

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2015 年 12 月 17 日(17.12.2015)



(10) 国際公開番号
WO 2015/190374 A1

- (51) 国際特許分類:
G02B 1/111 (2015.01) *H01L 27/14* (2006.01)
G02B 5/20 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/066119
- (22) 国際出願日: 2015 年 6 月 3 日(03.06.2015)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2014-120019 2014 年 6 月 10 日(10.06.2014) JP
特願 2015-022809 2015 年 2 月 9 日(09.02.2015) JP
- (71) 出願人: 富士フイルム株式会社(FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布 2 丁目 2 6 番 3 0 号 Tokyo (JP). 三菱マテリアル株式会社(MITSUBISHI MATERIALS CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008117 東京都千代田区大手町一丁目 3 番 2 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 山本 啓之(YAMAMOTO, Keiji); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 嶋田 和人(SHIMADA, Kazuto); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 山崎 和彦(YAMASAKI, Kazuhiko); 〒3110102 茨城県那珂市向山 1 0 0 2 番地 1 4 三菱マテリアル株式会社中央研究所内 Ibaraki (JP). 増山 弘太郎(MASUYAMA, Kotaro); 〒3110102 茨城県那珂市向山 1 0 0 2 番地 1 4 三菱マテリアル株式会社中央研究所内 Ibaraki (JP). 日向野 怜子(HIGANO, Satoko); 〒

3110102 茨城県那珂市向山 1 0 0 2 番地 1 4
三菱マテリアル株式会社中央研究所内 Ibaraki (JP).

- (74) 代理人: 飯田 敏三, 外(HIDA, Toshizo et al.); 〒1050004 東京都港区新橋 3 丁目 1 番 1 0 号 石井ビル 3 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: OPTICAL FUNCTIONAL LAYER FORMATION COMPOSITION, SOLID-STATE IMAGING ELEMENT AND CAMERA MODULE USING SAME, PATTERN FORMATION METHOD FOR OPTICAL FUNCTIONAL LAYER, AND METHOD FOR MANUFACTURING SOLID-STATE IMAGING ELEMENT AND CAMERA MODULE

(54) 発明の名称: 光学機能層形成用組成物、これを用いた固体撮像素子およびカメラモジュール、ならびに光学機能層のパターン形成方法、固体撮像素子及びカメラモジュールの製造方法

(57) Abstract: An optical functional layer formation composition for a solid-state imaging element, the composition containing colloidal silica particles and a surfactant.

(57) 要約: コロイダルシリカ粒子と界面活性剤とを含有する固体撮像素子の光学機能層形成用組成物である。



WO 2015/190374 A1

明 細 書

発明の名称：

光学機能層形成用組成物、これを用いた固体撮像素子およびカメラモジュール、ならびに光学機能層のパターン形成方法、固体撮像素子及びカメラモジュールの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、光学機能層形成用組成物、これを用いた固体撮像素子およびカメラモジュール、ならびに光学機能層のパターン形成方法、固体撮像素子及びカメラモジュールの製造方法に関する。

背景技術

[0002] 低屈折率膜等の光学機能層は、例えば、入射する光の反射を防止するために透明基材の表面に適用される。その応用分野は広く、光学機器や建築材料、観察器具や窓ガラスなど、さまざまな分野の製品に適用されている。その材料として、有機・無機を問わず様々な素材が利用され、開発の対象とされている。なかでも、とくに近年、光学機器に適用される材料の開発が勢力的に進められている。具体的には、液晶・有機EL等のディスプレイパネルや、光学レンズ、イメージセンサにおいて、その製品に適合した物性や加工性を有する材料の探索が進められている。

イメージセンサ等の精密光学機器に適用される光学機能層には、微細かつ正確な加工成形性が求められる。そのため、従来、微細加工に適した真空蒸着法やスパッタリング法等の気相法が採用されてきた。その材料としては、例えば MgF_2 や氷晶石等からなる単層膜が実用化されている。また、 SiO_2 、 TiO_2 、 ZrO_2 等の金属酸化物の適用も試みられている。

[0003] 一方、真空蒸着法やスパッタリング法等の気相法では、装置等が高価であることから製造コストが高くなることがある。これに対応して、最近ではゾルゲル法等の塗布法を提案するものが現われている（特許文献1、2参照）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開平9－208898号公報

特許文献2：特開2013－253145号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 上記の特許文献2の技術では、塗布液に数珠状のコロイダルシリカを用いることが提案されている。これにより、光学機能層としたときに低屈折率で反射防止効果が高く、しかも膜表面の濡れ性を改善することができ高屈折率膜の重ね塗りに好適に対応できるとされる。しかしながら、その使いこなしには未だ改善の余地があった。

本発明は、良好な透明性と低屈折率を実現することができ、塗布加工にも好適に対応することができ、かつ形成された膜の均質性、硬さ、耐湿性に優れる光学機能層形成用組成物、これを用いた固体撮像素子およびカメラモジュール、ならびに光学機能層のパターン形成方法の提供を目的とする。

課題を解決するための手段

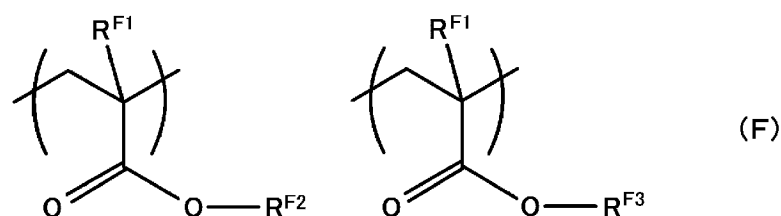
[0006] 上記の課題は下記的手段により解決された。

〔1〕コロイダルシリカ粒子と界面活性剤とを含有する固体撮像素子の光学機能層形成用組成物。

〔2〕上記界面活性剤がフッ素系界面活性剤、アニオン界面活性剤、またはカチオン高分子界面活性剤である〔1〕に記載の光学機能層形成用組成物。

〔3〕上記界面活性剤が下記の式（F）で表される化合物からなる〔1〕または〔2〕に記載の光学機能層形成用組成物。

[化1]



R^{F1} は水素原子または炭素数1～3のアルキル基である。 R^{F2} はアルキル基、アルケニル基、またはアリール基である。 R^{F3} はアルキレンオキシ基含有基またはポリアルキレンオキシ基含有基である。上記 R^{F2} には少なくとも1つのフッ素原子が置換している。

〔4〕上記コロイダルシリカ粒子は、球状シリカ粒子が数珠状に連結された形態を取る〔1〕～〔3〕のいずれか1つに記載の光学機能層形成用組成物。

〔5〕上記コロイダルシリカ粒子が、平均粒子径5 nm～50 nmの複数の球状シリカ粒子とこの複数の球状シリカ粒子を互いに接合する接合部からなる〔1〕～〔4〕のいずれか1つに記載の光学機能層形成用組成物。

〔6〕上記コロイダルシリカ粒子が下記の諸元（a）および（b）を有する〔1〕～〔5〕のいずれか1つに記載の光学機能層形成用組成物。

（a）動的光散乱法により測定された平均粒子径 D_1 が30 nm～300 nmである。

（b）比表面積より求めた平均粒子径 D_2 と上記 D_1 との比率、 D_1/D_2 が3以上である。

〔7〕有機溶媒をさらに含有する〔1〕～〔6〕のいずれか1つに記載の光学機能層形成用組成物。

〔8〕上記有機溶媒が非プロトン性極性溶媒を含有する〔7〕に記載の光学機能層形成用組成物。

〔9〕上記非プロトン性極性溶媒がエステル化合物溶媒またはエーテル化合物溶媒である〔8〕に記載の光学機能層形成用組成物。

〔10〕上記有機溶媒の沸点が1気圧で240～310℃である〔7〕に記載の光学機能層形成用組成物。

〔11〕上記光学機能層形成用組成物で形成される光学機能層の屈折率が1.24以下である〔1〕～〔10〕のいずれか1つに記載の光学機能層形成用組成物。

〔12〕低屈折率膜形成用である〔1〕～〔11〕のいずれか1つに記載の

光学機能層形成用組成物。

〔13〕コロイダルシリカ粒子を含有する屈折率1.24以下の光学機能層を備える固体撮像素子。

〔14〕さらに、上記光学機能層が界面活性剤またはその残留分を含有する〔13〕に記載の固体撮像素子。

〔15〕上記光学機能層が、コロイダルシリカ粒子と界面活性剤とを含有する光学機能層形成用組成物を硬化させてなる〔13〕または〔14〕に記載の固体撮像素子。

〔16〕上記光学機能層がマイクロレンズ上の反射防止膜である〔13〕～〔15〕のいずれか1つに記載の固体撮像素子。

〔17〕上記光学機能層がカラーフィルター層の額縁構造である〔13〕～〔15〕のいずれか1つに記載の固体撮像素子。

〔18〕〔13〕～〔17〕のいずれか1つに記載の固体撮像素子を組み込んだカメラモジュール。

〔19〕コロイダルシリカ粒子を含有する屈折率1.24以下の光学機能層にレジストを付与する工程と、

上記レジストに対してパターン露光して現像する工程と、

上記レジストをマスクとして上記光学機能層をエッチング加工した後、残存する上記レジストをドライ処理により除去する工程とを有する光学機能層のパターン形成方法。

〔20〕〔19〕に記載のパターン形成方法により光学機能層を形成する工程を有する固体撮像素子及びカメラモジュールの製造方法。

[0007] 本明細書における基（原子群）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、本発明の効果を損ねない範囲で、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。このことは、各化合物についても同義である。

また、本明細書中における「放射線」とは、例えば、水銀灯の輝線スペクトル、エキシマレーザーに代表される遠紫外線、極紫外線（EUV光）、X線、電子線等を意味する。また、本発明において光とは、活性光線または放射線を意味する。本明細書中における「露光」とは、特に断らない限り、水銀灯、エキシマレーザーに代表される遠紫外線、X線、EUV光などによる露光のみならず、電子線、イオンビーム等の粒子線による描画も露光に含める。

また、本明細書において、“単量体”と“モノマー”とは同義である。本明細書における単量体は、オリゴマーおよびポリマーと区別され、特に断らない限り、重量平均分子量が2,000以下の化合物をいう。本明細書において、重合性化合物とは、重合性官能基を有する化合物のことをいい、単量体であっても、ポリマーであってもよい。重合性官能基とは、重合反応に関与する基を言う。

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

発明の効果

[0008] 本発明の光学機能層形成用組成物は、硬化膜としたときに、良好な透明性と低屈折率を実現することができ、塗布加工にも好適に対応することができ、かつ形成された膜の均質性、硬さ、耐湿性に優れる。

上記の光学機能層形成用組成物を用いて成形した光学機能層は良好な光学特性を示し、これを具備する固体撮像素子およびカメラモジュールは優れた性能を発揮する。

本発明のパターン形成方法によれば、上記光学機能層形成用組成物を用いて形成した光学機能層を良好にパターンニングすることができる。

[0009] 本発明の上記及び他の特徴及び利点は、下記の記載および添付の図面からより明らかになるであろう。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]コロイダルシリカ粒子の形状を模式的に示す拡大図である。

[図2]光学機能層のパターニングの製造工程を示すフローチャートである。

[図3]比較例における組成物の塗布膜の顕微鏡写真である。

発明を実施するための形態

[0011] 本発明の光学機能層形成用組成物は低屈折率の光学機能層の形成に好適に用いることができる。その成分として、コロイダルシリカ粒子と界面活性剤とを含有する。任意の成分としては、分散剤、溶媒等が挙げられる。以下、組成物の各成分の説明を中心に、本発明の好ましい実施形態について説明する。

[0012] [コロイダルシリカ粒子]

コロイダルシリカ粒子としては、数珠状のものが好ましく、金属酸化物含有シリカ等を介してシリカナノ粒子を接合したもの、ヒュームドシリカを分散させたゾル、及びこれらの混合物が好ましい。本実施形態に係る数珠状コロイダルシリカ粒子において、動的光散乱法により測定された平均粒子径 ($D1$) と、比表面積より得られる平均粒子径 ($D2$) との比 $D1/D2$ は3以上であることが好ましい。 $D1/D2$ の上限は特になく、20以下であることが好ましく、10以下であることがより好ましい。 $D1/D2$ をこのような範囲とすることにより、良好な光学特性を発現し、また、現像などの製造処理において凝集による作用を生じずに製造適性に優れたものとしてすることができる。

[0013] 本発明の光学機能層形成用組成物に含有させるコロイダルシリカ粒子は、上述のとおり、数珠状であることが好ましい。数珠状のコロイダルシリカ粒子は、具体的には、複数の球状シリカ粒子が、金属酸化物含有シリカ等の接合部によって接合されたものであることが好ましい（図1参照）。このような数珠状のコロイダルシリカ粒子を用いることで、形成後の膜の屈折率を十分に低下させ、膜表面の凹凸により膜のヘイズを増大させることがないため好ましい。上記コロイダルシリカ粒子は、球状シリカ粒子が一平面内でつながっていることが好ましい。

[0014] 上記コロイダルシリカ粒子の比表面積 $S\text{ m}^2/\text{g}$ から求められる平均粒子径

(D2)は、球状シリカの一次粒子に近似する平均粒子径として評価することができる。平均粒子径(D2)は2 nm以上であることが好ましく、5 nm以上であることがより好ましい。上限としては、100 nm以下であることが好ましく、50 nm以下であることがより好ましく、30 nm以下であることが特に好ましい。なお、平均粒子径(D2)とは、BET法により測定した平均粒子径をいう(窒素吸着法により測定された比表面積 $S\text{ m}^2/\text{g}$ から $D2 = 2720/S$ の式により得られる平均粒子径)。

[0015] 上記比表面積から求められる平均粒子径(D2)は、透過型電子顕微鏡(TEM)によって測定した球状部分の投影像における円相当直径(D0)で代用することができる。円相当直径による平均粒子径はとくに断らない限り、50個以上の粒子の数平均で評価する。

[0016] 上記コロイダルシリカ粒子の動的光散乱法により測定された平均粒子径(D1)は、複数の球状シリカ粒子が数珠状になってまとまった二次粒子の数平均粒子径として評価することができる。したがって、通常、 $D1 > D2$ の関係が成り立つ。平均粒子径(D1)は、25 nm以上であることが好ましく、30 nm以上であることがより好ましく、35 nm以上であることが特に好ましい。上限としては、1000 nm以下であることが好ましく、700 nm以下であることがより好ましく、500 nm以下であることがさらに好ましく、300 nm以下であることが特に好ましい。

[0017] <数平均粒子径の測定方法>

本明細書において動的光散乱法により測定される平均粒子径(D1)の測定は、特に断らない限り、動的光散乱式粒子径分布測定装置(日機装株式会社製 ナノトラック Nanotrac Wave-EX150 [商品名])を用いて行う。手順は以下のとおりである。粒子分散物試料を20 mlサンプル瓶に分取し、トルエンにより固形成分濃度が0.2質量%になるように希釈調整する。希釈後の分散試料は、40 kHzの超音波を1分間照射し、その直後に試験に使用する。温度25℃で2 mlの測定用石英セルを使用してデータ取り込みを10回行い、得られた「数平均」を平均粒子径とする

。その他の詳細な条件等は必要により J I S Z 8 8 2 8 : 2 0 1 3 「粒子径解析—動的光散乱法」の記載を参照する。1水準につき5つの試料を作製しその平均値を採用する。

