０ｎｍの範囲内に極大吸収波長を有する色素を含有する。

上記色素における吸収極大波長は、色素及び樹脂を溶液全量に対して固形分２０質量％に調製した溶液を塗工することにより得られる膜厚１μｍの膜を、分光光度計を用いて得られる値に準ずる。

本発明の硬化性樹脂組成物は、熱硬化性の樹脂組成物であってもよいし、光硬化性の樹脂組成物であってもよい。

本発明における固体撮像素子基板は、図１及び２を参照して後述するように、カラーフィルタ層、高屈折率層、及び低屈折率層を有することが好ましい。

[0011] 以下、本発明の硬化性樹脂組成物の構成を説明する。

以下に記載する構成要件の説明は、本発明の代表的な実施態様に基づいてなされることがあるが、本発明はそのような実施態様に限定されるものではない。なお、本明細書において「～」を用いて表される数値範囲は、「～」の前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む範囲を意味する。

なお、本明細書において、“（メタ）アクリレート”はアクリレート及びメタアクリレートを表し、“（メタ）アクリルはアクリル及びメタアクリルを表し、“（メタ）アクリロイル”は、アクリロイル及びメタクリロイルを表す。また、本明細書中において、“単量体”と“モノマー”とは同義である。本発明における単量体は、オリゴマー及びポリマーと区別され、質量平均分子量が２，０００以下の化合物をいう。本明細書中において、重合性化合物とは、重合性基を有する化合物のことをいい、単量体であっても、ポリマーであってもよい。重合性基とは、重合反応に関与する基を言う。

[0012] ［１］波長６００～８５０ｎｍの範囲内に吸収極大を有する色素

本発明で使用される色素は、波長６００ｎｍ～８５０ｎｍの範囲内に極大吸収波長（λ_{max}）を有する限り特に限定されないが、ピロロピロール色素、銅錯体、シアニン系染料、フタロシアニン系染料、クアテリレン系色素、アミニウム系染料、イミニウム系色素、アゾ系色素、アンスラキノン系色素、ジイモニウム系色素、スクアリリウム系色素及びポルフィリン系色素からなる群から選択される少なくとも１種などを好適に挙げることができる。その

中でも、ピロロピロール色素、銅錯体、シアニン系染料、フタロシアニン系染料、又はクアテリレン系色素であることが好ましく、ピロロピロール色素、銅錯体、シアニン系染料、又はフタロシアニン系染料であることがより好ましい。

前記色素としては、シアニン系染料、フタロシアニン系染料、クアテリレン系色素、アミニウム系染料、イミニウム系色素、アゾ系色素、アンスラキノン系色素、ジイモニウム系色素、スクアリリウム系色素及びポルフィリン系色素からなる群から選択される少なくとも１種も好ましい１つの態様である。

ところで、携帯電話等に用いる電子部品等の生産における半田付け工程は、半田を溶融して基板表面に付けるという従来の工程から、いわゆる半田リフロー工程に取って代わりつつある。半田リフロー工程においては、通常では印刷等の手法によって予め基板表面に半田をプリントした部品を実装後、リフロー炉に入れて半田付けを行う。これは、電子部品の微細化への対応や生産性の面で有利な手法であり、小型軽量化されたカメラモジュールの生産において効果的である。このように半田リフロー工程による場合、リフロー炉は熱風や遠赤外線等によって加熱されることから、そのような工程に供される部材には、リフロー温度に対応できる耐熱性が要求されることになる。

これらのことから、カメラモジュール等を小型軽量化するためには、半田リフロー工程に供して生産する、いわゆるリフロー化への対応を検討しなければならない。

特に、リフロー工程に耐え得る耐熱性の観点からは、ピロロピロール色素、銅錯体であることが好ましい。

[0013] 極大吸収波長が６００ｎｍ未満、又は、極大吸収波長が８５０ｎｍ超過であると、波長７００ｎｍ付近の近赤外線に対する遮蔽性が低く、満足の行く結果が得られない。

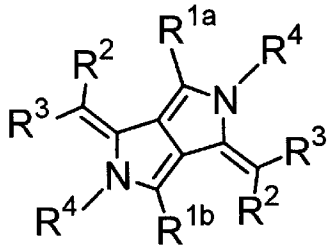
本発明で使用される色素の極大吸収波長は、６００～８００ｎｍの範囲にあることが好ましく、６４０～７７０ｎｍの範囲にあることがより好ましく

、６６０～７２０ｎｍの範囲にあることが特に好ましい。

ピロロピロール色素としては、下記一般式（Ａ１）で表される化合物が更に好ましい。

一般式（Ａ１）

[0014] [化1]



[0015] （上記一般式（Ａ１）中、R^{1a}及びR^{1b}は、各々独立にアルキル基、アリール基又はヘテロアリール基を表す。R^{2}及びR^{3}は各々独立に水素原子又は置換基を表し、少なくとも一方は電子吸引性基であり、R^{2}及びR^{3}は互いに結合して環を形成してもよい。R^{4}は水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロアリール基、置換ホウ素又は金属原子を表し、R^{1a}、R^{1b}及びR^{3}の少なくとも１種と共有結合又は配位結合していてもよい。）

[0016] 上記一般式（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としては、好ましくは炭素数６～３０、より好ましくは炭素数６～２０、特に好ましくは炭素数６～１２のアリール基である。

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

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

アルキル基としては、炭素数３～３０が好ましく、３～２０がより好ましい。

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

一般式（Ａ１）中のR^{1a}、R^{1b}は、互いに同一でも異なっていてもよい。

[0017] R^2及びR^3は各々独立に水素原子又は置換基Ｔを表し、少なくとも一方は電子吸引性基であり、R^2及びR^3は結合して環を形成していてもよい。特に、R^2及びR^3は各々独立にシアノ基又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）、アルコキシカルボニル基（好ましくは炭素数２～３０）、アリールオキシカルボニル基（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）、アルコキシカルボニルアミノ基（好ましくは炭素数２～３０）、アリールオキ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、ヒドロキサム酸基、スルフィノ基、ヒドラジノ基、イミノ基、ヘテロ環基（好ましくは炭素数１～３０）

[0018] R^2及びR^3のうち、少なくとも一方は電子求引性基である。Ｈａｍｍｅｔのσｐ値（シグマパラ値）が正の置換基は通常、電子求引性基として作用する。電子求引性基としては、好ましくはシアノ基、アシル基、アルキルオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、スルファモイル基、スルフィニル基、ヘテロ環基などが挙げられ、シアノ基がより好ましい。これらの電子求引性基は更に置換されていてもよい。

[0019] 本発明においては、ハメットの置換基定数σｐ値が０．２以上の置換基を電子求引性基として例示することができる。σｐ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（－ＣＯＯＨ：０．４５）、アルコキシカルボニル基（－ＣＯＯＭｅ：０．４５）、アリールオキシカルボニル基（－ＣＯＯＰｈ：０．４４）、カルバモイル基（－ＣＯＮH_2：０．３６）、アルキルカルボニル基（－ＣＯＭｅ：０．５０）、アリールカルボニル基（－ＣＯＰｈ：０．４３）、アルキルスルホニル基（－SO_2Ｍｅ：０．７２）、又はアリールスルホニル基（－SO_2Ｐｈ：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。

[0020] 更に、R^2及びR^3が互いに結合して環を形成する場合は、５～７員環（好ましくは５又は６員環）を形成することが好ましい。形成される環としては通常メロシアニン色素で酸性核として用いられるものが好ましく、その具体例としては、例えば特開２０１１－６８７３１号公報の段落００１９～００２１を参酌でき、この内容は本願明細書に組み込まれる。

[0021] R^3はヘテロ環であることが特に好ましい。特に、R^3は、キノリン、ベンゾチアゾール又はナフトチアゾールあることが好ましい。

上記一般式（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。

[0022] R^4で表される基がアルキル基、アリール基、又はヘテロアリール基であるとき、この基は、R^{1a}、R^{1b}で説明したものと同義であり、好ましい基も同様である。

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

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

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

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

上記一般式（Ａ１）中の２つのR^4は、互いに同じでも異なっていてもよい。

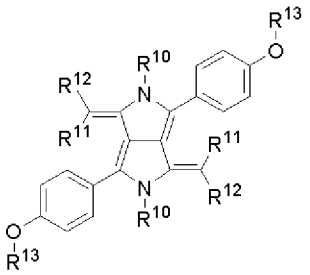
上記一般式（Ａ１）で表される化合物については、例えば特開２０１１－６８７３１号公報の段落００２４～００５２（対応する米国特許出願公開第２０１１／００７０４０７号明細書の［００４３］～［００７４］）を参酌でき、この内容は本願明細書に組み込まれる。

[0023] ピロロピロール色素としては、下記一般式（Ａ２）で表される化合物がより好ましく、下記一般式（Ａ３）で表される化合物が更に好ましい。

一般式（Ａ２）

[0024]

[化2]



[0025] （上記一般式（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、置換ホウ素又は金属原子を表し、Ｒ[12]と共有結合又は配位結合していてもよい。Ｒ[11]及びＲ[12]は各々独立に水素原子又は置換基を表し、少なくとも一方は電子吸引性基であり、Ｒ[11]及びＲ[12]は結合して環を形成してもよい。Ｒ[13]は各々独立に炭素数３～３０の分岐状のアルキル基を表す。）

Ｒ[10]は、上記一般式（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]及びＲ[12]は、上記一般式（Ａ１）中のＲ[2]及びＲ[3]と同義であり、好ましい範囲も同様である。

Ｒ[13]は、互いに同じでも異なっていてもよい。

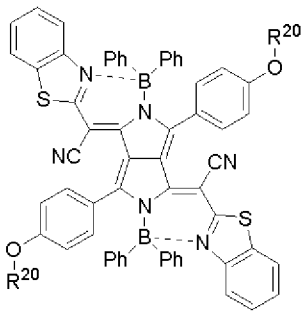
また、Ｒ[13]は、例えばイソエイコサノール（日産化学株式会社製、ファインオキソコール２０００）に由来するアルコール残基であることが好ましい。

アルコールとしては、直鎖状又は分岐状であってもよく、炭素素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、ｉｓｏ－プロパノール、ｎ－ブタノール、ｔｅｒｔ－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、ファインオキソコール１６００）、イソオクタデカノール（日産化学株式会社製、ファインオキソコー

ル１８０）、イソオクタデカノール（日産化学株式会社製、ファインオキソコール１８０Ｎ）、イソオクタデカノール（日産化学株式会社製、ファインオキソコール１８０Ｔ）、イソエイコサノール（日産化学株式会社製、ファインオキソコール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。

一般式（Ａ３）

[0026] [化3]



[0027] （上記一般式（Ａ３）中、Ｒ^{20}は各々独立に炭素数３～３０の分岐状のアルキル基を表す。）

上記一般式（Ａ３）中、Ｒ^{20}は、上記一般式（Ａ２）中のＲ^{13}と同義であり、好ましい範囲も同様である。

[0028] 上記色素が銅錯体の場合、銅に配位する配位子Ｌとしては、銅イオンと配位結合可能であれば特に限定されないが、例えば、スルホン酸、カルボン酸、リン酸、リン酸エステル、ホスホン酸、ホスホン酸エステル、ホスフィン酸、置換ホスフィン酸、カルボニル（エステル、ケトン）、アミン、アミド、スルホンアミド、ウレタン、ウレア、アルコール、チオールなどを有する化合物が挙げられる。

銅錯体の具体例としては、リン含有銅化合物、スルホン酸銅化合物又は下記式（Ｂ）で表される銅化合物が挙げられる。リン含有銅化合物として具体的には、例えば、ＷＯ２００５／０３０８９８号公報の第５頁第２７行目～第７頁第２０行目に記載された化合物を参酌することができ、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。

[0029] 上記銅錯体としては、例えば、下記式（Ｂ）で表される銅錯体が挙げられ

る。

Ｃｕ（Ｘ）$_{n1}$　　式（Ｂ）

上記式（Ｂ）中、Ｘは、銅に配位する配位子を表し、ｎ１は、各々独立に１～６の整数を表す。

配位子Ｘは、銅に配位可能な原子としてＣ、Ｎ、Ｏ、Ｓを含む置換基を有するものであり、更に好ましくはＮやＯ、Ｓなどの孤立電子対を持つ基を有するものである。配位可能な基は分子内に１種類に限定されず、２種以上を含んでも良く、解離しても非解離でも良い。

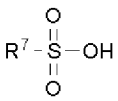
上記の銅錯体は、中心金属の銅に配位子が配位した銅化合物であり、銅は、通常２価の銅である。例えば銅成分に対して、配位子となる化合物又はその塩を混合・反応等させて得ることができる。

上記配位子となる化合物又はその塩としては、特に限定されないが、例えば、有機酸化合物（例えば、スルホン酸化合物、カルボン酸化合物）又はその塩などが好適に挙げられる。

特に、下記一般式（Ｊ）で表されるスルホン酸化合物又はその塩であることが好ましい。

一般式（Ｊ）

[0030] [化4]



[0031] （一般式（Ｊ）中、Ｒ^{7}は１価の有機基を表す。）

具体的な１価の有機基としては、特に限定されないが、直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、アルケニル基、アリール基を挙げることができる。ここで、これらの基は、２価の連結基（例えば、アルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基、－Ｏ－、－Ｓ－、－ＣＯ－、－Ｃ（＝Ｏ）Ｏ－、－ＯＣＯ－、－ＳＯ$_2$－、－ＮＲ－（Ｒは水素原子あるいはアルキル基）など）を介した基であってもよい。また１価の有機基は置換基を有していてもよい。

直鎖状又は分岐状のアルキル基としては、炭素数１～２０のアルキル基が好ましく、炭素数１～１２のアルキル基がより好ましく、炭素数１～８のアルキル基が更に好ましい。

環状のアルキル基は、単環、多環のいずれであってもよい。環状のアルキル基としては、炭素数３～２０のシクロアルキル基が好ましく、炭素数４～１０のシクロアルキル基がより好ましく、炭素数６～１０のシクロアルキル基が更に好ましい。アルケニル基としては、炭素数２～１０のアルケニル基が好ましく、炭素数２～８のアルケニル基がより好ましく、炭素数２～４のアルケニル基が更に好ましい。

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

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

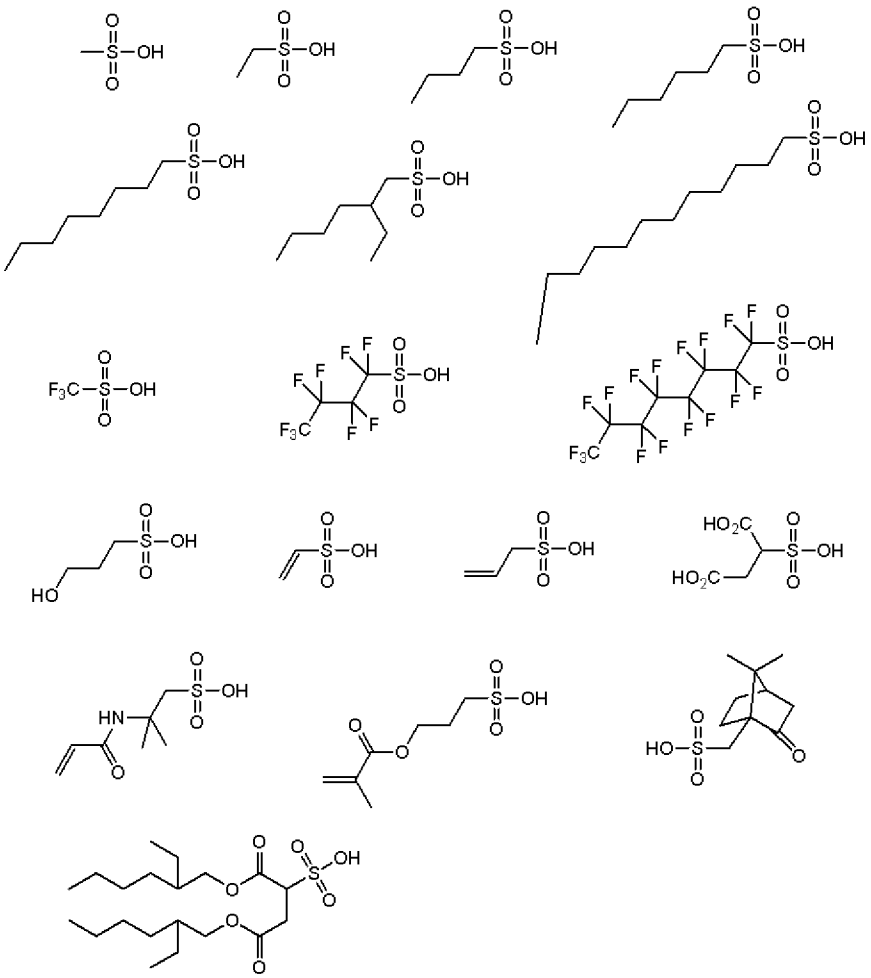
１価の有機基が有していてもよい置換基としては、アルキル基、重合性基（例えば、ビニル基、（メタ）アクリロイル基、エポキシ基、オキセタン基など）、ハロゲン原子、カルボキシル基、カルボン酸エステル基（例えば、$-CO_2CH_3$など）水酸基、アミド基、ハロゲン化アルキル基（例えば、フルオロアルキル基、クロロアルキル基）などが例示される。

下記一般式（Ｊ）で表されるスルホン酸化合物あるいはその塩の分子量は、８０～７５０が好ましく、８０～６００がより好ましく、８０～４５０が更に好ましい。

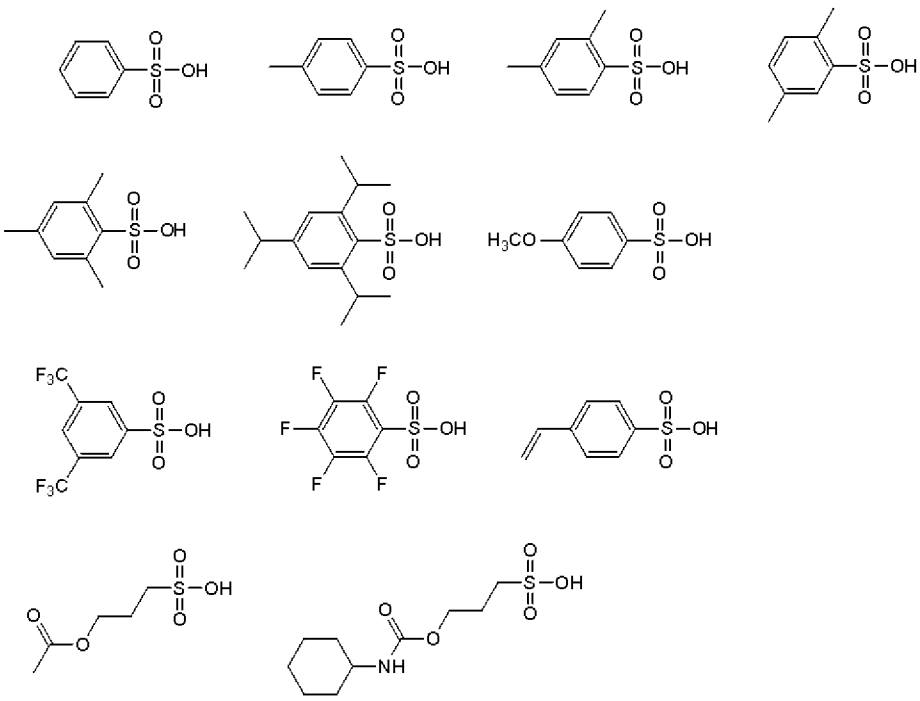
一般式（Ｊ）で表されるスルホン酸化合物の具体例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0032]

[化5]



[0033] [化6]



[0034] スルホン酸化合物は、市販のスルホン酸を用いることもできるし、公知の方法を参照して、合成することもできる。スルホン酸化合物の塩としては、例えば金属塩が挙げられ、具体的には、ナトリウム塩、カリウム塩等が挙げられる。

[0035] 他の銅錯体としては、上述したもの以外に、カルボン酸を配位子とする銅錯体が挙げられる。例えば、下記一般式（Ｋ）で表される化合物を配位子とする銅錯体を用いることができる。

一般式（Ｋ）

[0036] [化7]

[0037] （上記一般式（Ｋ）中、Ｒ^{1}は１価の有機基を表す。）

上記一般式（Ｋ）中、Ｒ^{1}は１価の有機基を表す。１価の有機基としては、特に限定されないが、例えば、上述した式（Ｊ）中の１価の有機基と同義である。

[0038] ＜銅錯体（高分子型）＞

銅錯体は、銅成分と、下記一般式（ＩＩ）で表される繰り返し単位を有する高分子化合物又はその塩（以下、単に「一般式（ＩＩ）で表される化合物」ともいう）との反応で得られる銅錯体であってもよい。

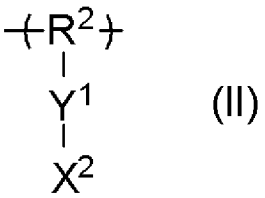
銅成分は、下記一般式（ＩＩ）で表される化合物と反応して、近赤外線吸収性を示す化合物を形成可能なものであれば、特に制限はなく、水酸化銅、酢酸銅及び硫酸銅が好ましい。

