

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2020年1月2日(02.01.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/003863 A1

(51) 国際特許分類:

H01L 21/027 (2006.01) *C08K 3/36* (2006.01)
C08F 2/44 (2006.01) *C08L 5/16* (2006.01)
C08F 290/10 (2006.01) *G02B 3/00* (2006.01)
C08K 3/014 (2018.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2019/021103

(22) 国際出願日: 2019年5月28日(28.05.2019)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2018-122509 2018年6月27日(27.06.2018) JP

(71) 出願人: 日産化学株式会社(NISSAN CHEMICAL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1036119 東京都中央区日本橋二丁目5番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 長澤 偉大 (NAGASAWA, Takehiro); 〒2740052 千葉県船橋市鈴身町4 8 8 番地6 日産化学株式会社材料科学研究所内 Chiba (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人はなぶさ特許商標事務所(HANABUSA PATENT & TRADEMARK OFFICE); 〒1010062 東京都千代田区神田

駿河台3丁目2番地 新御茶ノ水アーバン
トリニティ 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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, 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).

(54) Title: PHOTOCURABLE COMPOSITION FOR IMPRINTING

(54) 発明の名称: インプリント用光硬化性組成物

(57) Abstract: [Problem] To provide a novel photocurable composition for imprinting. [Solution] A photocurable composition for imprinting which comprises component (a), component (b), component (c), and component (d), wherein component (a) is contained in an amount of 10 to 40 parts by mass, component (b) is contained in an amount of 10 to 50 parts by mass, component (c) is contained in an amount of 1 to 10 parts by mass, and component (d) is contained in an amount of 0.1 to 5 parts by mass relative to a total of 100 parts by mass of a compound having an ethylenically unsaturated group contained in the composition. (a) Silica particles that have a primary particle size of 1 to 100 nm, and are surface-modified with functional groups having ethylenically unsaturated groups. (b) A mono-functional (meth)acrylate compound having an ethylenically unsaturated group. (c) Polyrotaxane having an ethylenically unsaturated group. (d) A photo-radical initiator.

(57) 要約: 【課題】 新規なインプリント用光硬化性組成物を提供する。【解決手段】 下記(a)成分、下記(b)成分、下記(c)成分、及び下記(d)成分を含むインプリント用光硬化性組成物であって、該組成物に含まれるエチレン性不飽和基を有する化合物の和100質量部に対し、該(a)成分が10質量部乃至40質量部、該(b)成分が10質量部乃至50質量部、該(c)成分が1質量部乃至10質量部、該(d)成分が0.1質量部乃至5質量部である、インプリント用光硬化性組成物である。(a): 一次粒子径が1nm乃至100nmの、エチレン性不飽和基を有する官能基で表面修飾されたシリカ粒子 (b): エチレン性不飽和基を有する単官能(メタ)アクリレート化合物 (c): エチレン性不飽和基を有するポリロタキサン (d): 光ラジカル開始剤

添付公開書類：

一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称：インプリント用光硬化性組成物

技術分野

[0001] 本発明は、エチレン性不飽和基を有する官能基で表面修飾されたシリカ粒子、エチレン性不飽和基を有する単官能（メタ）アクリレート化合物、エチレン性不飽和基を有するポリロタキサン、及び光ラジカル開始剤を含むインプリント用光硬化性組成物に関する。詳細には、光学特性（高屈折率、高アッペ数、低複屈折）が優れ、硬化物及び成形体の上層に反射防止層（AR層）を成膜後、熱処理を経ても該反射防止層にクラックが発生せず、さらに有機溶媒による、洗浄又は現像後であっても硬化物にクラックが発生しない、光硬化性組成物に関する。

背景技術

[0002] 樹脂レンズは、携帯電話、デジタルカメラ、車載カメラなどの電子機器に用いられており、その電子機器の目的に応じた、優れた光学特性を有するものであることが求められる。また、使用態様に合わせて、高い耐久性、例えば耐熱性及び耐候性、並びに歩留まりよく成形できる高い生産性が求められている。このような要求を満たす樹脂レンズ用の材料としては、例えば、ポリカーボネート樹脂、シクロオレフィンポリマー、メタクリル樹脂等の熱可塑性の透明樹脂が使用されてきた。

[0003] また、高解像度カメラモジュールには複数枚のレンズが用いられるが、波長分散性が低い、すなわち高アッペ数を有するレンズが主に使用されており、それを形成する光学材料が要求されている。さらに、樹脂レンズの製造にあたり、歩留まりや生産効率の向上、さらにはレンズ積層時の光軸ずれの抑制のために、熱可塑性樹脂の射出成型から、室温で液状の硬化性樹脂を使った押し付け成形によるウェハレベル成形への移行が盛んに検討されている。ウェハレベル成形では、生産性の観点から、ガラス基板等の支持体上にレンズを形成するハイブリッドレンズ方式が一般的である。