[0018] 本明細書において「球状」とは、実質的に球形であれば良く、本発明の効果を奏する範囲で、変形していてもよい意味である。例えば、表面に凹凸を有する形状や、所定の方向に長さのある扁平形状も含む意味である。「数珠状」とは、「ネックレス状」と言い換えることができ、典型的には、複数の球状粒子が、これよりも外径の小さい接合部で連結された構造を意味する。接合部の外径は連結方向に見て直交する断面の直径で定義できる。接合部をなす金属酸化物含有シリカとしては、例えば非晶質のシリカ、又は、非晶質のアルミナ等が例示される。

[0019] 数珠状コロイダルシリカ粒子を分散させる媒体としては、アルコール（例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール（IPA））、エチレングリコール、グリコールエーテル（例えば、プロピレングリコールモノメチルエーテル）、グリコールエーテルアセテート（例えば、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート）等が例示される。光学機能層形成用組成物とする前の原料シリカ粒子液（ゾル）において、そのSiO₂濃度は5質量%～40質量%であるものが好ましい。このような数珠状コロイダルシリカ粒子が分散したシリカ粒子液（ゾル）としては、例えば特許第4328935号公報に記載されているシリカゾル等を使用することができる。

[0020] 数珠状のコロイダルシリカの粒子液としては、液状ゾルとして市販されているものを用いることができる。例えば、日産化学工業株式会社製の「スノーテックス OUP」、「スノーテックス UP」、「IPA-ST-UP」、「スノーテックス PS-M」、「スノーテックス PS-MO」、「スノーテックス PS-S」、「スノーテックス PS-SO」、触媒化成工業株式会社製の「ファインカタロイドF-120」、および扶桑化学工業株式会社製の「クォートロンPL」などが挙げられる。これらの数珠状微粒子は、酸化ケイ素からなる一次粒子が多数結合し、二次元的または三次元的に湾

曲した構造を有していることが好ましい。

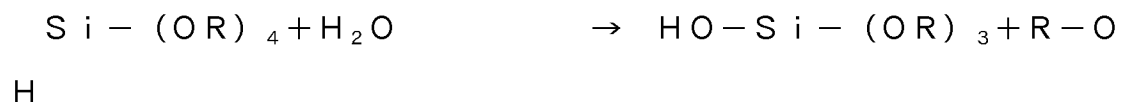
[0021] 本発明の光学機能層形成用組成物中におけるコロイダルシリカ粒子を含む SiO_2 分の含有量（後記アルコキシシラン加水分解物を含む総量）は、組成物中の固形分に対して 0.1 質量%以上が好ましく、1 質量%以上がより好ましく、2 質量%以上が特に好ましい。上限としては、95 質量%以下が好ましく、87.5 質量%以下がより好ましく、80 質量%以下が特に好ましい。コロイダルシリカ粒子の含有量を上記下限値以上とすることで、低屈折率で反射防止効果が高く、しかも膜表面の濡れ性を改善することができ好ましい。上記上限値以下とすることで、塗布性及び硬化性を良化することができ好ましい。

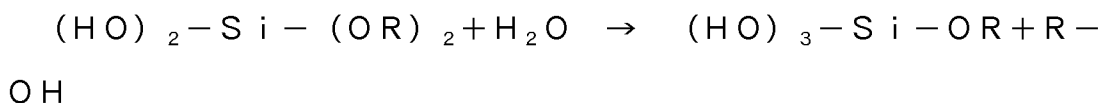
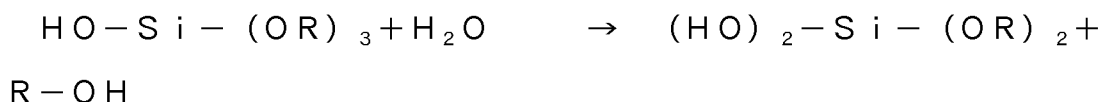
[0022] シリカの粒子液（ゾル）には、アルコキシシラン及びアルコキシシランの加水分解物からなる群より選ばれた少なくとも 1 種の成分（アルコキシシラン加水分解物と称する）を加えることが好ましい。これにより、成膜時に数珠状コロイダルシリカ粒子同士を強固に結合させ、成膜時に膜内の気孔率を向上させる効果を発現させることができる。また、このアルコキシシラン加水分解物を用いることにより、膜表面の濡れ性を向上させることができる。

[0023] アルコキシシラン加水分解物は、アルコキシシラン化合物（A）の加水分解による縮合によって生成したものであることが好ましい。さらに、アルコキシシラン化合物（A）とフルオロアルキル基含有のアルコキシシラン化合物（B）との加水分解による縮合によって生成したものであることがより好ましい。

アルコキシシラン加水分解物は、アルコキシシラン化合物を触媒で加水分解することで生成したシラノール（ $-\text{Si}-\text{OH}$ ）が、脱水縮合し連結することで硬化する。以下にその反応を簡単に説明する。

アルコキシシラン化合物（ $\text{Si}-(\text{OR})_4$ 、R：アルコキシル基）の加水分解は以下のように進行する。

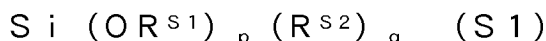




すなわち、加水分解により、アルコキシシラン化合物に含まれるアルコキシル基がヒドロキシル基に置換され、アルコール（R-OH）が副生する。上記の反応は使用する水の量により、速度や反応率を制御可能である。

さらに、加水分解で得られたシラノール（-Si-OH）基を脱水縮合反応することで、2つの分子が連結しシロキサン結合（Si-O-Si）を形成する。そしてシロキサン結合により連結した分子のシラノール基と他の分子のシラノール基が脱水縮合反応により連結することでアルコキシシラン加水分解物（A）が形成される。

[0024] アルコキシシラン化合物（A）としては下記式（S1）で表される化合物が好ましい。



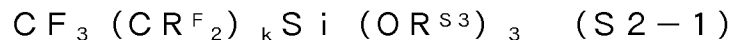
式中、R^{S1}は炭素数1～5のアルキル基、炭素数2～5のアルケニル基、炭素数6～10のアリール基を表す。なかでも、炭素数1～5のアルキル基が好ましい。R^{S2}は炭素数1～5のアルキル基、炭素数2～5のアルケニル基、炭素数6～10のアリール基を表す。pは1～4の整数である。qは0～3の整数である。p+qは4である。

アルコキシシラン化合物（A）としては、具体的には、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン等が挙げられる。このうち、硬度が高

い膜が得られることから、テトラメトキシシランが好ましい。

フルオロアルキル基含有のアルコキシシラン化合物（B）としては、具体的には、トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、トリフルオロプロピルトリエトキシシラン、トリデカフルオロオクチルトリメトキシシラン、トリデカフルオロオクチルトリエトキシシラン、ヘプタデカフルオロデシルトリメトキシシラン、ヘプタデカフルオロデシルトリエトキシシラン等が挙げられる。

[0025] フルオロアルキル基含有のアルコキシシラン化合物（B）は下記式（S 2-1）または（S 2-2）で表される化合物であることが好ましい。



式中、 R^{F} は水素原子、ハロゲン原子（フッ素原子等）または $\text{R}^{\text{S}3}$ で表される置換基であり、水素原子またはハロゲン原子（フッ素原子等）が好ましい。 k は0～10の整数である。

$\text{R}^{\text{S}3}$ は1個～5個の炭素原子を有するアルキル基、炭素数2～5のアルケニル基、炭素数6～10のアリール基を表す。なかでも、炭素数1～5のアルキル基が好ましい。 n は0～8の整数を表す。

なお、 $\text{R}^{\text{S}1} \sim \text{R}^{\text{S}3}$ は任意の置換基を伴ってもよく、例えば、ハロゲン原子（フッ素原子等）を有していてもよい。

[0026] アルコキシシラン化合物（A）と、フルオロアルキル基含有のアルコキシシラン化合物（B）との加水分解物は、有機溶媒中において、これらを加水分解（縮合）させることにより生成させることができる。具体的には、上記アルコキシシラン化合物（A）と必要により上記フルオロアルキル基含有のアルコキシシラン化合物（B）を、質量比で1：0.3～1.6（A：B）の割合で混合する。アルコキシシラン化合物（A）とフルオロアルキル基含

有のアルコキシシラン化合物（B）の割合は、質量比で1：0.5～1.3（A：B）とするのが好ましい。そして、上記混合物1質量部に対して、水（C）を0.5～5質量部、有機酸（例えばギ酸）（D）を0.005質量部～0.5質量部、アルコール、グリコールエーテル、又はグリコールエーテルアセテートの有機溶媒（E）を0.5質量部～5質量部の割合で混合してアルコキシシラン化合物（A）とフルオロアルキル基含有のアルコキシシラン化合物（B）の加水分解反応を進行させることが好ましい。このうち、水（C）の割合は0.8質量部～3質量部が好ましい。水（C）としては、不純物の混入防止のため、イオン交換水や純水等を使用するのが望ましい。有機酸（ギ酸）（D）の割合は0.008質量部～0.2質量部が好ましい。

[0027] 有機溶媒（E）に用いられるアルコールとしては、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロピルアルコール（IPA）等が挙げられる。また、グリコールエーテルとしては、エチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチ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、ジプロピ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、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル等が挙げられる。また、グリコールエーテルアセテートとしては、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノメ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アセテート、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート等が挙げられる。有機溶媒（E）を、これらアルコール、グリコールエーテル又はグリコールエーテルアセテートに限定した理由は、ケイ素アルコキド（A）及びフルオロアルキル基含有のケイ素アルコキド（B）との混合がしやすい

のためである。このうち、加水分解反応の制御がしやすく、また膜形成時に良好な塗布性が得られることから、エタノール、IPA、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メチルエーテルアセテートが好ましい。有機溶媒（E）の割合は0.5質量部～3.5質量部が好ましい。

[0028] 本発明の光学機能層形成用組成物において、上記アルコキシシラン加水分解物とコロイダルシリカ粒子は、アルコキシシラン加水分解物の SiO_2 分を10質量部とするときに、コロイダルシリカ粒子の SiO_2 分が5質量部～500質量部となるように混合して調製されることが好ましい。さらに、コロイダルシリカ粒子の SiO_2 分が100質量部～300質量部となる割合とするのがより好ましい。

アルコキシシラン加水分解物に対してコロイダルシリカ粒子が少なすぎると、形成後の膜の屈折率を十分に低下させることが出来ないことが生じる。一方、これが多すぎると、コロイダルシリカ粒子同士を結合させることが出来ず、膜の硬度が著しく低下することが生じる。

[0029] （界面活性剤）

本発明の光学機能層形成用組成物には界面活性剤が適用される。界面活性剤としては、ノニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、アニオン界面活性剤のいずれを用いてもよい。これらの中でも、ノニオン界面活性剤においては、フッ素系界面活性剤が好ましい。とくに、フッ素系界面活性剤、アニオン界面活性剤、またはカチオン高分子界面活性剤が好ましい。

[0030] 本発明においては、ポリオキシアルキレン構造を有する界面活性剤を含有することが好ましい。ポリオキシアルキレン構造とは、アルキレン基と二価の酸素原子が隣接して存在している構造のことをいい、具体的にはエチレンオキサイド（EO）構造、プロピレンオキサイド（PO）構造などが挙げられる。ポリオキシアルキレン構造は、アクリルポリマーのグラフト鎖を構成していてもよい。

[0031] 界面活性剤が高分子化合物であるとき、分子量は1500以上であること

が好ましく、2500以上であることがより好ましく、5000以上であることがさらに好ましく、10000以上であることが特に好ましい。上限としては、50000以下であることが好ましく、25000以下であることがより好ましく、17500以下であることが特に好ましい。

[0032] <分子量の測定方法>

本発明において高分子化合物（ポリマーもしくはオリゴマー）の分子量については、特に断らない限り、重量平均分子量をいい、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）によって標準ポリスチレン換算で計測した値を採用する。測定装置および測定条件としては、下記条件1によることを基本とし、試料の溶解性等により条件2とすることを許容する。ただし、ポリマー種によっては、さらに適宜適切なキャリア（溶離液）およびそれに適合したカラムを選定して用いてもよい。その他の事項については、JISK 7252-1~4：2008を参照することとする。

（条件1）

カラム：TOSOH TSKgel Super HZM-H、
TOSOH TSKgel Super HZ4000、
TOSOH TSKgel Super HZ2000
をつないだカラムを用いる

キャリア：テトラヒドロフラン

測定温度：40℃

キャリア流量：1.0ml/min

試料濃度：0.1質量%

検出器：RI（屈折率）検出器

注入量：0.1ml

（条件2）

カラム：TOSOH TSKgel Super AWM-Hを2本つなげる

キャリア：10mM LiBr/N-メチルピロリドン

測定温度：40℃

キャリア流量：1.0 ml/min

試料濃度：0.1 質量%

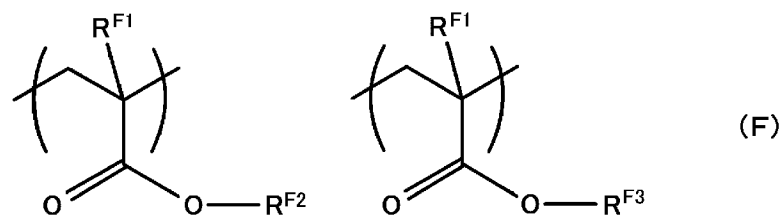
検出器：RI（屈折率）検出器

注入量：0.1 ml

[0033] フッ素系界面活性剤としては、ポリエチレン主鎖を有するポリマー（高分子）界面活性剤であることが好ましい。なかでも、ポリ（メタ）クリレート構造を有するポリマー（高分子）界面活性剤が好ましい。なお、ポリ（メタ）クリレートとは、ポリアクリレートと、ポリメタクリレートの総称である。なかでも、本発明においては、上記ポリオキシアルキレン構造を有する（メタ）アクリレート構成単位と、フッ化アルキルアクリレート構成単位との共重合体が好ましい。

[0034] あるいは、フッ素系界面活性剤として、いずれかの部位にフルオロアルキル又はフルオロアルキレン基（炭素数1～24が好ましく、2～12がより好ましい。）を有する化合物を好適に用いることができる。好ましくは、側鎖に上記フルオロアルキル又はフルオロアルキレン基を有する高分子化合物を用いることができる。フッ素系界面活性剤としては、さらに上記ポリオキシアルキレン構造を有することが好ましく、側鎖にポリオキシアルキレン構造を有することがより好ましい。フッ素系界面活性剤は、下記式（F）で表される共重合体であることが好ましい。

[0035] [化2]

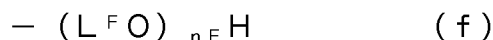


[0036] $\text{R}^{\text{F}1}$ は水素原子、炭素数1～3のアルキル基、またはシアノ基であり、水素原子または炭素数1～3のアルキル基が好ましい。

$\text{R}^{\text{F}2}$ はハロゲン原子（フッ素原子等）が置換することがあるアルキル基（

炭素数 1 ～ 36 が好ましく、2 ～ 24 がより好ましく、4 ～ 12 が特に好ましい)、ハロゲン原子(フッ素原子等)が置換することがあるアルケニル基(炭素数 2 ～ 12 が好ましく、2 ～ 6 がより好ましい)、ハロゲン原子(フッ素原子等)が置換することがあるアリール基(炭素数 6 ～ 22 が好ましく、6 ～ 14 がより好ましく、6 ～ 10 が特に好ましい)である。 R^{F2} はなかでも含フッ素アルキル基であることが好ましい。 R^{F2} には少なくとも 1 つのハロゲン原子(特にフッ素原子)が置換していることが好ましい。