（下記一般式（ＩＩ）で表される繰り返し単位を有する高分子化合物又はその塩）

銅成分と反応させる高分子化合物又はその塩は、下記一般式（ＩＩ）で表される繰り返し単位を有する。

[0039]

[化8]



(II)

[0040] （上記一般式（ＩＩ）中、Ｒ[2]は有機基を表し、Ｙ[1]は単結合又は２価の連結基を表し、Ｘ[2]は酸基を表す。）

上記一般式（ＩＩ）中、Ｒ[2]は、脂肪族炭化水素基、若しくは、芳香族炭化水素基及び／又は芳香族ヘテロ環基を有する基が好ましい。

上記一般式（ＩＩ）中、Ｙ[1]が２価の連結基を表す場合、２価の炭化水素基、ヘテロアリーレン基、－Ｏ－、－Ｓ－、－ＣＯ－、－ＣＯＯ－、－ＯＣＯ－、－SO_2－、－ＮＸ－（Ｘ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）、又は、これらの組み合わせからなる基が挙げられる。

２価の炭化水素基としては、直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基や、アリーレン基が挙げられる。炭化水素基は、置換基を有していてもよいが、無置換であることが好ましい。

直鎖状のアルキレン基の炭素数としては、１～３０が好ましく、１～１５がより好ましく、１～６が更に好ましい。また、分岐状のアルキレン基の炭素数としては、３～３０が好ましく、３～１５がより好ましく、３～６が更に好ましい。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。環状の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が更に好ましい。

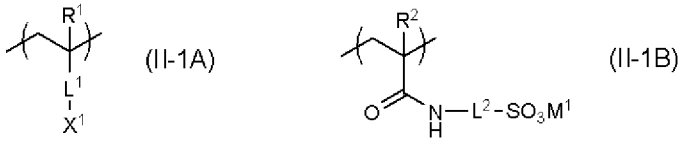
アリーレン基の炭素数としては、６～１８が好ましく、６～１４がより好ましく、６～１０が更に好ましく、フェニレン基が特に好ましい。

ヘテロアリーレン基は、５員環又は６員環が好ましい。また、ヘテロアリーレン基は、単環でも縮合環であってもよく、単環又は縮合数が２～８の縮合環が好ましく、単環又は縮合数が２～４の縮合環がより好ましい。

上記一般式（ＩＩ）中、Ｘ[2]は、酸基であり、カルボン酸基又はスルホン酸基が好ましく、スルホン酸基がより好ましい。

[0041] 上記一般式（ＩＩ）で表される化合物の第１の実施の形態は、主鎖が炭素－炭素結合を有する重合体であり、下記一般式（ＩＩ－１Ａ）で表される繰り返し単位を含むことが好ましく、下記一般式（ＩＩ－１Ｂ）で表される繰り返し単位を含むことがより好ましい。

[0042] [化9]



[0043] （上記一般式（ＩＩ－１Ａ）中、R^1は水素原子又はメチル基を表し、L^1は単結合又は２価の連結基を表し、X^1は酸基を表す。

上記一般式（ＩＩ－１Ｂ）中、R^2は水素原子又はメチル基を表し、L^2は２価の連結基を表し、M^1は水素原子、又はスルホン酸基と塩を構成する原子若しくは原子団を表す。）

上記一般式（ＩＩ－１Ａ）及び上記一般式（ＩＩ－１Ｂ）中、R^1及びR^2は、それぞれ独立して水素原子であることが好ましい。

上記一般式（ＩＩ－１Ａ）及び上記一般式（ＩＩ－１Ｂ）中、L^1及びL^2がそれぞれ２価の連結基を表す場合、上述したY^1で示される２価の連結基と同義であり、好ましい範囲も同様である。

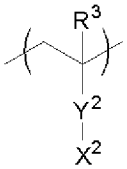
上記一般式（ＩＩ－１Ａ）中、X^1は、上述した式（ＩＩ）中のX^2と同義であり、好ましい範囲も同様である。

上記一般式（ＩＩ－１Ｂ）中、M^1は水素原子が好ましい。

[0044] 上記一般式（ＩＩ）で表される化合物は、上記一般式（ＩＩ－１Ａ）又は上記一般式（ＩＩ－１Ｂ）で表される繰り返し単位以外の他の繰り返し単位を有していてもよい。他の繰り返し単位としては、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、下記一般式（ＩＩ－１Ｃ）で表される繰り返し単位が挙げられる。

[0045] [化10]



(II-1C)

[0046] 上記一般式（ＩＩ－１Ｃ）中、Ｒ[3]は水素原子又はメチル基を表し、水素原子であることが好ましい。

Ｙ[2]は単結合又は２価の連結基を表し、２価の連結基としては、上述した２価の連結基Ｙ[1]と同義である。特に、Ｙ[2]としては、－ＣＯＯ－、－ＣＯ－、－ＮＨ－、直鎖状又は分岐状のアルキレン基、又はこれらの組み合わせからなる基か、単結合であることが好ましい。

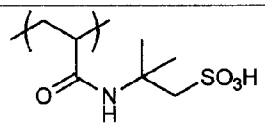
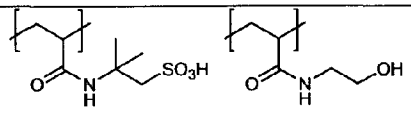
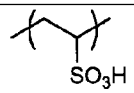
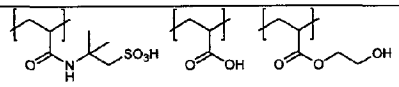
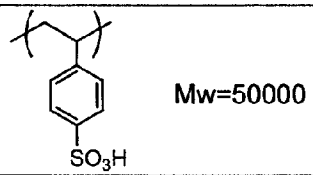
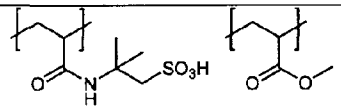
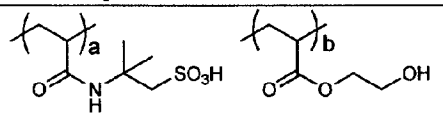
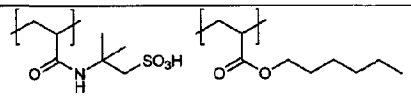
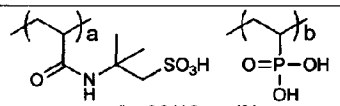
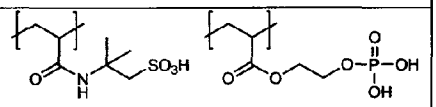
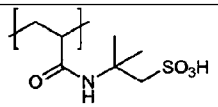
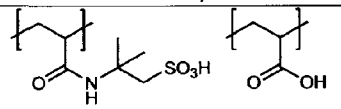
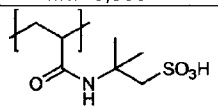
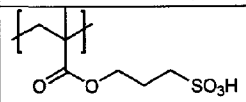
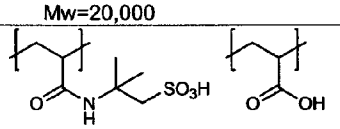
上記一般式（ＩＩ－１Ｃ）中、Ｘ[2]は、－ＰＯ$_3$Ｈ、－ＰＯ$_3$Ｈ$_2$、－ＯＨ又はＣＯＯＨを表し、－ＣＯＯＨであることが好ましい。

上記一般式（ＩＩ）で表される化合物が、他の繰り返し単位（好ましくは上記一般式（ＩＩ－１Ａ）又は式（ＩＩ－１Ｂ）で表される繰り返し単位）を含む場合、上記一般式（ＩＩ－１）又は上記一般式（ＩＩ－１Ｂ）で表される繰り返し単位と上記一般式（ＩＩ－１Ｃ）で表される繰り返し単位のモル比は、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。

[0047] 上記一般式（ＩＩ）で表される化合物の第１の実施の形態の具体例としては、下記化合物及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。

[0048]

[表1]

B-1	 Mw=100000	B-9	 Mw=30,000
B-2	 Mw=20000	B-10	 Mw=30,000
B-3	 Mw=50000	B-11	 Mw=30,000
B-4	 a/b=80/20 mol% Mw=40000	B-12	 Mw=30,000
B-5	 a/b=90/10 mol% Mw=45000	B-13	 Mw=30,000
B-6	 Mw=5,000	B-14	 Mw=20,000
B-7	 Mw=20,000	B-15	 Mw=20,000
B-8	 Mw=100,000		

[0049] シアニン系染料、クアテリレン系色素の具体例としては特開２０１２－２１５８０６号公報、特開２００８－００９２０６号公報等に記載の化合物が挙げられる。

フタロシアニン化合物の具体例としては、特開昭６０－２２４５８９号公報、特表２００５－５３７３１９号公報、特開平４－２３８６８号公報、特開平４－３９３６１号公報、特開平５－７８３６４号公報、特開平５－２２２０４７号公報、特開平５－２２２３０１号公報、特開平５－２２２３０２

号公報、特開平５－３４５８６１号公報、特開平６－２５５４８号公報、特開平６－１０７６６３号公報、特開平６－１９２５８４号公報、特開平６－２２８５３３号公報、特開平７－１１８５５１号公報、特開平７－１１８５５２号公報、特開平８－１２０１８６号公報、特開平８－２２５７５１号公報、特開平９－２０２８６０号公報、特開平１０－１２０９２７号公報、特開平１０－１８２９９５号公報、特開平１１－３５８３８号公報、特開２０００－２６７４８号公報、特開２０００－６３６９１号公報、特開２００１－１０６６８９号公報、特開２００４－１８５６１号公報、特開２００５－２２００６０号公報、特開２００７－１６９３４３号公報記載の化合物が挙げられる。

[0050] 以下にアゾ色素、アンスラキノン色素（アントラキノン化合物）、スクアリリウム系色素（スクアリリウム化合物）の具体例の具体例としては特開２０１２－２１５８０６号公報等に記載の化合物が挙げられる。

[0051] 上記色素は市販品としても入手可能であり、例えば、Ｌｕｍｏｇｅｎ　ＩＲ７６５、Ｌｕｍｏｇｅｎ　ＩＲ７８８（ＢＡＳＦ製）；ＡＢＳ６４３、ＡＢＳ６５４、ＡＢＳ６６７、ＡＢＳ６７０Ｔ、ＩＲＡ６９３Ｎ、ＩＲＡ７３５（Ｅｘｃｉｔｏｎ製）；ＳＤＡ３５９８、ＳＤＡ６０７５、ＳＤＡ８０３０、ＳＤＡ８３０３、ＳＤＡ８４７０、ＳＤＡ３０３９、ＳＤＡ３０４０、ＳＤＡ３９２２、ＳＤＡ７２５７（Ｈ．Ｗ．ＳＡＮＤＳ製）；ＴＡＰ－１５、ＩＲ－７０６（山田化学工業製）等を挙げることができ、特に、シアニン色素としてはＤａｉｔｏ　ｃｈｍｉｘ　１３７１Ｆ（ダイトーケミックス社製）、フタロシアニン色素としてはＥｘｃｏｌｏｒシリーズ、Ｅｘｃｏｌｏｒ　ＴＸ－ＥＸ　７２０、同７０８Ｋ（日本触媒製）などが挙げられるがこれに限定されるものではない。

[0052] 上記色素は微粒子であることが好ましい。色素の平均粒子径は、８００ｎｍ以下であることが好ましく、４００ｎｍ以下であることがより好ましく、２００ｎｍ以下であることが更に好ましい。平均粒子径がこのような範囲であることによって、色素が光散乱によって可視光を遮断しにくくなることか

ら、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、色素の平均粒子径は、通常、１ｎｍ以上である。

[0053] 上記色素の含有量は、本発明の組成物の全固形分質量に対して、０．０５質量％以上９０質量％以下であることが好ましく、０．５質量％以上８０質量％以下であることがより好ましい。

ただし、上記色素が銅錯体の場合、銅錯体の含有量は、上記組成物の全固形分質量に対して、３０質量％以上が好ましく、３０～９０質量％がより好ましく、４０～９０質量％が更に好ましく、５０～９０質量％が特に好ましい。

特に、本発明の組成物が後述の重合性化合物と溶剤とを更に含有し、組成物全固形分中の色素の含有量が３０質量％以上であることは本発明の好ましい実施態様の１つである。

色素のε（イプシロン）が高い場合にはその含有量は少なくてよいが、色素のε（イプシロン）が低い場合にはその含有量は多くなる。また上記色素がシアニン系染料やフタロシアニン系染料などの場合その含有量は、本発明の組成物の全固形分質量に対して、０．０１質量％以上２０質量％以下であることが好ましく、０．５質量％以上１０質量％以下であることがより好ましい。

また、上記色素は２種以上を使用することが可能である。例えば、リフロー工程に耐え得る耐熱性の観点から、ピロロピロール色素及び銅錯体を組み合わせて使用することが好ましい。また２種以上の色素を使用する場合には、それらの色素は同一の層に含有させても、異なる層に含有させてもよい。

[0054] ［２］重合性化合物

本発明の硬化性樹脂組成物は、重合性化合物の少なくとも一種を含有することによって好適に構成することができる。

重合性化合物として、「分子内に２個以上のエポキシ基又はオキセタニル

基を有する化合物」を使用することが好ましい。

（分子内に２個以上のエポキシ基（オキシラニル基）又はオキセタニル基を有する化合物）

重合性化合物としての分子内に２個以上のエポキシ基を有する化合物の具体例としては、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。

[0055] これらは市販品として入手できる。例えば、ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂としては、ＪＥＲ－８２７、ＪＥＲ－８２８、ＪＥＲ－８３４、ＪＥＲ－１００１、ＪＥＲ－１００２、ＪＥＲ－１００３、ＪＥＲ－１０５５、ＪＥＲ－１００７、ＪＥＲ－１００９、ＪＥＲ－１０１０（以上、三菱化学（株）製）、ＥＰＩＣＬＯＮ８６０、ＥＰＩＣＬＯＮ１０５０、ＥＰＩＣＬＯＮ１０５１、ＥＰＩＣＬＯＮ１０５５（以上、ＤＩＣ（株）製）等であり、ビスフェノールＦ型エポキシ樹脂としては、ＪＥＲ－８０６、ＪＥＲ－８０７、ＪＥＲ－４００４、ＪＥＲ－４００５、ＪＥＲ－４００７、ＪＥＲ－４０１０（以上、三菱化学（株）製）、ＥＰＩＣＬＯＮ８３０、ＥＰＩＣＬＯＮ８３５（以上、ＤＩＣ（株）製）、ＬＣＥ－２１、ＲＥ－６０２Ｓ（以上、日本化薬（株）製）等であり、フェノールノボラック型エポキシ樹脂としては、ＪＥＲ－１５２、ＪＥＲ－１５４、ＪＥＲ－１５７Ｓ７０、ＪＥＲ－１５７Ｓ６５、（以上、三菱化学（株）製）、ＥＰＩＣＬＯＮ　Ｎ－７４０、ＥＰＩＣＬＯＮ　Ｎ－７４０、ＥＰＩＣＬＯＮ　Ｎ－７７０、ＥＰＩＣＬＯＮ　Ｎ－７７５（以上、ＤＩＣ（株）製）等であり、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂としては、ＥＰＩＣＬＯＮ　Ｎ－６６０、ＥＰＩＣＬＯＮ　Ｎ－６６５、ＥＰＩＣＬＯＮ　Ｎ－６７０、ＥＰＩＣＬＯＮ　Ｎ－６７３、ＥＰＩＣＬＯＮ　Ｎ－６８０、ＥＰＩＣＬＯＮ　Ｎ－６９０、ＥＰＩＣＬＯＮ　Ｎ－６９５（以上、ＤＩＣ（株）製）、ＥＯＣＮ－１０２０（以上、日本化薬（株）製）等であり、脂肪族エポキシ樹脂としては、ＡＤＥＫＡ　ＲＥＳＩＮ　ＥＰ－４０８０Ｓ、同ＥＰ－４０８５Ｓ、同ＥＰ－４０８８Ｓ

（以上、（株）ＡＤＥＫＡ製）セロキサイド２０２１Ｐ、セロキサイド２０８１、セロキサイド２０８３、セロキサイド２０８５、ＥＨＰＥ－３１５０、ＥＰＯＬＥＡＤ　ＰＢ　３６００、同ＰＢ　４７００（以上、ダイセル化学工業（株）製）、デナコール　ＥＸ－２１１Ｌ、ＥＸ－２１２Ｌ、ＥＸ－２１４Ｌ、ＥＸ－２１６Ｌ、ＥＸ－３２１Ｌ、ＥＸ－８５０Ｌ（以上、ナガセケムテックス（株）製）等である。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）、ＪＥＲ－１０３１Ｓ（三菱化学（株）製）等が挙げられる。

これらは１種単独又は２種以上を組み合わせて使用することができる。

[0056] 分子内に２個以上のオキセタニル基を有する化合物の具体例としては、アロンオキセタンＯＸＴ－１２１、ＯＸＴ－２２１、ＯＸ－ＳＱ、ＰＮＯＸ（以上、東亞合成（株）製）を用いることができる。

また、オキセタニル基を含む化合物は、単独で又はエポキシ基を含む化合物と混合して使用することが好ましい。

[0057] 上記重合性化合物として、末端エチレン性不飽和結合を少なくとも１個、好ましくは２個以上有する化合物から選ばれることも好ましい。本発明における重合性化合物は一種単独で用いてもよいし、２種以上を併用してもよい。特に、上述の分子内に２個以上のエポキシ基又はオキセタニル基を有する化合物及び末端エチレン性不飽和結合を少なくとも１個、好ましくは２個以上有する化合物のいずれか単独で用いてもよいし、上述の分子内に２個以上のエポキシ基又はオキセタニル基を有する化合物と、末端エチレン性不飽和結合を少なくとも１個、好ましくは２個以上有する化合物とを併用してもよい。

末端エチレン性不飽和結合を少なくとも１個、好ましくは２個以上有する化合物について、具体的には、モノマー及びそのプレポリマーの例としては

、不飽和カルボン酸（例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸など）やそのエステル類、アミド類、並びにこれらの多量体が挙げられ、好ましくは、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アルコール化合物とのエステル、及び不飽和カルボン酸と脂肪族多価アミン化合物とのアミド類、並びにこれらの多量体である。

また、ヒドロキシル基やアミノ基、メルカプト基等の求核性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル或いはアミド類と、単官能若しくは多官能イソシアネート類或いはエポキシ類との付加反応物や、単官能若しくは多官能のカルボン酸との脱水縮合反応物等も好適に使用される。

また、イソシアネート基やエポキシ基等の親電子性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル或いはアミド類と、単官能若しくは多官能のアルコール類、アミン類、チオール類との付加反応物、更に、ハロゲン基やトシルオキシ基等の脱離性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル或いはアミド類と、単官能若しくは多官能のアルコール類、アミン類、チオール類との置換反応物も好適である。

また、別の例として、上記の不飽和カルボン酸の代わりに、不飽和ホスホン酸、スチレン等のビニルベンゼン誘導体、ビニルエーテル、アリルエーテル等に置き換えた化合物群を使用することも可能である。

これらの具体的な化合物としては、特開２００９－２８８７０５号公報の段落番号００９５～段落番号０１０８に記載されている化合物を本発明においても好適に用いることができる。

[0058] また、前記重合性化合物としては、重合性モノマーとして、少なくとも１個の付加重合可能なエチレン基を有する、常圧下で１００℃以上の沸点を持つエチレン性不飽和基を持つ化合物も好ましい。その例としては、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、等の単官能のアクリレートやメタアクリレート；ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールエタントリ（メタ）アクリレート、

ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、ヘキサンジオール（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（アクリロイルオキシプロピル）エーテル、トリ（アクリロイロキシエチル）イソシアヌレート、グリセリンやトリメチロールエタン等の多官能アルコールにエチレンオキサイドやプロピレンオキサイドを付加させた後（メタ）アクリレート化したもの、特公昭４８－４１７０８号、特公昭５０－６０３４号、特開昭５１－３７１９３号各公報に記載されているようなウレタン（メタ）アクリレート類、特開昭４８－６４１８３号、特公昭４９－４３１９１号、特公昭５２－３０４９０号各公報に記載されているポリエステルアクリレート類、エポキシ樹脂と（メタ）アクリル酸との反応生成物であるエポキシアクリレート類等の多官能のアクリレートやメタアクリレート及びこれらの混合物を挙げることができる。

多官能カルボン酸にグリシジル（メタ）アクリレート等の環状エーテル基とエチレン性不飽和基を有する化合物を反応させ得られる多官能（メタ）アクリレートなども挙げることができる。

また、その他の好ましい重合性化合物として、特開２０１０－１６０４１８、特開２０１０－１２９８２５、特許４３６４２１６等に記載される、フルオレン環を有し、エチレン性重合性基を２官能以上有する化合物、カルド樹脂も使用することが可能である。

[0059] また、常圧下で１００℃以上の沸点を有し、少なくとも一つの付加重合可能なエチレン性不飽和基を持つ化合物としては、特開２００８－２９２９７０号公報の段落番号［０２５４］～［０２５７］に記載の化合物も好適である。

[0060] 上記のほか、特開２０１２－２１５８０６号公報段落０２９７～０３００に記載の一般式（ＭＯ－１）～（ＭＯ－５）で表される、ラジカル重合性モノマーも好適に用いることができる。

