

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6077952号
(P6077952)

(45) 発行日 平成29年2月8日(2017.2.8)

(24) 登録日 平成29年1月20日(2017.1.20)

(51) Int. Cl. F 1
G 0 2 B 5/22 (2006.01) G 0 2 B 5/22
G 0 3 B 11/00 (2006.01) G 0 3 B 11/00

請求項の数 10 (全 31 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2013-137992 (P2013-137992) (22) 出願日 平成25年7月1日(2013.7.1) (65) 公開番号 特開2015-11266 (P2015-11266A) (43) 公開日 平成27年1月19日(2015.1.19) 審査請求日 平成27年11月19日(2015.11.19)</p>	<p>(73) 特許権者 306037311 富士フイルム株式会社 東京都港区西麻布2丁目26番30号 (74) 代理人 110000109 特許業務法人特許事務所サイクス (72) 発明者 人見 誠一 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内 (72) 発明者 稲崎 毅 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内 審査官 井亀 諭</p>
---	---

最終頁に続く

(54) 【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およびその製造方法、並びに、カメラモジュールおよびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

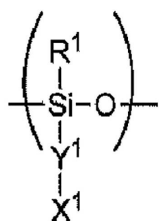
【請求項1】

シロキサン(A2)が有する酸基またはその塩由来の酸基イオン部位を配位子とする銅錯体を含む、近赤外線吸収性組成物であって、

前記シロキサン(A2)は、式(A1-1)で表される繰り返し単位を有する重合体、環状シロキサン、はしご型構造のシロキサン、かご型構造のシロキサンおよびランダム構造のシロキサンの少なくとも1種を含む、近赤外線吸収性組成物。

式(A1-1)

【化1】



(式(A1-1)中、R¹はアルキル基またはアルコキシ基を表し、Y¹は2価の連結基を表し、X¹は酸基またはその塩を表す。)

【請求項2】

前記酸基が、リン酸基、カルボン酸基およびスルホン酸基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に記載の近赤外線吸収性組成物。

【請求項3】

前記酸基が、スルホン酸基である、請求項1に記載の近赤外線吸収性組成物。

【請求項4】

前記2価の連結基が、直鎖状、分岐状または環状のアルキレン基、アリーレン基、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-C(=O)O-$ 、または、これらの組み合わせからなる基を表す、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】

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を用いて得られた近赤外線カットフィルタ。

10

【請求項6】

酸基イオンを含むシロキサン(A2)が有する酸基イオン部位を配位子とする銅錯体を含む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7】

200以上で5分間加熱する前後で、波長400nmの吸光度の変化率および波長800nmの光吸収率の変化率がそれぞれ10%以下である、請求項5または6に記載の近赤外線カットフィルタ。

【請求項8】

固体撮像素子基板の受光側において、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を塗布することにより膜を形成する工程を有する、近赤外線カットフィルタの製造方法。

20

【請求項9】

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近赤外線カットフィルタとを有し、請求項5～7のいずれか1項に記載の近赤外線カットフィルタを用いたカメラモジュール。

【請求項10】

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近赤外線カットフィルタとを有するカメラモジュールの製造方法であって、固体撮像素子基板の受光側において、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を塗布することにより膜を形成する工程を有する、カメラモジュールの製造方法。

30

【発明の詳細な説明】

【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およびその製造方法、並びに、カメラモジュールおよびその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、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(以下、IRカットフィルタともいう)を用いることが多い。

40

特許文献1および非特許文献1には、主鎖にシロキサン部位を有し、側鎖に酸基またはその塩を含む重合体をプロトン伝導膜に用いることが開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献1】国際公開第2009/140773号

【非特許文献】

【0004】

50

【非特許文献1】Electrochimica Acta 37(9) 1615-1618 (1992)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

ここで、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、特に、加熱された場合に可視領域で透明な硬化膜（近赤外線カットフィルタ）を形成することが求められている。

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提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者は、近赤外線吸収性組成物中に、酸基またはその塩を含むシロキサンと銅成分との反応で得られる銅化合物を配合することにより、上記課題を解決しうることを見出した。

具体的には、以下の手段<1>により、好ましくは、<2>~<11>により、上記課題は解決された。

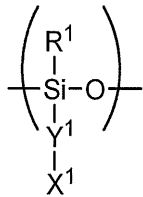
<1> 酸基またはその塩を含むシロキサン(A1)と銅成分との反応で得られる銅化合物を含む、近赤外線吸収性組成物。

<2> 酸基が、リン酸基、カルボン酸基およびスルホン酸基からなる群から選択される少なくとも1種である、<1>に記載の近赤外線吸収性組成物。

<3> シロキサン(A1)が、式(A1-1)で表される繰り返し単位を有する重合体、環状シロキサン、はしご型構造のシロキサン、かご型構造のシロキサンおよびランダム構造のシロキサンの少なくとも1種を含む、<1>または<2>に記載の近赤外線吸収性組成物。

式(A1-1)

【化1】



(式(A1-1)中、R¹はアルキル基またはアルコキシ基を表し、Y¹は2価の連結基を表し、X¹は酸基またはその塩を表す。)

<4> 酸基が、スルホン酸基である、<1>~<3>のいずれかに記載の近赤外線吸収性組成物。

<5> 2価の連結基が、直鎖状、分岐状または環状のアルキレン基、アリーレン基、-O-、-S-、-C(=O)-、-C(=O)O-、または、これらの組み合わせからなる基を表す、<4>に記載の近赤外線吸収性組成物。

<6> 酸基イオンを含むシロキサン(A2)が有する酸基イオン部位を配位子とする銅錯体を含む、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> 200 以上で5分間加熱する前後で、波長400nmの吸光度の変化率および波長800nmの光吸収率の変化率がそれぞれ10%以下である、<7>に記載の近赤外線カットフィルタ。

<9> 固体撮像素子基板の受光側において、<1>~<6>のいずれかに記載の近赤外線吸収性組成物を塗布することにより膜を形成する工程を有する、近赤外線カットフィルタの製造方法。

10

20

30

40

50

< 10 > 固体撮像素子基板と、固体撮像素子基板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カメラモジュールであって、< 8 > または < 9 > に記載の近赤外線カットフィルタを用いたカメラモジュール。

< 11 > 固体撮像素子基板と、固体撮像素子基板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カメラモジュールの製造方法であって、固体撮像素子基板の受光側において、< 1 > ~ < 6 > のいずれかに記載の近赤外線吸収性組成物を塗布することにより膜を形成する工程を有する、カメラモジュールの製造方法。

【発明の効果】

【0007】

本発明によれば、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提供することが可能となった。

10

【図面の簡単な説明】

【0008】

【図1】本発明における酸基イオンを含むシロキサンおよび銅イオンを含む銅化合物の一例を示すイメージ図である。

【図2】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3】本発明の実施形態に係る固体撮像素子基板の概略断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0009】

20

以下において、本発明の内容について詳細に説明する。

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

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。

本明細書において、“単量体”と“モノマー”とは同義であり、また、“重合体”と“ポリマー”とは同義である。

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。

30

本発明における近赤外線とは、極大吸収波長領域が700~2500nm、特に700~1000nmをいう。

【0010】

< 近赤外線吸収性組成物 >

本発明の近赤外線吸収性組成物(以下、本発明の組成物ともいう。)は、酸基またはその塩を含むシロキサン(A1)と銅成分との反応で得られる銅化合物を含むことを特徴とする。

上記シロキサン(A1)と銅成分との反応で得られる銅化合物は、例えば、酸基イオンを含むシロキサン(A2)および銅イオンを含む銅化合物であり、より具体的には、上記シロキサン(A2)が有する酸基イオン部位を配位子とする銅錯体である。本発明の組成物は、上記シロキサン(A1)と銅成分との反応で得られる銅化合物がシロキサン結合(Si-O)を含むため、耐熱性および耐湿性に優れた硬化膜を形成することができる。

40

【0011】

<< 酸基またはその塩を含むシロキサン(A1) >>

上記シロキサン(A1)は、酸基またはその塩を含み、かつ、シロキサン結合を有する化合物であり、高分子シロキサン(例えば、分子量1000以上のシロキサン)であってもよいし、低分子シロキサン(例えば、分子量1000未満のシロキサン)であってもよい。上記シロキサン(A1)は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を用いてもよい。

【0012】

高分子シロキサンとしては、主鎖にシロキサン結合を有し、かつ、その主鎖および側鎖

50

の少なくとも一方に、酸基またはその塩が含まれている重合体が好ましく、側鎖に酸基またはその塩が含まれていることがより好ましい。

図1は、上記シロキサン(A2)および銅イオンを含む銅化合物の一例を示すイメージ図であって、1は上記シロキサン(A2)および銅イオンを含む銅化合物を、2は銅イオンを、3は重合体の主鎖を、4は重合体の側鎖を、5は酸基またはその塩に由来する酸基イオン部位5をそれぞれ示している。

上記シロキサン(A1)として高分子シロキサンを用いた場合、酸基イオン部位が銅に結合(例えば、配位結合)し、銅を起点として、重合体の側鎖間に架橋構造を形成することができる。この場合、上記シロキサン(A2)および銅イオンを含む銅化合物を加熱しても、その構造が壊れにくく、結果として、より耐熱性および耐湿性に優れた硬化膜が得られると推定される。また、本発明では、上記シロキサン(A2)が有する酸基イオン部位と、銅成分に由来する銅とを結合させることができるので、本発明の組成物中の銅の含有量をより多くすることができ、結果として、近赤外線遮蔽性がより向上する傾向にあると推定される。また、加熱しても銅が抜け落ちにくいという利点もある。