- [0004] ウェハレベル成形が可能な光硬化性樹脂としては、従来、高透明性、耐熱黄変色性及び金型からの離型性の観点から、ラジカル硬化性樹脂組成物が用いられている（特許文献1）。成形体がレンズである場合、その上層に酸化ケイ素、酸化チタン等の無機物からなる反射防止層が形成される。そのため、該反射防止層で被覆されたレンズを熱処理することによって、その反射防止層にクラックが発生するという課題を有している。
- [0005] また、シラン化合物で表面修飾されたシリカ粒子、分散剤で表面修飾された酸化ジルコニウム粒子等の、表面修飾された酸化物粒子を含有することで、高いアッペ数の硬化物が得られる硬化性組成物が知られている（例えば、特許文献2及び特許文献3）。このような酸化物粒子を含む硬化性組成物は、インプリント後に複数のレンズパターンが形成されたウェハ状成形体の外周部等の未硬化部を有機溶媒によって洗浄する現像工程において、該有機溶媒の前記ウェハ状成形体への浸食が顕著となり、該ウェハ状成形体にクラックが発生するという課題を有している。
- [0006] さらには、一般的なラジカル硬化性樹脂組成物より成型された硬化物は、硬化収縮に起因した応力が硬化物中に蓄積し、複屈折を発生させてしまう。複屈折が高い硬化物を高画素カメラモジュール用のレンズとして用いると、得られる画像は歪みが生じてしまう為、レンズ用の硬化性樹脂組成物として低複屈折な材料が求められている。
- [0007] 一方、開口部を有する環状分子、直鎖状分子、及び封鎖基（ストッパー）を有し、該環状分子の開口部が該直鎖状分子によって串刺し状に包接された擬ポリロタキサンの両端に該封鎖基が配置され、該環状分子が（メタ）アクリル基を有するポリロタキサンが知られている（例えば、特許文献4）。前記直鎖状分子は前記環状分子の開口部を貫通し、前記封鎖基は該環状分子が該直鎖状分子から離脱しないように設けられている。なお、“包接”とは環状分子の開口部の空間に他の分子を取り込むことを意味し、“擬ポリロタキサン”とは前記封鎖基を有さないポリロタキサンを意味する。前記ポリロタキサンを含む光硬化性組成物は、高強度、高弾性率、及び優れた靱性を有する

光硬化物を作製することができる。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特許第5 2 8 1 7 1 0号（国際公開第2 0 1 1 / 1 0 5 4 7 3号）

特許文献2：特開2 0 1 4 - 2 3 4 4 5 8号公報

特許文献3：国際公開第2 0 1 6 / 1 0 4 0 3 9号

特許文献4：国際公開第2 0 1 6 / 0 7 2 3 5 6号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 高アッペ数（例えば5 3以上）と低い複屈折を有し、高解像度カメラモジュール用レンズとして使用し得る成形体を得られ、該成形体の上層に成膜された反射防止層が、その後の熱処理によってクラックが発生せず、さらには、有機溶媒により前記ウェハ状成形体の外周部等の未硬化部を洗浄する現像工程において、該ウェハ状成形体にクラックが発生しない、硬化性樹脂材料は未だなく、その開発が望まれていた。本発明は、このような事情に鑑みてなされたものであり、高アッペ数、高屈折率、及び低複屈折を示す成形体を形成でき、且つ該成形体を熱処理することによってその上層の反射防止層にクラックが発生せず、現像工程に曝されてもクラックが発生しない高い耐クラック性を有する成形体を形成できる、光硬化性組成物を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明の第一態様は、下記（a）成分、下記（b）成分、下記（c）成分、及び下記（d）成分を含むインプリント用光硬化性組成物であって、該組成物に含まれるエチレン性不飽和基を有する化合物の和1 0 0質量部に対し、該（a）成分が1 0質量部乃至4 0質量部、該（b）成分が1 0質量部乃至5 0質量部、該（c）成分が1質量部乃至1 0質量部、該（d）成分が0、

1 質量部乃至 5 質量部である、インプリント用光硬化性組成物である。

(a) : 一次粒子径が 1 nm 乃至 100 nm の、エチレン性不飽和基を有する官能基で表面修飾されたシリカ粒子

(b) : エチレン性不飽和基を有する単官能 (メタ) アクリレート化合物

(c) : エチレン性不飽和基を有するポリロタキサン

(d) : 光ラジカル開始剤

[0011] 本発明のインプリント用光硬化性組成物はさらに、該組成物に含まれるエチレン性不飽和基を有する化合物の和 100 質量部に対し、5 質量部乃至 50 質量部の下記 (e) 成分及び／又は下記 (f) 成分を含有してもよい。

(e) : エチレン性不飽和基を有する、芳香環を含まない多官能 (メタ) アクリレート化合物 (ただし、前記 (c) 成分のポリロタキサン及び (f) 成分のウレタン (メタ) アクリレート化合物又はエポキシ (メタ) アクリレート化合物を除く。)

(f) : エチレン性不飽和基を有する、ウレタン (メタ) アクリレート化合物又はエポキシ (メタ) アクリレート化合物 (ただし、前記 (c) 成分のポリロタキサンを除く。)

[0012] 本発明のインプリント用光硬化性組成物はさらに、該組成物に含まれるエチレン性不飽和基を有する化合物の和 100 質量部に対し 0.05 質量部乃至 3 質量部の下記 (g) 成分及び／又は該組成物に含まれるエチレン性不飽和基を有する化合物の和 100 質量部に対し 0.1 質量部乃至 3 質量部の下記 (h) 成分を含有してもよい。

(g) : フェノール系酸化防止剤

(h) : スルフィド系酸化防止剤

[0013] 前記 (a) 成分のエチレン性不飽和基を有する官能基で表面修飾されたシリカ粒子が、例えば二価の連結基を介してケイ素原子と結合した (メタ) アクリロイルオキシ基で表面修飾されたシリカ粒子である。該二価の連結基は、例えば、炭素原子数 1 乃至 5 のアルキレン基、好ましくは炭素原子数 2 又は 3 のアルキレン基である。