上記一般式（ＭＯ－１）～（ＭＯ－５）で表される、ラジカル重合性モノマーの具体例としては、特開２００７－２６９７７９号公報の段落番号０２４８～段落番号０２５１に記載されている化合物も本発明においても好適に用いることができる。

[0061] また、特開平１０－６２９８６号公報において一般式（１）及び（２）としてその具体例と共に記載の、前記多官能アルコールにエチレンオキサイドやプロピレンオキサイドを付加させた後に（メタ）アクリレート化した化合物も、重合性化合物として用いることができる。

[0062] 中でも、重合性化合物としては、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）、及びこれらの（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。これらのオリゴマータイプも使用できる。

[0063] 重合性化合物としては、多官能モノマーであって、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基等の酸基を有していても良い。従って、エチレン性化合物が、上記のように混合物である場合のように未反応のカルボキシル基を有するものであれば、これをそのまま利用することができるが、必要において、上述のエチレン性化合物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導入しても良い。この場合、使用される非芳香族カルボン酸無水物の具体例としては、無水テトラヒドロフタル酸、アルキル化無水テトラヒドロフタル酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、アルキル化無水ヘキサヒドロフタル酸、無水コハク酸、無水マレイン酸が挙げられる。

[0064] 本発明において、酸基を有するモノマーとしては、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であり、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多官能モノマーが好ましく、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及び／又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、東亞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。

[0065] これらのモノマーは１種を単独で用いても良いが、製造上、単一の化合物を用いることは難しいことから、２種以上を混合して用いても良い。また、必要に応じてモノマーとして酸基を有しない多官能モノマーと酸基を有する多官能モノマーを併用しても良い。酸基を有する多官能モノマーの好ましい酸価としては、０．１～４０ｍｇ－ＫＯＨ／ｇであり、特に好ましくは５～３０ｍｇ－ＫＯＨ／ｇである。多官能モノマーの酸価が低すぎると現像溶解特性が落ち、高すぎると製造や取扱いが困難になり光重合性能が落ち、画素の表面平滑性等の硬化性が劣るものとなる。従って、異なる酸基の多官能モノマーを２種以上併用する場合、或いは酸基を有しない多官能モノマーを併用する場合、全体の多官能モノマーとしての酸価が上記範囲に入るように調整することが必須である。

[0066] また、重合性モノマーとして、特開２０１２－２１５８０６号公報段落０３０６～０３１３に記載のカプロラクトン構造を有する多官能性単量体も用いることができる。

[0067] このようなカプロラクトン構造を有する多官能性単量体は、例えば、日本化薬（株）からＫＡＹＡＲＡＤ　ＤＰＣＡシリーズとして市販されており、ＤＰＣＡ－２０（上記式（１）～（３）においてｍ＝１、式（２）で表される基の数＝２、R^1が全て水素原子である化合物）、ＤＰＣＡ－３０（同式、ｍ＝１、式（２）で表される基の数＝３、R^1が全て水素原子である化合物）、ＤＰＣＡ－６０（同式、ｍ＝１、式（２）で表される基の数＝６、R^1が全て水素原子である化合物）、ＤＰＣＡ－１２０（同式においてｍ＝２、式（

２）で表される基の数＝６、Ｒ[1]が全て水素原子である化合物）等を挙げることができる。

本発明において、カプロラクトン構造を有する多官能性単量体は、単独で又は２種以上を混合して使用することができる。

[0068] また、本発明における重合性化合物としては、特開２０１２－２１５８０６号公報段落０３１４～０３２４に記載の一般式（Ｚ－４）又は（Ｚ－５）で表される化合物も用いることができる。

一般式（Ｚ－４）、（Ｚ－５）で表される重合性化合物の市販品としては、例えば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、日本化薬株式会社製のペンチレンオキシ鎖を６個有する６官能アクリレートであるＤＰＣＡ－６０、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。

[0069] また、重合性化合物としては、特公昭４８－４１７０８号、特開昭５１－３７１９３号、特公平２－３２２９３号、特公平２－１６７６５号に記載されているようなウレタンアクリレート類や、特公昭５８－４９８６０号、特公昭５６－１７６５４号、特公昭６２－３９４１７号、特公昭６２－３９４１８号記載のエチレンオキサイド系骨格を有するウレタン化合物類も好適である。更に、重合性化合物として、特開昭６３－２７７６５３号、特開昭６３－２６０９０９号、特開平１－１０５２３８号に記載される、分子内にアミノ構造やスルフィド構造を有する付加重合性化合物類を用いることによって、非常に感光スピードに優れた硬化性組成物を得ることができる。

重合性化合物の市販品としては、ウレタンオリゴマーＵＡＳ－１０、ＵＡＢ－１４０（山陽国策パルプ社製）、ＵＡ－７２００」（新中村化学社製、ＤＰＨＡ－４０Ｈ（日本化薬社製）、ＵＡ－３０６Ｈ、ＵＡ－３０６Ｔ、ＵＡ－３０６Ｉ、ＡＨ－６００、Ｔ－６００、ＡＩ－６００（共栄社製）などが挙げられる。

[0070] 重合性化合物としては、特開２０１２－１５０４６８号公報段落０２１６～０２２０に記載の同一分子内に２個以上のメルカプト（ＳＨ）基を有する

多官能チオール化合物も用いることができる。

[0071] これらの重合性化合物について、その構造、単独使用か併用か、添加量等の使用方法の詳細は、硬化性樹脂組成物の最終的な性能設計にあわせて任意に設定できる。例えば、感度の観点では、１分子あたりの不飽和基含量が多い構造が好ましく、多くの場合は２官能以上が好ましい。また、赤外線カットフィルタの強度を高める観点では、３官能以上のものがよく、更に、異なる官能数・異なる重合性基（例えばアクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、スチレン系化合物、ビニルエーテル系化合物）のものを併用することで、感度と強度の両方を調節する方法も有効である。また、硬化性樹脂組成物に含有される他の成分（例えば、色素、重合開始剤、バインダー等）との相溶性、分散性に対しても、重合性化合物の選択・使用法は重要な要因であり、例えば、低純度化合物の使用や２種以上の併用により相溶性を向上させうることがある。また、支持体などの硬質表面との密着性を向上させる観点で特定の構造を選択することもあり得る。

[0072] 本発明の硬化性樹脂組成物中における重合性化合物の含有量は、該硬化性樹脂組成物中の固形分に対して０．１質量％～９０質量％が好ましく、１．０質量％～８０質量％が更に好ましく、２．０質量％～７０質量％が特に好ましい。

[0073] ［３］重合開始剤

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

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

[0074] 本発明に用いうる重合開始剤としては、少なくとも芳香族基を有する化合物であることが好ましく、例えば、アシルホスフィン化合物、アセトフェノ

ン系化合物、α－アミノケトン化合物、ベンゾフェノン系化合物、ベンゾインエーテル系化合物、ケタール誘導体化合物、チオキサントン化合物、オキシム化合物、ヘキサアリールビイミダゾール化合物、トリハロメチル化合物、アゾ化合物、有機過酸化物、ジアゾニウム化合物、ヨードニウム化合物、スルホニウム化合物、アジニウム化合物、ベンゾインエーテル系化合物、ケタール誘導体化合物、メタロセン化合物等のオニウム塩化合物、有機硼素塩化合物、ジスルホン化合物などが挙げられる。

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

以下、本発明に好適な重合開始剤の例を挙げるが、本発明はこれらに制限されるものではない。

[0075] アセトフェノン系化合物としては、具体的には、例えば、２，２－ジエトキシアセトフェノン、ｐ－ジメチルアミノアセトフェノン、２－ヒドロキシ－２－メチル－１－フェニル－プロパン－１－オン、ｐ－ジメチルアミノアセトフェノン、４’－イソプロピル－２－ヒドロキシ－２－メチル－プロピオフェノン、１－ヒドロキシ－シクロヘキシル－フェニル－ケトン、２－ベンジル－２－ジメチルアミノ－１－（４－モルフォリノフェニル）－ブタノン－１、２－トリル－２－ジメチルアミノ－１－（４－モルフォリノフェニル）－ブタノン－１、２－メチル－１－［４－（メチルチオ）フェニル］－２－モルフォリノプロパノン－１、２－メチル－１－（４－メチルチオフェニル）－２－モルフォリノプロパン－１－オン、２－ベンジル－２－ジメチルアミノ－１－（４－モルフォリノフェニル）－ブタノン－１、２－（ジメチルアミノ）－２－［（４－メチルフェニル）メチル］－１－［４－（４－モルホリニル）フェニル］－１－ブタノン、及び、２－メチル－１－（４－メチルチオフェニル）－２－モルフォリノプロパン－１－オンなどが挙げられる。

[0076] トリハロメチル化合物として、より好適には、すくなくとも一つのモノ、

ジ、又はトリハロゲン置換メチル基がｓ－トリアジン環に結合したｓ－トリアジン誘導体、具体的には、例えば、２，４，６－トリス（モノクロロメチル）－ｓ－トリアジン、２，４，６－トリス（ジクロロメチル）－ｓ－トリアジン、２，４，６－トリス（トリクロロメチル）－ｓ－トリアジン、２－メチル－４，６－ビス（トリクロロメチル）－ｓ－トリアジン、２－ｎ－プロピル－４，６－ビス（トリクロロメチル）－ｓ－トリアジン、２－（α，α，β－トリクロロエチル）－４，６－ビス（トリクロロメチル）－ｓ－トリアジン、２－フェニル－４，６－ビス（トリクロロメチル）－ｓ－トリアジン、２－（ｐ－メトキシフェニル）－４，６－ビス（トリクロロメチル）－ｓ－トリアジン、２－（３，４－エポキシフェニル）－４，６－ビス（トリクロロメチル）－ｓ－トリアジン、２－（ｐ－クロロフェニル）－４，６－ビス（トリクロロメチル）－ｓ－トリアジン、２－〔１－（ｐ－メトキシフェニル）－２，４－ブタジエニル〕－４，６－ビス（トリクロロメチル）－ｓ－トリアジン、２－スチリル－４，６－ビス（トリクロロメチル）－ｓ－トリアジン、２－（ｐ－メトキシスチリル）－４，６－ビス（トリクロロメチル）－ｓ－トリアジン、２－（ｐ－ｉ－プロピルオキシスチリル）－４、６－ビス（トリクロロメチル）－ｓ－トリアジン、２－（ｐ－トリル）－４，６－ビス（トリクロロメチル）－ｓ－トリアジン、２－（４－ナトキシナフチル）－４，６－ビス（トリクロロメチル）－ｓ－トリアジン、２－フェニルチオ－４，６－ビス（トリクロロメチル）－ｓ－トリアジン、２－ベンジルチオ－４，６－ビス（トリクロロメチル）－ｓ－トリアジン、２，４，６－トリス（ジブロモメチル）－ｓ－トリアジン、２，４，６－トリス（トリブロモメチル）－ｓ－トリアジン、２－メチル－４，６－ビス（トリブロモメチル）－ｓ－トリアジン、２－メトキシ－４，６－ビス（トリブロモメチル）－ｓ－トリアジン等が挙げられる。

[0077] ヘキサアリールビイミダゾール化合物としては、例えば、特公平６－２９２８５号公報、米国特許第３，４７９，１８５号、同第４，３１１，７８３号、同第４，６２２，２８６号等の各明細書に記載の種々の化合物、具体的

には、２，２’－ビス（ｏ－クロロフェニル）－４，４’，５，５’－テトラフェニルビイミダゾール、２，２’－ビス（ｏ－ブロモフェニル））４，４’，５，５’－テトラフェニルビイミダゾール、２，２’－ビス（ｏ，ｐ－ジクロロフェニル）－４，４’，５，５’－テトラフェニルビイミダゾール、２，２’－ビス（ｏ－クロロフェニル）－４，４’，５，５’－テトラ（ｍ－メトキシフェニル）ビイジダゾール、２，２’－ビス（ｏ，ｏ’－ジクロロフェニル）－４，４’，５，５’－テトラフェニルビイミダゾール、２，２’－ビス（ｏ－ニトロフェニル）－４，４’，５，５’－テトラフェニルビイミダゾール、２，２’－ビス（ｏ－メチルフェニル）－４，４’，５，５’－テトラフェニルビイミダゾール、２，２’－ビス（ｏ－トリフルオロフェニル）－４，４’，５，５’－テトラフェニルビイミダゾール等が挙げられる。

[0078] オキシム化合物としては、Ｊ．Ｃ．Ｓ．　Ｐｅｒｋｉｎ　ＩＩ　（１９７９）１６５３－１６６０、Ｊ．Ｃ．Ｓ．　Ｐｅｒｋｉｎ　ＩＩ　（１９７９）１５６－１６２、Ｊｏｕｒｎａｌ　ｏｆ　Ｐｈｏｔｏｐｏｌｙｍｅｒ　Ｓｃｉｅｎｃｅ　ａｎｄ　Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｙ（１９９５）２０２－２３２、特開２０００－６６３８５号公報記載の化合物、特開２０００－８００６８号公報、特表２００４－５３４７９７号公報記載の化合物、ＢＡＳＦジャパン社製　ＩＲＧＡＣＵＲＥ　ＯＸＥ　０１（１．２－オクタンジオン，１－［４－（フェニルチオ）－，２－（Ｏ－ベンゾイルオキシム）］）、ＩＲＧＡＣＵＲＥ　ＯＸＥ　０２（エタノン，１－［９－エチル－６－（２－メチルベンゾイル）－９Ｈ－カルバゾール－３－イル］－，１－（Ｏ－アセチルオキシム）），２－（アセチルオキシイミノメチル）チオキサンテン－９－オン等が挙げられる。

好ましくは更に、特開２００７－２３１０００公報、及び、特開２００７－３２２７４４公報に記載される環状オキシム化合物に対しても好適に用いることができる。

最も好ましくは、特開２００７－２６９７７９公報に示される特定置換基

を有するオキシム化合物や、特開２００９－１９１０６１公報に示されるチオアリール基を有するオキシム化合物が挙げられる。

[0079] 光重合開始剤としては、オキシム化合物、アセトフェノン系化合物、及び、アシルホスフィン化合物からなる群より選択される化合物が更に好ましい。より具体的には、例えば、特開平１０－２９１９６９号公報に記載のアミノアセトフェノン系開始剤、特許第４２２５８９８号公報に記載のアシルホスフィンオキシド系開始剤、及び、既述のオキシム系開始剤、更にオキシム系開始剤として、特開２００１－２３３８４２号記載の化合物も用いることができる。

アセトフェノン系開始剤としては、市販品であるＩＲＧＡＣＵＲＥ－９０７、ＩＲＧＡＣＵＲＥ－３６９、及び、ＩＲＧＡＣＵＲＥ－３７９（商品名：いずれもＢＡＳＦジャパン社製）を用いることができる。またアシルホスフィン系開始剤としては市販品であるＩＲＧＡＣＵＲＥ－８１９やＤＡＲＯＣＵＲ－ＴＰＯ（商品名：いずれもＢＡＳＦジャパン社製）を用いることができる。

[0080] 重合開始剤は、１種単独で使用してもよく、２種以上を併用してもよい。

本発明の重合性組成物の全固形分質量に対する重合開始剤の含有量は、０．０１質量％～３０質量％が好ましく、０．１質量％～２０質量％がより好ましく、０．１質量％～１５質量％が特に好ましい。

[0081] ［４］バインダー

本発明の硬化性樹脂組成物は、バインダーを含有していてもよい。

バインダーは特に限定されないが、バインダーは、アルカリ可溶性樹脂であってもよい。

[0082] アルカリ可溶性樹脂としては、線状有機高分子重合体であって、分子（好ましくは、アクリル系共重合体、スチレン系共重合体を主鎖とする分子）中に少なくとも１つのアルカリ可溶性を促進する基を有するアルカリ可溶性樹脂の中から適宜選択することができる。耐熱性の観点からは、ポリヒドロキシスチレン系樹脂、ポリシロキサン系樹脂、アクリル系樹脂、アクリルアミ

ド系樹脂、アクリル／アクリルアミド共重合体樹脂が好ましく、現像性制御の観点からは、アクリル系樹脂、アクリルアミド系樹脂、アクリル／アクリルアミド共重合体樹脂が好ましい。

[0083] アルカリ可溶性樹脂としては、特に、ベンジル（メタ）アクリレート／（メタ）アクリル酸共重合体やベンジル（メタ）アクリレート／（メタ）アクリル酸／他ノモノマーからなる多元共重合体が好適である。この他、２－ヒドロキシエチルメタクリレートを共重合したもの、特開平７－１４０６５４号公報に記載の、２－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート／ポリスチレンマクロモノマー／ベンジルメタクリレート／メタクリル酸共重合体、２－ヒドロキシ－３－フェノキシプロピルアクリレート／ポリメチルメタクリレートマクロモノマー／ベンジルメタクリレート／メタクリル酸共重合体、２－ヒドロキシエチルメタクリレート／ポリスチレンマクロモノマー／メチルメタクリレート／メタクリル酸共重合体、２－ヒドロキシエチルメタクリレート／ポリスチレンマクロモノマー／ベンジルメタクレート／メタクリル酸共重合体などが挙げられる。市販品としては、例えばアクリベースＦＦ－１８７、ＦＦ－４２６（藤倉化成社製）などが挙げられる。

バインダーの硬化性樹脂組成物中における含有量としては、該組成物の全固形分に対して、１～２０質量％が好ましく、より好ましくは、２～１５質量％であり、特に好ましくは、３～１２質量％である。

[0084] ［５］フィラー

本発明の硬化性樹脂組成物は、更にフィラーを含んでもよい。本発明に用い得るフィラーとしては、シランカップリング剤で表面処理された球状のシリカが挙げられる。

本発明の重合性組成物がフィラーを含有することにより、耐久性の高い赤外線カットフィルタが得られる点で好ましい。

[0085] なお、球状フィラーにおける「球状」とは、粒子形状が、針状、柱状、不定形ではなく、丸みを帯びていればよく、必ずしも「真球状」である必要はないが、代表的な「球状」の携帯としては「真球状」が挙げられる。

前記フィラーが球状であることは、走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）で観察することにより、確認することができる。

[0086] 前記フィラーの一次粒子の体積平均粒径には、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、０．０５μｍ～３μｍが好ましく、０．１μｍ～１μｍがより好ましい。前記フィラーの一次粒子の体積平均粒径が上記範囲において、チクソトロピー性の発現による加工性の低下が抑制され、かつ、最大粒子径が大きくなることもないために、得られる赤外線カットフィルタにおける異物の付着や塗膜の不均一に起因する欠陥の発生が抑制されることから有利である。

前記フィラーの一次粒子の体積平均粒径は、動的光散乱法粒子径分布測定装置により測定することができる。

前記フィラーは前述の分散剤、バインダーを用いることにより分散することができる。前記したように、硬化性の観点から、側鎖に架橋性基を有するアルカリ可溶性バインダーポリマーが特に好ましい。

[0087] －表面処理－

次に、フィラーの表面処理について説明する。フィラーの表面処理としては、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、シランカップリング剤によりシリカを被覆する処理が好ましい。

[0088] －シランカップリング剤－

フィラーの表面処理に用いられるシランカップリング剤としては、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、アルコキシシリル基、クロロシリル基、及びアセトキシシリル基から選択される少なくとも１種の官能基（以下、「「第１官能基」とも称する。」と、（メタ）アクリロイル基、アミノ基及びエポキシ基から選択される少なくとも１種の官能基（以下、「第２官能基」とも称する。）が好ましく、第２官能基が（メタ）アクリロイル基、又はアミノ基がより好ましく、第２官能基が（メタ）アクリロイル基がより好ましい。前記第２官能基が（メタ）アクリロイル基であると、保存安定性の点で、有利である。

[0089] また、特公平７－６８２５６号公報に記載される、第１官能基として、アルコキシシリル基、クロロシリル基、及びアセトキシシリル基から選択される少なくとも１種と、第２官能基として、イミダゾール基、アルキルイミダゾール基、及びビニルイミダゾール基から選択される少なくとも１種とを有するものも同様に好ましく用いることができる。

[0090] 前記シランカップリング剤としては、特に制限はないが、例えば、γ－アミノプロピルトリエトキシシラン、Ｎ－（β－アミノエチル）－γ－アミノプロピルトリメトキシシラン、Ｎ－（β－アミノエチル）－γ－アミノプロピルメチルジメトキシシラン、γ－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ－グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、γ－メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γ－メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、特公平７－６８２５６号公報に記載されるα－［［３－（トリメトキシシリル）プロポキシ］メチル］－イミダゾール－１－エタノール、２－エチル－４－メチル－α－［［３－（トリメトキシシリル）プロポキシ］メチル］－イミダゾール－１－エタノール、４－ビニル－α－［［３－（トリメトキシシリル）プロポキシ］メチル］－イミダゾール－１－エタノール、２－エチル－４－メチルイミダゾプロピルトリメトキシシラン、及びこれらの塩、分子内縮合物、分子間縮合物等が好適に挙げられる。これらは１種類を単独で用いてもよいし、２種類以上を組み合わせて用いてもよい。

[0091] 前記シランカップリング剤による球状のシリカの表面処理は、該球状のシリカのみに対して予め行なってもよいし（この場合を以下「前処理」とも称す。）、硬化性樹脂組成物に含まれる他のフィラーの一部又は全部と合わせて行ってもよい。