【0013】

上記シロキサン(A1)が含む酸基としては、上述した銅成分と反応可能なものであれば特に限定されないが、銅成分と配位結合するものが好ましい。具体的には、酸解離定数(pKa)が12以下の酸基が挙げられ、リン酸基、カルボン酸基およびスルホン酸基、イミド酸基等が好ましく、リン酸基、カルボン酸基およびスルホン酸基がより好ましく、スルホン酸基がさらに好ましい。酸基は、1種のみでもよいし、2種以上でもよい。

酸基の塩としては、ナトリウム塩等の金属塩(特にアルカリ金属塩)、テトラブチルアンモニウム塩等が挙げられ、金属塩が好ましく、アルカリ金属塩がより好ましい。

酸基またはその塩は、上記シロキサン(A1)中に少なくとも1種が含まれていればよく、特に、上記シロキサン(A1)を構成するシリコン原子に、直接または連結基を介して間接的に結合されていることが好ましい。

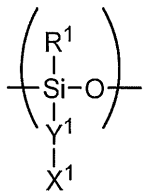
上記シロキサン(A1)において、酸基またはその塩に由来する酸価は、1meq/g以上であることが好ましく、2~7meq/gであることがより好ましい。

【0014】

本発明で用いられる上記シロキサン(A1)は、下記式(A1-1)で表される繰り返し単位を有する重合体を含むことが好ましい。

式(A1-1)

【化2】



(式(A1-1)中、R¹はアルキル基またはアルコキシ基を表し、Y¹は2価の連結基を表し、X¹は酸基またはその塩を表す。)

式(A1-1)中、R¹がアルキル基を表す場合、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、1~3がさらに好ましく、メチル基が特に好ましい。R¹がアルコキシ基を表す場合、アルコキシ基の炭素数は、1~10が好ましく、1~6がより好ましく、1~3がさらに好ましく、メトキシ基が特に好ましい。

式(A1-1)中、Y¹は、アルキレン基、アリーレン基、-O-、-S-、-C(=O)-、-C(=O)O-、または、これらの組み合わせからなる基が好ましく、アリーレン基または直鎖状のアルキレン基とアリーレン基との組み合わせからなる基がより好ましい。

アルキレン基は、直鎖、分岐または環状のアルキレン基のいずれであっても良く、直鎖状のアルキレン基が好ましい。

直鎖状のアルキレン基の炭素数は、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。また、分岐状のアルキレン基の炭素数は、3～30が好ましく、3～15がより好ましく、3～6がさらに好ましい。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がさらに好ましい。

アリーレン基の炭素数は、6～18が好ましく、6～12がより好ましく、フェニレン基が特に好ましい。

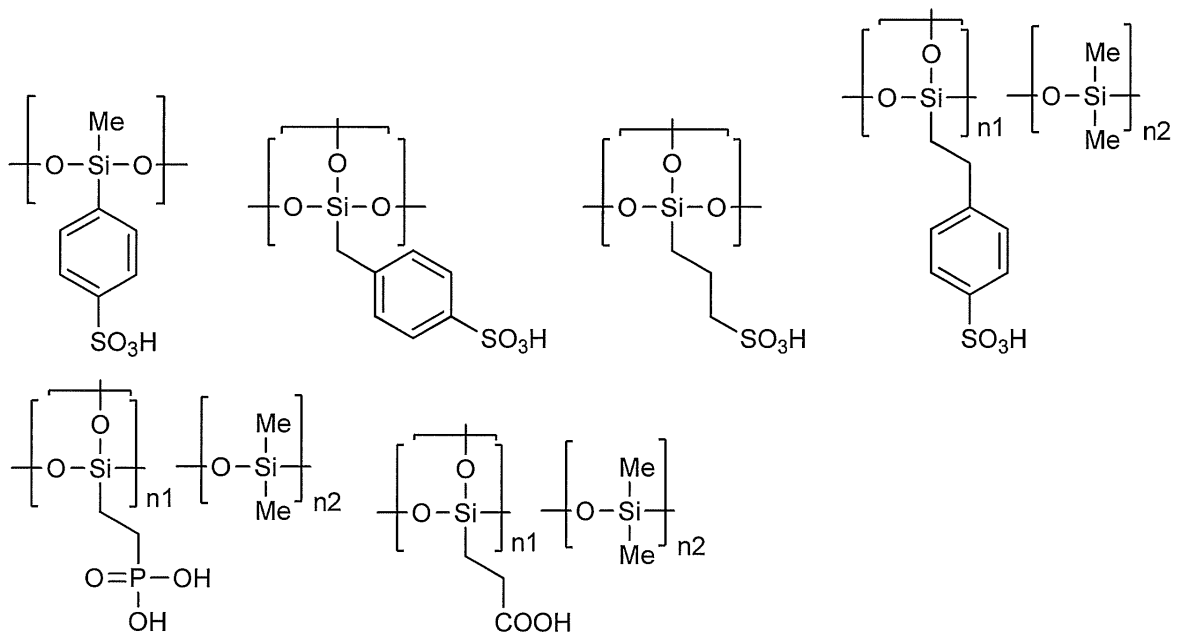
式(A1-1)中、X¹は、上述した酸基またはその塩と同義であり、好ましい範囲も同様である。

シロキサン(A1)は、式(A-1)で表される繰り返し単位を1種のみ含んでいても良く、2種以上含んでいても良い。

【0015】

本発明に用いられる上記シロキサン(A1)の具体例としては、下記表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。下記構造中、Meはメチル基を表す。また、下記構造中、n1およびn2は各繰り返し単位のモル比を表し、n1:n2が、0.3:0.7～1.0:0であることが好ましい。下記化合物中、Siに結合した酸素原子には、例えばSiが結合して繰り返し単位を構成する。

【化3】



【0016】

本発明に用いられる上記シロキサン(A1)が、上記式(A1-1)で表される繰り返し単位を有する重合体である場合、重合体の重量平均分子量は、2000以上が好ましく、5000～200000がより好ましく、10000～50000がさらに好ましい。

重合体の重量平均分子量は、GPC測定によるポリスチレン換算値として定義される。重合体の重量平均分子量(Mw)は、例えば、HLC-8120(東ソー(株)製)を用い、カラムとしてTSK gel Multipore HXL-M(東ソー(株)製、7.8mm ID×30.0cmを、溶離液としてTHF(テトラヒドロフラン)を用いることによって求めることができる。

上記シロキサン(A1)として高分子シロキサンを用いる場合、上記シロキサン(A1)と銅成分との反応で得られる銅化合物の含有量は、本発明の組成物の全固形分中2質量%以上であることが好ましく、5～18質量%であることがより好ましい。

【0017】

低分子シロキサンとしては、1分子中にシロキサン結合を2個以上有するものが好ましい。低分子シロキサンとしては、例えば、かご型構造、環状シロキサン構造、はしご型構

10

20

30

40

50

造、ランダム構造等が挙げられる。

【0018】

かご型構造の例としては、 $[RSiO_{3/2}]_n$ で表されるものを用いることができる。例えば、 $[RSiO_{3/2}]_8$ で表される下記一般式(A2-1)のシルセスキオキサン、 $[RSiO_{3/2}]_{10}$ で表される下記一般式(A2-2)のシルセスキオキサン、 $[RSiO_{3/2}]_{12}$ で表される下記一般式(A3-3)のシルセスキオキサン、 $[RSiO_{3/2}]_{14}$ で表される下記一般式(A2-4)のシルセスキオキサン、 $[RSiO_{3/2}]_{16}$ の化学式で表される下記一般式(A2-5)のシルセスキオキサンが挙げられる。

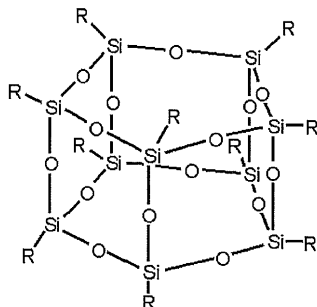
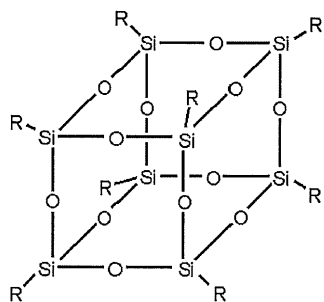
【0019】

一般式(A2-1)

一般式(A2-2)

10

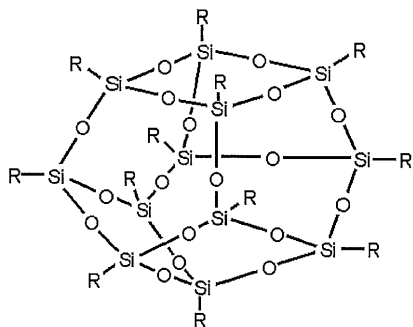
【化4】



20

一般式(A2-3)