- [0014] 前記（e）成分の芳香環を含まない多官能（メタ）アクリレート化合物が、2種以上の化合物から構成されてもよい。その場合、該2種以上の化合物のうち少なくとも1種の化合物は脂環式炭化水素基を有する。
- [0015] 前記インプリント用光硬化性組成物は、その硬化物の波長589nmにおける屈折率 n_D が1.49以上であり、かつ該硬化物のアッペ数 ν_D が53以上である。前記屈折率 n_D 、前記アッペ数 ν_D はいずれも高い値ほど好ましいが、例えば、屈折率 n_D は1.49以上1.55以下、アッペ数 ν_D は53以上60以下の範囲であればよい。
- [0016] 本発明の第二態様は、前記インプリント用光硬化性組成物の硬化物である。
- [0017] 本発明の第三態様は、前記インプリント用光硬化性組成物をインプリント成形する工程を含む、樹脂レンズの製造方法である。
- [0018] 本発明の第四態様は、インプリント用光硬化性組成物の成形体の製造方法であって、前記インプリント用光硬化性組成物を、接し合う支持体と鋳型との間の空間、又は分割可能な鋳型の内部の空間に充填する工程、及び該空間に充填されたインプリント用光硬化性組成物を露光して光硬化する工程を含む、成形体の製造方法である。前記鋳型はモールドとも称する。
- [0019] 本発明の成形体の製造方法において、前記光硬化する工程の後、得られた光硬化物を取り出して離型する工程、並びに、該光硬化物を、該離型する工程の前、中途又は後において加熱する工程をさらに含んでもよい。
- [0020] 前記離型する工程後、前記加熱する工程の前に有機溶媒を用いた現像工程をさらに含んでもよい。
- [0021] 本発明の成形体の製造方法において、該成形体は、例えばカメラモジュール用レンズである。

発明の効果

- [0022] 本発明のインプリント用光硬化性組成物は、前記（a）成分乃至前記（d）成分を含み、さらに任意で、前記（e）成分及び／又は前記（f）成分、並びに前記（g）成分及び／又は前記（h）成分を含む。そのため、該光硬化性組成物から得られる硬化物及び成形体が、光学デバイス、例えば、高解像

度カメラモジュール用のレンズとして望ましい光学特性、すなわち高アップベ数、高屈折率及び低複屈折を示す。また、本発明の光硬化性組成物から得られる硬化物及び成形体は、該硬化物及び成形体の上層の反射防止層が175℃での熱処理によってクラック、シワがいずれも発生せず、さらに有機溶媒を用いた現像工程においてクラックが発生しない。

発明を実施するための形態

[0023] 本発明のインプリント用光硬化性組成物の各成分について、より詳細に説明する。なお、本発明において、エチレン性不飽和基とは、2つの炭素原子間に二重結合を有する基、例えば、 $(CH_2=CH)-$ 基及び $[CH_2=C(CH_3)]-$ 基が挙げられる。本発明のインプリント用光硬化性組成物に含まれるエチレン性不飽和基を有する化合物は、(a)成分乃至(c)成分であり、該組成物が前記(e)成分及び(f)成分の少なくとも一方を含有する場合これらの成分も該当する。

[0024] [(a)成分：エチレン性不飽和基を有する官能基で表面修飾されたシリカ粒子]

本発明のインプリント用光硬化性組成物の(a)成分として使用可能な、エチレン性不飽和基を有する官能基で表面修飾されたシリカ粒子は、一次粒子径が1nm乃至100nmである。ここで、一次粒子とは、紛体を構成する粒子であり、この一次粒子が凝集した粒子を二次粒子という。前記一次粒子径は、ガス吸着法(BET法)により測定される前記エチレン性不飽和基を有する官能基で表面修飾されたシリカ粒子の比表面積(単位質量あたりの表面積)S、該表面修飾されたシリカ粒子の密度 ρ 、及び一次粒子径Dとの間に成り立つ関係式： $D = 6 / (\rho S)$ から算出することができる。該関係式から算出される一次粒子径は、平均粒子径であり、一次粒子の直径である。また、前記エチレン性不飽和基を有する官能基で表面修飾されたシリカ粒子は、例えば、二価の連結基を介してケイ素原子と結合した(メタ)アクリロイルオキシ基で表面修飾されている。上記エチレン性不飽和基を有する官能基で表面修飾されたシリカ粒子を用いる際には、該表面修飾されたシリカ粒

子をそのまま用いてもよく、該表面修飾されたシリカ粒子を分散媒である有機溶剤に予め分散させたコロイド状態のもの（コロイド粒子が分散媒に分散したゾル）を用いてもよい。該表面修飾されたシリカ粒子を含むゾルを用いる場合、固形分の濃度が10質量%乃至60質量%の範囲のゾルを用いることができる。

[0025] 前記エチレン性不飽和基を有する官能基で表面修飾されたシリカ粒子を含むゾルとして、例えば、MEK-AC-2140Z、MEK-AC-4130Y、MEK-AC-5140Z、PGM-AC-2140Y、PGM-AC-4130Y、MIBK-AC-2140Z、MIBK-SD-L（以上、日産化学工業（株）製）、及びELCOM（登録商標）V-8802、同V-8804（以上、日揮触媒化成（株）製）を採用することができる。