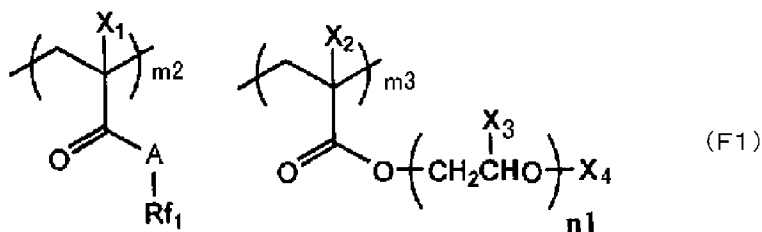
R^{F3} はアルキレンオキシ基含有基またはポリアルキレンオキシ基含有基であり、下記式(f)の構造が好ましい。



L^F はアルキレン基(炭素数 1 ～ 12 が好ましく、1 ～ 6 がより好ましく、1 ～ 3 が特に好ましい)である。 nF は正の整数であり、1 ～ 20 が好ましく、1 ～ 10 がより好ましい。アルキレン基は、複数種類のアルキレン基で構成されていてもよい。具体的には、エチレンオキシ基、プロピレンオキシ基が挙げられる。 nF が 2 以上のとき、 L^F は互いに異なっていてもよい。

[0037] フッ素系界面活性剤としては、下記式(F1)で表される共重合体も好ましい。

[0038] [化3]



[0039] $X_1 \sim X_4$ は、各々独立に、水素原子、アルキル基、またはフルオロアルキル基を表す。

Aは、酸素原子、硫黄原子又は-NR-を表す。式中、Rは、水素原子またはアルキル基を表す。

X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 及びRのアルキル基は、炭素原子数1～12が好ましく、1～6がより好ましく、1～3が特に好ましい。例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、i-プロピル基、ブチル基、i-ブチル基、t-ブチル基等を挙げることができる。

m_2 及び m_3 は、各々独立に、1～100の整数を表す。

n_1 は、1～20の整数を表す。 n_1 が2以上である場合、 X_3 は同一でも異なってもよく、エチレンオキシ基とプロピレンオキシ基とが存在して構成されることが好ましい。なお、アルキレンオキシ基が分岐状である場合、分岐位置は上記式で示される酸素と連結する炭素で分岐する態様でも、酸素から離れた炭素で分岐している態様でも、どちらでもよい。実際には、分岐位置が異なるアルキレンオキシ基の混合物となる。

Rf_1 は、フルオロアルキル基を表す。

[0040] X_1 ～ X_4 及び Rf_1 のフルオロアルキル基としては、炭素原子数1～30が好ましく、1～24がより好ましく、2～12が特に好ましい。このときアルキル鎖に、1～6個の酸素原子（オキシ基）が介在していてもよい。例えば、 $-CF_3$ 、 $-C_2F_5$ 、 $-C_4F_9$ 、 $-CH_2CF_3$ 、 $-CH_2C_2F_5$ 、 $-CH_2C_3F_7$ 、 $-CH_2C_4F_9$ 、 $-CH_2C_6F_{13}$ 、 $-C_2H_4CF_3$ 、 $-C_2H_4C_2F_5$ 、 $-C_2H_4C_4F_9$ 、 $-C_2H_4C_6F_{13}$ 、 $-C_2H_4C_8F_{17}$ 、 $-CH_2CH(CH_3)CF_3$ 、 $-CH_2CH(CF_3)_2$ 、 $-CH_2CF(CF_3)_2$ 、 $-CH_2CH(CF_3)_2$ 、 $-CF_2CF(CF_3)OCF_3$ 、 $-CF_2CF(CF_3)OC_3F_7$ 、 $-C_2H_4OCF_2CF(CF_3)OCF_3$ 、 $-C_2H_4OCF_2CF(CF_3)OC_3F_7$ 、 $-C(CF_3)=C(CF(CF_3)_2)_2$ 等を挙げることができる。

[0041] 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F781F（以上、DIC株式会社製）、フロラードFC430、同FC431、同FC171（以上、住友スリーエム株式

会社製)、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、旭硝子株式会社製)、エフトップEF301、同EF303、同EF351、同EF352(以上、株式会社ジェムコ製)、PF636、PF656、PF6320、PF6520、PF7002(OMNOVA社製)等が挙げられる。

[0042] ノニオン界面活性剤として具体的には、グリセロール、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタンのエトキシレート及びプロポキシレート(例えば、グリセロールプロポキシレート、グリセリンエトキシレート等)、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(花王株式会社製のエマルゲン404等)、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、青木油脂工業株式会社製のELEBASE BUB-3等が挙げられる。

[0043] アニオン界面活性剤として具体的には、W004、W005、W017(裕商株式会社製)、クラリアントジャパン株式会社製のEMULSOGEN COL-020、EMULSOGEN COA-070、EMULSOGEN COL-080、第一工業製薬株式会社製のプライサーフ A208B等が挙げられる。アニオン性を示す基としては、カルボキシル基、スルホン酸基、ホスホン酸基、リン酸基が挙げられ、なかでも、カルボキシル基が好ましい。これらの酸基は塩を形成していてもよい。

[0044] カチオン性界面活性剤、一般に、同一分子内に親水性部であるカチオン性部と疎水性部を複数有する。親水性部のカチオン性基としては、アミノ基またはその塩、4級アンモニウム基または塩、ヒドロキシアモニウム基または塩、エーテルアンモニウム基または塩、ピリジニウム基または塩、イミダゾリウム基または塩、イミダゾリン基または塩、ホスホニウム基または塩な

どが挙げられる。カチオン性界面活性剤としては、第4級アンモニウム塩系界面活性剤、アルキルピリジウム系界面活性剤、ポリアリルアミン系界面活性剤等が挙げられる。

[0045] シリコン系界面活性剤としては、例えば、東レ・ダウコーニング株式会社製「トーレシリコンDC3PA」、「トーレシリコンSH7PA」、「トーレシリコンDC11PA」、「トーレシリコンSH21PA」、「トーレシリコンSH28PA」、「トーレシリコンSH29PA」、「トーレシリコンSH30PA」、「トーレシリコン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」、信越シリコン株式会社製「KP341」、「KF6001」、「KF6002」、ビックケミー社製「BYK307」、「BYK323」、「BYK330」、GELEST社製「DBE-224」、「DBE-621」等が挙げられる。

[0046] 界面活性剤の添加量は、その下限値としては、前述のコロイダルシリカ粒子を含むSiO₂分100質量部に対し0.1質量部以上の範囲で添加されるのが好ましく、1質量部以上であることがより好ましく、2質量部以上が特に好ましい。上限値は、50質量部以下が好ましく、40質量部以下がより好ましく、10質量部以下が特に好ましい。

本発明の光学機能層形成用組成物中における界面活性剤の含有量は、組成物中の固形分に対して0.01質量%以上が好ましく、0.05質量%以上がより好ましく、0.1質量%以上が特に好ましい。上限としては、1質量%以下が好ましく、0.75質量%以下がより好ましく、0.5質量%以下が特に好ましい。

界面活性剤の含有量を上記下限値以上とすることで、スジ状の塗布欠陥を改良することができ好ましい。上記上限値以下とすることで、相溶性を良好することができ好ましい。

界面活性剤は、1種のみを用いてもよいし、2種類以上を組み合わせても

よい。

[0047] 界面活性剤は組成物が光学機能層に形成された際にそのまま界面活性剤の構造を維持して、あるいは、多少分解が進んだ形でその残留分として存在していることが好ましい。光学機能層中の界面活性剤もしくはその残留分の検出は、TOF-SIMS（飛行時間型二次イオン質量分析法）、斜め切削XPS（X線光電子分光）、ラマン分光、FT-IR（フーリエ変換型赤外線分光）という方法で行うことができる。

[0048] [分散剤]

本発明においては、光学機能層形成用組成物に分散剤を用いることも好ましい。

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、顔料誘導体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。

[0049] 高分子分散剤は粒子の表面に吸着し、再凝集を防止するように作用する。そのため、粒子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、ブロック型高分子が好ましい構造として挙げることができる。一方で、顔料誘導体は粒子表面を改質することで、高分子分散剤の吸着を促進させる効果を有する。

[0050] 本実施形態に用いる分散剤の具体例としては、BYK Chemie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)、BYK2001」、Frankl & Kirchner 社製「E F K A 4 0 4 7、4 0 5 0、4 0 1 0、4 1 6 5 (ポリウレタン系)、E F K A 4 3 3 0、4 3 4 0 (ブロック共重合体)、4 4 0 0、4 4 0 2 (変性ポリアクリレート)、5 0 1 0 (ポリエステルアミド)、5 7 6 5 (高分子量ポリカルボン酸塩)、6 2 2 0 (脂肪酸ポリエステル)、6 7 4 5 (フタロシアニン誘導体)、6 7 5 0 (アゾ顔料誘導体)」、味の素ファインテクノ株式会社製「アジスパーPB821、PB822」、共栄社化学株式会社製「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)」、楠本化成株式会社製「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」、花王株式会社製「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ニルフェニルエーテル)」、「アセタミン86 (ステアシルアミンアセテート)」、日本ルーブリゾール株式会社製「ソルスパース5000 (フタロシアニン誘導体)、22000 (アゾ顔料誘導体)、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)」、日光ケミカル株式会社製「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-1EX (ポリオキシエチレンモノステアレート)」等が挙げられる。

[0051] 分散剤の濃度としては、コロイダルシリカ粒子を含むSiO₂分100部に対して、1質量部～100質量部であることが好ましく、3質量部～100質量部がより好ましく、5質量部～80質量部がさらに好ましい。また、組成物の全固形分に対し、1質量%～30質量%であることが好ましい。

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使用

してもよい。

[0052] [溶媒]

本発明の光学機能層形成用組成物には、先にコロイダルシリカの粒子液（ゾル）の調製溶媒として述べたものとともに、またはそのほかに、さらに溶媒を含有させてもよい。あるいは、調製溶媒を切り替えて下記の溶媒を含むものとしてもよい。組成物に含まれる溶媒としては、たとえば、有機溶媒（脂肪族化合物、ハロゲン化炭化水素化合物、アルコール化合物、エーテル化合物、エステル化合物、ケトン化合物、ニトリル化合物、アミド化合物、スルホキシド化合物、芳香族化合物）または水が挙げられる。それぞれの例を下記に列挙する。

・脂肪族化合物

ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、オクタン、ペンタン、シクロペンタンなど

・ハロゲン化炭化水素化合物

塩化メチレン、クロロホルム、ジクロルメタン、二塩化エタン、四塩化炭素、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、エピクロロヒドリン、モノクロロベンゼン、オルソジクロロベンゼン、アリルクロライド、ハイドロクロロフルオロカーボン（HCFC）、モノクロロ酢酸メチル、モノクロロ酢酸エチル、モノクロロ酢酸トリクロル酢酸、臭化メチル、ヨウ化メチル、トリ（テトラ）クロロエチレンなど

・アルコール化合物

メチルアルコール、エチルアルコール、1-プロピルアルコール、2-プロピルアルコール、2-ブタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、1, 6-ヘキサンジオール、シクロヘキサンジオール、ソルビトール、キシリトール、2-メチル-2, 4-ペンタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオールなど

・エーテル化合物（水酸基含有エーテル化合物を含む）

ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチ

ルエーテル、*t*-ブチルメチルエーテル、シクロヘキシルメチルエーテル、アニソール、テトラヒドロフラン、アルキレングリコールアルキルエーテル（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ブチルエーテル、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル等）など

・エステル化合物

酢酸エチル、乳酸エチル、2-（1-メトキシ）プロピルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、3-エトキシプロピオン酸エチルなど

・ケトン化合物

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、2-ヘプタノンなど

・ニトリル化合物

アセトニトリルなど

・アミド化合物

N, N-ジメチルホルムアミド、1-メチル-2-ピロリドン、2-ピロリジノン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、2-ピロリジノン、 ϵ -カプロラクタム、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチルプロパンアミド、ヘキサメチルホスホリクトリアミドなど

・スルホキシド化合物

ジメチルスルホキシドなど

・芳香族化合物

ベンゼン、トルエンなど

好ましい溶媒としては、なかでも、メチルアルコール、エチルアルコール、2-プロピルアルコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、酢酸エチル、プロピレングリコール-1-モノメチルエーテル-2-アセテート、乳酸エチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、シクロヘキサノンが挙げられる。

[0053] 溶媒の使用量は、特に限定されることはなく、コロイダルシリカ粒子を含む SiO_2 分の総量に対して、0.1倍量（v/w）以上であることが好ましく、0.5倍量（v/w）以上であることが好ましく、1倍量（v/w）以上であることが好ましく、2倍量（v/w）以上であることがより好ましい。上限としては、30倍量（v/w）以下であることが好ましく、10倍量（v/w）以下であることがより好ましい。

[0054] 本発明の光学機能層形成用組成物においては、その溶媒として、非プロトン性極性溶媒（エーテル溶媒、エステル溶媒等）を含有させることが好ましい。さらに、非プロトン性極性溶媒（エーテル溶媒、エステル溶媒等）とプロトン性極性溶媒（アルコール溶媒、水等）とを含有させることが好ましい。ただし、プロトン性極性溶媒はできるだけ少ないことが好ましい。上記の溶媒の配合とすることにより、コロイダルシリカ粒子と界面活性剤とを用いた相互作用をより効果的に引き出すことができる。このような観点から各溶媒は溶媒全量を100%として下記の比率で含有させることが好ましい（質量基準）。

	好ましい	より好ましい	特に好ましい
非プロトン性極性溶媒	10%～100%	30%～100%	50%～100%
プロトン性極性溶媒	0～50%	0～30%	0～5%
水	0～30%	0～10%	0～2%

[0055] 本発明においては、高沸点溶媒を用いることも好ましい。高沸点溶媒の沸点は、 $240^{\circ}\text{C} \sim 310^{\circ}\text{C}$ （1気圧）であることが好ましい。具体的な高沸点溶媒としては、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル、ジエチレングリコールモノベンジルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、ポリエチレングリコールモノメチルエーテル、ポリエチレングリコールジメチルエーテルが好ましい。高沸点溶媒を用いることで、乾燥を抑制することができ、製造時の作業性および品質を高めることができる。高沸点溶媒としては、トリエチレングリコールモノブチルエーテルを用いることが好ましい。

[0056] [重合性化合物]

本発明の光学機能層形成用組成物には重合性化合物を含有させてもよい。重合性化合物は、その ClogP 値が2以上であることが好ましく、 $2 \sim 10$ であることがより好ましい。上記の ClogP 値が小さすぎると、十分な解像度が得られず、微細な画素を形成する際に、その端部等に欠けや割れが生じたりすることがある。逆に ClogP 値が大きすぎると粘稠になり、加工性に劣ることがある。あるいは、硬化膜の表面が荒れた状態となることがある。