【化5】

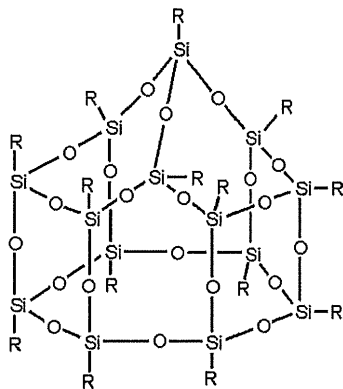
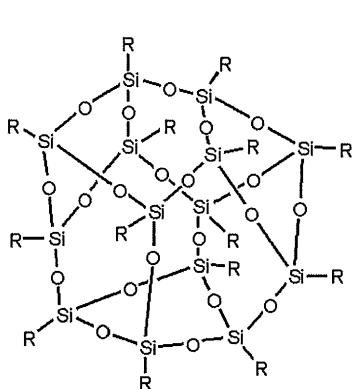


30

一般式(A2-4)

一般式(A2-5)

【化6】



40

【0020】

また、かご型構造としては、一部のケイ素 - 酸素結合が部分的に開裂した $[RSiO_{3/2}]_{n-m}(O_{1/2}H)_{2+m}$ (n は6~20の整数であり、 m は0または1である) で表されるものも用いることができる。例えば、一般式(A2-1)の一部が開裂したトリシラノール

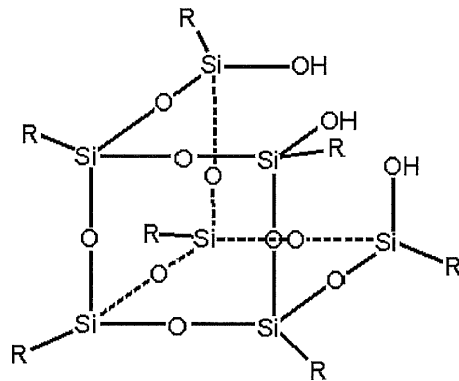
50

体、 $[RSiO_{3/2}]_7(O_{1/2}H)_3$ で表わされる下記一般式(A2-6)のシルセスキオキサン、 $[RSiO_{3/2}]_8(O_{1/2}H)_2$ で表される下記一般式(A2-7)のシルセスキオキサン、 $[RSiO_{3/2}]_8(O_{1/2}H)_2$ で表される下記一般式(A2-8)のシルセスキオキサンが挙げられる。

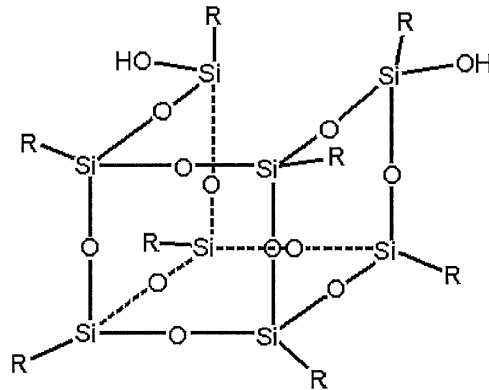
【0021】

一般式(A2-6)

【化7】



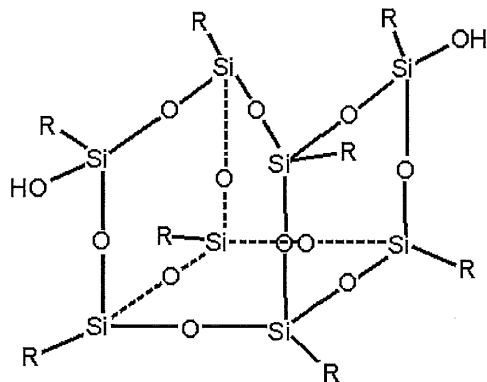
一般式(A2-7)



10

一般式(A2-8)

【化8】



20

【0022】

上記酸基またはその塩を含む低分子シロキサンは、上記一般式中のRの少なくとも1つが、酸基またはその塩に置換されている。酸基またはその塩は、上述した高分子シロキサンに含まれる酸基またはその塩と同義であり、好ましい範囲も同様である。

また、上記一般式(A2-1)~(A2-8)におけるRは、水素原子、(メタ)アクリル基、炭素数1~20の飽和炭化水素基、炭素数2~20のアルケニル基、炭素数7~20のアラルキル基、炭素数6~20のアリール基が挙げられる。中でもRは重合反応が可能な重合性官能基であることが好ましい。

炭素数1~20の飽和炭化水素基の例としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、ブチル基(n-ブチル基、i-ブチル基、t-ブチル基、sec-ブチル基等)、ペンチル基(n-ペンチル基、i-ペンチル基、ネオペンチル基、シクロペンチル基等)、ヘキシル基(n-ヘキシル基、i-ヘキシル基、シクロヘキシル基等)、ヘプチル基(n-ヘプチル基、i-ヘプチル基等)、オクチル基(n-オクチル基、i-オクチル基、t-オクチル基等)、ノニル基(n-ノニル基、i-ノニル基等)、デシル基(n-デシル基、i-デシル基等)、ウンデシル基(n-ウンデシル基、i-ウンデシル基等)、ドデシル基(n-ドデシル基、i-ドデシル基等)などが挙げられる。

炭素数2~20のアルケニル基としては、非環式アルケニル基および環式アルケニル基が挙げられる。その例としては、ビニル基、プロペニル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、シクロヘキセニル基、シクロヘキセニルエチル基、ノルボルネニルエチル

40

50

基、ヘプテニル基、オクテニル基、ノネニル基、デセニル基、ウンデセニル基、ドデセニル基などが挙げられる。

炭素数7～20のアラルキル基の例としては、ベンジル基、フェネチル基または炭素数1～13、好ましくは炭素数1～8のアルキル基のうち1置換または複数置換されたベンジル基、フェネチル基等が挙げられる。

炭素数6～20のアリール基の例としては、フェニル基、トリル基または炭素数1～14、好ましくは炭素数1～8のアルキル基で置換されたフェニル基、トリル基、キシリル基等が挙げられる。

【0023】

上記シロキサン(A1)として低分子シロキサンを用いる場合、上記シロキサン(A1)と銅成分との反応で得られる銅化合物の含有量は、本発明の組成物の全固形分中2質量%以上であることが好ましく、5～18質量%であることがより好ましい。

10

【0024】

本発明で用いられる上記シロキサン(A1)は、例えば、シロキサンに、上述した酸基を反応させることにより得られる。

上記酸基またはその塩を含む高分子シロキサンは、例えば、Electrochemica Acta 37(9)(1992)の図1に示す方法や、国際公開第2009/140773号公報の図2に示す方法に従って得ることができる。

また、上記酸基またはその塩を含む低分子シロキサンは、例えば、Aldrich社、Hybrid Plastic社、チッソ株式会社、アヅマックス社等から市販されている化合物、東亜合成株式会社から市販されているSQシリーズに、上述した酸基を反応させることにより得ることができる。

20

【0025】

<<銅成分>>

銅成分としては、2価の銅を含む化合物が好ましい。本発明に用いられる銅成分中の銅含有量は、好ましくは2～40質量%であり、より好ましくは5～40質量%である。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、2価の銅がより好ましい。銅塩としては、水酸化銅、酢酸銅、塩化銅、ギ酸銅、ステアリン酸銅、安息香酸銅、エチルアセト酢酸銅、ピロリン酸銅、ナフテン酸銅、クエン酸銅、硝酸銅、硫酸銅、炭酸銅、塩素酸銅、(メタ)アクリル酸銅、過塩素酸銅が例示され、水酸化銅、酢酸銅、塩化銅、硫酸銅、安息香酸銅、(メタ)アクリル酸銅が好ましく、水酸化銅、酢酸銅および硫酸銅が特に好ましい。

30

上記シロキサン(A1)と反応させる銅成分の量は、上記シロキサン(A1)中の酸基またはその塩1当量に対して、0.05～1当量が好ましく、0.1～0.8当量がより好ましく、0.2～0.5当量がさらに好ましい。銅成分の量をこのような範囲とすることにより、より高い近赤外線遮蔽性を有する硬化膜が得られる傾向にある。

【0026】

本発明の近赤外線吸収性組成物は、上記シロキサン(A1)と銅成分との反応で得られる銅化合物を含んでいれば良いが、必要に応じて、上記銅成分以外の他の近赤外線吸収性化合物、溶剤、硬化性化合物、重合開始剤、バインダーポリマー、界面活性剤等を含有してもよい。

40

【0027】

<他の近赤外線吸収性化合物>

本発明の組成物には、本発明の組成物の近赤外線吸収能をさらに向上させる目的で、上記シロキサン(A1)と銅成分との反応で得られる銅化合物以外の他の近赤外線吸収性化合物を配合してもよい。本発明で用いる他の近赤外線吸収性化合物は、通常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)に極大吸収波長を有するものであれば、特に制限されるものではない。他の近赤外線吸収性化合物は、1種のみであっても、2種以上であってもよい。

50

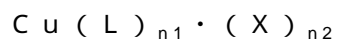
他の近赤外線吸収性化合物としては、例えば、ピロロピロール色素、銅化合物、シアニン系色素、フタロシアニン系化合物、イモニウム系化合物、チオール錯体系化合物、遷移金属酸化物系化合物、スクアリリウム系色素、ナフタロシアニン系色素、クオタリレン系色素、ジチオール金属錯体系色素、クロコニウム化合物等が挙げられ、銅化合物が好ましく、銅錯体がより好ましい。

他の近赤外線吸収性化合物を配合する場合、上記シロキサソ(A1)と銅成分との反応で得られる銅化合物と他の近赤外線吸収性化合物の比(質量比)は、50:50~95:5とすることが好ましく、70:30~90:10とすることがより好ましい。