[0026] 本発明のインプリント用光硬化性組成物の（a）成分の含有量は、該組成物に含まれるエチレン性不飽和基を有する化合物の和100質量部に対して、10質量部乃至40質量部、好ましくは15質量部乃至35質量部である。該（a）成分の含有量が10質量部より少ないと、前記インプリント用光硬化性組成物から得られた硬化物及び成形体の上層に成膜される反射防止層のクラックを抑制できない虞があり、40質量部より多いと、該硬化物及び成形体にヘイズが生じ、透過率が低下する虞がある。

[0027] 上記（a）成分のエチレン性不飽和基を有する官能基で表面修飾されたシリカ粒子は、1種単独で又は2種以上を組み合わせで使用することができる。

[0028] [（b）成分：エチレン性不飽和基を有する単官能（メタ）アクリレート化合物]

本発明のインプリント用光硬化性組成物の（b）成分として使用可能な、エチレン性不飽和基を有する単官能（メタ）アクリレート化合物は、該化合物1分子中に（メタ）アクリロイルオキシ基を1つ有する化合物である。該単官能（メタ）アクリレート化合物として、例えば、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、n-ブチル（メタ）アクリレート、tert-ブチル（メタ）アクリレート、n-ヘキシル（メタ）アクリレート

、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、イソステアリル（メタ）アクリレート、シクロペンチル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、3,3,5-トリメチルシクロヘキシル（メタ）アクリレート、4-tert-ブチルシクロヘキシル（メタ）アクリレート、メンチル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、ノルボルニル（メタ）アクリレート、1-アダマンチル（メタ）アクリレート、2-アダマンチル（メタ）アクリレート、2-メチルアダマンタン-2-イル（メタ）アクリレート、2-エチルアダマンタン-2-イル（メタ）アクリレート、トリシクロ[5.2.1.0(2,6)]デカニル（メタ）アクリレート、トリシクロ[5.2.1.0(2,6)]デカニルオキシエチル（メタ）アクリレートが挙げられる。その中でも、屈折率の観点から、脂環構造を有する脂環式（メタ）アクリレート化合物を用いることが好ましい。

[0029] 前記エチレン性不飽和基を有する単官能（メタ）アクリレート化合物として市販品を用いてもよく、例えば、ビスコート#155、IBXA、ADMA（以上、大阪有機化学工業（株）製）、NKエステルA-IB、同IB、A-S、S、S-1800A、A-1800M（以上、新中村化学工業（株）製）、及びファンクリル（登録商標）FA-511AS、同FA-512AS、同FA-513AS、同FA-512M、同FA-512MT、同FA-513M（以上、日立化成（株）製）が挙げられる。

[0030] 本発明のインプリント用光硬化性組成物の（b）成分の含有量は、該組成物に含まれるエチレン性不飽和基を有する化合物の和100質量部に対して、10質量部乃至50質量部、好ましくは20質量部乃至45質量部である。該（b）成分の含有量が10質量部より少ないと、前記インプリント用光硬化性組成物から得られた硬化物及び成形体の複屈折の低減効果が不十分となる虞があり、50質量部より多いと、該硬化物及び成形体の架橋密度が低下し加熱処理時に硬化物及び成形体の形状が変形する虞がある。

[0031] 上記（b）成分のエチレン性不飽和基を有する単官能（メタ）アクリレート

化合物は、1種単独で又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

[0032] [(c) 成分：エチレン性不飽和基を有するポリロタキサン]

本発明のインプリント用光硬化性組成物の(c)成分として使用可能なエチレン性不飽和基を有するポリロタキサンは、環状分子の開口部が直鎖状分子によって串刺し状に包接された擬ポリロタキサンの両端に前記環状分子が脱離しないように封鎖基を配置され、該環状分子がエチレン性不飽和基を有する。該環状分子がエチレン性不飽和基を有するポリロタキサンの構成要素である、環状分子、直鎖状分子及び封鎖基について、説明する。

[0033] <c-1. 環状分子>

(c)成分のエチレン性不飽和基を有するポリロタキサンの環状分子は、環状であり且つ開口部を有し、直鎖状分子によって串刺し状に包接されるものであれば、特に限定されない。該エチレン性不飽和基を有するポリロタキサンの構成要素は、環状分子が好ましく、該エチレン性不飽和基は該環状分子に直接結合していても、スペーサーを介して結合していてもよい。該スペーサーとしては、特に限定されないが、例えば、アルキレン基、アルキレンオキシド基、ヒドロキシアルキレン基、カルバモイル基、アクリル酸エステル鎖、ポリアルキレンエーテル鎖、及びポリアルキレンカーボネート鎖が挙げられる。前記環状分子として、例えば、 α -シクロデキストリン、 β -シクロデキストリン及び γ -シクロデキストリンからなる群から選択するのが好ましい。

[0034] <c-2. 直鎖状分子>

(c)成分のエチレン性不飽和基を有するポリロタキサンの直鎖状分子は、用いる環状分子の開口部に串刺し状に包接され得るものであれば、特に限定されない。例えば、該直鎖状分子として、特許文献4に例示された化合物(ポリマー)が挙げられ、それらの中で、ポリエチレングリコール、ポリイソブレン、ポリイソブチレン、ポリブタジエン、ポリプロピレングリコール、ポリテトラヒドロフラン、ポリジメチルシロキサン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリビニルアルコール及びポリビニルメチルエーテルからなる群