[0057] $\cdot \text{ClogP}$

本明細書において化合物の ClogP 値は下記の定義による。

オクタノールー水分配係数（ logP 値）の測定は、一般にJIS日本工業規格Z7260-107（2000）に記載のフラスコ浸とう法により実施することができる。また、オクタノールー水分配係数（ logP 値）は実測に代わって、計算化学的手法あるいは経験的方法により見積もることも可能である。計算方法としては、Crippen's fragmentation法（J. Chem. Inf. Comput. Sci., 27, 21（1987））、Viswanadhan's fragmentation

法 (J. Chem. Inf. Comput. Sci., 29, 163 (1989))、Broto's fragmentation法 (Eur. J. Med. Chem. - Chim. Theor., 19, 71 (1984)) などを用いることが知られている。本発明では、Crippen's fragmentation法 (J. Chem. Inf. Comput. Sci., 27, 21 (1987)) を用いる。

ClogP値とは、1-オクタノールと水への分配係数Pの常用対数logPを計算によって求めた値である。ClogP値の計算に用いる方法やソフトウェアについては公知の物を用いることができる。特に断らない限り、本発明ではDaylight Chemical Information Systems社のシステム：PCModelsに組み込まれたClogPプログラムを用いることとする。

[0058] 上記重合性化合物として、具体的には、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が好ましい。重合性化合物は、モノマー、プレポリマー、すなわち2量体、3量体及びオリゴマー、又はそれらの混合物並びにそれらの多量体などの化学的形態のいずれであってもよい。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。

[0059] 重合性化合物の具体例としては、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。

[0060] 重合性化合物としては、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が好ましい。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号の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号の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て得られる多官能（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 号公報、特開 2010-129825 号公報、特許 4364216 号公報等に記載される、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。

[0061] 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]～段落番号 [0257] に記載の化合物も好適である。

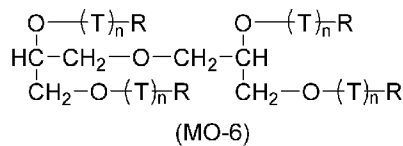
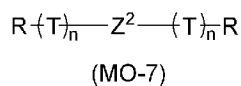
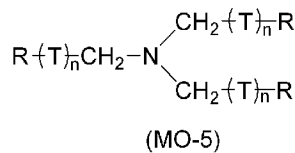
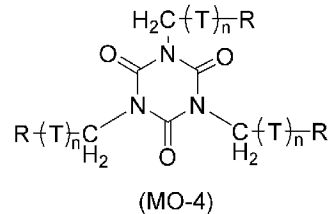
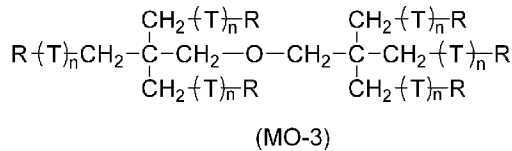
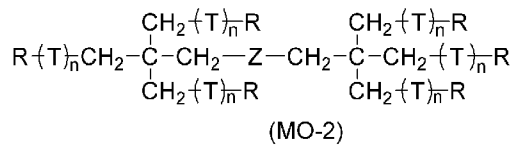
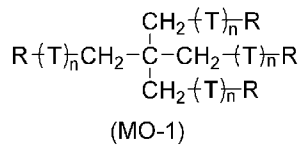
[0062] 上記エチレン性不飽和二重結合を有するモノマーは、下記反応性基 RA を分子内にもつものであることが好ましい。

（反応性基 RA：ビニル基、（メタ）アクリロイル基、または（メタ）アクリロイルオキシ基。）

[0063] 上記エチレン性不飽和二重結合を有するモノマーは、さらに、下記式（MO-1）～（MO-7）のいずれかで表される、ラジカル重合性モノマーを好適に用いることができる。なお、式中、T がオキシアルキレン基の場合には、炭素原子側の末端が R に結合することが好ましい。

[0064]

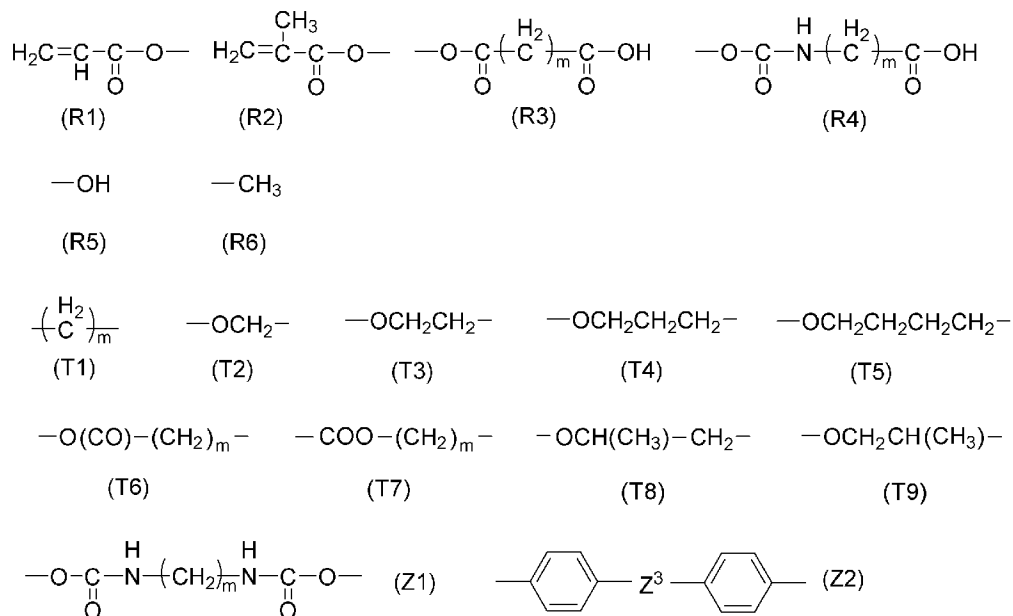
[化4]



[0065] 式中、Rは末端にヒドロキシ基、アルキル基（炭素数1～12が好ましく、1～6がより好ましく、1～3が特に好ましい）、またはビニル基を有する基である。ただし、分子内に1つ以上はビニル基を有し、ビニル基が2つ以上であることが好ましく、3つ以上であることがより好ましい。Rは好ましくは、下記R1～R6のいずれかの置換基である。Tは連結基であり、好ましくは下記T1～T9のいずれか、またはそれらの組合せに係る連結基である。Zは連結基であり、下記Z1であることが好ましい。Z²は連結基であり、下記式Z2であることが好ましい。なお、T1～T9の向きは式に合わせて逆であってもよい。

[0066]

[化5]



[0067] 式中、 n は整数であり、それぞれ0～14であることが好ましく、0～5がより好ましく、0～3が特に好ましい。 m はそれぞれ1～12であり、1～8が好ましく、1～5がより好ましく、1～3が特に好ましい。一分子内に複数存在するR、TおよびZは、それぞれ、同一であっても、異なってもよい。Tがオキシアルキレン基の場合には、炭素原子側の末端がRに結合することが好ましい。Rのうち少なくとも2つが重合性基であることが好ましく、3つが重合性基であることがより好ましい。Z³は連結基であり、炭素数1～12のアルキレン基であることが好ましく、炭素数1～6のアルキレン基であることがより好ましい。なかでも、2, 2-プロパンジイル基であることが、特に好ましい。

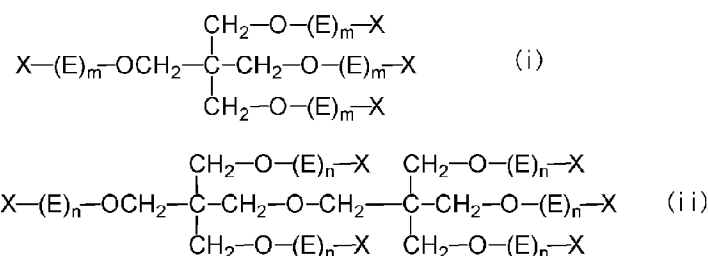
上記ラジカル重合性モノマーの具体例としては、特開2007-269779号公報の段落番号[0248]～段落番号[0251]に記載されている化合物を本実施形態においても好適に用いることができる。

[0068] 中でも、重合性モノマー等としては、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 KA

Y A R A D 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 K A Y A R A D 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 K A Y A R A D D P H A ; 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や、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 ; 東亜合成株式会社製)が好ましい。これらのオリゴマータイプも使用できる。

[0069] 多官能モノマーは、特に好ましくは、下記式(i)で表される化合物および式(ii)で表される化合物から選択される少なくとも1種である。

[0070] [化6]



[0071] 上記式中、Eは、それぞれ、 $-(\text{CH}_2)_y\text{CH}_2\text{O}-$ 、または $-(\text{CH}_2)_y\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}-$ を表し、 $-(\text{CH}_2)_y\text{CH}_2\text{O}-$ が好ましい。

yは、それぞれ、1~10の整数を表し、1~5の整数が好ましく、1~3がより好ましい。

Xは、それぞれ、水素原子、アクリロイル基、メタクリロイル基、または、カルボキシル基を表す。

式(i)中、アクリロイル基およびメタクリロイル基の合計は3個または4個であることが好ましく、4個がより好ましい。

mは、それぞれ、0~10の整数を表し、1~5が好ましい。それぞれのmの合計は1~40の整数であり、4個~20個が好ましい。

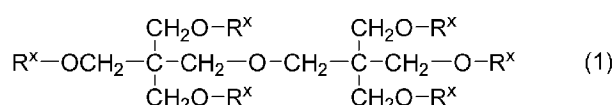
式(ii)中、アクリロイル基およびメタクリロイル基の合計は5個また

は6個であることが好ましく、6個がより好ましい。

nは、それぞれ、0～10の整数を表し、1～5が好ましい。それぞれnの合計は1～60の整数であり、4個～30個が好ましい。

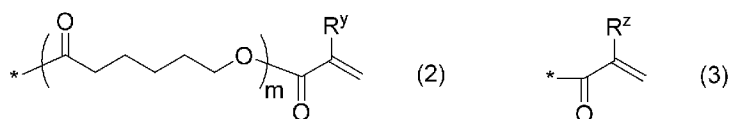
[0072] 重合性化合物として、カプロラクトン変性構造を有する多官能性単量体を含有することが好ましい。カプロラクトン変性構造を有する多官能性単量体としては、その分子内にカプロラクトン変性構造を有する限り特に限定されるものではない。例えば、カプロラクトン変性構造を有する多官能性単量体としては、トリメチロールエタン、ジトリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ジトリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、グリセリン、ジグリセロール、トリメチロールメラミン等の多価アルコールと、(メタ)アクリル酸およびε-カプロラクトンとをエステル化することにより得られる、ε-カプロラクトン変性多官能(メタ)アクリレートを挙げることができる。なかでも下記式(1)で表されるカプロラクトン変性構造を有する多官能性単量体が好ましい。

[0073] [化7]



(式中、6個のR^xは全てが下記式(2)で表される基である、または6個のR^xのうち1個～5個が下記式(2)で表される基であり、残余が下記式(3)で表される基である。)

[0074] [化8]



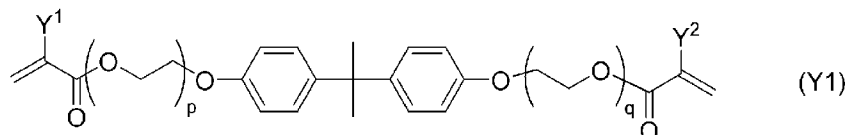
(式中、R^y、R^zはそれぞれ独立に水素原子またはメチル基を示し、mは1または2の数を示す。「*」は結合手であることを示す。)

[0075] このようなカプロラクトン変性構造を有する多官能性単量体は、例えば、

日本化薬株式会社から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^x 、 R^y 、 R^z 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^x 、 R^y 、 R^z 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^x 、 R^y 、 R^z 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^x 、 R^y 、 R^z が全て水素原子である化合物）等を挙げることができる。

[0076] 本発明においては、下記式（Y1）で表される重合性化合物も好ましく用いられる。 Y^1 、 Y^2 は水素原子又は置換基を表す。置換基としては、炭素数1～3のアルキル基が好ましい。 p 、 q は整数を表し、0～20が好ましい。

[0077] [化9]



[0078] また、重合性化合物としては、特公昭48-41708号公報、特開昭51-37193号公報、特公平2-32293号公報、特公平2-16765号公報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号公報、特公昭56-17654号公報、特公昭62-39417号公報、特公昭62-39418号公報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号公報、特開昭63-260909号公報、特開平1-105238号公報に記載される、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もできる。

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（日本製紙株式会社（旧山陽国策パルプ株式会社）製）、UA-7200（新中村化学工業株式会社製）、DPHA-40H（日本化薬株式

会社製)、UA-306H、UA-306T、UA-306I、AH-600、T-600、AI-600(共栄社化学株式会社製)などが挙げられる。

[0079] また、重合性化合物としては、酸基を有するエチレン性不飽和化合物類も好適である。酸基を有するエチレン性不飽和化合物類は、上記多官能アルコールの一部のヒドロキシ基を(メタ)アクリレート化し、残ったヒドロキシ基に酸無水物を付加反応させてカルボキシ基とするなどの方法で得られる。市販品としては、例えば、多塩基酸変性アクリルオリゴマーとして、東亜合成株式会社製のM-510、M-520などが挙げられる。

[0080] 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、光学機能層形成用組成物の性能設計にあわせて任意に設定できる。

[0081] 本発明の光学機能層形成用組成物中における重合性化合物の含有量は、組成物中の固形分に対して0.005質量%以上が好ましく、0.01質量%以上がより好ましく、0.02質量%以上が特に好ましい。上限としては、10質量%以下が好ましく、5質量%以下がより好ましく、1質量%以下が特に好ましい。

[0082] 光学機能層形成用組成物中、コロイダルシリカ粒子を含む SiO_2 分と重合性化合物との含有質量比は、コロイダルシリカ粒子を含む SiO_2 分100質量部に対して、重合性化合物を0.1質量部以上とすることが好ましく、0.5質量部以上とすることがより好ましく、1質量部以上とすることが特に好ましい。上限は、50質量部以下が好ましく、30質量部以下がより好ましく、20質量部以下とすることがさらに好ましく、10質量部以下とすることがさらに好ましく、5質量部以下とすることが特に好ましい。

[0083] 重合性化合物は、活性種により重合を引き起こす化合物であることが好ましい。活性種として、ラジカル、酸、塩基などが挙げられる。ラジカルが活性種である場合には上述のエチエン性不飽和結合基を有する化合物が使用される。一方、活性種として、スルホン酸、リン酸、スルフィン酸、カルボン

酸、硫酸、硫酸モノエステルなどの酸を発生させる場合、エポキシ基、オキセタニル基、テトラヒドロフラニル基などの環状エーテル基、ビニルベンゼン基などを使用することができる。また、活性種としてアミノ化合物などの塩基を発生させる場合には、エポキシ基、オキセタニル基、テトラヒドロフラニル基などの環状エーテル基、ビニルベンゼン基などを使用することができる。重合性化合物は、必要に応じ併用して使用することができる。

重合性化合物は分子量が10,000以下であることが好ましく、5,000以下であることがより好ましく、2,000以下であることがより好ましく、1,000以下であることが特に好ましい。下限値は、200以上であることが实际的である。

なお、本明細書において、「アクリル」というときにはアクリロイル基を有する構造群を広く指し、例えば、 α 位に置換基を有する構造を含むものとする。ただし、 α 位にメチル基を有するものをメタクリルと呼び、これを含む意味で（メタ）アクリルなどと称することもある。