他の近赤外線吸収性化合物が銅錯体である場合、銅に配位する配位子Lとしては、例えば、スルホン酸、カルボン酸、カルボニル(エステル、ケトン)、アミン、アミド、スルホンアミド、ウレタン、ウレア、アルコール、チオールなどを含む化合物が挙げられる。これらの中でも、カルボン酸およびスルホン酸が好ましく、スルホン酸がより好ましい。

【0028】

上記銅錯体としては、例えば、下記式で表される銅錯体が挙げられる。



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

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

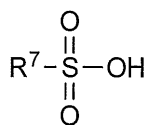
上記銅錯体は、中心金属の銅に配位子が配位した銅化合物であり、銅は、通常2価の銅である。例えば銅成分に対して、配位子となる化合物またはその塩を混合・反応等させて得ることができる。

上記配位子となる化合物またはその塩としては、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)またはその塩などが好適に挙げられる。

特に、下式(I)で表されるスルホン酸化合物またはその塩であることが好ましい。

式(I)

【化9】



(式(I)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、直鎖状、分岐状または環状のアルキル基、アルケニル基、アリール基を挙げることができる。ここで、これらの基は、2価の連結基(例えば、アルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{NR}-$ (Rは水素原子あるいはアルキル基)など)を介した基であってもよい。また1価の有機基は置換基を有していてもよい。

直鎖状または分岐状のアルキル基の炭素数は、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。

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。

【0029】

10

20

30

40

50

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。

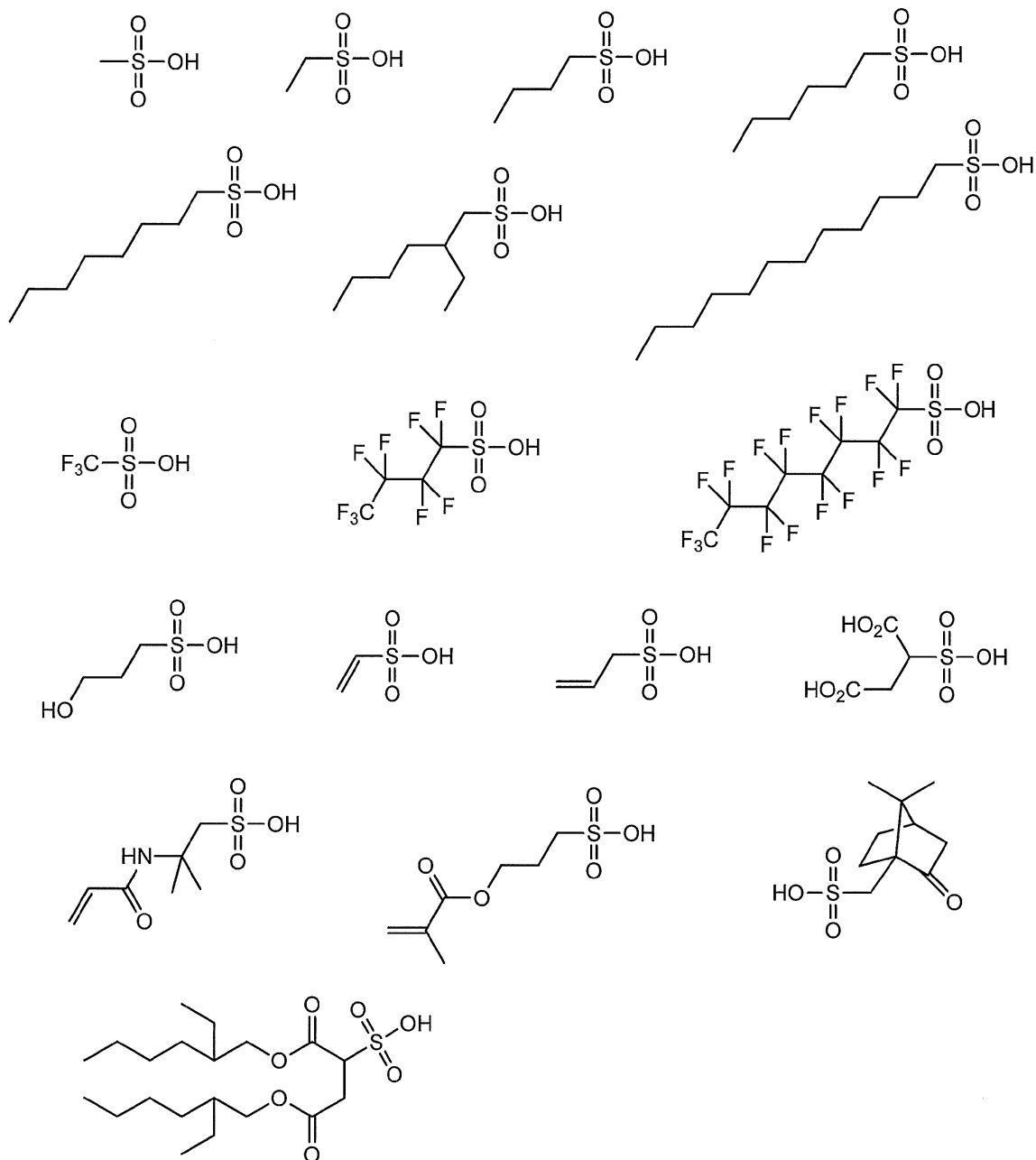
1 価の有機基が有していてもよい置換基としては、アルキル基、重合性基（例えば、ビニル基、（メタ）アクリロイル基、エポキシ基、オキサタン基など）、ハロゲン原子、カルボキシル基、カルボン酸エステル基（例えば、 $-\text{CO}_2\text{CH}_3$ など）水酸基、アミド基、ハロゲン化アルキル基（例えば、フルオロアルキル基、クロロアルキル基）などが例示される。

式 (I) 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 がさらに好ましい。

式 (I) 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。

【0030】

【化10】



【0031】

10

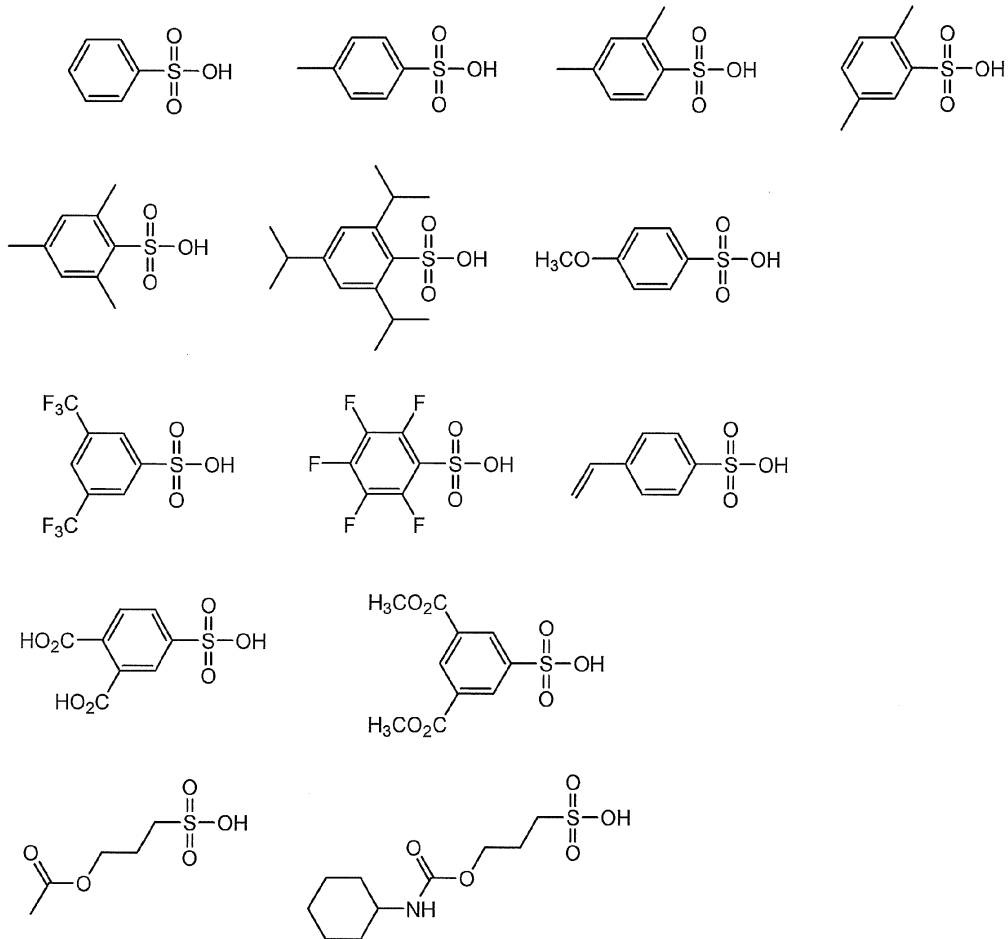
20

30

40

50

【化 1 1】



10

20

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

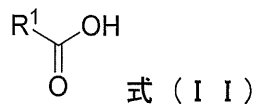
【0032】

本発明で用いることができる銅錯体としては、上述したもの以外に、カルボン酸エステルを配位子とする銅錯体が挙げられる。例えば、下記式(II)で表される銅錯体を用いることができる。

30

【0033】

【化 1 2】



(式(II)中、 R^1 は1価の有機基を表す。)