から選ばれるポリマーが好ましく、特にポリエチレングリコールが好ましい。

[0035] 前記直鎖状分子は、その重量平均分子量が1,000以上、好ましくは3,000~100,000、より好ましくは6,000~50,000である。(c)成分のエチレン性不飽和基を有するポリロタキサンにおいて、(環状分子、直鎖状分子)の組合せが、(α -シクロデキストリン由来、ポリエチレングリコール由来)であるのが好ましい。

[0036] <c-3. 封鎖基>

(c)成分のエチレン性不飽和基を有するポリロタキサンの封鎖基は、擬ポリロタキサンの両端に配置され、用いる環状分子が脱離しないように作用する基であれば、特に限定されない。例えば、封鎖基として、特許文献4に例示された封鎖基が挙げられ、それらの中で、ジニトロフェニル基類、シクロデキストリン類、アダマンチル基類、トリチル基類、フルオレセイン類、シルセスキオキサン類、及びピレン類からなる群から選ばれる封鎖基が好ましく、より好ましくはアダマンチル基類又はシクロデキストリン類である。該封鎖基は、例えば-NH-C(=O)-基を介して、前記直鎖状分子と結合している。

[0037] 前記エチレン性不飽和基を有するポリロタキサンとして市販品を用いてもよく、例えば、セルム(登録商標)スーパーポリマーSA1303P、同SA2403P、同SA3403P、同SM1303P、同SM2403P、同3403P(以上、アドバンスト・ソフトマテリアルズ(株)製)が挙げられる。

[0038] 本発明のインプリント用光硬化性組成物の(c)成分の含有量は、該組成物に含まれるエチレン性不飽和基を有する化合物の和100質量部に対して、1質量部乃至10質量部、好ましくは3質量部乃至7質量部である。該(c)成分の含有量が1質量部より少ないと、有機溶媒を用いた現像工程において硬化物にクラックが発生することを抑制する効果が不十分となる虞があり、10質量部より多いと、低弾性率化により加熱時の該硬化物及び成形体の

形状変化が増加する虞がある。

[0039] 上記（c）成分のエチレン性不飽和基を有するポリロタキサンは、1種単独で又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

[0040] [（d）成分：光ラジカル開始剤]

本発明のインプリント用光硬化性組成物の（d）成分として使用可能な光ラジカル開始剤として、例えば、アルキルフェノン類、ベンゾフェノン類、ミヒラー（M i c h l e r）のケトン類、アシルホスフィンオキシド類、ベンゾイルベンゾエート類、オキシムエステル類、テトラメチルチウラムモノスルフィド類及びチオキサントン類が挙げられ、特に、光開裂型の光ラジカル重合開始剤が好ましい。前記光ラジカル開始剤として市販品、例えば、I R G A C U R E（登録商標）184、同369、同651、同500、同819、同907、同784、同2959、同C G I 1700、同C G I 1750、同C G I 1850、同C G 24-61、同T P O、同1116、同1173（以上、B A S F ジャパン（株）製）、及びE S A C U R E K I P 150、同K I P 65 L T、同K I P 100 F、同K T 37、同K T 55、同K T O 46、同K I P 75（以上、L a m b e r t i 社製）を採用することができる。

[0041] 本発明のインプリント用光硬化性組成物の（d）成分の含有量は、該組成物に含まれるエチレン性不飽和基を有する化合物の和100質量部に対し0.1質量部乃至5質量部、好ましくは0.5質量部乃至3質量部である。該（d）成分の含有量が0.1質量部より少ないと、前記インプリント用光硬化性組成物から得られる硬化物及び成形体の強度が低下する虞があり、5質量部より多いと、該硬化物及び成形体の耐熱黄変性が悪化する虞がある。

[0042] 上記（d）成分の光ラジカル開始剤は、1種単独で又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

[0043] [（e）成分：エチレン性不飽和基を有する、芳香環を含まない多官能（メタ）アクリレート化合物]

本発明のインプリント用光硬化性組成物の（e）成分として使用可能な、芳

香環を含まない多官能（メタ）アクリレート化合物は、該化合物 1 分子中に（メタ）アクリロイルオキシ基を少なくとも 2 つ有し、前記（c）成分のポリロタキサン及び後述する（f）成分のウレタン（メタ）アクリレート化合物又はエポキシ（メタ）アクリレート化合物を除く、芳香環を含まない化合物である。ここで芳香環とは、ヒュッケル則を満たす炭素環又は複素環、例えば、ベンゼン、ナフタレン、アズレン、アントラセン、テトラセン、ペンタセン、フェナントレン、ピレン、フラン、チオフェン、ピロール、ピラゾール、イミダゾール、オキサゾール、チアゾール、ピリジン、ピリダジン、ピリミジン、ピラジン及びトリアジンが挙げられる。したがって、芳香環を含まないとは、ヒュッケル則を満たす炭素環又は複素環を含まないことを意味する。該芳香環を含まない多官能（メタ）アクリレート化合物として、例えば、エチレングリコールジ（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、エトキシ化トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、エトキシ化グリセリントリ（メタ）アクリレート、エトキシ化ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、エトキシ化ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、ポリグリセリンモノエチレンオキサイドポリ（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、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、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、トリシクロデカンジメタノールジ（メタ）アクリレート、1, 3-アダマンタンジオールジ（メタ）アクリレート、1, 4-シクロヘキサンジメタノールジ（メタ）アクリレート、1, 4-ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、1, 6-ヘキサンジジオールジ（メタ）アクリレート、1, 9-ノナンジオールジ（メタ）アクリレート、及びイソシアヌル酸トリス（2-アクリロイルオキシエチル）が挙げられる。