前処理を行う方法としては、特に制限はなく、例えば、乾式法、水溶液法、有機溶媒法、スプレー法等の方法が挙げられる。前処理を行なう温度は、特に制限はないが、常温～２００℃が好ましい。

前処理を行なう際には触媒を加えることも好ましい。この触媒としては、特に制限はなく、例えば、酸、塩基、金属化合物、有機金属化合物等が挙げ

られる。

[0092] 前処理を行なう場合のシランカップリング剤の添加量は、特に制限はないが、球状のシリカ１００質量部に対し、０．０１質量部～５０質量部の範囲が好ましく、０．０５質量部～５０質量部の範囲がより好ましい。前記添加量が上記範囲において、効果を発現するに十分な表面処理が行われ、かつ、処理後の球状のシリカの凝集に起因する取り扱い性の低下が抑制される。

[0093] 前記シランカップリング剤は、前記第１官能基が、基材表面、球状のシリカ表面、及びバインダーの活性基と反応し、更に前記第２官能基が、バインダーのカルボキシル基及びエチレン性不飽和基と反応するために、基材と赤外線カットフィルタとの密着性を向上させる作用がある。一方、前記シランカップリング剤は反応性が高いため、そのものを重合性組成物中に添加した場合には、拡散作用により、保存中に主に第２官能基が反応乃至失活してしまい、シェルフライフやポットライフが短くなることがある。

[0094] しかし、上述したように前記球状のシリカをシランカップリング剤で前処理したものを用いれば、拡散作用が抑制されることにより、シェルフライフやポットライフの問題が大幅に改善され、一液型とすることも可能になる。更に、球状のシリカに対して前処理を施す場合には、攪拌条件、温度条件、及び触媒の使用といった条件が自由に選べるため、前処理を行わずに添加する場合に比べてシランカップリング剤の第１官能基と球状のシリカ中の活性基との反応率を著しく高めることができる。したがって、特に無電解金メッキ、無電解半田メッキ、耐湿負荷試験といった苛酷な要求特性において非常に良好な結果が得られる。また、前記前処理を行うことでシランカップリング剤の使用量を少なくすることができ、シェルフライフ及びポットライフを更に改善できる。

本発明で用いることができるシランカップリング剤で表面処理された球状のシリカとしては、例えば、電気化学工業：ＦＢ、ＳＦＰシリーズ、龍森：１－ＦＸ、東亜合成：ＨＳＰシリーズ、扶桑化学工業：ＳＰシリーズなどが挙げられる。

[0095] 硬化性樹脂組成物は、フィラーを含有してもしなくても良いが、含有する場合、硬化性樹脂組成物の全固形分質量に対するフィラーの含有量は、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、１質量％～６０質量％が好ましい。添加量が上記範囲において、十分な線膨張係数の低下が達成され、かつ、形成された赤外線カットフィルタの脆化が抑制され、赤外線カットフィルタとしての機能が十分に発現される。

[0096] ［６］分散剤

本発明の硬化性樹脂組成物は、上記色素、上記フィラーの分散性、分散安定性向上を目的として、公知の分散剤により分散して用いてもよい。

[0097] 本発明に用いうる分散剤としては、高分子分散剤〔例えば、ポリアミドアミンとその塩、ポリカルボン酸とその塩、高分子量不飽和酸エステル、変性ポリウレタン、変性ポリエステル、変性ポリ（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル系共重合体、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物〕、及び、ポリオキシエチレンアルキルリン酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、アルカノールアミン等の界面活性剤等を挙げることができる。

高分子分散剤は、その構造から更に直鎖状高分子、末端変性型高分子、グラフト型高分子、ブロック型高分子に分類することができる。

[0098] 表面へのアンカー部位を有する末端変性型高分子としては、例えば、特開平３－１１２９９２号公報、特表２００３－５３３４５５号公報等に記載の末端にりん酸基を有する高分子、特開２００２－２７３１９１号公報等に記載の末端にスルホン酸基を有する高分子、特開平９－７７９９４号公報等に記載の有機色素の部分骨格や複素環を有する高分子、特開２００８－２９９０１号公報等に記載の片末端に水酸基又はアミノ基を有するオリゴマー又はポリマーと酸無水物で変性して製造される高分子などが挙げられる。また、特開２００７－２７７５１４号公報に記載の高分子末端に２個以上の赤外線遮蔽材表面へのアンカー部位（酸基、塩基性基、有機色素の部分骨格やヘテロ環等）を導入した高分子も分散安定性に優れ好ましい。

[0099] 表面へのアンカー部位を有するグラフト型高分子としては、例えば、特開

昭５４－３７０８２号公報、特表平８－５０７９６０号公報、特開２００９－２５８６６８公報等に記載のポリ（低級アルキレンイミン）とポリエステルの反応生成物、特開平９－１６９８２１号公報等に記載のポリアリルアミンとポリエステルの反応生成物、特開２００９－２０３４６２号公報に記載の塩基性基と酸性基を有する両性分散樹脂、特開平１０－３３９９４９号、特開２００４－３７９８６号公報等に記載のマクロモノマーと、窒素原子モノマーとの共重合体、特開２００３－２３８８３７号公報、特開２００８－９４２６号公報、特開２００８－８１７３２号公報等に記載の有機色素の部分骨格や複素環を有するグラフト型高分子、特開２０１０－１０６２６８号公報等に記載のマクロモノマーと酸基含有モノマーの共重合体等が挙げられる。

[0100] 表面へのアンカー部位を有するグラフト型高分子をラジカル重合で製造する際に用いるマクロモノマーとしては、公知のマクロモノマーを用いることができ、東亜合成（株）製のマクロモノマーＡＡ－６（末端基がメタクリロイル基であるポリメタクリル酸メチル）、ＡＳ－６（末端基がメタクリロイル基であるポリスチレン）、ＡＮ－６Ｓ（末端基がメタクリロイル基であるスチレンとアクリロニトリルの共重合体）、ＡＢ－６（末端基がメタクリロイル基であるポリアクリル酸ブチル）、ダイセル化学工業（株）製のプラクセルＦＭ５（メタクリル酸２－ヒドロキシエチルのε－カプロラクトン５モル当量付加品）、ＦＡ１０Ｌ（アクリル酸２－ヒドロキシエチルのε－カプロラクトン１０モル当量付加品）、及び特開平２－２７２００９号公報に記載のポリエステル系マクロモノマー等が挙げられる。これらの中でも、特に柔軟性かつ親溶剤性に優れるポリエステル系マクロモノマーが、組成物における赤外線遮蔽材の分散性、及び分散安定性の観点から特に好ましく、更に、特開平２－２７２００９号公報に記載のポリエステル系マクロモノマーで表されるポリエステル系マクロモノマーが最も好ましい。

表面へのアンカー部位を有するブロック型高分子としては、特開２００３－４９１１０号公報、特開２００９－５２０１０号公報等に記載のブロック

型高分子が好ましい。

[0101] 分散剤としては、例えば、公知の分散剤や界面活性剤を適宜選択して用いることができる。

そのような具体例としては、ＢＹＫＣｈｅｍｉｅ社製「Ｄｉｓｐｅｒｂｙｋ－１０１（ポリアミドアミン燐酸塩）、１０７（カルボン酸エステル）、１１０（酸基を含む共重合物）、１３０（ポリアミド）、１６１、１６２、１６３、１６４、１６５、１６６、１７０（高分子共重合物）」、「ＢＹＫ－Ｐ１０４、Ｐ１０５（高分子量不飽和ポリカルボン酸）、ＥＦＫＡ社製「ＥＦＫＡ４０４７、４０５０～４０１０～４１６５（ポリウレタン系）、ＥＦＫＡ４３３０～４３４０（ブロック共重合体）、４４００～４４０２（変性ポリアクリレート）、５０１０（ポリエステルアミド）、５７６５（高分子量ポリカルボン酸塩）、６２２０（脂肪酸ポリエステル）、６７４５（フタロシアニン誘導体）」、味の素ファンテクノ社製「アジスパーＰＢ８２１、ＰＢ８２２、ＰＢ８８０、ＰＢ８８１」、共栄社化学（株）製「フローレンＴＧ－７１０（ウレタンオリゴマー）」、「ポリフローＮｏ．５０Ｅ、Ｎｏ．３００（アクリル系共重合体）」、楠本化成社製「ディスパロンＫＳ－８６０、８７３ＳＮ、８７４、＃２１５０（脂肪族多価カルボン酸）、＃７００４（ポリエーテルエステル）、ＤＡ－７０３－５０、ＤＡ－７０５、ＤＡ－７２５」、花王社製「デモールＲＮ、Ｎ（ナフタレンスルホン酸ホルマリン重縮合物）、ＭＳ、Ｃ、ＳＮ－Ｂ（芳香族スルホン酸ホルマリン重縮合物）」、「ホモゲノールＬ－１８（高分子ポリカルボン酸）」、「エマルゲン９２０、９３０、９３５、９８５（ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル）」、「アセタミン８６（ステアリルアミンアセテート）」、日本ルーブリゾール（株）製「ソルスパース５０００（フタロシアニン誘導体）、１３２４０（ポリエステルアミン）、３０００、１７０００、２７０００（末端部に機能部を有する高分子）、２４０００、２８０００、３２０００、３８５００（グラフト型高分子）」、日光ケミカル者製「ニッコールＴ１０６（ポリオキシエチレンソルビタンモノオレート）、ＭＹＳ－ＩＥＸ（ポリ

オキシエチレンモノステアレート）」、川研ファインケミカル（株）製ヒノアクトＴ－８０００Ｅ等、信越化学工業（株）製、オルガノシロキサンポリマーＫＰ３４１、裕商（株）製「Ｗ００１：カチオン系界面活性剤」、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレート、ソルビタン脂肪酸エステル等のノニオン系界面活性剤、「Ｗ００４、Ｗ００５、Ｗ０１７」等のアニオン系界面活性剤、森下産業（株）製「ＥＦＫＡ－４６、ＥＦＫＡ－４７、ＥＦＫＡ－４７ＥＡ、ＥＦＫＡポリマー１００、ＥＦＫＡポリマー４００、ＥＦＫＡポリマー４０１、ＥＦＫＡポリマー４５０」、サンノプコ（株）製「ディスパースエイド６、ディスパースエイド８、ディスパースエイド１５、ディスパースエイド９１００」等の高分子分散剤、（株）ＡＤＥＫＡ製「アデカプルロニックＬ３１、Ｆ３８、Ｌ４２、Ｌ４４、Ｌ６１、Ｌ６４、Ｆ６８、Ｌ７２、Ｐ９５、Ｆ７７、Ｐ８４、Ｆ８７、Ｐ９４、Ｌ１０１、Ｐ１０３、Ｆ１０８、Ｌ１２１、Ｐ－１２３」、及び三洋化成（株）製「イオネット（商品名）Ｓ－２０」等が挙げられる。

[0102] これらの分散剤は、単独で使用してもよく、２種以上を組み合わせて使用してもよい。また、本発明の分散剤は、前記赤外線遮蔽材表面へのアンカー部位を有する末端変性型高分子、グラフト型高分子、ブロック型高分子と伴に、アルカリ可溶性樹脂を併用して用いても良い。アルカリ可溶性樹脂としては、（メタ）アクリル酸共重合体、イタコン酸共重合体、クロトン酸共重合体、マレイン酸共重合体、部分エステル化マレイン酸共重合体等、並びに側鎖にカルボン酸を有する酸性セルロース誘導体、水酸基を有するポリマーに酸無水物を変性した樹脂が挙げられるが、特に（メタ）アクリル酸共重合体が好ましい。また、特開平１０－３００９２２号公報に記載のＮ位置換マレイミドモノマー共重合体、特開２００４－３００２０４号公報に記載のエーテルダイマー共重合体、特開平７－３１９１６１号公報に記載の重合性基

を含有するアルカリ可溶性樹脂も好ましい。

分散性及び沈降性の観点から、好ましくは、特開２０１０－１０６２６８号公報に記載の樹脂が好ましく、特に、分散性の観点から、側鎖にポリエステル鎖を有する高分子分散剤が好ましく、酸基とポリエステル鎖とを有する樹脂も好適に挙げることができる。分散剤における好ましい酸基としては、吸着性の観点から、ｐＫａが６以下の酸基が好ましく、特にカルボン酸、スルホン酸、リン酸が好ましい。

前記樹脂の具体例としては、特開２０１０－１０６２６８号公報段落００７８～０１１１に記載の具体例が挙げられる。

[0103] 本発明の硬化性樹脂組成物が、重合性化合物及び分散剤を含有する場合、まず、上記色素及び分散剤を、適切な溶剤により分散組成物を調製した後、重合性組成物を配合することが分散性向上の観点から好ましい。

硬化性樹脂組成物は、分散剤を含有してもしなくても良いが、含有する場合、組成物中における分散剤の含有量としては、組成物中の上記色素の質量に対して、１質量％～９０質量％が好ましく、３質量％～７０質量％がより好ましい。

[0104] ［７］増感剤

本発明の硬化性樹脂組成物は、重合開始剤のラジカル発生効率の向上、感光波長の長波長化の目的で、増感剤を含有してもよい。本発明に用いることができる増感剤としては、前記した光重合開始剤に対し、電子移動機構又はエネルギー移動機構で増感させるものが好ましい。本発明に用いることができる増感剤としては、以下に列挙する化合物類に属しており、かつ３００ｎｍ～４５０ｎｍの波長領域に吸収波長を有するものが挙げられる。

好ましい増感剤の例としては、以下の化合物類に属しており、かつ３３０ｎｍから４５０ｎｍ域に吸収波長を有するものを挙げることができる。

例えば、多核芳香族類（例えば、フェナントレン、アントラセン、ピレン、ペリレン、トリフェニレン、９，１０－ジアルコキシアントラセン）、キサンテン類（例えば、フルオレッセイン、エオシン、エリスロシン、ローダ

ミンＢ、ローズベンガル）、チオキサントン類（２，４－ジエチルチオキサントン、イソプロピルチオキサントン、ジエチルチオキサントン、クロロチオキサントン）、シアニン類（例えばチアカルボシアニン、オキサカルボシアニン）、メロシアニン類（例えば、メロシアニン、カルボメロシアニン）、フタロシアニン類、チアジン類（例えば、チオニン、メチレンブルー、トルイジンブルー）、アクリジン類（例えば、アクリジンオレンジ、クロロフラビン、アクリフラビン）、アントラキノン類（例えば、アントラキノン）、スクアリウム類（例えば、スクアリウム）、アクリジンオレンジ、クマリン類（例えば、７－ジエチルアミノ－４－メチルクマリン）、ケトクマリン、フェノチアジン類、フェナジン類、スチリルベンゼン類、アゾ化合物、ジフェニルメタン、トリフェニルメタン、ジスチリルベンゼン類、カルバゾール類、ポルフィリン、スピロ化合物、キナクリドン、インジゴ、スチリル、ピリリウム化合物、ピロメテン化合物、ピラゾロトリアゾール化合物、ベンゾチアゾール化合物、バルビツール酸誘導体、チオバルビツール酸誘導体、アセトフェノン、ベンゾフェノン、チオキサントン、ミヒラーズケトンなどの芳香族ケトン化合物、Ｎ－アリールオキサゾリジノンなどのヘテロ環化合物などが挙げられる。

更に欧州特許第５６８，９９３号明細書、米国特許第４，５０８，８１１号明細書、同５，２２７，２２７号明細書、特開２００１－１２５２５５号公報、特開平１１－２７１９６９号公報等に記載の化合物等などが挙げられる。

硬化性樹脂組成物は、増感剤を含んでも含まなくてもよいが、含む場合、増感剤の含有量は、本発明の硬化性樹脂組成物の全固形分質量に対して、０．０１質量％以上１０質量％以下であることが好ましく、０．１質量％以上２質量％以下であることがより好ましい。

[0105] ［８］架橋剤

本発明の硬化性樹脂組成物は、色素含有層の強度を向上させる目的で、更に、架橋剤を含有していても良い。

架橋剤は、架橋性基を有する化合物であることが好ましく、架橋性基を２個以上で有する化合物であることがより好ましい。架橋性基の具体例としては、オキセタン基、シアネート基を好適に挙げることができ、中でも、エポキシ基、オキセタン基又はシアネート基であることが好ましい。すなわち、架橋剤は、特にエポキシ化合物、オキセタン化合物又はシアネート化合物が好ましい。

本発明において架橋剤として好適に用いうるエポキシ化合物としては、例えば、１分子中に少なくとも２つのオキシラン基を有するエポキシ化合物、β位にアルキル基を有するエポキシ基を少なくとも１分子中に２つ含むエポキシ化合物などが挙げられる。

[0106] 前記１分子中に少なくとも２つのオキシラン基を有するエポキシ化合物としては、例えば、ビキシレノール型若しくはビフェノール型エポキシ化合物（「ＹＸ４０００ジャパンエポキシレジン社製」等）又はこれらの混合物、イソシアヌレート骨格等を有する複素環式エポキシ化合物（「ＴＥＰＩＣ；日産化学工業株式会社製」、「アラルダイトＰＴ８１０；ＢＡＳＦジャパン社製」等）、ビスフェノールＡ型エポキシ化合物、ノボラック型エポキシ化合物、ビスフェノールＦ型エポキシ化合物、水添ビスフェノールＡ型エポキシ化合物、ビスフェノールＳ型エポキシ化合物、フェノールノボラック型エポキシ化合物、クレゾールノボラック型エポキシ化合物、ハロゲン化エポキシ化合物（例えば低臭素化エポキシ化合物、高ハロゲン化エポキシ化合物、臭素化フェノールノボラック型エポキシ化合物など）、アリル基含有ビスフェノールＡ型エポキシ化合物、トリスフェノールメタン型エポキシ化合物、ジフェニルジメタノール型エポキシ化合物、フェノールビフェニレン型エポキシ化合物、ジシクロペンタジエン型エポキシ化合物（「ＨＰ－７２００，ＨＰ－７２００Ｈ；ＤＩＣ株式会社製」等）、グリシジルアミン型エポキシ化合物（ジアミノジフェニルメタン型エポキシ化合物、ジグリシジルアニリン、トリグリシジルアミノフェノール等）、グリジジルエステル型エポキシ化合物（フタル酸ジグリシジルエステル、アジピン酸ジグリシジルエステル

、ヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、ダイマー酸ジグリシジルエステル等）ヒダントイン型エポキシ化合物、脂環式エポキシ化合物（３，４－エポキシシクロヘキシルメチル－３’，４’－エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、ビス（３，４－エポキシシクロヘキシルメチル）アジペート、ジシクロペンタジエンジエポキシド、「ＧＴ－３００，ＧＴ－４００，ＺＥＨＰＥ３１５０；ダイセル化学工業株式会社製」等、）、イミド型脂環式エポキシ化合物、トリヒドロキシフェニルメタン型エポキシ化合物、ビスフェノールＡノボラック型エポキシ化合物、テトラフェニロールエタン型エポキシ化合物、グリシジルフタレート化合物、テトラグリシジルキシレノイルエタン化合物、ナフタレン基含有エポキシ化合物（ナフトールアラルキル型エポキシ化合物、ナフトールノボラック型エポキシ化合物、４官能ナフタレン型エポキシ化合物、市販品としては「ＥＳＮ－１９０，ＥＳＮ－３６０；新日鉄化学株式会社製」、「ＨＰ－４０３２，ＥＸＡ－４７５０，ＥＸＡ－４７００；ＤＩＣ株式会社製」等）、フェノール化合物とジビニルベンゼンやジシクロペンタジエン等のジオレフィン化合物との付加反応によって得られるポリフェノール化合物と、エピクロルヒドリンとの反応物、４－ビニルシクロヘキセン－１－オキサイドの開環重合物を過酢酸等でエポキシ化したもの、線状含リン構造を有するエポキシ化合物、環状含リン構造を有するエポキシ化合物、α－メチルスチルベン型液晶エポキシ化合物、ジベンゾイルオキシベンゼン型液晶エポキシ化合物、アゾフェニル型液晶エポキシ化合物、アゾメチンフェニル型液晶エポキシ化合物、ビナフチル型液晶エポキシ化合物、アジン型エポキシ化合物、グリシジルメタアクリレート共重合系エポキシ化合物（「ＣＰ－５０Ｓ，ＣＰ－５０Ｍ；日本油脂株式会社製」等）、シクロヘキシルマレイミドとグリシジルメタアクリレートとの共重合エポキシ化合物、ビス（グリシジルオキシフェニル）フルオレン型エポキシ化合物、ビス（グリシジルオキシフェニル）アダマンタン型エポキシ化合物などが挙げられるが、これらに限られるものではない。これらのエポキシ樹脂は、１種単独で使用してもよいし、２種以上を併用してもよい。

[0107] また、１分子中に少なくとも２つのオキシラン基を有する前記エポキシ化合物以外に、β位にアルキル基を有するエポキシ基を少なくとも１分子中に２つ含むエポキシ化合物を用いることができ、β位がアルキル基で置換されたエポキシ基（より具体的には、β－アルキル置換グリシジル基など）を含む化合物が特に好ましい。

前記β位にアルキル基を有するエポキシ基を少なくとも含むエポキシ化合物は、１分子中に含まれる２個以上のエポキシ基のすべてがβ－アルキル置換グリシジル基であってもよく、少なくとも１個のエポキシ基がβ－アルキル置換グリシジル基であってもよい。