式(II)中、 R^1 は1価の有機基を表す。1価の有機基としては、例えば、上述した式(I)中の1価の有機基と同義である。

40

【0034】

< 溶剤 >

本発明で用いられる溶剤は、特に制限はなく、本発明の組成物の各成分を均一に溶解或いは分散しうるものであれば、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、水、アルコール類などの水系溶剤が好適に挙げられる。また、その他、本発明で用いられる溶剤は、有機溶剤、ケトン類、エーテル類、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。

50

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。また、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、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、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等が挙げられる。本発明の組成物は、水を含んでいることが特に好ましい。水は、本発明の組成物に対し40~95質量%含むことが好ましく、本発明の組成物に対し50~85質量%含むことがより好ましい。

10

本発明の組成物が水以外の溶剤を含む場合、本発明の組成物に対し1~50質量%の割合で含むことが好ましく、5~30質量%の割合で含むことがより好ましい。水以外の溶剤は1種類のみでも、2種類以上でもよい。

【0035】

<硬化性化合物>

本発明の組成物は、さらに硬化性化合物を含んでいてもよい。硬化性化合物としては、重合性化合物であってもよいし、バインダー等の非重合性化合物であってもよい。また、熱硬化性化合物であってもよいし、光硬化性化合物であってもよいが、熱硬化性組成物の方が反応率が高いため好ましい。

20

【0036】

<<重合性基を有する化合物>>

本発明の組成物は、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)を含んでいてもよい。このような化合物群は当該産業分野において広く知られているものであり、本発明においてはこれらを特に限定なく用いることができる。これらは、例えば、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。

【0037】

<<重合性モノマーおよび重合性オリゴマー>>

本発明の組成物は、重合性化合物として、重合性基を有するモノマー(重合性モノマー)または重合性基を有するオリゴマー(重合性オリゴマー)(以下、重合性モノマーと重合性オリゴマーを合わせて「重合性モノマー等」ということがある。)を含んでいてもよい。

30

重合性モノマー等の例としては、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、およ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。

40

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。

50

【0038】

また、上記重合性モノマー等は、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用いることができ、単官能(メタ)アクリレート、2官能(メタ)アクリレート、3官能以上の(メタ)アクリレート(例えば、3~6官能の(メタ)アクリレート)も用いることができる。

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を挙げることができる。

10

【0039】

重合性化合物としては、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)、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を用いることができる。またこれらのオリゴマータイプも使用できる。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を本発明においても用いることができる。

20

重合性モノマー等としては、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)を用いることができる。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)も用いることができる。これらのオリゴマータイプも使用できる。

30

例えば、RP-1040(日本化薬株式会社製)などが挙げられる。

【0040】

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を用いることができる。市販品としては、例えば、東亜合成株式会社製の多塩基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。

40

酸基を有する多官能モノマーの酸価としては、0.1~40mg-KOH/gであり、好ましくは5~30mg-KOH/gである。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製することが必須である。

【0041】

50

<<側鎖に重合性基を有するポリマー>>

本発明の組成物の第二の態様は、重合性化合物として、側鎖に重合性基を有するポリマーを含む態様であってもよい。重合性基としては、エチレン性不飽和二重結合基、エポキシ基やオキセタニル基が挙げられる。

<<エポキシ基またはオキセタニル基を有する化合物>>

本発明の第三の態様は、重合性化合物として、エポキシ基またはオキセタニル基を有する化合物を含む態様であってもよい。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、具体的には側鎖にエポキシ基を有するポリマー、および分子内に2個以上のエポキシ基を有する重合性モノマーまたはオリゴマーがあり、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る。

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。

【0042】

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、市販品としては、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。

【0043】

側鎖にオキセタニル基を有するポリマー、および上述の分子内に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。

【0044】

ポリマー側鎖へ導入して合成する場合、導入反応は、例えばトリエチルアミン、ベンジルメチルアミン等の3級アミン、ドデシルトリメチルアンモニウムクロライド、テトラメチルアンモニウムクロライド、テトラエチルアンモニウムクロライド、等の4級アンモニウム塩、ピリジン、トリフェニルフォスフィン等を触媒として有機溶剤中、反応温度50~150度で数~数十時間反応させることにより行える。脂環式エポキシ不飽和化合物の導入量は得られるポリマーの酸価が5~200KOH・mg/gを満たす範囲になるように制御することができる。また、分子量は重量平均で500~5000000、更には1000~5000000の範囲とすることができる。

エポキシ不飽和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。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。

【0045】

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、近赤外線吸収性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

10

20

30

40

50

、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、近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、近赤外線吸収性組成物に含まれる他の成分（例えば、金属酸化物、色素、重合開始剤）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。

【0046】

本発明の組成物中における重合性化合物の添加量は、溶剤を除いた全固形分に対して1～50質量%、より好ましくは1～30質量%とすることができる。

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

【0047】

<重合開始剤>

本発明の組成物は、重合開始剤を含んでいてもよい。重合開始剤は1種類のみでも、2種類以上でもよく、2種類以上の場合、合計量が上記範囲となる。例えば、重合開始剤の含有量は、本発明の組成物の固形分に対して0.01～30質量%が好ましく、0.1～20質量%がより好ましく、0.1～15質量%がさらに好ましい。

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

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

【0048】

本発明に用いる重合開始剤としては、少なくとも芳香族基を有する化合物であることが好ましく、例えば、アシルホスフィン化合物、アセトフェノン系化合物、 α -アミノケトン化合物、ベンゾフェノン系化合物、ベンゾインエーテル系化合物、ケタール誘導体化合物、チオキサントン化合物、オキシム化合物、ヘキサアリアルピ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、ヘキサアリアルピイミダゾール化合物、および、チオール化合物が好ましい。

【0049】

アセトフェノン系化合物、トリハロメチル化合物、ヘキサアリアルピイミダゾール化合物、オキシム化合物としては、具体的には、特開2012-208494号公報段落0506～0510（対応する米国特許出願公開第2012/0235099号明細書の[0622～0628]）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。

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、および、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、および、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号公報に記載の化合物も用いることができる。

オキシム化合物としては、市販品であるIRGACURE-OXE01（BASF社製

10

20

30

40

50

)、IRGACURE-OXE02(BASF社製)を用いることができる。アセトフェノン系開始剤としては、市販品であるIRGACURE-907、IRGACURE-369、および、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。

【0050】

<バインダーポリマー>

本発明においては、必要に応じて、さらにバインダーポリマーを含んでもよい。バインダーポリマーとしては、アルカリ可溶性樹脂を用いることができる。

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。

アルカリ可溶性を促進する基(以下、酸基ともいう)としては、例えば、カルボキシル基、リン酸基、スルホン酸基、フェノール性水酸基などが挙げられるが、有機溶剤に可溶で弱アルカリ水溶液により現像可能なものが好ましく、(メタ)アクリル酸が特に好ましいものとして挙げられる。これら酸基は、1種のみであってもよいし、2種以上であってもよい。

前記重合後に酸基を付与しうるモノマーとしては、例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート等の水酸基を有するモノマー、グリシジル(メタ)アクリレート等のエポキシ基を有するモノマー、2-イソシアナートエチル(メタ)アクリレート等のイソシアネート基を有するモノマー等が挙げられる。これら酸基を導入するための単量体は、1種のみであってもよいし、2種以上であってもよい。アルカリ可溶性バインダーに酸基を導入するには、例えば、酸基を有するモノマーおよび/または重合後に酸基を付与しうるモノマー(以下「酸基を導入するための単量体」と称することもある。)を、単量体成分として重合するようにすればよい。なお、重合後に酸基を付与しうるモノマーを単量体成分として酸基を導入する場合には、重合後に例えば後述するような酸基を付与するための処理が必要となる。

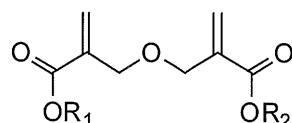
【0051】

アルカリ可溶性樹脂として用いられる線状有機高分子重合体としては、側鎖にカルボン酸を有するポリマーが好ましく、このようなポリマーとしては、特開2012-208494号公報段落0561(対応する米国特許出願公開第2012/0235099号明細書の[0691])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。

【0052】

アルカリ可溶性樹脂としては、下記一般式(ED)

【化13】



一般式(ED)

(式(ED)中、R¹およびR²は、それぞれ独立して、水素原子または炭素数1~25の炭化水素基を表す。)で示される化合物(以下「エーテルダイマー」と称することもある。)を必須とする単量体成分を重合してなるポリマー(a)を、必須成分であるポリマー成分(A)として含むことも好ましい。これにより、本発明の組成物は、耐熱性ととも

10

20

30

40

50

透明性にも極めて優れた硬化塗膜を形成しうる。前記エーテルダイマーを示す前記一般式(1)中、 R^1 および R^2 で表される炭素数1~25の炭化水素基としては、特に制限はないが、例えば、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*t*-ブチル、*t*-アミル、ステアリル、ラウリル、2-エチルヘキシル等の直鎖状または分岐状のアルキル基；フェニル等のアリール基；シクロヘキシル、*t*-ブチルシクロヘキシル、ジシクロペンタジエニル、トリシクロデカニル、イソボルニル、アダマンチル、2-メチル-2-アダマンチル等の脂環式基；1-メトキシエチル、1-エトキシエチル等のアルコキシで置換されたアルキル基；ベンジル等のアリール基で置換されたアルキル基；等が挙げられる。これらの中でも特に、メチル、エチル、シクロヘキシル、ベンジル等のような酸や熱で脱離しにくい1級または2級炭素の置換基が耐熱性の点で好ましい。