[0084] ・密着改良剤

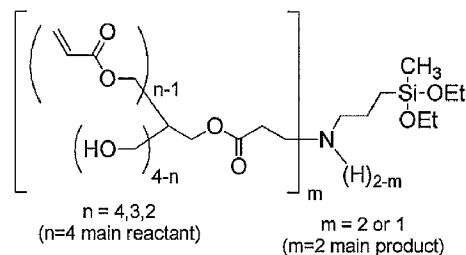
本発明の光学機能層形成用組成物は、密着改良剤をさらに含有していてもよい。密着改良剤としては、例えば、特開平5-11439号公報、特開平5-341532号公報、及び特開平6-43638号公報等に記載の密着改良剤が好適挙げられる。具体的には、ベンズイミダゾール、ベンズオキサゾール、ベンズチアゾール、2-メルカプトベンズイミダゾール、2-メルカプトベンズオキサゾール、2-メルカプトベンズチアゾール、3-モルホリノメチル-1-フェニル-トリアゾール-2-チオン、3-モルホリノメチル-5-フェニル-オキサジアゾール-2-チオン、5-アミノ-3-モルホリノメチル-チアジアゾール-2-チオン、及び2-メルカプト-5-メチルチオ-チアジアゾール、トリアゾール、テトラゾール、ベンゾトリアゾール、カルボキシベンゾトリアゾール、アミノ基含有ベンゾトリアゾール、シランカップリング剤などが挙げられる。密着改良剤としては、シランカップリング剤が好ましい。

[0085] シランカップリング剤は、無機材料と化学結合可能な加水分解性基としてアルコキシシリル基を有するものが好ましい。また有機樹脂との間で相互作用もしくは結合形成して親和性を示す基を有することが好ましく、そのような基としては（メタ）アクリロイル基、フェニル基、メルカプト基、グリシジル基、オキセタニル基を有するものが好ましく、その中でも（メタ）アクリロイル基又はグリシジル基を有するものが好ましい。

[0086] シランカップリング剤は、一分子中に少なくとも2種の反応性の異なる官能基を有するシラン化合物も好ましく、特に、官能基としてアミノ基とアルコキシ基とを有するものが好ましい。このようなシランカップリング剤としては、例えば、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（信越化学工業株式会社製商品名 KBM-602）、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（信越化学工業株式会社製商品名 KBM-603）、N-β-アミノエチル-γ-アミノプロピル-トリエトキシシラン（信越化学工業株式会社製商品名 KBE-602）、γ-アミノプロピル-トリメトキシシラン（信越化学工業株式会社製商品名 KBM-903）、γ-アミノプロピル-トリエトキシシラン（信越化学工業株式会社製商品名 KBE-903）、3-メタクリロキシプロピル-トリメトキシシラン（信越化学工業株式会社製商品名 KBM-503）等がある。

[0087] シランカップリング剤の具体例としては、以下の化合物が挙げられ、これに限定されるものではない。

[化10]



Et : エチル基

[0088] 密着改良剤の含有量は、本発明の組成物の固形分に対して0.001質量

%～20質量%が好ましく、0.01質量%～10質量%がより好ましく、0.1質量%～5質量%が特に好ましい。

[0089] 本明細書において化合物の表示（例えば、化合物と末尾に付して呼ぶとき）については、その化合物そのもののほか、その塩、そのイオンを含む意味に用いる。また、所望の効果を奏する範囲で、置換基を導入するなど一部を変化させた誘導体を含む意味である。

本明細書において置換・無置換を明記していない置換基（連結基についても同様）については、その基に任意の置換基を有していてもよい意味である。これは置換・無置換を明記していない化合物についても同義である。好ましい置換基としては、下記置換基Tが挙げられる。

置換基Tとしては、下記のものが挙げられる。

アルキル基（好ましくは炭素原子数1～20のアルキル基、例えばメチル、エチル、イソプロピル、t-ブチル、ペンチル、ヘプチル、1-エチルペンチル、ベンジル、2-エトキシエチル、1-カルボキシメチル等）、アルケニル基（好ましくは炭素原子数2～20のアルケニル基、例えば、ビニル、アリル、オレイル等）、アルキニル基（好ましくは炭素原子数2～20のアルキニル基、例えば、エチニル、ブタジイニル、フェニルエチニル等）、シクロアルキル基（好ましくは炭素原子数3～20のシクロアルキル基、例えば、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル、4-メチルシクロヘキシル等）、アリール基（好ましくは炭素原子数6～26のアリール基、例えば、フェニル、1-ナフチル、4-メトキシフェニル、2-クロロフェニル、3-メチルフェニル等）、ヘテロ環基（好ましくは炭素原子数2～20のヘテロ環基、好ましくは、少なくとも1つの酸素原子、硫黄原子、窒素原子を有する5または6員環のヘテロ環基が好ましく、例えば、2-ピリジル、4-ピリジル、2-イミダゾリル、2-ベンゾイミダゾリル、2-チアゾリル、2-オキサゾリル等）、アルコキシ基（好ましくは炭素原子数1～20のアルコキシ基、例えば、メトキシ、エトキシ、イソプロピルオキシ、ベンジルオキシ等）、アリールオキシ基（好ましくは炭素原子数6～26

のアリールオキシ基、例えば、フェノキシ、1-ナフチルオキシ、3-メチルフェノキシ、4-メトキシフェノキシ等)、アルコキシカルボニル基(好ましくは炭素原子数2~20のアルコキシカルボニル基、例えば、エトキシカルボニル、2-エチルヘキシルオキシカルボニル等)、アミノ基(好ましくは炭素原子数0~20のアミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基を含み、例えば、アミノ、N,N-ジメチルアミノ、N,N-ジエチルアミノ、N-エチルアミノ、アニリノ等)、スルファモイル基(好ましくは炭素原子数0~20のスルファモイル基、例えば、N,N-ジメチルスルファモイル、N-フェニルスルファモイル等)、アシル基(好ましくは炭素原子数1~20のアシル基、例えば、アセチル、プロピオニル、ブチリル、ベンゾイル等)、アシルオキシ基(好ましくは炭素原子数1~20のアシルオキシ基、例えば、アセチルオキシ、ベンゾイルオキシ等)、カルバモイル基(好ましくは炭素原子数1~20のカルバモイル基、例えば、N,N-ジメチルカルバモイル、N-フェニルカルバモイル等)、アシルアミノ基(好ましくは炭素原子数1~20のアシルアミノ基、例えば、アセチルアミノ、ベンゾイルアミノ等)、スルホンアミド基(好ましくは炭素原子数0~20のスルホンアミド基、例えば、メタンスルホンアミド、ベンゼンスルホンアミド、N-メチルメタンスルホンアミド、N-エチルベンゼンスルホンアミド等)、アルキルチオ基(好ましくは炭素原子数1~20のアルキルチオ基、例えば、メチルチオ、エチルチオ、イソプロピルチオ、ベンジルチオ等)、アリールチオ基(好ましくは炭素原子数6~26のアリールチオ基、例えば、フェニルチオ、1-ナフチルチオ、3-メチルフェニルチオ、4-メトキシフェニルチオ等)、アルキルもしくはアリールスルホニル基(好ましくは炭素原子数1~20のアルキルもしくはアリールスルホニル基、例えば、メチルスルホニル、エチルスルホニル、ベンゼンスルホニル等)、ヒドロキシ基、シアノ基、ハロゲン原子(例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等)である。

また、これらの置換基Tで挙げた各基は、上記の置換基Tがさらに置換し

ていてもよい。上記のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基は（これらを含む基を含む）、分岐状であっても、直鎖状であってもよい。また、環状であっても、非環状であってもよい。なお、隣接する置換基や連結基は、本発明の効果を損ねない範囲で、互いに結合して環を形成していてもよい。

本明細書において、化合物の置換基や連結基の選択肢を始め、温度、厚さといった各技術事項は、そのリストがそれぞれ独立に記載されていても、相互に組み合わせることができる。

[0090] [フィルタろ過]

本発明の光学機能層形成用組成物は、異物の除去や欠陥の低減などの目的で、フィルタで濾過することが好ましい。従来からろ過用途等に用いられているものであれば特に限定されることなく用いることができる。例えば、PTFE（ポリテトラフルオロエチレン）等のフッ素樹脂、ナイロン等のポリアミド系樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン（PP）等のポリオレフィン樹脂（高密度、超高分子量を含む）等によるフィルタが挙げられる。これら素材の中でもポリプロピレン（高密度ポリプロピレンを含む）及びナイロンが好ましい。

フィルタの孔径は、 $0.1\ \mu\text{m}$ ～ $7\ \mu\text{m}$ 程度が適しており、好ましくは $0.2\ \mu\text{m}$ ～ $2.5\ \mu\text{m}$ 程度、より好ましくは $0.2\ \mu\text{m}$ ～ $1.5\ \mu\text{m}$ 程度、さらに好ましくは $0.3\ \mu\text{m}$ ～ $0.7\ \mu\text{m}$ である。この範囲とすることにより、ろ過詰まりを抑えつつ、不純物や凝集物など、微細な異物をより確実に除去することが可能となる。

フィルタを使用する際、異なるフィルタを組み合わせてもよい。その際、第1のフィルタでのフィルタリングは、1回のみでもよいし、2回以上行ってもよい。異なるフィルターを組み合わせる2回以上フィルタリングを行う場合は1回目のフィルタリングの孔径より2回目以降の孔径が同じ、もしくは大きい方が好ましい。また、上述した範囲内で異なる孔径の第1のフィルタを組み合わせてもよい。ここでの孔径は、フィルタメーカーの公称値を参照することができる。市販のフィルタとしては、例えば、日本ポール株式会

社、アドバンテック東洋株式会社、日本インテグリス株式会社（旧日本マイクロリス株式会社）又は株式会社キッツマイクロフィルタ等が提供する各種フィルタの中から選択することができる。

第2のフィルタは、上述した第1のフィルタと同様の材料等で形成されたものを使用することができる。第2のフィルタの孔径は、 $0.2\mu\text{m} \sim 10.0\mu\text{m}$ 程度が適しており、好ましくは $0.2\mu\text{m} \sim 7.0\mu\text{m}$ 程度、さらに好ましくは $0.3\mu\text{m} \sim 6.0\mu\text{m}$ 程度である。この範囲とすることにより、混合液に含有されている成分粒子を残存させたまま、混合液に混入している異物を除去することができる。

例えば、第1のフィルタでのフィルタリングは、分散液のみで行い、他の成分を混合した後で、第2のフィルタリングを行ってもよい。

[0091] [光学機能層のパターン形成]

本発明の光学機能層は、光学機能層を形成する工程（塗布工程、プリベーク工程、膜を硬化させる工程（ポストベーク工程））と、上記光学機能層にレジストを付与する工程と、上記レジストに対してパターン露光して現像する工程と、上記レジストをマスクとして上記光学機能層をエッチング加工する工程と、残存する上記レジストをドライ処理により除去する工程とを介して形成されることが好ましい（図2参照）。以下にその他の工程も併せて、各工程の詳細について説明する。

[0092] ・塗布工程

本発明の光学機能層形成用組成物は、これを用いて光学製品等に適用される光学機能層とすることが好ましい。本発明において、支持体上への光学機能層形成用組成物の適用方法としては、塗布法によることが好ましい。具体的には、スリット塗布、インクジェット法、回転塗布、流延塗布、ロール塗布、スクリーン印刷法等の各種の塗布方法を適用することができる。上記光学機能層は、コロイダルシリカ粒子と界面活性剤とを含有する光学機能層形成用組成物を硬化させてなることが好ましい。支持体としては、例えば、基板（例えば、シリコン基板）上にCCD（Charge Coupled

Device) や CMOS (Complementary Metal-Oxide Semiconductor) 等の撮像素子 (受光素子) が設けられた固体撮像素子用基板を用いることができる。固体撮像素子用基板における各撮像素子間や、固体撮像素子用基板の裏面には、遮光膜が設けられていてもよい。また、支持体上には、必要により、上部の層との密着改良、物質の拡散防止或いは基板表面の平坦化のために下塗り層を設けてもよい。

[0093] ・プリベーク工程

支持体上に塗布された光学機能層形成用組成物層の乾燥 (プリベーク) は、ホットプレート、オープン等で $50^{\circ}\text{C} \sim 140^{\circ}\text{C}$ の温度で $10 \text{ 秒} \sim 300 \text{ 秒}$ で行うことができる。

[0094] ・ポストベーク

本実施形態においては、次いで、加熱処理 (ポストベーク) を行うことが好ましい。ポストベークは、硬化を完全なものとするための現像後の加熱処理である。その加熱温度は、有機光電変換部の損傷を抑制する観点から、 250°C 以下が好ましく、 240°C 以下がより好ましく、 230°C 以下がさらに好ましい。下限は特になく、効率的かつ効果的な処理を考慮すると、 50°C 以上の熱硬化処理を行うことが好ましく、 100°C 以上がより好ましい。

このポストベーク処理は、現像後の塗布膜を、上記条件になるようにホットプレートやコンベクションオープン (熱風循環式乾燥機)、高周波加熱機等の加熱手段を用いて、連続式あるいはバッチ式で行うことができる。

[0095] 上記の加熱によるポストベークに変え、UV (紫外線) 照射によって光学機能層を硬化させてもよい。このとき、UV 硬化剤は、通常の I 線露光によるリソグラフィー工程のために添加する開始剤の露光波長である 365 nm より単波の波長で硬化できるものが好ましい。UV 硬化剤としては、例えば、BASF 社 (旧チバ) IRGACURE 2959 (商品名) が挙げられる。UV 照射光の具体的波長としては、 340 nm 以下で硬化する材料とすることが好ましい。波長の下限値は特にないが、 220 nm 以上であることが一般的である。また UV 照射の露光量は $100 \text{ mJ} \sim 5000 \text{ mJ}$ が好

ましく、 $300\text{ mJ} \sim 4000\text{ mJ}$ が好ましく、 $800\text{ mJ} \sim 3500\text{ mJ}$ がさらに好ましい。このUV硬化工程は、リソグラフィー工程の後に行うことが、低温硬化をより効果的に行うために、好ましい。露光光源はオゾンレス水銀ランプを使用することが好ましい。

[0096] ・露光工程（レジスト付与工程）

本発明の好ましい実施形態においては、上記の光学機能層形成用組成物の塗布膜にレジストを付与し、そこに露光エネルギーを照射し、その露光部分を現像してパターンを形成する。

[0097] 露光工程では、例えば、ステッパー等の露光装置を用い、所定のマスクパターンを有するマスクを介してパターン露光することができる。上記露光エネルギーの照射は、g線、h線、i線、KrF線（エキシマレーザー線）、およびArF線（エキシマレーザー線）から選ばれる活性エネルギー線の照射により行われることが好ましい。上記露光エネルギーの照度が 5000 W/m^2 以上であることが好ましく、 7000 W/m^2 以上であることがより好ましく、 8000 W/m^2 以上であることが特に好ましい。上限側の規定としては、 18000 W/m^2 以下であることが好ましく、 15000 W/m^2 以下であることがより好ましく、 10000 W/m^2 以下であることが特に好ましい。この範囲の照射エネルギーとすることで、良好なパターンの解像度を得ることができる。