[0044] 前記芳香環を含まない多官能（メタ）アクリレート化合物として市販品を用いてもよく、例えば、NK エステル A-200、同 A-400、同 A-600、同 A-1000、同 A-9300、同 A-9300-1CL、同 1G

、同 2 G、同 3 G、同 4 G、同 9 G、同 1 4 G、同 2 3 G、同 A-G L Y-3 E、同 A-G L Y-9 E、同 A-G L Y-2 0 E、同 A-T M P T-3 E O、同 A-T M P T-9 E O、同 A T M-4 E、同 A T M-3 5 E、同 A-D P H、同 A-T M P T、同 A-D C P、同 A-H D-N、同 A-N O D-N、同 A D-T M P、同 A-D O G、同 T M P T、同 D C P、同 N P G、同 H D-N、同 N O D-N、同 D-T M P（以上、新中村化学工業（株）製）、K A Y A R A D（登録商標）D P H A、同 N P G D A、同 P E T 3 0、同 D P E A-1 2、同 P E G 4 0 0 D A、同 R P-1 0 4 0（以上、日本化薬（株）製）、M-2 1 0、M-3 5 0（以上、東亜合成（株）製）が挙げられる。

[0045] 本発明のインプリント用光硬化性組成物が（e）成分を含む場合、その含有量は、該組成物に含まれるエチレン性不飽和基を有する化合物の和 1 0 0 質量部に対して、5 質量部乃至 5 0 質量部、好ましくは 5 質量部乃至 3 0 質量部である。該（e）成分の含有量が 5 質量部より少ないと、前記インプリント用光硬化性組成物から得られた硬化物及び成形体の架橋密度が低下し加熱処理時に硬化物及び成形体の形状が変形し、5 0 質量部より多いと、該硬化物及び成形体の複屈折の低減効果が不十分となる虞がある。

[0046] 上記（e）成分の芳香環を含まない多官能（メタ）アクリレート化合物は、1 種単独で又は 2 種以上を組み合わせ使用することができる。

[0047] [（f）成分：エチレン性不飽和基を有する、ウレタン（メタ）アクリレート化合物又はエポキシ（メタ）アクリレート化合物]

本発明のインプリント用光硬化性組成物の（f）成分として使用可能なウレタン（メタ）アクリレート化合物は、1 分子中に（メタ）アクリロイルオキシ基を少なくとも 2 つ及び“ —NH—C(=O)—O— ”で表されるウレタン構造を少なくとも 2 つ有する化合物である。該ウレタン（メタ）アクリレート化合物として、例えば、E B E C R Y L（登録商標）2 3 0、同 2 7 0、同 2 8 0 / 1 5 1 B、同 2 8 4、同 4 4 9 1、同 4 6 8 3、同 4 8 5 8、同 8 3 0 7、同 8 4 0 2、同 8 4 1 1、同 8 8 0 4、同 8 8 0 7、同 9 2 7 0

、同8800、同294/25HD、同4100、同4220、同4513、同4738、同4740、同4820、同8311、同8465、同9260、同8701、KRM7735、同8667、同8296（以上、ダイセル・オルネクス（株）製）、UV-2000B、UV-2750B、UV-3000B、UV-3200B、UV-3210EA、UV-3300B、UV-3310B、UV-3500B、UV-3520EA、UV-3700B、UV-6640B、UV-6630B、UV-7000B、UV-7510B、UV-7461TE（以上、日本合成化学（株）製）、UA-306H、UA-306T、UA-306I、UA-510H、UF-8001G（以上、共栄社化学（株）製）、M-1100、M-1200（以上、東亜合成（株）製）、及びNKオリゴU-2PPA、同U-6LPA、同U-200PA、U-200PA、同U-160TM、同U-290TM、同UA-4200、同UA-4400、同UA-122P、同UA-7100、同UA-W2A（以上、新中村化学工業（株）製）が挙げられる。

[0048] 本発明のインプリント用光硬化性組成物の（f）成分として使用可能なエポキシ（メタ）アクリレート化合物は、1分子中にエポキシ環を少なくとも2つ有する化合物と（メタ）アクリル酸とを反応させたエステルである。該エポキシ（メタ）アクリレート化合物として、例えば、EBECRYL（登録商標）645、同648、同860、同3500、同3608、同3702、同3708（以上、ダイセル・オルネクス（株）製）、DA-911M、DA-920、DA-931、DA-314、DA-212（以上、ナガセケムテックス（株）製）、HPEA-100（ケーエスエム（株）製）、及びユニディック（登録商標）V-5500、同V-5502、同V-5508（以上、DIC（株）製）が挙げられる。

[0049] 上記（f）成分のウレタン（メタ）アクリレート化合物又はエポキシ（メタ）アクリレート化合物として、該化合物1分子中に（メタ）アクリロイルオキシ基を2つ又は3つ有する化合物が好ましく用いられる。

[0050] 本発明のインプリント用光硬化性組成物が（f）成分を含む場合、その含有

量は、該組成物に含まれるエチレン性不飽和基を有する化合物の和100質量部に対して、5質量部乃至50質量部、好ましくは5質量部乃至30質量部である。該（f）成分の含有量が5質量部より少ないと、前記インプリント用光硬化性組成物から得られた硬化物及び成形体が脆性化することで加熱時に該硬化物及び成形体の耐クラック性が低下する虞があり、50質量部より多いと、架橋密度の低下により加熱時の該硬化物及び成形体の形状変化が増加する虞がある。