10

【0053】

前記エーテルダイマーの具体例としては、特開2012-208494号公報段落0565(対応する米国特許出願公開第2012/0235099号明細書の[0694])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。

本発明では、エーテルダイマー由来の構成単位が全体の1~50モル%であることが好ましく、1~20モル%であることがより好ましい。

【0054】

本発明では、アルカリ可溶性フェノール樹脂も好ましく用いることができる。アルカリ可溶性フェノール樹脂としては、例えば、ノボラック樹脂、またはビニル重合体等が挙げられる。

20

上記ノボラック樹脂としては、例えば、フェノール類とアルデヒド類とを酸触媒の存在下に縮合させて得られるものが挙げられる。上記フェノール類としては、例えば、フェノール、クレゾール、エチルフェノール、ブチルフェノール、キシレノール、フェニルフェノール、カテコール、レゾルシノール、ピロガロール、ナフトール、又はビスフェノールA等が挙げられる。

上記アルデヒド類としては、例えば、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、またはベンズアルデヒド等が挙げられる。

上記フェノール類およびアルデヒド類は、単独若しくは2種以上を組み合わせ用いることができる。

【0055】

30

上記ノボラック樹脂の具体例としては、例えば、メタクレゾール、パラクレゾールまたはこれらの混合物とホルマリンとの縮合生成物が挙げられる。

上記ノボラック樹脂は分別等の手段を用いて分子量分布を調節してもよい。又、ビスフェノールCやビスフェノールA等のフェノール系水酸基を有する低分子量成分を上記ノボラック樹脂に混合してもよい。

【0056】

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/他ノモノマーを共重合したもの、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/ベンジルメタクリレート/メタクリル酸共重合体などが挙げられる。

40

【0057】

アルカリ可溶性樹脂の酸価としては好ましくは30mg KOH/g~200mg KOH/g、より好ましくは50mg KOH/g~150mg KOH/gであることが好ましく、70~120mg KOH/gであることが最も好ましい。

50

また、アルカリ可溶性樹脂の重量平均分子量(Mw)としては、2,000~50,000が好ましく、5,000~30,000がさらに好ましく、7,000~20,000が最も好ましい。

【0058】

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

【0059】

本発明におけるバインダーポリマーの含有量は、組成物の全固形分中に対して、80質量%以下とすることができ、50質量%以下とすることもでき、30質量%以下とすることもできる。

10

【0060】

<界面活性剤>

本発明の組成物は、界面活性剤を含んでいてもよい。界面活性剤としては、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、シリコン系界面活性剤などの各種界面活性剤を使用できる。

【0061】

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

20

即ち、フッ素系界面活性剤およびシリコン系界面活性剤の少なくともいずれかを含有する組成物を適用した塗布液を用いて膜形成する場合には、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。

【0062】

フッ素系界面活性剤中のフッ素含有率は、例えば、3~40質量%とすることができ

。フッ素系界面活性剤としては、例えば、メガファックF171、同F172、同F173、同F176、同F177、同F141、同F142、同F143、同F144、同R30、同F437、同F479、同F482、同F554、同F780、同R08(以上、DIC(株)製)、フロラードFC430、同FC431、同FC171(以上、住友スリーエム(株)製)、サーフロンS-382、同S-141、同S-145、同SC-101、同SC-103、同SC-104、同SC-105、同SC1068、同SC-381、同SC-383、同S393、同KH-40(以上、旭硝子(株)製)、エフトップEF301、同EF303、同EF351、同EF352(以上、ジェムコ(株)製)、PF636、PF656、PF6320、PF6520、PF7002(OMNOVA社製)等が挙げられる。

30

【0063】

フッ素系界面活性剤としては、フルオロ脂肪族基を有する重合体を用いることができる。フルオロ脂肪族基を有する重合体としては、フルオロ脂肪族基を有し、該フルオロ脂肪族基が、テロメリゼーション法(テロマー法ともいわれる)、またはオリゴメリゼーション法(オリゴマー法ともいわれる)によって製造されたフルオロ脂肪族化合物から得られたフッ素系界面活性剤が例示される。

40

ここで、「テロメリゼーション法」とは、低分子量の物質を重合させて分子内に1~2個の活性基を有する化合物の合成方法を意味する。また、「オリゴメリゼーション法」とは、単量体または単量体類の混合物をオリゴマーに転化する方法を意味する。

本発明におけるフルオロ脂肪族基としては、例えば、 $-\text{CF}_3$ 基、 $-\text{C}_2\text{F}_5$ 基、 $-\text{C}_3\text{F}_7$ 基、 $-\text{C}_4\text{F}_9$ 基、 $-\text{C}_5\text{F}_{11}$ 基、 $-\text{C}_6\text{F}_{13}$ 基、 $-\text{C}_7\text{F}_{15}$ 基、 $-\text{C}_8\text{F}_{17}$ 基、 $-\text{C}_9\text{F}_{19}$ 基、 $-\text{C}_{10}\text{F}_{21}$ 基が挙げられ、相溶性・塗布性の点から、 $-\text{C}_2\text{F}_5$ 基、 $-\text{C}_3\text{F}_7$ 基、 $-\text{C}_4\text{F}_9$ 基

50

、 - C₅F₁₁基、 - C₆F₁₃基、 - C₇F₁₅基、 - C₈F₁₇基を用いることができる。

【0064】

本発明におけるフルオロ脂肪族化合物は、特開2002-90991号公報に記載された方法によって合成することが出来る。

本発明におけるフルオロ脂肪族基を有する重合体としては、本発明におけるフルオロ脂肪族基を有するモノマーと（ポリ（オキシアルキレン））アクリレートおよび/または（ポリ（オキシアルキレン））メタクリレートとの共重合体を用いることができる。該共重合体は、不規則に分布しているものでも、ブロック共重合していてもよい。また、上記ポリ（オキシアルキレン）基としては、ポリ（オキシエチレン）基、ポリ（オキシプロピレン）基、ポリ（オキシブチレン）基などが挙げられ、ポリ（オキシエチレンとオキシプロピレンとオキシエチレンとのブロック連結体）基やポリ（オキシエチレンとオキシプロピレンとのブロック連結体）基など同じ鎖長内に異なる鎖長のアルキレンを有するようなユニットでもよい。さらに、フルオロ脂肪族基を有するモノマーと（ポリ（オキシアルキレン））アクリレート（またはメタクリレート）との共重合体は2元共重合体ばかりでなく、異なる2種以上のフルオロ脂肪族基を有するモノマーや、異なる2種以上の（ポリ（オキシアルキレン））アクリレート（またはメタクリレート）などを同時に共重合した3元系以上の共重合体でもよい。

【0065】

本発明におけるフルオロ脂肪族基を有する重合体を含む市販の界面活性剤としては、例えば、特開2012-208494号公報段落0552（対応する米国特許出願公開第2012/0235099号明細書の[0678]）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。また、メガファックF-781、（大日本インキ化学工業（株）製）、C₆F₁₃基を有するアクリレート（またはメタクリレート）と（ポリ（オキシエチレン））アクリレート（またはメタクリレート）と（ポリ（オキシプロピレン））アクリレート（またはメタクリレート）との共重合体、C₈F₁₇基を有するアクリレート（またはメタクリレート）と（ポリ（オキシアルキレン））アクリレート（またはメタクリレート）との共重合体、C₈F₁₇基を有するアクリレート（またはメタクリレート）と（ポリ（オキシエチレン））アクリレート（またはメタクリレート）と（ポリ（オキシプロピレン））アクリレート（またはメタクリレート）との共重合体、などを使用することができる。

【0066】

ノニオン系界面活性剤として具体的には、特開2012-208494号公報段落0553（対応する米国特許出願公開第2012/0235099号明細書の[0679]）等に記載のノニオン系界面活性剤が挙げられ、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。

カチオン系界面活性剤として具体的には、特開2012-208494号公報段落0554（対応する米国特許出願公開第2012/0235099号明細書の[0680]）に記載のカチオン系界面活性剤が挙げられ、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。

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

【0067】

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。

【0068】

界面活性剤の添加量は、本発明の組成物の固形分に対して、0.0001～2質量%と

10

20

30

40

50

することができ、0.005～1.0質量%とすることもでき、0.01～0.1質量%とすることもできる。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。

【0069】

<その他の成分>

本発明の組成物には、上記必須成分や上記添加剤に加え、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、バインダーポリマー、分散剤、増感剤、架橋剤、硬化促進剤、フィラー、熱硬化促進剤、熱重合禁止剤、可塑剤などが挙げられ、更に基材表面への密着促進剤およびその他の助剤類（例えば、導電性粒子、充填剤、消泡剤、難燃剤、レベリング剤、剥離促進剤、酸化防止剤、香料、表面張力調整剤、連鎖移動剤など）を併用してもよい。

これらの成分を適宜含有させることにより、目的とする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0101～0102、段落番号0103～0104および段落番号0107～0109等の記載を参酌でき、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。

【0070】

本発明の組成物は、液状とすることができるため、例えば、本発明の組成物を直接塗布し、乾燥させることにより近赤外線カットフィルタを容易に製造でき、上記した従来の近赤外線カットフィルタにおける不十分な製造適性を改善することができる。

本発明の近赤外線カットフィルタは、180 以上で5分間加熱した前後（より好ましくは200 以上）において、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10%以下であることが好ましく、5%以下であることがより好ましい。特に、