[0098] 露光装置等は、適宜通常のものを利用すればよく、例えば縮小投影露光装置を用いることができる。投影露光装置においては、例えば、特定の光源から発せられた活性エネルギー線がコンデンサーレンズを介して、プロジェクションレンズ（投影レンズ）に入射する。本投影光学系においては、コンデンサーレンズの前または後には、所定のパターンを付したマスクが設置され、所定のパターンとされた活性エネルギー線がプロジェクションレンズに到達するようにされている。このとき、コンデンサーレンズ側の開口数（ NA_1 ）、プロジェクションレンズ側の開口数（ NA_2 ）などの条件を適宜所望の範囲に設定することが好ましい。縮小投影光学系を透過した活性エネルギー線

は、その反対側から出射され、露光基板（ワーク）へと照射される。この活性エネルギー線の照射により、その基板上のレジストは露光される。プロジェクションレンズの出射側の開口数（ NA_3 ）についても適宜所望の範囲に設定することが好ましい。

[0099] レジストとしては、特に限定されることはなく、例えば、書籍「高分子新素材One Point 3 微細加工とレジスト 著者：野々垣三郎、発行所：共立出版株式会社（1987年11月15日初版1刷発行）」の16ページから22ページに説明されている、アルカリ可溶性フェノール樹脂とナフトキノンジアジドを含むレジストを用いることができる。より具体的には、特許第2568883号公報、特許第2761786号公報、特許第2711590号公報、特許第2987526号公報、特許第3133881号公報、特許第3501427号公報、特許第3373072号公報、特許第3361636号公報、特開平6-54383号公報の実施例等に記載されたレジストを用いることができる。これら文献は本明細書中に組み込まれる。

更に、いわゆる化学増幅系レジストを用いることも可能である。化学増幅系レジストについては、例えば、「光機能性高分子材料の新展開 1996年5月31日 第1刷発行 監修：市村國宏、発行所：株式会社シーエムシー」の129ページ以降に説明されているレジストを挙げることができる（特に、131ページ付近に説明されている、ポリヒドロキシスチレン樹脂の水酸基を酸分解性基で保護した樹脂を含むレジストや、同じく131ページ付近に説明されているESCAP型のレジストなどが好ましい）。より具体的には、特開2008-268875号公報、特開2008-249890号公報、特開2009-244829号公報、特開2011-013581号公報、特開2011-232657号公報、特開2012-003070号公報、特開2012-003071号公報、特許第3638068号公報、特許第4006492号公報、特許第4000407号公報、特許第4194249号公報の実施例等に記載されたレジストを用いることができる。これら文献は本明細書中に組み込まれる。

[0100] ・現像工程

本実施形態では、次いでアルカリ現像処理等の現像を行う。これにより、ネガ型であれば、露光工程における光未照射部分のレジストがアルカリ水溶

液に溶出し、光硬化した部分だけが残る。現像液としては、下地の撮像素子や回路などにダメージを起さない、有機アルカリ現像液が望ましい。現像温度としては通常20℃～30℃であり、現像時間は、例えば、20秒～90秒である。より残渣を除去するため、近年では120秒～180秒実施する場合もある。さらには、より残渣除去性を向上するため、現像液を60秒ごとに振り切り、さらに新たに現像液を供給する工程を数回繰り返す場合もある。

[0101] アルカリ性の水溶液としては、アルカリ性化合物を濃度が0.001質量%～10質量%、好ましくは0.01質量%～5質量%となるように溶解して調製されたアルカリ性水溶液が好適である。

アルカリ性化合物は、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、硅酸ナトリウム、メタ硅酸ナトリウム、アンモニア水、エチルアミン、ジエチルアミン、ジメチルエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド、ベンジルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、コリン、ピロール、ピペリジン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン等が挙げられる（このうち、有機アルカリが好ましい。）。

なお、アルカリ性水溶液を現像液として用いた場合は、一般に現像後に水で洗浄処理が施される。

[0102] ・エッチング工程

光学機能層のエッチングは、ドライエッチングであっても、ウェットエッチングであってもよい。ドライエッチングとしては、例えば、フッ素系ガスとO₂との混合比率（フッ素系ガス/O₂）が流量比で4/1～1/5である混合ガスを用いたドライエッチング法により行うことができる（フッ素系ガスと酸素の比率はフッ素系ガスのC含有量による）。ドライエッチング法の代表的な例としては、特開昭59-126506号、特開昭59-46628号、特開昭58-9108号、特開昭58-2809号、特開昭57-1

48706号、特開昭61-41102号などの公報に記載されているような方法が知られている。

[0103] 具体的には、光学機能層をフッ素系ガスと O_2 との混合比率（フッ素系ガス／ O_2 ）が流量比で $1/2 \sim 1/4$ となる混合ガスをエッチングガスとして用いたドライエッチング処理（例えば、プラズマエッチング）で異方性エッチングを行うことができる。

[0104] 本実施形態におけるエッチング工程で用いる混合ガスは、被エッチング膜が有機材料であるの観点からフッ素化合物ガス及び O_2 を含む。フッ素化合物ガスとしては公知のガスを使用でき、下記式（1）で表わされるガスであることが好ましい。



〔式中、 n は、 $1 \sim 6$ 、 m は、 $0 \sim 13$ 、 l は、 $1 \sim 14$ を表わす。〕

[0105] 上記式（1）で表されるフッ素系ガスとして、 CF_4 、 C_2F_6 、 C_3F_8 、 C_2F_4 、 C_4F_8 、 C_4F_6 、 C_5F_8 、 CHF_3 の群から任意に選択して混合することが好ましい。中でも、 C_4F_6 、 C_5F_8 、 C_4F_8 、及び CHF_3 の群から任意に選択することがより好ましく、 C_4F_6 、 C_5F_8 の群から任意に選択することが更に好ましく、 C_4F_6 が特に好ましい。フッ素系ガスは、上記群の中から一種のガスを選択することができ、2種以上を混合ガスに含んでもよい。C比率が高いフッ素系ガスを使用することにより、 SiO_2 ／下地材との選択比（ここでは Si ）を向上させることができる。

[0106] 混合ガスは、エッチングプラズマの分圧コントロール安定性、及び比エッチング形状の垂直性を維持する観点から、上記フッ素系ガス及び O_2 に加え、さらに、ヘリウム（ He ）、ネオン（ Ne ）、アルゴン（ Ar ）、クリプトン（ Kr ）、及びキセノン（ Xe ）などの希ガス、から任意に選択して混合されていることが好ましい。その他混合してもよいガスとして、上記群の中から一種のガスを選択することができ、2種以上を混合ガスに含んでもよい。その他混合してもよいガスの混合比率は、流量比で O_2 を1としたとき、0より大きく25以下であることが好ましく、10以上20以下であることが

好ましく、16であることが特に好ましい。

[0107] エッチング工程で、ドライエッチングを行なうチャンバーの内部圧力は、 $0.5\text{ Pa} \sim 6.0\text{ Pa}$ であることが好ましく、 $1\text{ Pa} \sim 5\text{ Pa}$ であることがより好ましい。上記混合ガスの混合比率、及びチャンバーの内部圧力を満たす条件において、エッチングパターンの矩形性を向上させることができる。

[0108] 混合ガスのガス流量としては、 1500 sccm 以下が好ましく、 1200 sccm 以下がより好ましい。高周波としては、 400 kHz 、 60 MHz 、 13.56 MHz 、 2.45 GHz 等から選択可能であり、 $50\text{ W} \sim 2000\text{ W}$ 、好ましくは $100\text{ W} \sim 1000\text{ W}$ のRFパワーで処理できる。処理時間としては、5分以内で一色のエッチングを行なう事が好ましく、更に好ましくは4分以内で処理できるのが好ましい。

[0109] [光学機能層]

本発明の光学機能層形成用組成物で形成された光学機能層の屈折率は、1.5以下であることが好ましく、1.4以下であることがより好ましく、1.3以下であることがさらに好ましく、1.24以下であることが特に好ましい。下限は、1.1以上であることが实际的である。なお、本明細書において膜の屈折率は、特に断らない限り、波長 633 nm の光を用いて、 25°C で測定した値とする。

[0110] 本発明の光学機能層は十分な硬さを有することが好ましい。この種の膜で硬さを確保することは、膜の強度や耐久性の実現につながる。その指標として膜のヤング率を評価することができる。上記の観点から、光学機能層のヤング率は、2以上であることが好ましく、3以上であることがより好ましく、4以上であることが特に好ましい。上限値は、10以下であることが实际的である。なお、膜のヤング率は、特に断らない限り、後記実施例で測定した条件によるものとする。

[0111] 光学機能層の厚さは、 $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $3\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、 $1.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが特に好ましい。下限値

は特にないが、50nm以上であることが实际的である。

[0112] ・密着処理

本発明においては、上記の光学機能層に表面密着処理を施すことが好ましい。例えば、光学機能層のポストベーク膜を形成した後に、その表面に密着処理を施し、疎水性の表面とすることが好ましい。次いで、レジストを付与するという手順である。

密着処理としては、例えば、HMDS処理を挙げることができる。この処理には、HMDS（ヘキサメチレンジシラザン、Hexamethyldisilazane）が用いられる。HMDSを例えば上述したSiO₂を含有する層に適用すると、その表面に存在するSi-OH結合と反応し、Si-O-Si(CH₃)₃を生成すると考えられる。これにより、膜表面を疎水化することができる。このように光学機能層の表面を疎水化することにより、引き続くレジストのパターニングの工程において、現像液の侵入を防ぎ、損傷を抑制・防止することができる。

[0113] [マイクロレンズユニット]

本発明の好ましい実施形態であるマイクロレンズユニットは、上記光学機能層とこれに被覆されたマイクロレンズとを具備した積層構造を有する。このレンズユニットは、固体撮像素子（光学デバイス）に組み込まれる。

[0114] [固体撮像素子]

本発明の好ましい実施形態に係る固体撮像素子においては、上記光学機能層形成用組成物で形成した光学機能層をマイクロレンズ上の反射防止膜、中間膜、またはカラーフィルタの隔壁、カラーフィルタ層の額縁、カラーフィルタ層に配置されるグリッド構造に適用することができる。固体撮像素子の構造は、例えば、シリコン基板の上に設けられた受光素子（フォトダイオード）、下部平坦化膜、カラーフィルター、上部平坦化膜、マイクロレンズ等から構成される。カラーフィルターは赤（R）、緑（G）、青（B）の各カラーフィルター画素部で構成されている。カラーフィルターは、2次元配列された複数の緑色画素部で構成されている。各着色画素部は、それぞれ受

光素子の上方位置に形成されている。緑色画素部がBayerパターン（市松模様）に形成されるとともに、青色画素部及び赤色画素部は、緑色画素部の間に形成されている。

平坦化膜は、カラーフィルターの上面を覆うように形成されており、カラーフィルター表面を平坦化している。マイクロレンズは、凸面を上にして配置された集光レンズであり、平坦化膜の上方でかつ受光素子の上方に設けられている。すなわち、光の入射方向に沿って、マイクロレンズ、カラーフィルター画素部および受光素子が直列に並ぶ配置とされ、外部からの光を効率良く各受光素子へ導く構造とされている。なお、受光素子およびマイクロレンズについて、この種の固体撮像素子に通常適用されるものを適宜利用することができる。よって、詳細な説明を省略する。

本発明の組成物で形成した光学機能層は、上記の固体撮像素子に好適に適用することができる。

[0115] 本発明の光学機能層形成用組成物は、ディスプレイパネルや太陽電池、光学レンズ、カメラモジュール、センサーモジュール等に好適に用いられる。更に詳しくは、上記太陽電池等において、入射する光の反射を防止するための光学機能層、或いはセンサーやカメラモジュール等に用いられる屈折率差を利用した中間膜等を形成するための光学機能層形成用組成物として有用である。

[0116] [グリッド構造]

上記カラーフィルター層に配置されたグリッド構造（隔壁）の例としては、特開2012-227478号公報、特開2010-0232537号公報、特開2009-111225号公報の例示構造が挙げられる。その一実施形態を下記に示す。本実施形態に係る固体撮像装置においては、受光部としてフォトダイオードが形成された半導体基板、半導体基板上に形成された絶縁膜、及び絶縁膜上の隣接するフォトダイオードの間に相当する箇所に立設された隔壁を備える。さらに、固体撮像装置は、絶縁膜上であって隣接する隔壁の間に形成されたカラーフィルター、隔壁上面上と隔壁側面上とから絶

縁膜上に広がる密着層、及びカラーフィルター上に形成されたマイクロレンズを備える。絶縁膜内には、配線が埋設されており、これらの積層体が、配線層に該当する。なお、隔壁を平面視すると格子状となっており、隔壁の正形状の開口にカラーフィルターが形成されている。カラーフィルターは、ここでは、赤（R）、緑（G）、青（B）の3種類あり、例えば、ベイヤー配列されている。

[0117] [額縁構造]

本実施形態のカラーフィルター周辺の額縁構造としては、特開2014-048596号公報に記載の例示構造を挙げることができる。本実施形態においては、ガラス基板からなる透明基板を基材として、上記基材の一面側において、表示用領域にカラーフィルター用の各色の着色層と画素区分用遮光部を配している。且つ、上記表示用領域の外側に非表示用領域として遮光性の額縁部を設けており、表示用領域の着色層と、額縁部とを覆うように平坦状に保護層を配している。

実施例

[0118] 次に、本発明について実施例を挙げて説明する。本発明は、これらに限定されるものではない。なお、実施例で示した量や比率の規定は特に断らない限り質量基準である。

[0119] <実施例1>

(1) コロイダルシリカ粒子液の調製

先ず、ケイ素アルコキシド（A）としてテトラエトキシシラン（TEOS）を、フルオロアルキル基含有のケイ素アルコキシド（B）としてトリフルオロプロピルトリメトキシシラン（TFPTMS）を用意する。ケイ素アルコキシド（A）の質量を1としたときのフルオロアルキル基含有のケイ素アルコキシド（B）の割合（質量比）が0.6になるように秤量し、これらをセパラブルフラスコ内に投入して混合することにより混合物を得た。この混合物1質量部に対して1.0質量部となる量のプロピレングリコールモノメチルエーテル（PGME）を有機溶媒（E）として添加し、30℃の温度で

15分間攪拌することにより第1液を調製した。

また、この第1液とは別に、混合物1質量部に対して1.0質量部となる量のイオン交換水(C)と0.01質量部となる量のギ酸(D)をビーカー内に投入して混合し、30℃の温度で15分間攪拌することにより第2液を調製した。次に、上記調製した第1液を、ウォーターバスにて55℃の温度に保持してから、この第1液に第2液を添加し、上記温度を保持した状態で60分間攪拌した。これにより、上記ケイ素アルコキシド(A)と上記フルオロアルキル基含有のケイ素アルコキシド(B)との加水分解物(F)を得た。

この液の固形分濃度は、SiO₂換算で10質量%であった。

次に、市販の平均直径15nmのコロイダルシリカ(日産化学工業株式会社製、商品名ST-30)が30質量%含まれる水分散液に、硝酸カルシウム水溶液30質量%を0.1質量部加えた混合液を、ステンレス製オートクレーブ中で120℃5時間加熱した。この分散液に対し、限外濾過法を用い、溶媒をプロピレングリコールモノメチルエーテルに置換し、更にホモミクサー(プライミクス社製)を用いて回転速度14000rpmにて30分間攪拌し、十分に分散させ、更にプロピレングリコールモノメチルエーテルを添加して、固形分濃度15質量%のコロイダルシリカ粒子液(G)を得た。