[0051] 上記（f）成分のウレタン（メタ）アクリレート化合物又はエポキシ（メタ）アクリレート化合物は、1種単独で又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

[0052] [（g）成分：フェノール系酸化防止剤]

本発明のインプリント用光硬化性組成物の（g）成分として使用可能なフェノール系酸化防止剤として、例えば、IRGANOX（登録商標）245、同1010、同1035、同1076、同1135（以上、BASFジャパン（株）製）、SUMILIZER（登録商標）GA-80、同GP、同MDP-S、同BBM-S、同WX-R（以上、住友化学（株）製）、及びアデカスタブ（登録商標）AO-20、同AO-30、同AO-40、同AO-50、同AO-60、同AO-80、同AO-330（以上、（株）ADEKA製）が挙げられる。

[0053] 本発明のインプリント用光硬化性組成物が（g）成分を含有する場合、その含有量は、エチレン性不飽和基を有する化合物の和100質量部に対し、0.05質量部乃至3質量部、好ましくは0.1質量部乃至1質量部である。

[0054] 上記（g）成分のフェノール系酸化防止剤は、1種単独で又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

[0055] [（h）成分：スルフィド系酸化防止剤]

本発明のインプリント用光硬化性組成物の（h）成分として使用可能なスルフィド系酸化防止剤として、例えば、アデカスタブ（登録商標）AO-412S、同AO-503（以上、（株）ADEKA製）、IRGANOX（登

録商標) P S 8 0 2、同 P S 8 0 0 (以上、B A S F 社製)、及び S U M I L I Z E R (登録商標) T P - D (住友化学(株)製)が挙げられる。

[0056] 本発明のインプリント用光硬化性組成物が (h) 成分を含む場合、その含有量は、該組成物に含まれるエチレン性不飽和基を有する化合物の和 1 0 0 質量部に対し、0. 1 質量部乃至 3 質量部、好ましくは 0. 1 質量部乃至 1 質量部である。

[0057] 上記 (h) 成分のスルフィド系酸化防止剤は、1 種単独で又は 2 種以上を組み合わせて使用することができる。

[0058] <その他添加剤>

さらに本発明のインプリント用光硬化性組成物は、本発明の効果を損なわない限りにおいて、必要に応じて、連鎖移動剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定化剤、レベリング剤、レオロジー調整剤、シランカップリング剤等の接着補助剤、顔料、染料、消泡剤などを含有することができる。

[0059] <インプリント用光硬化性組成物の調製方法>

本発明のインプリント用光硬化性組成物の調製方法は、特に限定されない。調製法としては、例えば、(a) 成分、(b) 成分、(c) 成分及び (d) 成分、並びに所望により (e) 成分及び／又は (f) 成分、(g) 成分及び／又は (h) 成分を所定の割合で混合し、均一な溶液とする方法が挙げられる。

[0060] また、溶液に調製した本発明のインプリント用光硬化性組成物は、孔径が 0. 1 μ m 乃至 5 μ m のフィルターなどを用いてろ過した後、使用することが好ましい。

[0061] <硬化物>

本発明のインプリント用光硬化性組成物を、露光 (光硬化) して、硬化物を得ることができ、本発明は該硬化物も対象とする。露光する光線としては、例えば、紫外線、電子線及び X 線が挙げられる。紫外線照射に用いる光源としては、例えば、太陽光線、ケミカルランプ、低圧水銀灯、高圧水銀灯、メタルハライドランプ、キセノンランプ、及び U V - L E D が使用できる。ま

た、露光後、硬化物の物性を安定化させるためにポストベークを施してもよい。ポストベークの方法としては、特に限定されないが、通常、ホットプレート、オーブン等を使用して、50℃乃至260℃、1分乃至24時間の範囲で行われる。

[0062] 本発明のインプリント用光硬化性組成物を光硬化することにより得られる硬化物は、アッペ数 n_D が53以上と高いものであり、波長589nm（D線）における屈折率 n_D が1.49以上である。そのため、本発明のインプリント用光硬化性組成物は、樹脂レンズ形成用として好適に使用することができる。

[0063] <成形体>

本発明のインプリント用光硬化性組成物は、例えばインプリント成形法を使用することによって、硬化物の形成と並行して各種成形体を容易に製造することができる。成形体を製造する方法としては、例えば接し合う支持体と鋳型との間の空間、又は分割可能な鋳型の内部の空間に本発明のインプリント用光硬化性組成物を充填する工程、該空間に充填されたインプリント用光硬化性組成物を露光して光硬化する工程、該光硬化する工程により得られた光硬化物を取り出して離型する工程、並びに、該光硬化物を、該離型する工程の前、中途又は後において加熱する工程を含む方法が挙げられる。その際、前記光硬化する工程により得られた光硬化物を取り出して離型する工程の後、前記加熱する工程の前に有機溶媒にて未硬化部を洗浄・除去する現像工程をさらに含んでもよい。前記未硬化部を作製する手法としては、特に制限はないが、マスク露光、投影露光等により所定の位置のみを露光することで、露光されない部分すなわち未硬化部を作製することができる。さらに、必要に応じて、前記現像工程後の光硬化物を、再度露光して光硬化してもよい。