また、本発明の近赤外線カットフィルタは、85 / 95%RHの高温高湿下で2時間以上（より好ましくは3時間以上）放置する前後で、下記式で求められる吸光度比の変化率がそれぞれ10%以下であることが好ましく、7%以下であることがより好ましく、4%以下であることがさらに好ましい。

〔（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〕

ここで、吸光度比とは、（波長700～1400nmにおける最大吸光度 / 波長400～700nmにおける最少吸光度）をいう。

本発明の近赤外線カットフィルタの膜厚は、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、1～500μmが好ましく、1～300μmがより好ましく、1～200μmが特に好ましい。本発明では、このような薄い膜とした場合でも、高い近赤外線遮光性を維持することができる。

【0071】

本発明の近赤外線吸収性組成物の用途は、固体撮像素子基板の受光側における近赤外線カットフィルタ用（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）、固体撮像素子基板の裏面側（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遮光膜用であることが好ましい。特に、本発明の近赤外線吸収性組成物を、固体撮像素子用イメージセンサ上に直接塗布し塗膜形成することが好ましい。

また、本発明の近赤外線吸収性組成物の粘度は、塗布により赤外線カット層を形成する場合、1mPa・s以上3000mPa・s以下の範囲にあることが好ましく、より好ましくは、10mPa・s以上2000mPa・s以下の範囲であり、さらに好ましくは、100mPa・s以上1500mPa・s以下の範囲である。

本発明の近赤外線吸収性組成物が、固体撮像素子基板の受光側における近赤外線カット

フィルタ用であって、塗布により赤外線カット層を形成する場合、厚膜形成性と均一塗布性の観点から、 $100\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以上 $3000\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以下の範囲にあることが好ましく、より好ましくは、 $500\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以上 $1500\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以下の範囲であり、さらに好ましくは、 $700\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以上 $1400\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以下の範囲である。

【0072】

本発明は、上記近赤外線吸収性組成物を硬化させた近赤外線カット層と誘電体多層膜を有する積層体としてもよい。例えば、(i)透明支持体、近赤外線カット層、誘電体多層膜が該順に設けられた態様、(ii)近赤外線カット層、透明支持体、誘電体多層膜が該順に設けられた態様がある。上記透明支持体は、ガラス基板でも、透明樹脂基板が挙げられる。

10

上記誘電体多層膜は、近赤外線を反射および/または吸収する能力を有する膜である。

【0073】

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。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てもよい。

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、酸化錫および/また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。

20

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およ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およ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(nm)の0.1~0.5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($n \times d$)が/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。

30

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。

上記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-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。

40

【0074】

更に、本発明の近赤外線カットフィルタの製造方法は、上記近赤外線吸収性組成物を適用(好ましくは塗布や印刷、さらに好ましくはアプリケーション塗布)することにより膜を形成する工程、乾燥する工程を有することが好ましい。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。

50

【 0 0 7 5 】

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

近赤外線吸収性組成物（塗布液）を支持体上に塗布する方法は、例えば、スピンコーター、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。

また、塗膜の乾燥条件としては、各成分、溶剤の種類、使用割合等によっても異なるが、通常 60 ~ 200 の温度で 30 秒間 ~ 15 分間程度である。

【 0 0 7 6 】

本発明の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形成する方法は、その他の工程を含んでも良い。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、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 >

前加熱工程および後加熱工程における加熱温度は、通常、80 ~ 200 であり、90 ~ 180 であることが好ましい。

前加熱工程および後加熱工程における加熱時間は、通常、30 秒 ~ 400 秒であり、60 秒 ~ 300 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。

上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 5 ~ 3000 mJ / cm² が好ましく 10 ~ 2000 mJ / cm² がより好ましく、50 ~ 1000 mJ / cm² が特に好ましい。

【 0 0 7 7 】

全面露光処理の方法としては、例えば、形成された上記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、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、上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。

上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。

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、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、上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、ドライオープン、ホットプレート、IRヒーターなどが挙げられる。

10

20

30

40

50

【0078】

また、本発明は、固体撮像素子基板と、上記固体撮像素子基板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カメラモジュールであって、上記近赤外線カットフィルタが本発明の近赤外線カットフィルタである、カメラモジュールにも関する。

以下、本発明の実施形態に係るカメラモジュールを、図2および図3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2および図3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」および「上側」は、シリコン基板10から見て遠い側を指し、「下」、「下方」および「下側」は、シリコン基板10に近い側を指す。

図2は、固体撮像素子を備えたカメラモジュールの構成を示す概略断面図である。

図2に示すカメラモジュール200は、実装基板である回路基板70に接続部材であるハンダボール60を介して接続されている。

詳細には、カメラモジュール200は、シリコン基板の第1の主面に撮像素子部を備えた固体撮像素子基板100と、固体撮像素子基板100の第1の主面側（受光側）に設けられた平坦化層（図2には不図示）と、平坦化層の上に設けられた近赤外線カットフィルタ42と、近赤外線カットフィルタ42の上方に配置され内部空間に撮像レンズ40を有するレンズホルダー50と、固体撮像素子基板100およびガラス基板30の周囲を囲うように配置された遮光兼電磁シールド44と、を備えて構成されている。なお、平坦化層の上には、ガラス基板30（光透過性基板）を設けてもよい。各部材は、接着剤45により接着されている。

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

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

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

【0079】

図3は、図2中の固体撮像素子基板100を拡大した断面図である。

固体撮像素子基板100は、基体であるシリコン基板10の第1の主面に、撮像素子12、層間絶縁膜13、ベース層14、カラーフィルタ15、オーバーコート16、マイクロレンズ17をこの順に備えている。撮像素子12に対応するように、赤色のカラーフィルタ15R、緑色のカラーフィルタ15G、青色のカラーフィルタ15B（以下、これらをまとめて「カラーフィルタ15」ということがある）やマイクロレンズ17は、それぞれ配置されている。シリコン基板10の第1の主面と反対側の第2の主面には、遮光膜18、絶縁膜22、金属電極23、ソルダレジスト層24、内部電極26、および素子面電極27を備えている。各部材は、接着剤20により接着されている。

マイクロレンズ17上には、平坦化層46、近赤外線カットフィルタ42を備えている。平坦化層46の上に近赤外線カットフィルタ42が設けられる代わりに、マイクロレンズ17の上、ベース層14とカラーフィルタ15との間、または、カラーフィルタ15とオーバーコート16との間に、近赤外線カットフィルタが設けられる形態であってもよい。特に、マイクロレンズ17表面から2mm以内（より好ましくは1mm以内）の位置に設けられることが好ましい。この位置に設けると、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、近赤外線遮断性をより高めることができる。

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

以上、カメラモジュールの一実施形態について図 2 および図 3 を参照して説明したが、上記一実施形態は図 2 および図 3 の形態に限られるものではない。

【実施例】

【0080】

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。

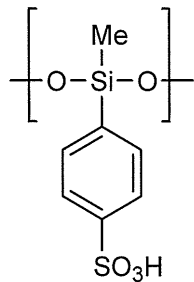
10

【0081】

本実施例において、以下の化合物を採用した。

A - 1 : 下記化合物 ((重量平均分子量 : 2,000) 、合成例は後述する)

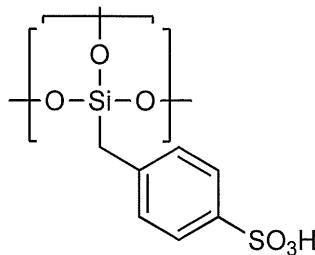
【化 14】



20

A - 2 : 下記化合物 ((重量平均分子量 : 15,000) 、合成例は後述する)

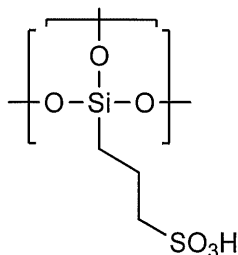
【化 15】



30

A - 3 : 下記化合物 ((重量平均分子量 : 10,000) 、合成例は後述する)

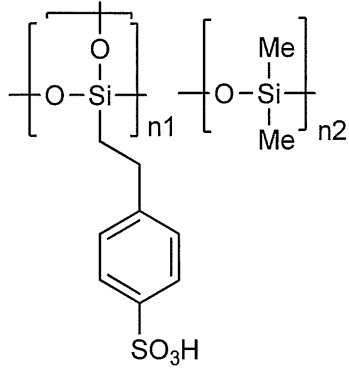
【化 16】



40

A - 4 : 下記化合物 ((重量平均分子量 : 10,000) 、n1 = 0.8、n2 = 0.2、合成例は後述する)

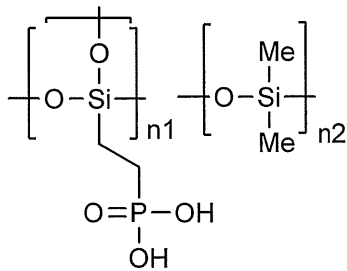
【化 17】



10

A - 5 : 下記化合物 (重量平均分子量 : 10,000、 $n_1 = 0.8$ 、 $n_2 = 0.2$ 、合成例は後述する)

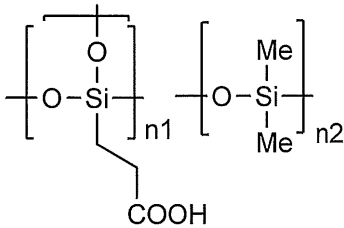
【化 18】



20

A - 6 : 下記化合物 (重量平均分子量 : 10,000、 $n_1 = 0.8$ 、 $n_2 = 0.2$ 、合成例は後述する)