ケイ素アルコキシドの加水分解物(F)30質量部と、コロイダルシリカ粒子液(G)70質量部を混合し、更に40℃で10時間加熱し、1000Gで10分間遠心分離を行って沈降物を除去することで、コロイダルシリカ粒子液P1を得た。その他、下記表1のコロイダルシリカ粒子液を適宜製造条件や原料を変えて調製した。

[0120]

[表1]

No.	数珠状	コロイダルシリカ	粒子
	D0[nm]	D1/D2	D1[nm]
P1	15	5.5	80
P2	10	4.5	80
P3	20	8.0	100
P4	5	3.3	30
P5	50	6.0	300
P6	7	3.0	40
P7	20	5.2	30
P8	40	4.7	300

D0：球状粒子の数平均粒子径（TEMによって観察した粒子の直径）

D1：動的光散乱法により測定されたコロイダルシリカ粒子の数平均粒子径

D2：比表面積より求めたコロイダルシリカ粒子の平均粒子径

[0121] （2）光学機能層形成用組成物の調製

上記で得られたコロイダルシリカ粒子液を用いて、以下の表2の組成となるように各成分を混合して光学機能層形成用組成物を得た。なお、上記のコロイダルシリカの粒子液の調製後、及び光学機能層形成用組成物の調製後それぞれについて、全て日本ポール社製のDFA4201NXY（0.45 μ m ナイロンフィルター）を用いてろ過を行った。

[0122] [評価]

上記で得られた光学機能層形成用組成物を、塗布後の膜厚が0.6 μ m になるように、ブランク基板（シリコンウェハ）上にスピンコート法で塗布した。その後、ホットプレート上で、100℃で2分間加熱して上記組成物の硬化膜を得た。得られた硬化膜について、下記の評価を行った。結果を下記表2に示す。なお、膜の透明性（透過率）についても評価し、本実施例の硬化膜は均質で良好な透明性を有することを確認した。

[0123] <面状（均質性）>

得られた膜の面状（ストリエーションの状態）をオリンパス株式会社製半導体検査顕微鏡MX50光学顕微鏡にて50倍の倍率で観察した。

結果を下記に区分して判定した。

- 4 : スジ状のムラが、膜全体で全くない
- 3 : スジ状のムラが、膜全体で3本未満
- 2 : スジ状のムラが、膜全体で3本以上10本未満あり、実用不可能
- 1 : スジ状のムラが、膜全体で10本以上あり、実用不可能

試験c 0 1（比較例）の顕微鏡像を図3に載せた。

[0124] <屈折率評価>

得られた膜の屈折率をエリプソメータ（ジェー・エー・ウーラム社製VUV-vase [商品名]）で測定した（波長633nm、測定温度25℃）。

[0125] <耐湿評価>

得られた膜をエスペック社製の高度加速寿命試験装置EHS-221（M）にて温度85℃、湿度95%RHの環境下に20時間曝し、屈折率測定を実施した。

結果を下記に区分して判定した。

- 4 : 耐湿評価前後の屈折率差が0.003未満
- 3 : 耐湿評価前後の屈折率差が0.003以上0.005未満
- 2 : 耐湿評価前後の屈折率差が0.005以上0.01未満
- 1 : 耐湿評価前後の屈折率差が0.01以上

[0126] <ヤング率（硬さ）評価>

得られた膜のヤング率を、MTS Systems社製のナノインデンターSA2を使用して測定した。測定温度は室温（約25℃）とした。

[0127]

[表2]

No.	粒子液*	界面活性剤	溶剤I	溶剤2	溶剤3	溶剤4	溶剤5	重合性化合物	面状	屈折率	耐湿評価	ヤング率
101	配合 P1 10	F781F 0.02	PGME 50	PGMEA 35	LC-OH 4	水 1		-	4	1.23	4	5.5
102	配合 P1 10	F781F 0.15	PGME 51	PGMEA 10	EL 25	LC-OH 4	水 1	-	4	1.23	4	6.0
103	配合 P1 9	F554 0.5	PGME 75	PGMEA 10	LC-OH 3	水 1		-	3	1.24	4	6.2
104	配合 P1 9.5	F781F 0.25	PGME 55	PGMEA 30	LC-OH 3	水 1	1	-	4	1.20	4	5.0
105	配合 P1 10.5	F559 0.075	PGME 50	PGMEA 15	DPG 20	LC-OH 4	水 1	-	3	1.23	4	5.2
106	配合 P1 9	F781F 0.35	PGME 70	PGMEA 15	LC-OH 3	水 1		M305 0.1	4	1.24	4	5.8
107	配合 P1 9	F781F 0.2	PGME 50	PGMEA 10	EL 25	LC-OH 4	水 1	A-TMMT 0.02	4	1.23	4	5.5
108	配合 P1 10	F554 0.2	PGME 50	PGMEA 10	EL 25	LC-OH 4	水 1	-	4	1.23	4	5.4
109	配合 P1 10	F781F 0.15	PGME 45	PGMEA 15	PG 25	LC-OH 4	水 1	-	4	1.24	4	5.8
110	配合 P1 10	EC-080 0.05	PGME 60	PGMEA 10	PG 10	LC-OH 4	水 1	-	3	1.30	3	5.1
111	配合 P1 10	PAA-03 0.6	PGME 55	PGMEA 30	LC-OH 4	水 1		-	3	1.28	3	4.8
112	配合 cP2 10	F781F 0.5	PGME 50	PGMEA 35	LC-OH 4	水 1		-	3	1.26	3	4.5
c01	配合 P1 10	-	PGME 50	PGMEA 35	LC-OH 4	水 1		-	1	1.23	4	5.3
c02	配合 cP1 10	F559 0.3	PGME 50	MIBK 50				-	2	1.21	1	1.7

* 粒子液の配合量はS i O₂分の量である
配合は質量部である

LC-OH：エタノール、メタノール

EL：乳酸エチル

PG：プロピレングリコール

P G M E : プロピレングリコールモノメチルエーテル

P G M E A : プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

D P G : ジプロピレングリコール

F 7 8 1 F : メガファック (D I C 社製 商品名) . . . 下記化学式参照

F 5 5 4 : メガファック (D I C 社製 商品名)

F 5 5 9 : メガファック (D I C 社製 商品名)

E C - 0 8 0 : E M U L S O G E N C O L - 0 8 0

(クラリアント社製 商品名)

アニオン界面活性剤 :

$(R-O-(EO)_8-COOH,$

Rは炭素数18のオレイル基、EOはエチレンオキシ基)

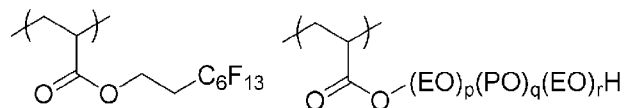
P A A - 0 3 : ポリアリルアミン-03

(スペシャリティケミカルス事業部

ニッポーメディカル株式会社製 商品名)

カチオン高分子界面活性剤 重量平均分子量 3000

[化11]



界面活性剤 F : メガファック F - 7 8 1 F、D I C 社製

上記構造中、EOはエチレンオキシ基、POはプロピレンオキシ基を表す。

p、q、rは整数を表す。分子量は、12500。

M 3 0 5 : 東亜合成株式会社製 (商品名)

A - T M M T : 新中村化学工業株式会社製 (商品名)

[0128] ・ c P 1 の調製

コロイダルシリカ粒子液 P 1 に対して、 SiO_2 で同量となるようにスルーリア 2320（日揮触媒化成株式会社製の中空シリカの 20 質量% MIBK（メチルイソブチルケトン）分散液）を配合した。それ以外同様にして、光学機能層形成用組成物 c P 1 を調製した。

[0129] ・ c P 2 の調製

コロイダルシリカ粒子液 P 1 に対して、ケイ素アルコキシドの加水分解物（F）を用いなかった以外同様にして、光学機能層形成用組成物 c P 2 を調製した。ただし、固形分中の SiO_2 分の量は試験 101 と同じになるように調整した。

[0130] 上記評価から明らかなように、本発明の光学機能層形成用組成物によると、その硬化膜は所望の低屈折率を実現し、かつ成形膜のストリーション防止性が良好であることがわかる。

[0131] <実施例 2>

上記の試験 101 の粒子液 P 1 をそれぞれ P 2 ~ P 8 に代え、同様に、各項目の測定・評価を行った。その結果は、面状が 3 ~ 4、屈折率が 1.24 以下、耐湿評価が 4、ヤング率が 5.0 ~ 6.0 の良好な結果であった。

[0132] <実施例 3>

試験 101 ~ 112 の光学機能層形成用組成物（各粒子液）にトリエチレングリコールモノブチルエーテル（沸点 271℃）を 15 質量部で添加した。その結果、各粒子液の乾燥性が抑えられ、製造適正および製造品質がともに向上することを確認した。

[0133] <実施例 4>

上記試験 101 で得られた光学機能層形成用組成物を、塗布後の膜厚が 0.6 μm になるように、下塗り層付きシリコンウェハ上にスピンコート法で塗布し、その後ホットプレート上で、100℃で2分間加熱、さらに、ホットプレート上で、230℃で10分間加熱して光学機能層形成用組成物層を得た。

次いで、得られた光学機能層形成用組成物層に対し、HMD S 処理（20

0℃×1minのBake、110℃×1minHMDS vapor)を実施した後、ポジ型フォトリソスト(富士フイルムエレクトロニクスマテリアルズ株式会社製、商品名FHi622BC)をスピンコーターにて塗布し、100℃で2分間の加熱処理を行い、膜厚が1.0μmの厚さになるようにフォトリソスト層を形成した。次に、i線ステッパー露光装置FPA-3000i5+(キヤノン株式会社製)を用い、10μm四方のベイヤーパターンを、マスクを介して露光(露光量250mJ/cm²)した。

次いで、露光後のレジストに対し、現像液「FHD-5」(富士フイルムエレクトロニクスマテリアルズ株式会社製)で1分間の現像処理後、100℃で1分間のポストバーク処理を実施して、レジストパターンを得た。

その後、下記の条件で光学機能層をドライエッチングした。

ドライエッチング条件

使用装置：株式会社日立ハイテクノロジーズ製 U-621

(枚葉式ドライエッチング、アッシング装置)

のドライエッチングチャンバー使用

処理パラメータ

圧力：2.0Pa

使用ガス：Ar/C₄F₆/O₂=600/20/50mL/min

処理温度：20℃

ソースパワー：500W

上部バイアス/電極バイアス=500/1000W

処理時間：200sec

さらに、下記のドライ処理条件でフォトリソストの除去を行い、光学機能層形成用組成物層を形成した。

ドライ処理条件

使用装置：株式会社日立ハイテクノロジーズ製 U-621

(枚葉式ドライエッチング、アッシング装置)

のドライエッチングチャンバー使用

処理パラメータ

圧力：2.0 Pa

使用ガス： $O_2 = 300 \text{ mL} / \text{min}$

処理温度：20℃

ソースパワー：1000 W

上部バイアス／電極バイアス＝500／1000 W

処理時間：45 sec

- [0134] 得られたパターンは所望の矩形性と屈折率を有しており、各種光学デバイスに適合する良好な低屈折率膜として機能することを確認した。
- [0135] 本発明をその実施例とともに説明したが、我々は特に指定しない限り我々の発明を説明のどの細部においても限定しようとするものではなく、添付の請求の範囲に示した発明の精神と範囲に反することなく幅広く解釈されるべきであると考え。
- [0136] 本願は、2014年6月10日に日本国で特許出願された特願2014-120019および2015年2月9日に日本国で特許出願された特願2015-022809に基づく優先権を主張するものであり、これはここに参照してその内容を本明細書の記載の一部として取り込む。

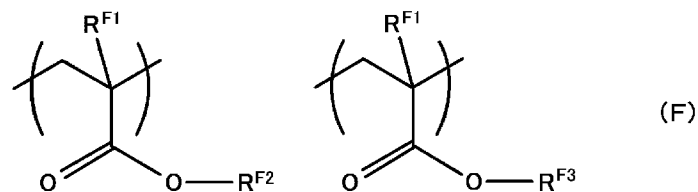
請求の範囲

[請求項1] コロイダルシリカ粒子と界面活性剤とを含有する固体撮像素子の光学機能層形成用組成物。

[請求項2] 上記界面活性剤がフッ素系界面活性剤、アニオン界面活性剤、またはカチオン高分子界面活性剤である請求項1に記載の光学機能層形成用組成物。

[請求項3] 上記界面活性剤が下記の式（F）で表される化合物からなる請求項1または2に記載の光学機能層形成用組成物。

[化1]



R^{F1} は水素原子または炭素数1～3のアルキル基である。 R^{F2} はアルキル基、アルケニル基、またはアリール基である。 R^{F3} はアルキレンオキシ基含有基またはポリアルキレンオキシ基含有基である。上記 R^{F2} には少なくとも1つのフッ素原子が置換している。

[請求項4] 上記コロイダルシリカ粒子は、球状シリカ粒子が数珠状に連結された形態を取る請求項1～3のいずれか1項に記載の光学機能層形成用組成物。

[請求項5] 上記コロイダルシリカ粒子が、平均粒子径5 nm～50 nmの複数の球状シリカ粒子とこの複数の球状シリカ粒子を互いに接合する接合部からなる請求項1～4のいずれか1項に記載の光学機能層形成用組成物。

[請求項6] 上記コロイダルシリカ粒子が下記の諸元（a）および（b）を有する請求項1～5のいずれか1項に記載の光学機能層形成用組成物。

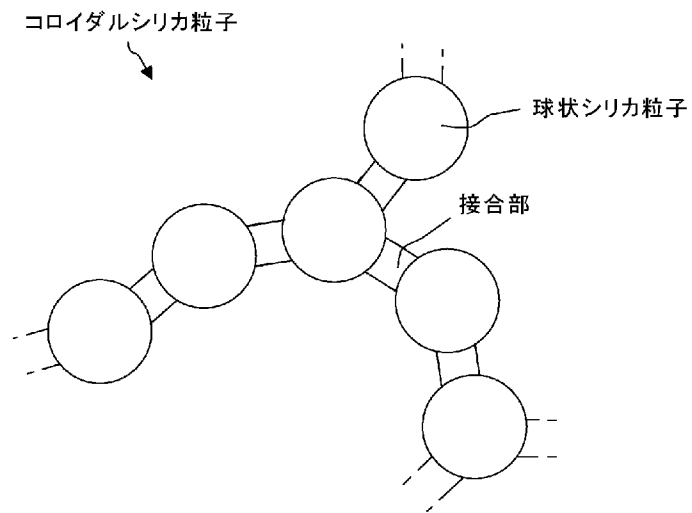
（a）動的光散乱法により測定された平均粒子径 D_1 が30 nm～300 nmである。