[0108] 前記オキセタン化合物としては、例えば、１分子内に少なくとも２つのオキセタニル基を有するオキセタン樹脂が挙げられる。

具体的には、例えば、ビス［（３－メチル－３－オキセタニルメトキシ）メチル］エーテル、ビス［（３－エチル－３－オキセタニルメトキシ）メチル］エーテル、１，４－ビス［（３－メチル－３－オキセタニルメトキシ）メチル］ベンゼン、１，４－ビス［（３－エチル－３－オキセタニルメトキシ）メチル］ベンゼン、（３－メチル－３－オキセタニル）メチルアクリレート、（３－エチル－３－オキセタニル）メチルアクリレート、（３－メチル－３－オキセタニル）メチルメタクリレート、（３－エチル－３－オキセタニル）メチルメタクリレート又はこれらのオリゴマーあるいは共重合体等の多官能オキセタン類の他、オキセタン基を有する化合物と、ノボラック樹脂、ポリ（ｐ－ヒドロキシスチレン）、カルド型ビスフェノール類、カリックスアレーン類、カリックスレゾルシンアレーン類、シルセスキオキサン等の水酸基を有する化合物など、とのエーテル化合物が挙げられ、この他、オキセタン環を有する不飽和モノマーとアルキル（メタ）アクリレートとの共重合体なども挙げられる。

[0109] 前記シアネート化合物としては、例えば、ビスＡ型シアネート化合物、ビスＦ型シアネート化合物、クレゾールノボラック型シアネート化合物、フェノールノボラック型シアネート化合物、などが挙げられる。

[0110] また、前記架橋剤として、メラミン又はメラミン誘導体を用いることができる。

該メラミン誘導体としては、例えば、メチロールメラミン、アルキル化メチロールメラミン（メチロール基を、メチル、エチル、ブチルなどでエーテル化した化合物）などが挙げられる。

架橋剤は１種単独で使用してもよいし、２種以上を併用してもよい。架橋剤は、保存安定性が良好で、硬化膜（光ないしは熱等のエネルギーによって架橋剤による架橋反応が実施された後における膜）の表面硬度あるいは膜強度自体の向上に有効である点で、メラミン若しくはアルキル化メチロールメラミンが好ましく、ヘキサメチル化メチロールメラミンが特に好ましい。

[0111] 硬化性樹脂組成物は、架橋剤を含んでも含まなくてもよいが、含む場合、架橋剤の含有量は、本発明の硬化性樹脂組成物の全固形分質量に対して、１質量％以上４０質量％以下であることが好ましく、３質量％以上２０質量％以下であることがより好ましい。

[0112] ［９］硬化促進剤

本発明の硬化性樹脂組成物は、前記エポキシ化合物や前記オキセタン化合物等の架橋剤の熱硬化を促進することを目的に、更に、硬化促進剤を含有してもよい。

硬化促進剤としては、例えば、アミン化合物（例えば、ジシアンジアミド、ベンジルジメチルアミン、４－（ジメチルアミノ）－Ｎ，Ｎ－ジメチルベンジルアミン、４－メトキシ－Ｎ，Ｎ－ジメチルベンジルアミン、４－メチル－Ｎ，Ｎ－ジメチルベンジルアミン等）、４級アンモニウム塩化合物（例えば、トリエチルベンジルアンモニウムクロリド等）、ブロックイソシアネート化合物（例えば、ジメチルアミン等）、イミダゾール誘導体二環式アミジン化合物及びその塩（例えば、イミダゾール、２－メチルイミダゾール、２－エチルイミダゾール、２－エチル－４－メチルイミダゾール、２－フェニルイミダゾール、４－フェニルイミダゾール、１－シアノエチル－２－フェニルイミダゾール、１－（２－シアノエチル）－２－エチル－４－メチル

イミダゾール等）、リン化合物（例えば、トリフェニルホスフィン等）、グアナミン化合物（例えば、メラミン、グアナミン、アセトグアナミン、ベンゾグアナミン等）、Ｓ－トリアジン誘導体（例えば、２，４－ジアミノ－６－メタクリロイルオキシエチル－Ｓ－トリアジン、２－ビニル－２，４－ジアミノ－Ｓ－トリアジン、２－ビニル－４，６－ジアミノ－Ｓ－トリアジン・イソシアヌル酸付加物、２，４－ジアミノ－６－メタクリロイルオキシエチル－Ｓ－トリアジン・イソシアヌル酸付加物等）などを用いることができる。硬化促進剤は、メラミン又はジシアンジアミドであることが好ましい。

硬化促進剤は、１種単独で使用してもよく、２種以上を併用してもよい。

硬化性樹脂組成物は、硬化促進剤を含有してもしなくても良いが、含有する場合、硬化促進剤の前記組成物の全固形分に対する含有量は、通常０．０１～１５質量％である。

[0113] ［１０］エラストマー

本発明の硬化性樹脂組成物には、更に、エラストマーを含んでいてもよい。

エラストマーを含有させることにより、基材と赤外線カットフィルタとの密着性をより向上させることができるとともに、赤外線カットフィルタの耐熱性、耐熱衝撃性、柔軟性及び強靭性をより向上させることができる。

[0114] 本発明に用いうるエラストマーとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、スチレン系エラストマー、オレフィン系エラストマー、ウレタン系エラストマー、ポリエステル系エラストマー、ポリアミド系エラストマー、アクリル系エラストマー、シリコーン系エラストマー等が挙げられる。これらのエラストマーは、ハードセグメント成分とソフトセグメント成分から成り立っており、一般に前者が耐熱性、強度に、後者が柔軟性、強靭性に寄与している。これらの中でも、ポリエステル系エラストマーが、その他素材との相溶性の点で、有利である。

[0115] スチレン系エラストマーとしては、具体的には、タフプレン、ソルプレンＴ、アサプレンＴ、タフテック（以上、旭化成工業（株）製）、エラストマ

ーＡＲ（アロン化成製）、クレイトンＧ、過リフレックス（以上、シェルジャパン社製）、ＪＳＲ－ＴＲ、ＴＳＲ－ＳＩＳ、ダイナロン（以上、日本合成ゴム（株）製）、デンカＳＴＲ（電気化学社製）、クインタック（日本ゼオン社製）、ＴＰＥ－ＳＢシリーズ（住友化学（株）製）、ラバロン（三菱化学（株）製）、セプトン、ハイブラー（以上、クラレ社製）、スミフレックス（住友ベークライト（株）製）、レオストマー、アクティマー（以上、理研ビニル工業社製）等が挙げられる。

[0116] オレフィン系エラストマーの具体例としては、ミラストマ（三井石油化学社製）、ＥＸＡＣＴ（エクソン化学社製）、ＥＮＧＡＧＥ（ダウケミカル社製）、水添スチレン－ブタジエンラバー“ＤＹＮＡＢＯＮ　ＨＳＢＲ”（日本合成ゴム社製）、ブタジエン－アクリロニトリル共重合体“ＮＢＲシリーズ”（日本合成ゴム社製）、架橋点を有する両末端カルボキシル基変性ブタジエン－アクリロニトリル共重合体の“ＸＥＲシリーズ”（日本合成ゴム社製）、ポリブタジエンを部分的にエポキシ化したエポキシ化ポリブダジエンの“ＢＦ－１０００”（日本曹達社製）等が挙げられる。

ウレタン系エラストマーの具体例としては、ＰＡＮＤＥＸ　Ｔ－２１８５、Ｔ－２９８３Ｎ（以上、ＤＩＣ株式会社製）、シラクトランＥ７９０等が挙げられる。

ポリエステル系エラストマーの具体例としては、ハイトレル（デュポン－東レ社製）、ペルプレン（東洋紡績社製）、エスペル（日立化成工業社製）等が挙げられる。

[0117] ポリアミド系エラストマーとして具体的には、ＵＢＥポリアミドエラストマー（宇部興産社製）、ダイアミド（ダイセルヒュルス社製）、ＰＥＢＡＸ（東レ社製）、グリロンＥＬＹ（エムスジャパン社製）、ノバミッド（三菱化学社製）、グリラックス（ＤＩＣ株式会社製）等が挙げられる。

[0118] アクリル系エラストマーは、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、メトキシエチルアクリレート、エトキシエチルアクリレート等のアクリル酸エステルと、グリシジルメタクリレート、アリルグリシジルエーテル等のエ

ポキシ基を有する単量体及び／又はアクリロニトリルやエチレン等のビニル系単量体とを共重合して得られるものである。アクリル系エラストマーとしては、アクリロニトリル－ブチルアクリレート共重合体、アクリロニトリル－ブチルアクリレート－エチルアクリレート共重合体、アクリロニトリル－ブチルアクリレート－グリシジルメタクリレート共重合体等が挙げられる。

[0119] シリコーン系エラストマーの具体例としては、ＫＥシリーズ（信越化学社製）、ＳＥシリーズ、ＣＹシリーズ、ＳＨシリーズ（以上、東レダウコーニングシリコーン社製）等が挙げられる。

[0120] また、上記のエラストマー以外に、ゴム変性したエポキシ樹脂を用いることができる。ゴム変性したエポキシ樹脂は、例えば、上述のビスフェノールＦ型エポキシ樹脂、ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂、サリチルアルデヒド型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、又はクレゾールノボラック型エポキシ樹脂等の一部又は全部のエポキシ基を、両末端カルボン酸変性型ブタジエン－アクリルニトリルゴム、末端アミノ変性シリコーンゴム等で変性することによって得られるものである。

[0121] エラストマーの中でも、せん断密着性及び耐熱衝撃性の観点から、両末端カルボキシル基変性ブタジエン－アクリロニトリル共重合体、ポリエステル系エラストマーである水酸基を有するエスペル（エスペル１６１２、１６２０、日立化成工業社製）、エポキシ化ポリブタジエンが好ましい。

[0122] 本発明の硬化性樹脂組成物は、エラストマーを含有してもしなくてもよいが、含有する場合、硬化性樹脂組成物の全固形分質量に対するエラストマーの含有量は、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、固形分中の０．５質量％～３０質量％が好ましく、１質量％～１０質量％がより好ましく、３質量％～８質量％が特に好ましい。前記含有量が好ましい範囲内であると、せん断接着性及び耐熱衝撃性を更に向上させることが可能となる点で、有利である。

[0123] ［１１］界面活性剤

本発明の硬化性樹脂組成物には、塗布性をより向上させる観点から、各種

の界面活性剤を添加してもよい。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。

[0124] 特に、本発明の硬化性樹脂組成物は、フッ素系界面活性剤を含有することで、塗布液として調製したときの液特性（特に、流動性）がより向上することから、塗布厚の均一性や省液性をより改善することができる。

即ち、フッ素系界面活性剤を含有する硬化性樹脂組成物を適用した塗布液を用いて膜形成する場合においては、被塗布面と塗布液との界面張力を低下させることにより、被塗布面への濡れ性が改善され、被塗布面への塗布性が向上する。このため、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点で有効である。

フッ素系界面活性剤中のフッ素含有率は、３質量％～４０質量％が好適であり、より好ましくは５質量％～３０質量％であり、特に好ましくは７質量％～２５質量％である。フッ素含有率がこの範囲内であるフッ素系界面活性剤は、塗布膜の厚さの均一性や省液性の点で効果的であり、硬化性樹脂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は、例えば、メガファックＦ－１７１、同Ｆ－１７２、同Ｆ－１７３、同Ｆ－１７６、同Ｆ－１７７、同Ｆ－１４１、同Ｆ－１４２、同Ｆ－１４３、同Ｆ－１４４、同Ｒ－３０、同Ｆ－４３７、同Ｆ－４７５、同Ｆ－４７９、同Ｆ－４８２、同Ｆ－５５４、同Ｆ－７８０、同Ｆ－７８１（以上、ＤＩＣ（株）製）、フロラードＦＣ４３０、同ＦＣ４３１、同ＦＣ１７１（以上、住友スリーエム（株）製）、サーフロンＳ－３８２、同ＳＣ－１０１、同ＳＣ－１０３、同ＳＣ－１０４、同ＳＣ－１０５、同ＳＣ１０６８、同ＳＣ－３８１、同ＳＣ－３８３、同Ｓ３９３、同ＫＨ－４０（以上、旭硝子（株）製）等が挙げられる。

ノニオン系界面活性剤として具体的には、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレ

イルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレート、ソルビタン脂肪酸エステル（ＢＡＳＦ社製のプルロニックＬ１０、Ｌ３１、Ｌ６１、Ｌ６２、１０Ｒ５、１７Ｒ２、２５Ｒ２、テトロニック３０４、７０１、７０４、９０１、９０４、１５０Ｒ１、ソルスパース２００００（ゼネカ社製）等が挙げられる。

カチオン系界面活性剤として具体的には、フタロシアニン誘導体（商品名：ＥＦＫＡ－７４５、森下産業（株）製）、オルガノシロキサンポリマーＫＰ３４１（信越化学工業（株）製）、（メタ）アクリル酸系（共）重合体ポリフローＮｏ．７５、Ｎｏ．９０、Ｎｏ．９５（共栄社油脂化学工業（株）製）、Ｗ００１（裕商（株）製）等が挙げられる。

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。

シリコーン系界面活性剤としては、例えば、東レ・ダウコーニング（株）製「トーレシリコーンＤＣ３ＰＡ」、「トーレシリコーンＳＨ７ＰＡ」、「トーレシリコーンＤＣ１１ＰＡ」，「トーレシリコーンＳＨ２１ＰＡ」，「トーレシリコーンＳＨ２８ＰＡ」、「トーレシリコーンＳＨ２９ＰＡ」、「トーレシリコーンＳＨ３０ＰＡ」、「トーレシリコーンＳＨ８４００」、モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ社製「ＴＳＦ－４４４０」、「ＴＳＦ－４３００」、「ＴＳＦ－４４４５」、「ＴＳＦ－４４６０」、「ＴＳＦ－４４５２」、信越シリコーン株式会社製「ＫＰ３４１」、「ＫＦ６００１」、「ＫＦ６００２」、ビックケミー社製「ＢＹＫ３２３」、「ＢＹＫ３３０」等が挙げられる。

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。

硬化性樹脂組成物は、界面活性剤を含んでも含まなくてもよいが、含む場合、界面活性剤の含有量は、本発明の硬化性樹脂組成物の全固形分質量に対して、０．００１質量％以上１質量％以下であることが好ましく、０．０１

質量％以上０．１質量％以下であることがより好ましい。

[0125] ［１２］その他の成分

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

併用可能なその他の成分としては、例えば、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。

前記熱重合禁止剤については、例えば特開２００８－２５００７４号公報の段落〔０１０１〕～〔０１０２〕に詳細に記載されている。

前記可塑剤については、例えば特開２００８－２５００７４号公報の段落〔０１０３〕～〔０１０４〕に詳細に記載されている。

前記密着促進剤については、例えば特開２００８－２５００７４号公報の段落〔０１０７〕～〔０１０９〕に詳細に記載されている。

これら公報に記載の添加剤は、いずれも本発明の硬化性樹脂組成物に使用可能である。

[0126] ［１３］溶剤

本発明の硬化性樹脂組成物は溶剤を含有することが好ましい。

溶剤は、特に制限はなく、前記本発明の硬化性樹脂組成物の各成分を均一に溶解或いは分散しうるものであれば、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、メタノール、エタノール、ノルマル－プロパノール、イソプロパノール、ノルマル－ブタノール、セカンダリーブタノール、ノルマル－ヘキサノール等のアルコール類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノン

、シクロペンタノン等のケトン類；酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸－ノルマル－アミル、硫酸メチル、プロピオン酸エチル、フタル酸ジメチル、安息香酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、及びメトキシプロピルアセテート等のエステル類；トルエン、キシレン、ベンゼン、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素類；四塩化炭素、トリクロロエチレン、クロロホルム、１，１，１－トリクロロエタン、塩化メチレン、モノクロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類；テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、１－メトキシ－２－プロパノール、プロピレングリコールモノメチルエーテル等のエーテル類；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホオキサイド、スルホラン等が挙げられる。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。また、公知の界面活性剤を添加してもよい。

[0127] このようにして得られた本発明の硬化性樹脂組成物は、イメージセンサチップに好適に適用し得る膜厚２０μｍ以上の色素含有層を形成し得る観点から、固形分濃度は１０～９０質量％であることが好ましく、より好ましくは１５～９０質量％、最も好ましくは２０～８０質量％である。

[0128] 本発明の硬化性樹脂組成物の用途は、固体撮像素子基板の受光側における近赤外線遮光膜としての色素含有層用（例えば、ウエハーレベルレンズに対する近赤外線遮光膜としての色素含有層用など）、固体撮像素子基板の裏面側（受光側とは反対側）における近赤外線遮光膜としての色素含有層用、赤外線カットフィルタにおける近赤外線遮光膜としての色素含有層用などを挙げることができ、固体撮像素子基板の受光側における近赤外線遮光膜としての色素含有層用であることが好ましい。

本発明の硬化性樹脂組成物は、イメージセンサチップ用途で膜厚２０μｍ以上の色素含有層を形成し得る厚膜形成性と均一塗布性の観点から、組成物の粘度は１ｍＰａ・ｓ以上１０００Ｐａ・ｓ以下が好ましく、１０ｍＰａ・ｓ以上１０００Ｐａ・ｓ以下が好ましい。塗布方法がスピンコート、あるい

はスリットコートの場合は、組成物の粘度は１ｍＰａ・ｓ以上５００ｍＰａ・ｓ以下が好ましく、１０ｍＰａ・ｓ以上５００ｍＰａ・ｓ以下がより好ましく、２０ｍＰａ・ｓ以上１００ｍＰａ・ｓ以下が最も好ましい。

特に、本発明の硬化性樹脂組成物が、波長６００～８５０ｎｍの範囲内に極大吸収波長を有する色素を含有し、固形分濃度が１０～９０質量％であり、２５℃における粘度が１ｍＰａ・ｓ以上１０００Ｐａ・ｓ以下であることが好ましい１つの実施態様である。

塗布方法がスクリーン印刷の場合は、組成物の粘度は１Ｐａ・ｓ以上１０００Ｐａ・ｓ以下が好ましく、５Ｐａ・ｓ以上２００Ｐａ・ｓ以下が最も好ましい。更に、アプリケーター塗布の場合は、組成物の粘度は１０ｍＰａ・ｓ以上１Ｐａ・ｓ以下が好ましく、３００ｍＰａ・ｓ以上７００ｍＰａ・ｓ以下が最も好ましい。

[0129] 前記色素含有層の形成方法としては、支持体上に、本発明の硬化性樹脂組成物（組成物における固形分が上記溶剤に溶解、乳化又は分散させてなる塗布液）を直接塗布し、乾燥させることにより形成する方法が挙げられる。

硬化性樹脂組成物（塗布液）を支持体上に塗布する方法は、例えば、アプリケーター、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、スクリーン印刷等を用いることにより実施できる。また、ポッティング（ドロップキャスト法）を用いて実施することもできる。なお、アプリケーター塗布とは、基板に塗布液を滴下したのち、アプリケーターと呼ばれる棒状の器具（基板と棒の間に数百μｍの隙間がある）で塗布液を基板上に塗り広げる塗布方法を意味する。

膜厚２０μｍ以上の色素含有層を形成する観点から、塗布・乾燥、後記の硬化後、更に塗布を行うことを複数回（好ましくは２～５回）繰り返す重ね塗りを行ってもよい。

特に、アプリケーター塗布を行う場合、本発明の硬化性樹脂組成物の固形分濃度４０～７０質量％、粘度３００～７００ｍＰａ・ｓで行うことが好ましい。また、アプリケーターのスリット幅３００～５００μｍ、アプリケー

ターの移動速度２～５ｃｍ／秒で行うことが好ましい。

このようなアプリケーター塗布条件とすることで、色素含有層の膜厚を好ましくは５０μｍ以上、より好ましくは１００～３００μｍ、更に好ましくは２００～３００μｍとすることができる。

[0130] また、膜厚２０μｍ以上の色素含有層を形成する観点から、硬化性樹脂組成物（塗布液）を支持体上に塗布する方法としてドロップキャスト法も好ましい。

ドロップキャスト法を用いた色素含有層の形成（本発明の赤外線カットフィルタの形成）の一例について説明する。

まず、支持体の表面に親水性領域を形成し、更に、その親水性領域を囲むように疎水性領域を形成する。次いで、疎水性領域で囲まれた親水性領域の表面に、本発明の組成物をドロップキャストする。これにより、親水性領域の表面に均一な膜（本発明の組成物を用いた近赤外線カットフィルタ）を形成することができる。

ドロップキャスト法を用いた色素含有層の形成（本発明の赤外線カットフィルタの形成）の他の例について説明する。

まず、支持体の表面に親水性領域を形成し、親水性領域の表面にレジスト組成物を適用する。次いで、レジスト組成物をリソグラフィーによりパターニングし、レジストパターンを形成する。その結果、レジストパターン（疎水性領域）で囲まれた親水性領域が形成される。次いで、レジストパターンで囲まれた親水性領域に、本発明の硬化性樹脂組成物を適用する。次いで、レジストパターンを除去することにより、支持体上に均一な膜（本発明の硬化性樹脂組成物を用いた近赤外線カットフィルタ）を形成することができる。なお、レジストパターンが存在した領域を切断領域とすることで、近赤外線カットフィルタの剥がれなどを生じさせずに、近赤外線カットフィルタを製造することができる。