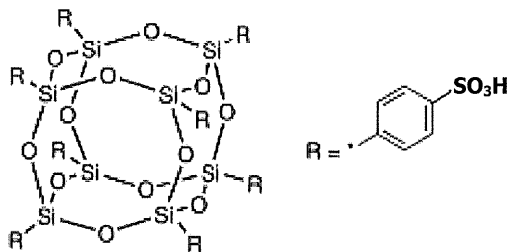
【化 19】



30

A - 7 : 下記化合物 (酸基またはその塩を含むかご型構造のシロキサン、合成例は後述する。)

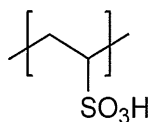
【化 20】



40

R - 1 : 下記化合物 (重量平均分子量 : 10,000、合成例は後述する)

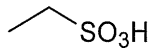
【化 21】



C - 1 : 下記化合物

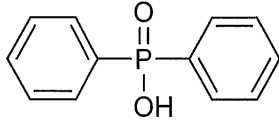
50

【化22】



C - 2 : 下記化合物

【化23】



10

【0082】

<化合物(A-1)～(A-7)および(R-1)の合成例>

上記化合物(A-1)は、以下の方法に従って合成した。

KBM-802(信越化学工業製)10g(0.055mol)にトルエン10gを溶解後、50%水酸化カリウム水溶液0.62g(0.028mol)、水1.69gを加え、ディーンスタークを取り付け12時間加熱還流を行った。その後、シュウ酸0.5g(0.0055mol)を加えた。減圧下で溶媒を留去しA-1前駆体を8g得た。

得られたA-1前駆体5g(0.0053mol)のトリフルオロ酢酸溶液50gに対して、オキソン(アルドリッチ製)16.18g(0.026mol)を加え12時間室温で攪拌した。反応終了後、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、飽和チオ硫酸水溶液、10%塩酸を加え、塩析後、酢酸エチルで抽出することで目的のA-1が3g得られた。

20

【0083】

上記化合物(A-2)は、Electrochimica Acta 37(9)(1992)の図1に示す方法に従って合成した。

上記化合物(A-3)は、上記化合物A-2の合成方法に従って、合成した。

上記化合物(A-4)は、国際公開第2009/140773号公報の図2に示す方法に従って合成した。

上記化合物(A-5)および(A-6)は、上記化合物(A-4)と同様の方法で合成した。

上記化合物(A-7)は、PSS-オクタフェニル置換体(Aldrich製)5gに対して発煙硫酸38.76g(和光純薬製、30%硫酸溶液)を加え80℃に加熱し12時間攪拌した。その後、ヘキサン/酢酸エチル=1/1の600mLに反応液を落とし個体を析出させた。得られた固体に熱水を加え16.7%に濃度を調節した。

30

上記化合物(R-1)は、3つ口フラスコに水(60g)を入れ、窒素雰囲気下において57℃に昇温した。ビニルスルホン酸(100g)を水(160g)に溶解させたモノマー溶液、およびVA-046B(和光純薬工業株式会社製水溶性アゾ系重合開始剤、2,2'-Azobis[2-(2-imidazolin-2-yl)propane] disulfate dihydrate、1.164g、モノマーに対して0.5mol%)を水(80g)に溶解させた開始剤溶液を、同時に2時間かけて滴下した。滴下終了後2時間攪拌した後、65℃に昇温しさらに2時間攪拌し反応を終了させることで得た。

40

【0084】

<近赤外線吸収性組成物>

<<実施例1-1>>

上記化合物(A-1)中に、上記化合物(A-1)の酸基量に対して0.5当量の水酸化銅0.06gを加え、50℃で1時間攪拌することで近赤外線吸収性組成物を得た。

また、実施例1-2～実施例1-6では、上記化合物(A-1)を下記表に記載の化合物に替えたこと以外は実施例1-1と同様にして、近赤外線吸収性組成物2～6を得た。

【0085】

<<実施例2-1>>

上記化合物(A-7)中に、上記化合物(A-7)の酸基量に対して0.5当量の水酸

50

化銅 0.45 g を加え、50 で 1 時間攪拌することで銅錯体 (A - 7) を得た。
下記の化合物を混合して、近赤外線吸収性組成物 7 を調製した。

・上記銅錯体 (A - 7)	7.5 質量部
・エポキシ樹脂: J E R 1 5 7 S 6 5	1 2 . 5 質量部
・重合性化合物: K A R A Y A D D P H A	1 2 . 5 質量部
・溶剤: P G M E A	1 0 0 質量部

【 0 0 8 6 】

<< 参考例 1 >>

上記化合物 (R - 1) 中に、上記化合物 (R - 1) の酸基量に対して 0.5 当量の水酸化銅 0.06 g を加え、50 で 1 時間攪拌することで近赤外線吸収性組成物 6 を得た。

【 0 0 8 7 】

<< 比較例 1 >>

ナスフラスコに、上記化合物 C - 1 の総量に対して 0.5 当量の水酸化銅 0.45 g を加え、50 に昇温し 2 時間反応させた。反応終了後、エバポレータにて溶剤を留去することで銅錯体 C - 1 を得た。

下記の化合物を混合して、比較例の近赤外線吸収性組成物 7 を調製した。

・上記銅錯体 (C - 1)	7.5 質量部
・エポキシ樹脂: J E R 1 5 7 S 6 5	1 2 . 5 質量部
・重合性化合物: K A R A Y A D D P H A	1 2 . 5 質量部
・溶剤: P G M E A	1 0 0 質量部

<< 比較例 2 >>

比較例 1 と同様の方法により、上記化合物 (C - 2) を用いて銅錯体 C - 2 を得た。また、比較例 1 と同様の方法により、比較例の近赤外線吸収性組成物 8 を調製した。

【 0 0 8 8 】

<< 近赤外線カットフィルタの作成 >>

実施例および比較例で調製した近赤外線吸収性組成物の各々を、アプリケーション塗布法 (YOSHIMITS SEIKI 製のベーカーアプリケーションター、YBA - 3 型をスリット幅 250 μm に調整して使用) を用いて、ガラス基板の上にアプリケーション塗布し、100、120 秒間の前加熱 (プリバーク) を行った。その後、全てのサンプルについて、180、300 秒間、ホットプレートで加熱を実施して、膜厚 100 μm の近赤外線カットフィルタを得た。

【 0 0 8 9 】

<< 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 800 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。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。

1 : 800 nm の透過率	5 %
2 : 5 % < 800 nm の透過率	7 %
3 : 7 % < 800 nm の透過率	10 %
4 : 10 % < 800 nm の透過率	

【 0 0 9 0 】

<< 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所定温度で 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。

10

20

30

40

50

- 1：近赤外線カットフィルタを200 以上に加熱したときに、上記吸光度の変化率がそれぞれ10%以下
- 2：近赤外線カットフィルタを180 以上200 未満に加熱したときに、上記吸光度の変化率がそれぞれ10%以下、着色あり
- 3：近赤外線カットフィルタを180 未満に加熱したときに、上記吸光度の変化率がそれぞれ10%以下

【0091】

<<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 / 95%RHの高温高湿下で所定時間放置した。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(Abs max)と、波長400~700nmにおける最小吸光度(Abs min)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、「Abs max / Abs min」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 x 100 |(%)で表される吸光度比変化率を以下の基準で評価した。

10

- 1：近赤外線カットフィルタを上記高温高湿下で3時間放置した場合、上記吸光度比変化率が10%以下
- 2：近赤外線カットフィルタを上記高温高湿下で2時間放置した場合、上記吸光度比変化率が10%以下
- 3：近赤外線カットフィルタを上記高温高湿下で1時間放置した場合、上記吸光度比変化率が10%以下

20

【0092】

【表1】

	酸基またはその塩を含むシロキサン	近赤外線吸収性組成物	耐熱性	耐湿性
実施例1-1	A-1	1	1	1
実施例1-2	A-2	2	1	1
実施例1-3	A-3	3	1	2
実施例1-4	A-4	4	1	1
実施例1-5	A-5	5	2	1
実施例1-6	A-6	6	2	1
実施例2-1	A-7	7	1	2
参考例1	R-1	8	2	1
比較例1	C-1	9	2	3
比較例2	C-2	10	3	3

30

【0093】

上記表から明らかとなっており、実施例の近赤外線吸収性組成物は、耐熱性に優れた硬化膜を形成できることがわかった。また、実施例で得られた硬化膜は、耐湿性にも優れていることがわかった。さらに、実施例で得られた硬化膜は、高い近赤外線遮蔽性を維持できていることがわかった。

40

【符号の説明】

【0094】

- 1 酸基イオンを含むシロキサン(A2)および銅イオンを含む銅化合物、2 銅イオン、3 主鎖、4 側鎖、5 酸基イオン部位、
- 10 シリコン基板、12 撮像素子、13 層間絶縁膜、14 ベース層、15 カラーフィルタ、16 オーバーコート、17 マイクロレンズ、18 遮光膜、
- 20 接着剤、22 絶縁膜、23 金属電極、24 ソルダレジスト層、26 内部電

50

フロントページの続き

(56)参考文献 Maria Cazacu, Anton Airinei and Mihai Marcu , Coordination polymers of copper(II) with some dicarboxysiloxane ligands , Applied Organometallic Chemistry , 2 0 0 2年1 0月 8日 , volume 16 , pages 643-648

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)

C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)

G 0 2 B 5 / 2 2

G 0 3 B 1 1 / 0 0