(b) 比表面積より求めた平均粒子径 D_2 と上記 D_1 との比率、 D_1 / D_2 が 3 以上である。

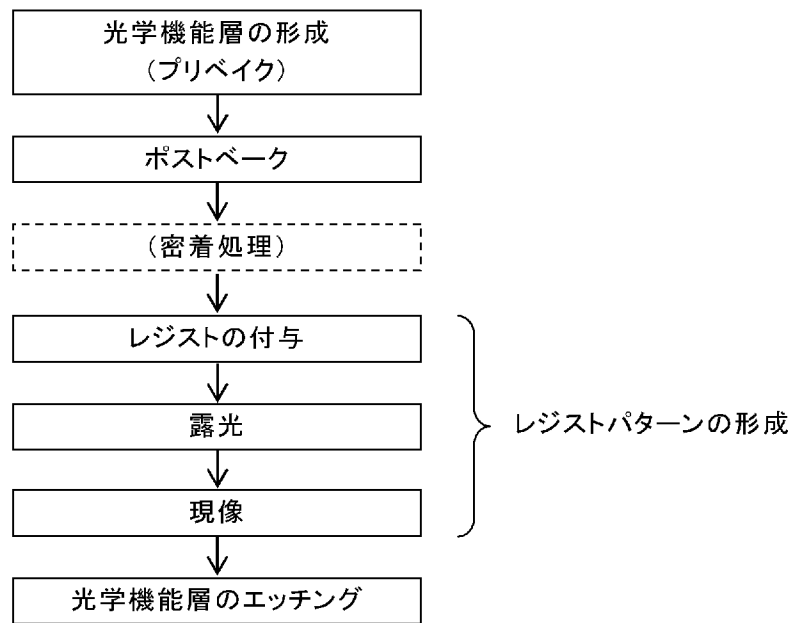
- [請求項7] 有機溶媒をさらに含有する請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項に記載の光学機能層形成用組成物。
- [請求項8] 上記有機溶媒が非プロトン性極性溶媒を含有する請求項 7 に記載の光学機能層形成用組成物。
- [請求項9] 上記非プロトン性極性溶媒がエステル化合物溶媒またはエーテル化合物溶媒である請求項 8 に記載の光学機能層形成用組成物。
- [請求項10] 上記有機溶媒の沸点が 1 気圧で $240^{\circ}\text{C} \sim 310^{\circ}\text{C}$ である請求項 7 に記載の光学機能層形成用組成物。
- [請求項11] 上記光学機能層形成用組成物で形成される光学機能層の屈折率が 1.24 以下である請求項 1 ～ 10 のいずれか 1 項に記載の光学機能層形成用組成物。
- [請求項12] 低屈折率膜形成用である請求項 1 ～ 11 のいずれか 1 項に記載の光学機能層形成用組成物。
- [請求項13] コロイダルシリカ粒子を含有する屈折率 1.24 以下の光学機能層を備える固体撮像素子。
- [請求項14] さらに、上記光学機能層が界面活性剤またはその残留分を含有する請求項 13 に記載の固体撮像素子。
- [請求項15] 上記光学機能層が、コロイダルシリカ粒子と界面活性剤とを含有する光学機能層形成用組成物を硬化させてなる請求項 13 または 14 に記載の固体撮像素子。
- [請求項16] 上記光学機能層がマイクロレンズ上の反射防止膜である請求項 13 ～ 15 のいずれか 1 項に記載の固体撮像素子。
- [請求項17] 上記光学機能層がカラーフィルター層の額縁構造である請求項 13 ～ 15 のいずれか 1 項に記載の固体撮像素子。
- [請求項18] 請求項 13 ～ 17 のいずれか 1 項に記載の固体撮像素子を組み込んだカメラモジュール。

- [請求項19] コロイダルシリカ粒子を含有する屈折率1.24以下の光学機能層にレジストを付与する工程と、
 上記レジストに対してパターン露光して現像する工程と、
 上記レジストをマスクとして上記光学機能層をエッチング加工した後、残存する上記レジストをドライ処理により除去する工程とを有する光学機能層のパターン形成方法。
- [請求項20] 請求項19に記載のパターン形成方法により光学機能層を形成する工程を有する固体撮像素子及びカメラモジュールの製造方法。

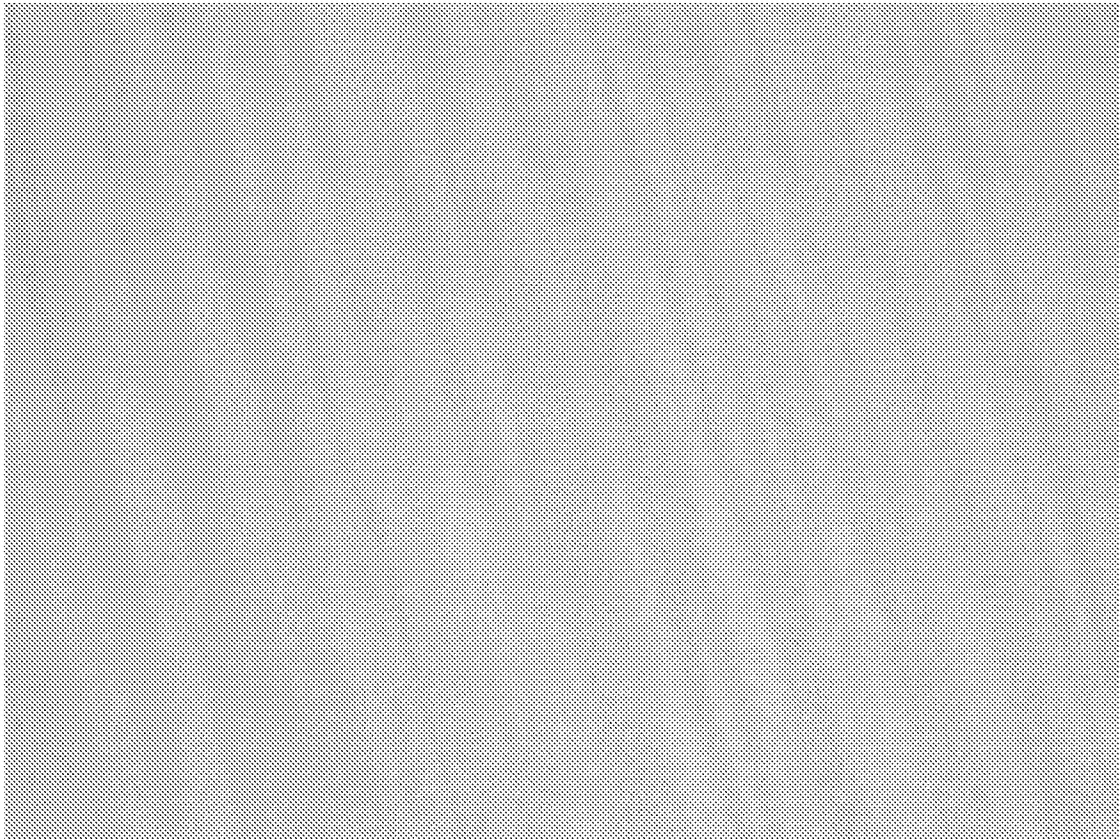
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/066119

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G02B1/111(2015.01)i, G02B5/20(2006.01)i, H01L27/14(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G02B1/10-1/18, G02B5/20

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2006-199902 A (JSR Corp.), 03 August 2006 (03.08.2006), paragraphs [0011], [0033] to [0034], [0045] to [0046], [0060] to [0063], [0084], [0095], [0104] to [0131] (Family: none)	1-2, 5, 7-9, 12 3-4, 6, 10-11, 13-18
X Y	JP 2007-327018 A (JSR Corp.), 20 December 2007 (20.12.2007), paragraphs [0018], [0024] to [0025], [0064] to [0069], [0115] to [0125], [0153] to [0214]; fig. 1 to 2, 8 to 10 & WO 2006/137365 A1	1, 4-9, 11-18 2-3, 10



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
14 August 2015 (14.08.15)

Date of mailing of the international search report
01 September 2015 (01.09.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/066119

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	WO 2010/044402 A1 (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 22 April 2010 (22.04.2010), paragraphs [0026], [0083], [0144] to [0165], [0168], [0205], [0293] to [0403]; fig. 1, 5 & JP 2015-64607 A & US 2011/0195239 A1 & EP 2347896 A1 & CN 102186668 A & TW 201026796 A & KR 10-2011-0084957 A	13, 16-18 1, 4-8, 11
Y	JP 2594042 B2 (Seiko Epson Corp.), 26 March 1997 (26.03.1997), column 8, line 30 to column 14, line 36; fig. 1 & JP 63-4201 A	1-18
Y	JP 05-098214 A (Ito Optical Industrial Co., Ltd.), 20 April 1993 (20.04.1993), paragraph [0048] (Family: none)	3
Y	WO 2004/113966 A1 (Asahi Kasei Corp.), 29 December 2004 (29.12.2004), page 15, line 11 to page 17, line 20; page 46, lines 14 to 23; page 58, line 1 to page 74, line 7 & US 2006/0269724 A1 & CN 1809764 A	4-6, 11
Y	JP 2005-321930 A (Toppan Forms Co., Ltd.), 17 November 2005 (17.11.2005), paragraph [0033] (Family: none)	10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/066119

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

Document 1: JP 2006-199902 A (JSR Corp.), 03 August 2006 (03.08.2006), paragraphs [0011], [0033] to [0034], [0045] to [0046], [0060] to [0063], [0084], [0095], [0104] to [0131]

Document 2: JP 2007-327018 A (JSR Corp.), 20 December 2007 (20.12.2007), paragraphs [0018], [0024] to [0025], [0064] to [0069], [0115] to [0125], [0153] to [0214], fig. 1 to 2, 8 to 10

Document 3: WO 2010/044402 A1 (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 22 April 2010 (22.04.2010), paragraphs [0026], [0083], [0144] to [0165], [0168], [0205], [0293] to [0403], fig. 1, 5

(Continued to extra sheet)

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:
1-18

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/066119

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet(2)

The technical feature common to claim 1, claim 13 and claim 20 is "a solid-state imaging element which is provided with an optical function layer that contains colloidal silica particles".

However, the above-said technical feature cannot be considered to be a special technical feature, since the technical feature does not make a contribution over the prior art in the light of the contents disclosed in the documents 1-3.

Further, there is no other same or corresponding special technical feature among these inventions.

Accordingly, claims are classified into three inventions each of which has a special technical feature indicated below.

(Invention 1) claims 1-12 and 13-18

"A composition for forming an optical function layer for solid-state imaging elements, which contains colloidal silica particles and a surfactant"

Claims 13-18 are classified into Invention 1, since it is efficient to carry out a search on these claims together with claim 1.

(Invention 2) claims 19-20

"A pattern forming method for an optical function layer, which comprises: a step wherein an optical function layer containing colloidal silica particles and having a refractive index of 1.24 or less is provided with a resist; a step wherein the resist is developed by means of pattern exposure; and a step wherein the optical function layer is etched using the resist as a mask, and subsequently the remaining resist is removed by a dry process"

Claims 19-20 are not relevant to inventions which involve all of the matters to define the invention in claim 1 and which have a same category.

Further, as a result of the search which has been carried out with respect to claims classified into Invention 1, claims 19-20 are not relevant to inventions on which it is substantially possible to carry out a search without an additional prior-art search and judgment, and there is no other reason for that it can be considered that it is efficient to carry out a search on these claims together with claims 1-18, and consequently, it is impossible to classify claims 19-20 into Invention 1.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. G02B1/111(2015.01)i, G02B5/20(2006.01)i, H01L27/14(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. G02B1/10 - 1/18, G02B5/20

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2006-199902 A（J S R株式会社）2006.08.03, [0011], [0033]	1-2, 5, 7-9,
Y	—[0034], [0045]—[0046], [0060]—[0063], [0084], [0095], [0104]	12
	—[0131]（ファミリーなし）	3-4, 6, 10-11,
		13-18
X	JP 2007-327018 A（J S R株式会社）2007.12.20, [0018], [0024]	1, 4-9, 11-18
Y	—[0025], [0064]—[0069], [0115]—[0125], [0153]—[0214], 図 1	2-3, 10
	—2, 8—10 & WO 2006/137365 A1	

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

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

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

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

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

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

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

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 4 . 0 8 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

0 1 . 0 9 . 2 0 1 5

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

後藤 亮治

2 0

9 6 1 0

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

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	WO 2010/044402 A1 (日立化成工業株式会社) 2010.04.22, [0026], [0083], [0144]—[0165], [0168], [0205], [0293]—[0403], 図 1, 図 5 & JP 2015-64607 A & US 2011/0195239 A1 & EP 2347896 A1 & CN 102186668 A & TW 201026796 A & KR 10-2011-0084957 A	13, 16-18 1, 4-8, 11
Y	JP 2594042 B2 (セイコーエプソン株式会社) 1997.03.26, 第 8 欄第 30 行—第 14 欄第 36 行, 第 1 図 & JP 63-4201 A	1-18
Y	JP 05-098214 A (伊藤光学工業株式会社) 1993.04.20, [0048] (フ ァミリーなし)	3
Y	WO 2004/113966 A1 (旭化成株式会社) 2004.12.29, 第 15 頁第 11 行 —第 17 頁第 20 行, 第 46 頁第 14 行—第 23 行, 第 58 頁第 1 行—第 74 頁第 7 行 & US 2006/0269724 A1 & CN 1809764 A	4-6, 11
Y	JP 2005-321930 A (トッパン・フォームズ株式会社) 2005.11.17, [0033] (ファミリーなし)	10

第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☐ 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

文献1：JP 2006-199902 A（J S R株式会社）2006.08.03, [0011], [0033]－[0034], [0045]－[0046], [0060]－[0063], [0084], [0095], [0104]－[0131]

文献2：JP 2007-327018 A（J S R株式会社）2007.12.20, [0018], [0024]－[0025], [0064]－[0069], [0115]－[0125], [0153]－[0214], 図1－2, 8－10

文献3：WO 2010/044402 A1（日立化成工業株式会社）2010.04.22, [0026], [0083], [0144]－[0165], [0168], [0205], [0293]－[0403], 図1, 図5

（特別ページへ続く）

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

請求項1－18

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。

(第 III 欄の続き)

請求項 1、請求項 13、請求項 20 は、[コロイダルシリカ粒子を含有する光学機能層を備える固体撮像素子] という共通の技術的特徴を有している。しかしながら、当該技術的特徴は、文献 1－3 の開示内容に照らして、先行技術に対する貢献をもたらすものではないから、当該技術的特徴は、特別な技術的特徴であるとはいえない。また、これらの発明の間には、他に同一の又は対応する特別な技術的特徴は存在しない。そして、請求の範囲は、各々下記の特別な技術的特徴を有する 3 の発明に区分される。

(発明 1) 請求項 1－12, 13－18

[コロイダルシリカ粒子と界面活性剤とを含有する固体撮像素子の光学機能層形成用組成物]。

請求項 13－18 は、請求項 1 とまとめて調査を行うことが効率的であるため、発明 1 に区分する。

(発明 2) 請求項 19－20

[コロイダルシリカ粒子を含有する屈折率 1.24 以下の光学機能層にレジストを付与する工程と、上記レジストに対してパターン露光して現像する工程と、上記レジストをマスクとして上記光学機能層をエッチング加工した後、残存する上記レジストをドライ処理により除去する工程とを有する光学機能層のパターン形成方法]。

請求項 19－20 は、請求項 1 の発明特定事項を全て含む同一カテゴリーの発明ではない。そして、請求項 19－20 は、発明 1 に区分された請求項について調査した結果、実質的に追加的な先行技術調査や判断を必要とすることなく調査を行うことが可能である発明ではなく、請求項 1－18 とまとめて調査を行うことが効率的であるといえる他の事情もないから、請求項 19－20 を発明 1 に区分することはできない。