支持体上に適用した本発明の硬化性樹脂組成物を乾燥する工程を有することが好ましい。

乾燥方法としては、室温で放置して乾燥する方法や、加熱により乾燥する方法が挙げられる。室温で放置して乾燥する場合、乾燥時間は特に限定されないが、例えば６時間以上が好ましく、１２時間以上が好ましく、１８時間以上が更に好ましい。

加熱により乾燥する方法は、特に限定されないが、後述するように、本発明の硬化性樹脂組成物が水と沸点が１００℃より高い極性溶剤を含む場合、支持体上に適用した本発明の硬化性樹脂組成物を連続的に加熱する方法や、１００℃以下及び１００℃を超える温度の少なくとも２段階で加熱する方法が好ましい。この場合、支持体上に適用された本発明の硬化性樹脂組成物を加熱すると、先に水が揮発し、遅れて沸点が１００℃より高い極性溶剤が揮発するため、本発明の硬化性樹脂組成物が急激に乾燥や硬化がされにくくなる傾向にある。結果として、膜の表面近傍と膜内部の乾燥や硬化の進行を均一にすることができるため、厚い膜を形成した場合、面状不良をより効果的に抑制できると考えられる。

支持体上に適用した本発明の硬化性樹脂組成物を連続的に加熱する場合、１００℃以下から１００℃を超える温度にわたって、連続的に昇温することが好ましい。連続的に加熱する温度範囲は、４０～２００℃が好ましく、５０～１８０℃がより好ましく、６０～１４０℃の範囲が更に好ましい。また、連続的に加熱する時間の合計は、２０～２００分が好ましく、３０～１００分がより好ましく、４０～８０分が更に好ましい。例えば、１～２０℃／分で昇温することが好ましい。

１００℃以下及び１００℃を超える温度の少なくとも２段階で加熱する場合、１００℃以下（好ましくは９５℃以下、より好ましくは９０℃以下、更に好ましくは８５℃以下）及び１００℃を超える温度（好ましくは１０５℃以上、より好ましくは１１０℃以上、更に好ましくは１１５℃以上）のそれぞれで、少なくとも１段階ずつ加熱すればよく、１００℃以下及び１００℃を超える温度のそれぞれで、２段階以上加熱することが好ましい。１００℃以下及び１００℃を超える温度の２段階で加熱する場合、それぞれの温度差

は、１０℃以上が好ましく、１５℃以上がより好ましく、２０℃以上が更に好ましい。

例えば、５０～７０℃の範囲で加熱し、次いで、７０～９０℃の範囲で加熱し、次いで、９０～１１０℃の範囲で加熱し、次いで、１１０～１３０℃の範囲で加熱し、次いで、１３０～１５０℃の範囲で加熱することが好ましい。

それぞれの温度で加熱する時間は、同一であっても、異なってもよく、１～４０分が好ましく、５～３０分がより好ましく、５～１５分が更に好ましい。

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

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

[0131] 支持体は、固体撮像素子基板であっても、固体撮像素子基板の受光側に設けられた別の基板（例えば後述のガラス基板３０）であっても、固体撮像素子基板における受光側に設けられた低屈折率層等の層であっても良い。

[0132] 前記色素含有層の膜厚としては、イメージセンサチップに好適に適用し得る観点から、２０μｍ以上が好ましく、２０μｍ～３００μｍがより好ましく、２０μｍ～２００μｍが更に好ましく、３０μｍ～１５０μｍが特に好ましく、４０μｍ～１２０μｍが最も好ましい。膜厚は使用する色素によって適宜調整されるが、このように厚く塗布することで、使用する色素の種類が限定されずに所望の赤外線カット機能を達成することができる。

また、色素含有層は多層から構成されていてもよい。例えば、第１の色素含有層には銅錯体を含有させ（銅錯体含有層）、第２の色素含有層には銅錯体と異なる色素（好ましくはピロロピロール色素）を含有させる。このときの銅錯体含有層の膜厚は上述した厚膜の構成とすることが好ましく、５０μ

ｍ以上とすることがより好ましい。また第２の色素含有層の膜厚は、１０μｍ以下が好ましく、５μｍ以下がより好ましく、３μｍ以下が特に好ましい。異なる２種類の色素を併用することで、所望の波長の光を遮光することができ、また第２の色素含有層を銅錯体含有層で覆うことで、第２の色素含有層の色素の耐熱性が不十分であって、リフロー工程に耐えることができる。

[0133] 本発明の硬化性樹脂組成物を用いて色素含有層を形成する方法は、その他の工程を含んでいても良い。

前記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、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（ポストベーク工程）などが挙げられる。

＜前加熱工程・後加熱工程＞

前加熱工程及び後加熱工程における加熱温度は、通常、８０℃～２００℃であり、９０℃～１５０℃であることが好ましい。

前加熱工程及び後加熱工程における加熱時間は、通常、３０秒～２４０秒であり、６０秒～１８０秒であることが好ましい。

＜硬化処理工程＞

硬化処理工程は、必要に応じ、形成された前記膜に対して硬化処理を行う工程であり、この処理を行うことにより、色素含有層の機械的強度が向上する。

前記硬化処理工程としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、全面露光処理、全面加熱処理などが好適に挙げられる。ここで、本発明において「露光」とは、各種波長の光のみならず、電子線、Ｘ線などの放射線照射をも包含する意味で用いられる。

露光は放射線の照射により行うことが好ましく、露光に際して用いることができる放射線としては、特に、電子線、ＫｒＦ、ＡｒＦ、ｇ線、ｈ線、ｉ線等の紫外線や可視光が好ましく用いられる。好ましくは、ＫｒＦ、ｇ線、ｈ線、ｉ線が好ましい。

露光方式としては、ステッパー露光や、高圧水銀灯による露光などが挙げ

られる。

露光量は５ｍＪ／ｃｍ^2～３０００ｍＪ／ｃｍ^{2}が好ましく１０ｍＪ／ｃｍ^2～２０００ｍＪ／ｃｍ^{2}がより好ましく、５０ｍＪ／ｃｍ^2～１０００ｍＪ／ｃｍ^{2}が最も好ましい。

[0134] 全面露光処理の方法としては、例えば、形成された前記膜の全面を露光する方法が挙げられる。硬化性樹脂組成物が重合性化合物を含有する場合、全面露光により、上記組成物より形成される膜中の重合成分の硬化が促進され、前記膜の硬化が更に進行し、機械的強度、耐久性が改良される。

前記全面露光を行う装置としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、超高圧水銀灯などのＵＶ露光機が好適に挙げられる。

[0135] また、全面加熱処理の方法としては、形成された前記膜の全面を加熱する方法が挙げられる。全面加熱により、パターンの膜強度が高められる。

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

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

全面加熱を行う装置としては、特に制限はなく、公知の装置の中から、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ドライオーブン、ホットプレート、ＩＲヒーターなどが挙げられる。

[0136] 上記した本発明の硬化性樹脂組成物を用いて得られる色素含有層は、本発明の硬化性樹脂組成物より形成されているので、波長７００ｎｍ付近の近赤外領域における遮光性（近赤外線遮蔽性）が高く、可視光領域における透光性（可視光線透過性）が高い。

[0137] ＜カメラモジュール＞

本発明は、固体撮像素子基板と、前記固体撮像素子基板の受光側に配置さ

れた色素含有層とを有するカメラモジュールにも関する。

[0138] 以下、本発明の好ましい実施形態の１つに係るカメラモジュールを、図１及び図２を参照しながら説明するが、本発明は以下の具体例によって限定されることはない。

なお、図１及び図２にわたり、共通する部分には共通する符号を付す。

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

[0139] 図１は、イメージセンサチップを備えたカメラモジュールの構成を示す概略断面図である。

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

詳細には、カメラモジュール２００は、シリコン基板の第１の主面に撮像素子部を備えた固体撮像素子基板１００と、固体撮像素子基板１００の上に設けられた色素含有層４２と、色素含有層４２の上方に配置されるガラス基板３０（光透過性基板）と、ガラス基板３０の上方に配置される赤外線反射膜３５と、ガラス基板３０の上方に配置され内部空間に撮像レンズ４０を有するレンズホルダー５０と、固体撮像素子基板１００及びガラス基板３０の周囲を囲うように配置された遮光兼電磁シールド４４と、を備えて構成されている。各部材は、接着剤２０（図１には不図示）、４５により接着されている。

カメラモジュール２００では、外部からの入射光ｈνが、撮像レンズ４０、赤外線反射膜３５、ガラス基板３０、色素含有層４２を順次透過した後、固体撮像素子基板１００の撮像素子部に到達するようになっている。

また、カメラモジュール２００は、固体撮像素子基板１００の第２の主面側で、ハンダボール６０（接続材料）を介して回路基板７０に接続されている。

[0140] 図２は、図１中の固体撮像素子基板１００を拡大した断面図である。

固体撮像素子基板１００は、基体であるシリコン基板１０、撮像素子１２、層間絶縁膜１３、ベース層１４、赤色のカラーフィルタ１５Ｒ、緑色のカラーフィルタ１５Ｇ、青色のカラーフィルタ１５Ｂ、オーバーコート１６、高屈折率層（マイクロレンズ）１７、低屈折率層４６、遮光膜１８、絶縁膜２２、金属電極２３、ソルダレジスト層２４、内部電極２６、及び素子面電極２７を備えて構成されている。

但し、ソルダレジスト層２４は省略されていてもよい。

[0141] まず、固体撮像素子基板１００の第１の主面側（受光側）の構成を中心に説明する。

図２に示すように、固体撮像素子基板１００の基体であるシリコン基板１０の第１の主面側に、ＣＣＤやＣＭＯＳ等の撮像素子１２が２次元に複数配列された撮像素子部が設けられている。

撮像素子部における撮像素子１２上には層間絶縁膜１３が形成されており、層間絶縁膜１３上にはベース層１４が形成されている。更にベース層１４上には、撮像素子１２に対応するように、赤色のカラーフィルタ１５Ｒ、緑色のカラーフィルタ１５Ｇ、青色のカラーフィルタ１５Ｂ（以下、これらをまとめて「カラーフィルタ１５」ということがある）がそれぞれ配置されている。

赤色のカラーフィルタ１５Ｒ、緑色のカラーフィルタ１５Ｇ、青色のカラーフィルタ１５Ｂの境界部、及び撮像素子部の周辺には、図示しない遮光膜が設けられていてもよい。この遮光膜は、例えば、公知のブラックのカラーレジストを用いて作製できる。

カラーフィルタ１５上にはオーバーコート１６が形成され、オーバーコート１６上には撮像素子１２（カラーフィルタ１５）に対応するように高屈折率層１７が形成されている。

そして、高屈折率層１７の上には、前記低屈折率層４６が設けられている。

[0142] また、第１の主面側の撮像素子部の周辺は、周辺回路（不図示）及び内部

電極２６が設けられており、内部電極２６は、周辺回路を介して撮像素子１２と電気的に接続されている。

更に、内部電極２６上には、層間絶縁膜１３を介して素子面電極２７が形成されている。内部電極２６と素子面電極２７間の層間絶縁膜１３内には、これら電極間を電気的に接続するコンタクトプラグ（不図示）が形成されている。素子面電極２７は、コンタクトプラグ、内部電極２６を介して電圧の印加及び信号の読み出しなどに使用される。

素子面電極２７上には、ベース層１４が形成されている。ベース層１４上にはオーバーコート１６が形成されている。素子面電極２７上に形成されたベース層１４及びオーバーコート１６が開口されて、パッド開口部が形成され、素子面電極２７の一部が露出している。

[0143] 固体撮像素子基板１００の第１の主面側において、撮像素子部の周辺には接着剤２０が設けられ、この接着剤２０を介し、固体撮像素子基板１００とガラス基板３０とが接着される。

また、シリコン基板１０は、該シリコン基板１０を貫通する貫通孔を有しており、貫通孔内には、金属電極２３の一部である貫通電極が備えられている。この貫通電極により、撮像素子部と回路基板７０とが電気的に接続されている。

次に、固体撮像素子基板１００の第２の主面側の構成を中心に説明する。

該第２の主面側には、第２の主面上から貫通孔の内壁にわたり絶縁膜２２が形成されている。

絶縁膜２２上には、シリコン基板１０の第２の主面上の領域から貫通孔の内部に至るようにパターニングされた金属電極２３が設けられている。金属電極２３は、固体撮像素子基板１００中の撮像素子部と回路基板７０との接続用の電極である。

前記貫通電極は、この金属電極２３のうち、貫通孔の内部に形成された部分である。貫通電極は、シリコン基板１０及び層間絶縁膜の一部を貫通して内部電極２６の下側に至り、該内部電極２６に電気的に接続されている。

更に、第２の主面側には、金属電極２３が形成された第２の主面上を覆い、かつ、該金属電極２３上の１部を露出する開口部を有するソルダレジスト層２４（保護絶縁膜）が設けられている。

更に、第２の主面側には、ソルダレジスト層２４が形成された第２の主面上を覆い、かつ、該金属電極２３上の１部が露出する開口部を有する遮光膜１８が設けられている。

なお、図２では、遮光膜１８は、金属電極２３の１部を覆い、残りの部分を露出させるようにパターニングされているが、金属電極２３の全部を露出させるようにパターニングされていてもよい（ソルダレジスト層２４のパターニングについても同様である）。

また、ソルダレジスト層２４は省略されていてもよく、金属電極２３が形成された第２の主面上に、遮光膜１８が直接形成されていてもよい。

露出された金属電極２３上には、接続部材としてのハンダボール６０が設けられ、このハンダボール６０を介し、固体撮像素子基板１００の金属電極２３と、回路基板７０の不図示の接続用電極と、が電気的に接続される。

[0144] 以上、固体撮像素子基板１００の構成について説明したが、特開２００９－１５８８６３号公報中段落００３３～００６８に記載の方法や、特開２００９－９９５９１号公報中段落００３６～００６５に記載の方法など、公知の方法により形成できる。

層間絶縁膜１３は、例えば、スパッタやＣＶＤ（Ｃｈｅｍｉｃａｌ　ｖａｐｏｒ　ｄｅｐｏｓｉｔｉｏｎ）等によりSiO_2膜又はＳｉＮ膜として形成する。

カラーフィルタ１５は、例えば、公知のカラーレジストを用い、フォトリソグラフィーにより形成する。

オーバーコート１６及びベース層１４は、例えば、公知の有機層間膜形成用レジストを用い、フォトリソグラフィーにより形成する。

マイクロレンズ１７は、例えば、スチレン系樹脂等を用い、フォトリソグラフィー等により形成する。

ソルダレジスト層２４は、例えばフェノール系樹脂、あるいはポリイミド系樹脂、アミン系樹脂を含む公知のソルダレジストを用い、フォトリソグラフィーにより形成されることが好ましい。

ハンダボール６０は、例えば、直径１００μｍ～１０００μｍ（好ましくは直径１５０μｍ～７００μｍ）の球状に形成する。

内部電極２６及び素子面電極２７は、例えば、ＣＭＰ（Ｃｈｅｍｉｃａｌ Ｍｅｃｈａｎｉｃａｌ Ｐｏｌｉｓｈｉｎｇ）、又はフォトリソグラフィー及びエッチングにより、Ｃｕ等の金属電極として形成する。

金属電極２３は、Ｃｕ、Ａｕ、Ａｌ、Ｎｉ、Ｗ、Ｐｔ、Ｍｏ、Ｃｕ化合物、Ｗ化合物、Ｍｏ化合物等の金属電極として形成する。金属電極２３は、単層構成でも２層以上からなる積層構成であってもよい。金属電極２３の膜厚は、例えば、０．１μｍ～２０μｍ（好ましくは０．１μｍ～１０μｍ）とする。シリコン基板１０としては特に限定されないが、基板裏面を削ることによって薄くしたシリコン基板を用いることができる。基板の厚さは限定されないが、例えば、厚み２０μｍ～２００μｍ（好ましくは３０～１５０μｍ）のシリコンウエハーを用いる。

シリコン基板１０の貫通孔は、例えば、フォトリソグラフィー及びＲＩＥ（Ｒｅａｃｔｉｖｅ Ｉｏｎ Ｅｔｃｈｉｎｇ）により形成する。

[0145] 以上、カメラモジュールの一実施形態について図１及び図２を参照して説明したが、前記一実施形態は図１及び図２の形態に限られるものではない。

また本発明は、ガラス基板等の光透過性基板上に近赤外線遮光膜としての前記色素含有層を有してなる赤外線カットフィルタにも関する。

本発明の赤外線カットフィルタは、光透過性基板上に近赤外線遮光膜として２層以上の色素含有層を有してなる赤外線カットフィルタであってもよい。

例えば、銅錯体を含有する第１の色素含有層と、ピロロピロール色素を含有する第２の色素含有層とを有する赤外線カットフィルタは、リフロー工程における耐熱性の観点から好ましい。

２層以上の色素含有層を有してなる赤外線カットフィルタは、波長６００～８５０ｎｍの範囲内に極大吸収波長を有する色素を含有する硬化性樹脂組成物を用いて塗布・乾燥、後記の硬化を行って色素含有層を形成した後、前記色素とは異なるが波長６００～８５０ｎｍの範囲内に極大吸収波長を有していてもよい色素を含有する硬化性樹脂組成物を用いて形成することができる。

本発明の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、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、２５０℃で１０分間の加熱を行う前後で赤外線カットフィルタとしての特性を保持することをいう。より好ましくは、２６０℃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、２７０℃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、赤外線カットフィルタの赤外線吸収能が低下したり、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、近赤外線吸収能が維持されるので、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。

上述したように半田リフロー工程による場合、リフロー炉は熱風や遠赤外線

等によって加熱されることから、赤外線カットフィルタには、リフロー温度に対応できる耐熱性が要求されることになる。

[0146] ＜イメージセンサチップとその製造方法＞

本発明は、上記カメラモジュールに好適に使用され得るイメージセンサチップとその製造方法にも関する。

図３（ａ）及び（ｂ）はいずれも、本発明のイメージセンサチップの製造方法の態様を示す概略断面図である。

図３（ａ）及び（ｂ）に示すように、本発明のイメージセンサチップの製造方法は、前述の硬化性樹脂組成物をガラス基板３０上に塗布し色素含有層４２を形成する工程と、前記色素含有層４２が形成されたガラス基板３０を固体撮像素子基板１００（図３においては該基板中の低屈折率層４６）上に接着する工程とを有する。

図３（ａ）及び（ｂ）に示すように、ガラス基板３０が赤外線反射膜３５を更に有することが好ましい。

上記本発明のイメージセンサチップの製造方法によれば、固体撮像素子基板１００（図３においては該基板中の低屈折率層４６）、色素含有層４２、及び赤外線反射膜３５を有するガラス基板３０を具備し、それらが間に空気層を挟まずに密着しているイメージセンサチップを製造することができる。

本発明のイメージセンサチップの製造方法において、図３（ａ）に示した態様のように、ガラス基板３０の赤外線反射膜３５が形成されていない面（色素含有層４２が形成された面）を固体撮像素子基板１００上に接着してもよいし、図３（ｂ）に示した態様のように、ガラス基板３０の赤外線反射膜３５が形成された面を固体撮像素子基板１００上に接着してもよい。

図３（ａ）に示した本発明のイメージセンサチップの製造方法の態様によれば、色素含有層４２とは反対側のガラス基板３０の面上に赤外線反射膜３５を有するイメージセンサチップを製造することができる。

図３（ｂ）に示した本発明のイメージセンサチップの製造方法の態様によれば、色素含有層４２と固体撮像素子基板１００（図３においては該基板中

の低屈折率層４６）との間に赤外線反射膜３５を有するイメージセンサチップを製造することができる。

[0147] 本発明において、近赤外線遮光膜としての色素含有層４２、ガラス基板３０及び赤外線反射膜３５を含有する積層体が赤外線カットフィルタとして機能し得る。

本発明において、前記赤外線反射膜３５としては、特に制限はないが、誘電体多層膜であることが好ましい。本発明に用いられる誘電体多層膜は、近赤外線を反射及び／又は吸収する能力を有する膜である。

本発明において、図３（ａ）に示した態様のように、固体撮像素子基板１００（図３においては該基板中の低屈折率層４６）上に、前述の硬化性樹脂組成物から形成される色素含有層４２、ガラス基板３０、赤外線反射膜３５としての誘電体多層膜が該順に連続して設けられ積層体を形成していてもよいし、図３（ｂ）に示した態様のように、赤外線反射膜３５としての誘電体多層膜、色素含有層４２、ガラス基板３０が該順に連続して設けられ積層体を形成していてもよい。

[0148] 誘電体多層膜の材料としては、例えばセラミックを用いることができる。光の干渉の効果を利用した近赤外線カットフィルタを形成するためには、屈折率の異なるセラミックを２種以上用いることが好ましい。

あるいは、近赤外域に吸収を有する貴金属膜を近赤外線カットフィルタの可視光の透過率に影響のないよう、厚みと層数を考慮して用いることも好ましい。

誘電体多層膜としては具体的には、高屈折率材料層と低屈折率材料層とを交互に積層した構成を好適に用いることができる。

高屈折率材料層を構成する材料としては、屈折率が１．７以上の材料を用いることができ、屈折率の範囲が通常は１．７～２．５の材料が選択される。

この材料としては、例えば、酸化チタン（チタニア）、酸化ジルコニウム、五酸化タンタル、五酸化ニオブ、酸化ランタン、酸化イットリウム、酸化

亜鉛、硫化亜鉛、酸化インジウムや、これら酸化物を主成分とし酸化チタン、酸化錫及び／又は酸化セリウムなどを少量含有させたものが挙げられる。これらの中でも、酸化チタン（チタニア）が好ましい。

低屈折率材料層を構成する材料としては、屈折率が１．６以下の材料を用いることができ、屈折率の範囲が通常は１．２～１．６の材料が選択される。

この材料としては、例えば、シリカ、アルミナ、フッ化ランタン、フッ化マグネシウム及び六フッ化アルミニウムナトリウムが挙げられる。これらの中でも、シリカが好ましい。

これら高屈折率材料層及び低屈折率材料層の各層の厚みは、通常、遮断しようとする赤外線波長λ（ｎｍ）の０．１λ～０．５λの厚みである。厚みが上記範囲外になると、屈折率（ｎ）と膜厚（ｄ）との積（ｎ×ｄ）がλ／４で算出される光学的膜厚と大きく異なって反射・屈折の光学的特性の関係が崩れてしまい、特定波長の遮断・透過をコントロールしにくい傾向にある。

また、誘電体多層膜における積層数は、好ましくは５～５０層であり、より好ましくは１０～４５層である。

誘電体多層膜の形成方法としては、特に制限はないが、例えば、ＣＶＤ法、スパッタ法、真空蒸着法などにより、高屈折率材料層と低屈折率材料層とを交互に積層した誘電体多層膜を形成し、これを前記膜に接着剤で張り合わせる方法、前記膜上に、直接、ＣＶＤ法、スパッタ法、真空蒸着法などにより、高屈折率材料層と低屈折率材料層とを交互に積層した誘電体多層膜を形成する方法を挙げることができる。

更に、誘電体多層膜を蒸着した際に基板にソリが生じてしまう場合には、これを解消するために、基板両面へ誘電体多層膜を蒸着する、基板の誘電多層膜を蒸着した面に紫外線等の放射線を照射する等の方法をとることができる。なお、放射線を照射する場合、誘電体多層膜の蒸着を行いながら照射してもよいし、蒸着後別途照射してもよい。

[0149] 本発明のイメージセンサチップの製造方法において、ガラス基板３０が更に反射防止膜を有していてもよい（図３において図示せず）。

例えば、ガラス基板３０の一方の面上に赤外線反射膜３５を存在させ、他方の面上に反射防止膜を存在させることができる。

ガラス基板３０に更に反射防止膜を有させることにより、固体撮像素子基板１００、色素含有層４２、及び赤外線反射膜３５を有するガラス基板３０を具備するイメージセンサチップの最表面に反射防止膜を更に有させることができる。

[0150] 本発明に用いられる反射防止膜は、可視光の反射を防止、又は低減させるものであれば、特に限定されるものではない。

反射防止膜は、例えば、前記誘電体多層膜で説明した高屈折率材料と低屈折率材料とを、ＣＶＤ法、スパッタ法、真空蒸着法などで積層数１～５層に積層することで形成することができる。ほかに、ガラス基板３０の表面に熱及び／又はＵＶ硬化性材料を塗布した後、金型等を用いて、この材料に数十～数百ｎｍオーダーの円錐形等の微細形状を転写し、更に熱及び／又はＵＶによりこの材料を硬化させ、反射防止膜を形成する方法、又は、屈折率の異なるゾルゲル材料（アルコキシド等を加水分解、重合させ、コロイド状にしたものを溶液中に分散させた材料）を塗布し、積層して反射防止膜を形成する方法（ウェット塗布）を用いることができる。なお、ゾルゲル材料を用いる場合、通常、熱を用いて硬化させるが、エネルギー線（例えば紫外線等）を用いて、縮合触媒となる酸等を発生させ硬化させる、いわゆる光硬化によって反射防止膜を形成させてもよい（特開２０００－１０９５６０号公報、特開２０００－１６４８号公報）。

なかでも、誘電体多層膜を形成する際に用いる材料、設備をそのまま使用できる点から、前記誘電体多層膜を形成するのと同様の方法で反射防止膜を形成する方法、又は、生産性の向上の点から、前記のウェット塗布により反射防止膜を形成する方法を好適に用いることができる。

反射防止膜の厚みは、本発明の効果を損なわない限り特に制限されないが

、好ましくは０．０１～１．０μｍ、更に好ましくは０．０５～０．５μｍである。

また、上述した前記赤外線反射膜３５や反射防止膜としては、特開２０１３－６８６８８の００８３欄以降の実施例で使用されている誘電体多層膜や反射防止膜も使用することができる。

実施例

[0151] 以下、本発明の実施例を説明するが、本発明は、これらの実施例に何ら限定されるものではない。なお、特に断りのない限り、「部」、「％」は質量基準である。

また、以下の実施例における粘度の測定は、粘度測定装置： ＲＥ８５Ｌ形粘度計（東機産業株式会社）を用い、下記条件で行った。

ローター：ＲＥ８５Ｌ形粘度計用標準コーンローター 1°３４′ｘ Ｒ２４

回転数：被測定物の粘度により０．５～１００ｒｐｍに任意設定

測定温度：２５℃

[0152] ＜硬化性樹脂組成物の調製＞

（実施例１）

下記組成成分を攪拌機で混合し、実施例１の硬化性樹脂組成物を調製した。

[0153] ・フタロシアニン系色素Ａ（日本触媒製 Ｅｘｃｏｌｏｒ ＴＸ－ＥＸ ７２０；極大吸収波長（λ_{max}）＝７２０ｎｍ（膜））

０．５質量部

・下記重合性化合物１ ２５質量部

・下記重合性化合物２ ２５質量部

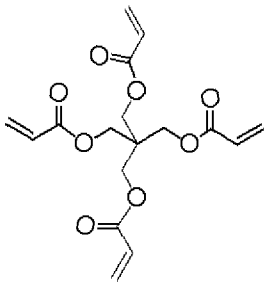
・プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（ＰＧＭＥＡ）

４９．５質量部

重合性化合物１

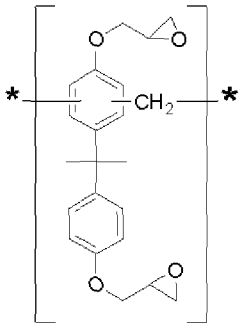
[0154]

[化11]



[0155] 重合性化合物２

[0156] [化12]



[0157] （実施例２）

０．５質量部のフタロシアニン系色素Ａに代えて、０．２５質量部の上記フタロシアニン系色素Ａと、０．２５質量部のフタロシアニン系色素Ｂ（日本触媒製　Ｅｘｃｏｌｏｒ　ＴＸ－ＥＸ　７０８Ｋ；極大吸収波長（λ_{max}）＝７５５ｎｍ（膜））とを用いた以外は、実施例１と同様とすることにより、実施例２の硬化性樹脂組成物を調製した。

（実施例３）

０．５質量部のフタロシアニン系色素Ａに代えて、０．２５質量部の上記フタロシアニン系色素Ａと、０．２５質量部のシアニン系色素（ダイトーケミックス社製　Ｄａｉｔｏ　ｃｈｍｉｘ　１３７１Ｆ；極大吸収波長（λ_{max}）＝８０５ｎｍ（膜））とを用いた以外は、実施例１と同様とすることにより、実施例３の硬化性樹脂組成物を調製した。

（実施例４）

０．５質量部のフタロシアニン系色素Ａに代えて、０．２５質量部の上記フタロシアニン系色素Ａと、０．０５質量部のクアテリレン系色素（ＢＡＳ

Ｆ社製　Ｌｕｍｏｇｅｎ　ＩＲ７６５；極大吸収波長（λ_{max}）＝７０５ｎｍ（膜））とを用いた以外は、実施例１と同様とすることにより、実施例４の硬化性樹脂組成物を調製した。

（実施例５）

０．５質量部のフタロシアニン系色素Ａに代えて、０．５質量部のフタロシアニン系色素Ｂ（日本触媒製　Ｅｘｃｏｌｏｒ　ＴＸ－ＥＸ　７０８Ｋ；極大吸収波長（λ_{max}）＝７５５ｎｍ（膜））を用いた以外は、実施例１と同様とすることにより、実施例５の硬化性樹脂組成物を調製した。

[0158] （実施例６）

０．５質量部のフタロシアニン系色素Ａに代えて、０．２５質量部のフタロシアニン系色素Ｂ（日本触媒製　Ｅｘｃｏｌｏｒ　ＴＸ－ＥＸ　７０８Ｋ；極大吸収波長（λ_{max}）＝７５５ｎｍ（膜））と０．２５質量部のシアニン系色素（ダイトーケミックス社製　Ｄａｉｔｏ　ｃｈｍｉｘ　１３７１Ｆ；極大吸収波長（λ_{max}）＝８０５ｎｍ（膜））とを用いた以外は、実施例１と同様とすることにより、実施例６の硬化性樹脂組成物を調製した。

（実施例７）

０．５質量部のフタロシアニン系色素Ａに代えて、０．２５質量部のフタロシアニン系色素Ｂ（日本触媒製　Ｅｘｃｏｌｏｒ　ＴＸ－ＥＸ　７０８Ｋ；極大吸収波長（λ_{max}）＝７５５ｎｍ（膜））と０．２５質量部のクアテリレン系色素（ＢＡＳＦ社製　Ｌｕｍｏｇｅｎ　ＩＲ７６５；極大吸収波長（λ_{max}）＝７０５ｎｍ（膜））とを用いた以外は、実施例１と同様とすることにより、実施例７の硬化性樹脂組成物を調製した。

（実施例８）

０．５質量部のフタロシアニン系色素Ａに代えて、０．５質量部のシアニン系色素（ダイトーケミックス社製　Ｄａｉｔｏ　ｃｈｍｉｘ　１３７１Ｆ；極大吸収波長（λ_{max}）＝８０５ｎｍ（膜））を用いた以外は、実施例１と同様とすることにより、実施例８の硬化性樹脂組成物を調製した。

（実施例９）

０．５質量部のフタロシアニン系色素Ａに代えて、０．２５質量部のシアニン系色素（ダイトーケミックス社製　Ｄａｉｔｏ　ｃｈｍｉｘ　１３７１Ｆ；極大吸収波長（λ_{max}）＝８０５ｎｍ（膜））と０．２５質量部のクアテリレン系色素（ＢＡＳＦ社製　Ｌｕｍｏｇｅｎ　ＩＲ７６５；極大吸収波長（λ_{max}）＝７０５ｎｍ（膜））とを用いた以外は、実施例１と同様とすることにより、実施例９の硬化性樹脂組成物を調製した。

（実施例１０）

０．５質量部のフタロシアニン系色素Ａに代えて、０．５質量部のクアテリレン系色素（ＢＡＳＦ社製　Ｌｕｍｏｇｅｎ　ＩＲ７６５；極大吸収波長（λ_{max}）＝７０５ｎｍ（膜））を用いた以外は、実施例１と同様とすることにより、実施例１０の硬化性樹脂組成物を調製した。

[0159] （実施例１１）

２５質量部の重合性化合物１に代えて、２５質量部のアロニックスＭ－３０５（東亜合成株式会社製）を用いた以外は、実施例１と同様とすることにより、実施例１１の硬化性樹脂組成物を調製した。

（実施例１２）

２５質量部の重合性化合物２に代えて、２５質量部のサイクロマーＰ　ＡＣＡ２３０ＡＡ（ダイセル化学工業株式会社製）を用いた以外は、実施例１と同様とすることにより、実施例１２の硬化性樹脂組成物を調製した。

（実施例１３）

２５質量部の重合性化合物１及び２５質量部の重合性化合物２に代えて、それぞれ、２５質量部のアロニックスＭ－３０５（東亜合成株式会社製）及び２５質量部のサイクロマーＰ　ＡＣＡ２３０ＡＡ（ダイセル化学工業株式会社製）を用いた以外は、実施例１と同様とすることにより、実施例１３の硬化性樹脂組成物を調製した。

（実施例１４）

４９．５質量部のＰＧＭＥＡに代えて、４９．５質量部のプロピレングリコールモノメチルエーテル（ＰＧＭＥ）を用いた以外は、実施例１と同様と

することにより、実施例１４の硬化性樹脂組成物を調製した。

[0160] ＜イメージセンサチップの製造＞

まず、画素受光部ピッチ２．０μｍ、画素数２５９２個（Ｘ軸方向）×１９４４個（Ｙ軸方向）のフォトダイオード（受光部サイズ１．０μｍ×１．０μｍ）からなり、基板に一定の配置ピッチで２次元配置された複数の受光素子と、ＡＩからなる配線層と遮光層を有する絶縁層（酸化珪素）と、パッシベーション層（窒化珪素）と、導波路（窒化珪素）とを備えたＣＭＯＳセンサーを形成したウェハを用意した。このＣＭＯＳセンサーでは、パッシベーション層の厚みを０．３μｍ、パッシベーション層と導波路との間に介在する絶縁層の厚みを０．３μｍ、導波路の厚みが２．１μｍとした。導波路の入口平面寸法は１．５μｍ×１．５μｍ、出口平面寸法はフォトダイオード寸法と同じく１．０μｍ×１．０μｍとした。また、パッシベーション層、絶縁層、導波路の屈折率を分光エリプソメータにより測定した結果、パッシベーション層の屈折率は２．０、絶縁層の屈折率は１．４６、導波路の屈折率は１．８８、導波路の外側の絶縁層の屈折率は１．４６であった。なお、屈折率の値は、以降も含めて、特に波長に指定のない限り、波長５５０ｎｍでの値である。

[0161] （下平坦化層の形成）

パッシベーション層上に、光硬化型アクリル系透明樹脂材料（富士フイルムエレクトロニクスマテリアルズ（株）製ＣＴ－２０２０Ｌ）をスピン塗布し、次いで、プリベーク、紫外線全面露光、ポストベークを行って下平坦化層（厚み０．３μｍ）を形成した。この下平坦化層について、上記と同様に屈折率を測定した結果、１．５６であった。

[0162] （カラーフィルタの形成）

ネガ型感光性の赤色材料（Ｒ用材料）、緑色材料（Ｇ用材料）、青色材料（Ｂ用材料）として以下の材料を用意した。

Ｒ用材料：富士フイルムエレクトロマテリアルズ（株）製ＳＲ－４０００Ｌ

Ｇ用材料：富士フイルムエレクトロマテリアルズ（株）製ＳＧ－４００Ｌ

Ｂ用材料：富士フイルムエレクトロマテリアルズ（株）製ＳＢ－４００Ｌ

Ｇ、Ｒ、Ｂの形成順序に、上記材料をスピン塗布し、プリベーク、１／５縮小型のｉ線ステッパーによる露光、現像、ポストベークを行って、カラーフィルタ（膜厚０．８μｍ）を形成した。すなわち、まず、下平坦化層上にＧ用材料を塗布し、プリベーク、フォトマスクを用いて露光、現像した後、ポストベーク（２２０℃、１０分間）を行って、市松模様状に緑色フィルタを形成した。次に、この緑色フィルタを被覆するようにＲ用材料を塗布し、フォトマスクを用いて露光、現像した後、ポストベーク（２２０℃、１０分間）を行って赤色フィルタを形成した。次いで、赤色フィルタ、緑色フィルタを被覆するようにＢ用材料を塗布し、プリベーク、フォトマスクを用いて露光、現像した後、ポストベーク（２２０℃、１０分間）を行って、青色フィルタを形成した。

なお、現像液として、富士フイルムエレクトロマテリアルズ（株）製ＣＤ－２０００の５０％希釈液を使用した。

形成したカラーフィルタの各色フィルタについて、上記と同様に屈折率を測定した結果、赤色フィルタの屈折率は１．５９（波長６２０ｎｍ）、緑色フィルタの屈折率は１．６０（波長５５０ｎｍ）、青色フィルタの屈折率は１．６１（波長４５０ｎｍ）であった。

[0163]（上平坦化層の形成）

カラーフィルタ上に、光硬化型アクリル系透明樹脂材料（富士フイルムエレクトロマテリアルズ（株）製ＣＴ－２０２０Ｌ）をスピン塗布し、次いで、プリベーク、紫外線全面露光、ポストベークを行って上平坦化層を形成した。形成した上平坦化層の厚みは０．３μｍであり、上記と同様に測定した屈折率は１．５６であった。

[0164]（マイクロレンズの形成）

上平坦化層に、マイクロレンズ材料としてＪＳＲ（株）製ＭＦＲ４０１Ｌをスピン塗布し、プリベーク、１／５縮小型のｉ線ステッパーによる露光、現像、後露光、ポストベークによるメルトフローを行って、マイクロレンズ（高さ０．６７５μｍ）を形成した。形成したマイクロレンズの屈折率を上記と同様に測定した結果、１．６１であった。なお、現像液として、ＴＭＡＨ（テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド）の１．１９質量％液を使用した。

[0165] 次に、ボンディングパッド部の窓開けを行った。すなわち、ポジレジスト（住友化学（株）製ｉ線用ポジレジストＰＦＩ－２７）をスピン塗布し、次いで、プリベーク後、ボンディングパッド部及びスクライブ部に対応するパターンを有するフォトマスク用いて露光、現像を行った。これにより、ボンディングパッド部及びスクライブ部に開口を有するレジストパターンが形成され、このレジストパターンをマスクとして酸素アッシングを行って、当該箇所上の平坦化層をエッチング除去した。次いで、レジスト剥離液を用いてポジレジストを除去した。

[0166] ＜色素含有層１の作成＞

ガラス基板上に、蒸着温度２００℃で近赤外線を反射する誘電体多層膜〔シリカ（SiO_2：膜厚２０～２５０ｎｍ）層とチタニア（TiO_2：膜厚７０～１３０ｎｍ）層とが交互に積層されてなるもの，積層数４４〕を形成した誘電体多層膜付きガラス基板を得た。多層蒸着膜の総厚はいずれも約５．５μｍであった。

誘電体多層膜付きガラス基板上に、実施例１～１４の硬化性樹脂組成物の各々を用いて、スリットコート法（ＹＯＳＨＩＭＩＴＳＵ　ＳＥＩＫＩ　ベーカーアプリケーター　ＹＢＡ－３型、スリット幅２５０μｍに調整）を用いて塗布膜を形成し、次いで、１００℃２分の前加熱を行った後、１４０℃１０分の後加熱を行った。膜厚約１００μｍの色素含有層を得た。

上記色素含有層が形成された誘電体多層膜付きガラス基板を、前述で得られた固体撮像素子基板上に接着剤を用いて貼り付けた。

次いで、ウェハのダイシングを行い、パッケージ組立を行って、本発明の固体撮像素子を作製した。

＜色素含有層２の作成＞

また、ガラス基板上に、実施例１～１４の硬化性樹脂組成物の各々を用いて、スリットコート法を用いて塗布膜を形成し、次いで、１００℃２分の前加熱を行った後、１４０℃１０分の後加熱を行った。膜厚約１００μｍの色素含有層を得た。

また、前記色素含有層が形成されたガラス基板の色素含有層面上に、蒸着温度２００℃で近赤外線を反射する誘電体多層膜〔シリカ（SiO_2：膜厚２０～２５０ｎｍ）層とチタニア（TiO_2：膜厚７０～１３０ｎｍ）層とが交互に積層されてなるもの，積層数４４〕を形成した。多層蒸着膜の総厚はいずれも約５．５μｍであった。

色素含有層上に誘電体多層膜が形成されたガラス基板を、前述で得られた固体撮像素子基板上に接着剤を用いて貼り付けた。

次いで、ウェハのダイシングを行い、パッケージ組立を行って、本発明の固体撮像素子を作製した。

[0167] ＜イメージセンサチップの評価＞

（入射角依存性の測定及び評価）

このように作製した固体撮像素子にカメラレンズを組み合わせ、有効撮像領域の中（主光線入射角度０°）での感度を１００％としたときの、主光線入射角度が５°、１０°、１５°、２０°、２５°、３０°の各グリーン画素での相対感度を測定した。その結果から、シェーディングが抑制されていることが確認された。

また、色素含有層の膜厚を厚くしたことで、耐熱性の向上も確認できた。

色素含有層１及び２の膜厚を、６０μｍ、２００μｍ、２５０μｍ、３００μｍとしたこと以外は同様にして固体撮像素子を得た。これらの固体撮像素子でも、十分な近赤外線の遮光性と耐熱性があることを確認した。これらの中で、膜厚を、１００μｍ以上で十分な耐熱性が確認できたが、３００μ

ｍとするとイメージセンサの画質が不十分となることがわかった。

[0168] （実施例１５）

＜近赤外線吸収性の第１の硬化性樹脂組成物の調製＞

下記の化合物を混合して、近赤外線吸収性の第１の硬化性樹脂組成物を調製した。

（ポリマー型スルホン酸銅錯体Ｘの調製）

３つ口フラスコに水（６０質量部）を入れ、窒素雰囲気下において５７℃に昇温した。２－アクリルアミド－２－メチルプロパンスルホン酸（１００質量部）を水（１６０質量部）に溶解させたモノマー溶液（滴下液ａ）、及びＶＡ－０４６Ｂ（水溶性アゾ系重合開始剤、和光純薬工業株式会社製、１．１６４質量部）を水（８０質量部）に溶解させた開始剤溶液（滴下液ｂ）を調製し、滴下液ａと滴下液ｂを同時に２時間かけて滴下して反応させた。滴下終了後２時間反応させた後、６５℃に昇温して更に２時間反応させることで重合体（Ｂ－１）の２５質量％水溶液を得た。重量平均分子量は１００，０００であった。

得られた（Ｂ－１）溶液に対して、（Ｂ－１）の酸基量に対して０．４当量の水酸化銅（ＩＩ）（１８．８３質量部）を加え、５０℃で１時間撹拌した後、水で希釈することで、ポリマー型スルホン酸銅錯体Ｘの２５質量％水溶液を得た。

（近赤外線吸収性の第１の樹脂組成物の調製）

ポリマー型スルホン酸銅錯体Ｘ（１．００ｇ）に、純水（２．８０ｇ）及びジメチルホルムアミド（１．２０ｇ）を加え、第１の硬化性樹脂組成物を得た。調製した第１の硬化性樹脂組成物は、固形分濃度２０質量％の青色の透明液であった。

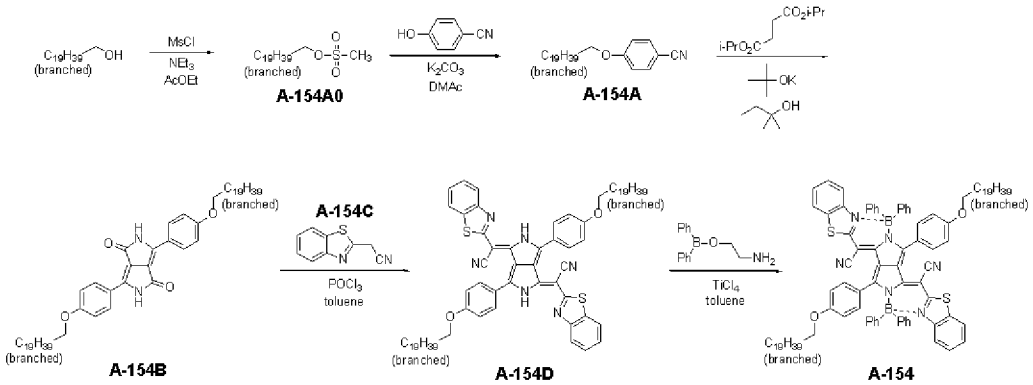
＜近赤外線吸収性の第２の硬化性樹脂組成物の調製＞

下記の化合物を混合して、近赤外線吸収性の第２の硬化性樹脂組成物を調製した。

（ピロロピロール色素化合物（Ａ－１５４）の合成）

下記スキームに従って、ピロロピロール色素化合物（Ａ－１５４）を合成した。

[0169] [化13]



[0170] イソエイコサノール（ファインオキソコール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４０質量部中で撹拌し、－１０℃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℃で２時間反応させた。分液操作により有機相を取り出し、溶媒を減圧留去することで、淡黄色液体（Ａ－１５４Ａ０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質量部中で撹拌し、上記で合成したＤ－１５４Ａ０体を２５．５質量部加えて、１００℃で６時間反応させた。分液操作により有機相を取り出し、有機相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}Ｈ－ＮＭＲ（ＣＤＣｌ$_3$）：δ０．５５－０．９６（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}Ｈ－ＮＭＲ（ＣＤＣｌ$_3$）：δ０．５５－０．９６（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相を取り出し、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、更にクロロホルム／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}Ｈ－ＮＭＲ（ＣＤＣｌ$_3$）：δ０．５５－１．００（ｍ，３６Ｈ），１．００－２．１０（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、更にトルエン／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。

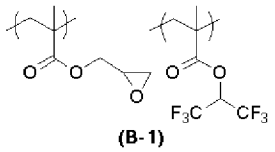
Ａ－１５４のλ$_{max}$は、クロロホルム中で７８０ｎｍであった。モル吸収係数は、クロロホルム中、２．２１×１０^{5}ｄｍ^3／ｍｏｌ・ｃｍであった。

^{1}Ｈ－ＮＭＲ（ＣＤＣｌ$_3$）：δ０．５５－１．０１（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）

[0171] （重合性化合物（樹脂（Ｂ－１））の合成）

シクロヘキサノン３３．２６質量部を窒素気流下、８５℃に加熱した。この液を攪拌しながら、グリシジルメタクリレート２２．３６質量部、１，１，１，３，３，３－ヘキサフルオロイソプロピルメタクリレート１２．３８質量部、シクロヘキサノン３３．２６質量部、２，２’－アゾビスイソ酪酸ジメチル〔Ｖ－６０１、和光純薬工業（株）製〕１．４５質量部の混合溶液を２時間かけて滴下した。滴下終了後、８５℃で更に２時間、９０℃で更に２時間攪拌することで、樹脂（Ｂ－１）を得た。得られた樹脂のＧＰＣ（キャリア：テトラヒドロフラン（ＴＨＦ））から求めた重量平均分子量（Ｍｗ：ポリスチレン換算）は、Ｍｗ＝１３３００、分散度はＭｗ／Ｍｎ＝２．２６であった。

[0172] [化14]



(B-1)

[0173] （近赤外線吸収性の第２の硬化性樹脂組成物）

下記の成分を混合して、近赤外線吸収性の第２の硬化性樹脂組成物を調製した。

・ピロロピロール色素化合物（Ａ－１５４）　２．４０質量部
・重合性化合物：樹脂（Ｂ－１）　６．８０質量部
・重合性化合物：ＥＨＰＥ３１５０（ダイセル化学工業（株）製）　１４．５質量部
・硬化剤：ピロメリット酸無水物　３．５０質量部
・重合禁止剤：ｐ－メトキシフェノール　０．１０質量部
・溶剤：シクロヘキサノン　７２．６５質量部
・界面活性剤：ＭＥＧＡＦＡＣ　Ｆ－７８１－Ｆ（ＤＩＣ（株）製）　０．０５質量部

[0174] ＜近赤外線カットフィルタの作成＞

調製した近赤外線吸収性の第１の硬化性樹脂組成物、及び、近赤外線吸収性の第２の硬化性樹脂組成物を用いて、以下の方法で近赤外線カットフィルタを作製した。

ガラス基板上にスピンコート（ミカサ株式会社製のスピンコーター１Ｈ－Ｄ７を使用）で近赤外線吸収性の第２の硬化性樹脂組成物を塗布（２０００ｒｐｍ、２０秒）し、ホットプレートで１００℃２分間プリベーク、２３０℃５分間ポストベークした。その上にアプリケータ塗布法（スリット幅４００μｍ）で近赤外線吸収性の第１の硬化性樹脂組成物を塗布し、オーブンで１００℃、３０分間プリベーク、１２０℃、１５分間ポストベークして、近赤外線カットフィルタを作製した。得られた近赤外線カットフィルタの膜厚は１４８．４μｍであった。なお、第２の硬化性樹脂組成物で得られた層の膜厚は、１．２μｍだった。

＜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の分光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。その結果、近赤外領域の光を十分に遮光すると共に、入射角依存性の低減された近赤外線カットフィルタが提供できることが確認できた。

[0175]（実施例１６）

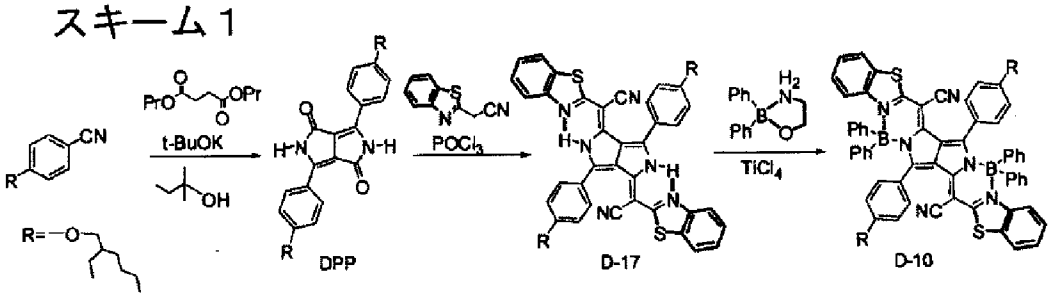
＜ピロロピロール色素の合成、同水分散物の作製＞

（ピロロピロール色素化合物（Ｄ－１７）の調製）

特開２０１１－６８７３１の実施例における合成例１と同様に下記スキーム１に従って、ピロロピロール色素化合物（Ｄ－１７）を調製した。

[0176] [化15]

スキーム１



[0177] ^{1}Ｈ－ＮＭＲ（ＣＤＣｌ$_3$）：δ０．９－１．０（ｍ，１２Ｈ），１．３５－１．６（ｍ，１６Ｈ），１．８（ｍ，２Ｈ），３．９５（ｄ，４Ｈ），７．１（ｄ，４Ｈ），７．４－７．５（ｍ，４Ｈ），７．７（ｄ，４Ｈ），７．７５（ｄ，２Ｈ），８．０（ｄ，２Ｈ）

[0178] （ピロロピロール色素化合物（Ｄ－１０）の調製）

特開２０１１－６８７３１の実施例における合成例２と同様に、前記のスキーム１に従いピロロピロール色素化合物（Ｄ－１０）を調製した。

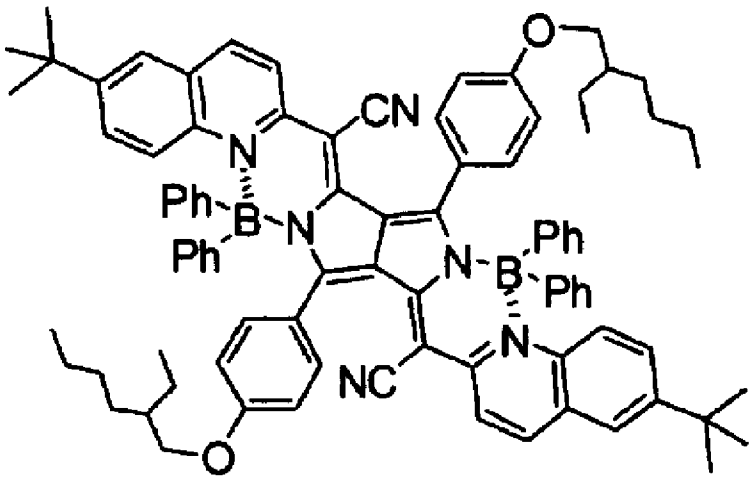
λｍａｘはクロロホルム中で７７９ｎｍであった。モル吸収係数は、クロロホルム中、２．０６×１０^{5}ｄｍ^3／ｍｏｌ・ｃｍであった。

^{1}Ｈ－ＮＭＲ（ＣＤＣｌ$_3$）：δ０．９－１．０（ｍ，１２Ｈ），１．３５－１．６（ｍ，１６Ｈ），１．８（ｍ，２Ｈ），３．８５（ｄ，４Ｈ），６．４５（ｓ，８Ｈ），７．０（ｄ，４Ｈ），７．１５（ｍ１２Ｈ），７．２（ｍ，２Ｈ），７．２５（ｍ，４Ｈ＋４Ｈ），７．５（ｍ，２Ｈ）

（ピロロピロール色素化合物（Ｄ－１４１Ａ）の調製）

原料を代えたこと以外は前記ピロロピロール色素化合物（Ｄ－１０）と同様にして、下記ピロロピロール色素化合物（Ｄ－１４１Ａ）を調製した。

[0179] [化16]



D-141A

[0180] （ピロロピロール色素微粒子水分散物の作製）

前記ピロロピロール色素化合物のうちいずれか１種（６質量部）及び分散

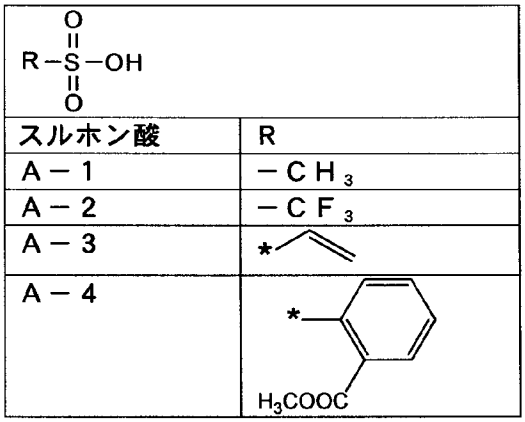
剤（Ｄｉｓｐｅｒｂｙｋ１９１：ビックケミー社（４質量部））に、分散媒（水（９０質量部））を加え１００質量部とした。更に０．１ｍｍφのジルコニアビーズを１００質量部添加し、遊星型ボールミルにて３００ｒｐｍで８時間処理を行い、ビーズを濾過で分離し、微細粒子からなるピロロピロール色素微粒子水分散物を作製した。

＜近赤外線吸収性の硬化性樹脂組成物の調製＞

下記の化合物を混合して、近赤外線吸収性の硬化性樹脂組成物を調製した。

下記Ａ－１で表されるスルホン酸を配位子として有する銅錯体（２．５０ｇ）に、ポリアクリルアミド（東レ社製ＡＱナイロンＡ－９０）５０質量％水溶液（５．００ｇ）、前記ピロロピロール色素微粒子水分散物（２．５０ｇ）を加えて、スルホン酸銅錯体：ピロロピロール色素微粒子：その他固形分＝５０：３：５２、固形分濃度５２．５質量％の近赤外線吸収性の硬化性樹脂組成物を得た。調製した近赤外線吸収性の硬化性樹脂組成物は青色の透明液であった。

[0181] [表2]



スルホン酸	R
Ａ－１	$-CH_3$
Ａ－２	$-CF_3$
Ａ－３	*
Ａ－４	* H_3COOC

[0182] ＜近赤外線カットフィルタの作製＞

アプリケータ塗布法（ＹＯＳＨＩＭＩＴＳ　ＳＥＩＫＩ製のベーカーアプリケーター、ＹＢＡ－３型をスリット幅２５０μｍ４００μｍに調整して使用）を用いて、実施例１６で調製した近赤外線吸収性組成物をガラス基板上にアプリケータ塗布し、オーブンで１００℃、３０分間プリベークし、更に

オーブンで１２０℃、１５分間ポストベークして、近赤外線カットフィルタを作製した。得られた近赤外線カットフィルタの膜厚は１５１．５μｍであった。

＜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の分光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。その結果、近赤外領域の光を十分に遮光すると共に、入射角依存性の低減された近赤外線カットフィルタが提供できることが確認できた。

実施例１５及び１６において、銅錯体含有層の膜厚を６０μｍ、１００μｍ、２００μｍ、２５０μｍとしたこと以外は、実施例１５及び１６と同様にして近赤外線カットフィルタを得た。これらの近赤外線カットフィルタでも、十分な近赤外線の遮光性があることを確認した。

実施例１６におけるスルホン酸Ａ－１を、Ａ－２からＡ－４にそれぞれ変更したこと以外は、実施例１６と同様にして近赤外線カットフィルタを作製した。また、実施例１６におけるピロロピロール色素Ｄ－１０を、Ｄ－１４１Ａに変更したこと以外は、実施例１６と同様にして近赤外線カットフィルタを作製した。これらの近赤外線カットフィルタでも近赤外領域の光を十分に遮光すると共に、入射角依存性の低減された近赤外線カットフィルタが提供できることが確認できた。これらの実施例では、ピロロピロール色素を添加することで、その色素の極大吸収波長近辺の近赤外線吸収能を更に高めることができた。

産業上の利用可能性

[0183] 本発明によれば、カラーシェーディングが抑制されたイメージセンサチップを作製可能な硬化性樹脂組成物を提供することができる。

また、色素含有層、赤外線反射膜等を有する赤外線カットフィルタとして機能する積層体と、固体撮像素子基板の表面とが空間を挟まずに密着しているイメージセンサチップを製造することができ、それにより受光された光の入射角依存性を抑えることができる硬化性樹脂組成物、これを用いたイメー

ジセンサチップの製造方法及びイメージセンサチップを提供することができる。

[0184] 本発明を詳細にまた特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。

本出願は、２０１２年１１月３０日出願の日本特許出願（特願２０１２－２６３６４４）に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

符号の説明

[0185] １０ シリコン基板

１２ 撮像素子

１３ 層間絶縁膜

１４ ベース層

１５ カラーフィルタ

１６ オーバーコート

１７ 高屈折率層

１８ 遮光膜

２０ 接着剤

２２ 絶縁膜

２３ 金属電極

２４ ソルダレジスト層

２６ 内部電極

２７ 素子面電極

３０ ガラス基板

３５ 赤外線反射膜

４０ 撮像レンズ

４２ 色素含有層

４４ 遮光兼電磁シールド

４５　接着剤

４６　低屈折率層

５０　レンズホルダー

６０　ハンダボール

７０　回路基板

１００　固体撮像素子基板

２００　カメラモジュール

請求の範囲

[請求項1] ２０μｍ以上の膜厚となるように塗布し得る波長６００～８５０ｎｍの範囲内に極大吸収波長を有する色素を含有する硬化性樹脂組成物。

[請求項2] 前記色素が、ピロロピロール色素、銅錯体、シアニン系染料、フタロシアニン系染料、クアテリレン系色素、アミニウム系染料、イミニウム系色素、アゾ系色素、アンスラキノン系色素、ジイモニウム系色素、スクアリリウム系色素及びポルフィリン系色素からなる群から選択される少なくとも１種である、請求項１に記載の硬化性樹脂組成物。

[請求項3] 前記色素がピロロピロール色素又は銅錯体である、請求項１に記載の硬化性樹脂組成物。

[請求項4] 固形分濃度が１０～９０質量％であり、２５℃における粘度が１ｍＰａ・ｓ以上１０００Ｐａ・ｓ以下である、請求項１～３のいずれか１項に記載の硬化性樹脂組成物。

[請求項5] 更に重合性化合物と溶剤とを含有し、組成物全固形分中の色素の含有量が３０質量％以上である、請求項１～４のいずれか１項に記載の硬化性樹脂組成物。

[請求項6] 波長６００～８５０ｎｍの範囲内に極大吸収波長を有する色素を含有し、固形分濃度が１０～９０質量％であり、２５℃における粘度が１ｍＰａ・ｓ以上１０００Ｐａ・ｓ以下である、硬化性樹脂組成物。

[請求項7] 請求項１～６のいずれか１項に記載の硬化性樹脂組成物から形成された膜厚２０μｍ以上の色素含有層を有する赤外線カットフィルタ。

[請求項8] 銅錯体を含有する第１の色素含有層と、ピロロピロール色素を含有する第２の色素含有層とを有する赤外線カットフィルタ。

[請求項9] 前記第１の色素含有層の膜厚が５０μｍ以上であり、前記第２の色素含有層の膜厚が５μｍ以下である、請求項８に記載の赤外線カットフィルタ。

[請求項10] 請求項１～６のいずれか１項に記載の硬化性樹脂組成物をガラス基板上に塗布し、色素含有層を形成する工程と、

前記色素含有層が形成されたガラス基板を固体撮像素子基板上に接着する工程とを有するイメージセンサチップの製造方法。

[請求項11] 前記硬化性樹脂組成物の塗布がアプリケーター塗布であり、前記硬化性樹脂組成物の固形分濃度４０～７０質量％及び粘度３００～７００ｍＰａ・ｓで前記アプリケーター塗布を行う、請求項１０に記載のイメージセンサチップの製造方法。

[請求項12] 前記ガラス基板が赤外線反射膜を更に有し、（１）前記ガラス基板の赤外線反射膜が形成された面を固体撮像素子基板上に接着する、又は、（２）ガラス基板の赤外線反射膜が形成されていない面を固体撮像素子基板上に接着する、請求項１０又は１１に記載のイメージセンサチップの製造方法。

[請求項13] 前記ガラス基板が更に反射防止膜を有する、請求項１０～１２のいずれか１項に記載のイメージセンサチップの製造方法。

[請求項14] 前記ガラス基板の一方の面上に赤外線反射膜が存在し、他方の面上に反射防止膜が存在する、請求項１３に記載のイメージセンサチップの製造方法。

[請求項15] 前記赤外線反射膜が誘電体多層膜である、請求項１２～１４のいずれか１項に記載のイメージセンサチップの製造方法。

[請求項16] 前記固体撮像素子基板がカラーフィルタ層、高屈折率層及び低屈折率層を有する、請求項１０～１５のいずれか１項に記載のイメージセンサチップの製造方法。

[請求項17] 固体撮像素子基板、請求項１～６のいずれか１項に記載の硬化性樹脂組成物からなる色素含有層、及び赤外線反射膜を有するガラス基板を具備し、それらが間に空気層を挟まずに密着しているイメージセンサチップ。

[請求項18] 前記硬化性樹脂組成物からなる色素含有層とは反対側の前記ガラス

基板の面上に前記赤外線反射膜を有する請求項１７に記載のイメージセンサチップ。

[請求項19] 前記赤外線反射膜と前記ガラス基板との間に前記色素含有層を有する請求項１７に記載のイメージセンサチップ。

[請求項20] 前記固体撮像素子基板、前記色素含有層、及び前記赤外線反射膜を有する前記ガラス基板を具備するイメージセンサチップの最表面に反射防止膜を更に有する、請求項１７～１９のいずれか１項に記載のイメージセンサチップ。