[0064] 上記露光して光硬化する工程は、前述の硬化物を得るための条件を適用して実施することができる。さらに、上記光硬化物を加熱する工程の条件としては、特に限定されないが、通常、50℃乃至260℃、1分乃至24時間の範囲から適宜選択される。また、加熱手段としては、特に限定されないが、

例えば、ホットプレート及びオーブンが挙げられる。このような方法によって製造された成形体は、カメラモジュール用レンズとして好適に使用することができる。

実施例

[0065] 以下、実施例を挙げて、本発明をより具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に限定されるものではない。なお、下記実施例及び比較例において、試料の調製及び物性の分析に用いた装置及び条件は、以下の通りである。

[0066] (1) 攪拌脱泡機

装置：(株)シンキー製 自転・公転ミキサー あわとり練太郎(登録商標) ARE-310

(2) UV露光

装置：シーシーエス(株)製 バッチ式UV-LED照射装置(波長365nm)

(3) 屈折率 n_D 、アッペ数 ν_D

装置：アントンパール社製 多波長屈折計 Abbe mat MW

測定温度：23℃

(4) 複屈折測定

装置：(株)フォトリックラティス製、WPA-100

条件：波長=543nm、温度=室温

(5) デジタルマイクロスコープ(有機溶媒を用いた現像工程における耐クラック性の評価)

装置：(株)ハイロックス製 KH-7700、MXG-2500REZ

条件：反射(暗視野)、Low-Range、100倍

(6) 反射防止層の成膜

装置：神港精機(株)製 SRV4300シリーズ

方式：RFスパッタ・マグネトロン方式

条件：ターゲット材=SiO₂、ターゲット・基板間の垂直距離=100mm、

温度＝室温、スパッタ時間＝29分

(7) 光学顕微鏡（反射防止膜の観察）

装置：（株）キーエンス製 VHX-1000、VH-Z1000R

条件：反射（明視野）、対物500倍

(8) レンズ成型

装置：明昌機工（株）製 6インチ対応ナノインプリンター

光源：高圧水銀灯、i線バンドパスフィルターHB0365（朝日分光（株）製）を介して露光

成型条件：押し付け圧100N、20mW/cm²×300秒

(9) レンズ高さ測定

装置：三鷹光器（株）製 非接触表面性状測定装置PF-60

[0067] 各製造例、実施例及び比較例において使用した化合物の供給元は以下の通りである。

A-DCP：新中村化学工業（株）製 商品名：NKエステル A-DCP

MEK-AC-2140Z：日産化学工業（株）製 商品名：オルガノシリカゾル MEK-AC-2140Z

FA-513AS：日立化成（株）製 商品名：ファンクリル（登録商標）

FA-513AS

FA-512AS：日立化成（株）製 商品名：ファンクリル（登録商標）

FA-512AS

SA1303P：アドバンスト・ソフトマテリアルズ（株）製 商品名：セルム（登録商標）スーパーポリマーSA1303P

IBA：大阪有機化学工業（株）製 商品名：IBXA

UA-4200：新中村化学工業（株）製 商品名：NKオリゴ UA-4200

I184：BASF社製 商品名：Irgacure（登録商標）184

I245：BASF社製 商品名：Irganox（登録商標）245

AO-503：（株）ADEKA製 商品名：アデカスタブ（登録商標）A

0-503

[0068] [製造例1]

500 mLナスフラスコに、(e) 前記芳香環を含まない多官能(メタ) アクリレート化合物としてA-DCP 200 gを秤量し、メチルエチルケトン(以下、本明細書ではMEKと略称する。) 200 gにて溶解させた。その後、(a) 前記エチレン性不飽和基を有する官能基で表面修飾されたシリカ粒子として、MEK-AC-2140Z((メタ) アクリロイルオキシ基で表面修飾された一次粒子径10 nm~15 nmのシリカ粒子、固形分45質量%のMEK分散液) 441 gを加え、攪拌して均一化した。その後、エバポレーターを用いて、50℃、減圧度133.3 Pa以下の条件でMEKを留去し、前記エチレン性不飽和基を有する官能基で表面修飾されたシリカ粒子のA-DCP分散液(該表面修飾されたシリカ粒子含有量50質量%)を得た。

[0069] [製造例2]

500 mLナスフラスコに、(b) 単官能(メタ) アクリレート化合物としてFA-513AS 100 gを秤量し、MEK 100 gにて溶解させた。その後、(a) 前記エチレン性不飽和基を有する官能基で表面修飾されたシリカ粒子として、MEK-AC-2140Z((メタ) アクリロイルオキシ基で表面修飾された一次粒子径10 nm~15 nmのシリカ粒子、固形分45質量%のMEK分散液) 222 gを加え、攪拌して均一化した。その後、エバポレーターを用いて、50℃、減圧度133.3 Pa以下の条件でMEKを留去し、前記エチレン性不飽和基を有する官能基で表面修飾されたシリカ粒子のFA-513AS分散液(該表面修飾されたシリカ粒子含有量50質量%)を得た。

[0070] [製造例3]

500 mLナスフラスコに、(f) ウレタン(メタ) アクリレート化合物としてUA-4200 50.0 gを秤量し、MEK 50.0 gにて溶解させた。その後、(a) 前記エチレン性不飽和基を有する官能基で表面修飾さ

れたシリカ粒子として、MEK-AC-2140Z（（メタ）アクリロイルオキシ基で表面修飾された一次粒子径10nm～15nmのシリカ粒子、固形分45質量%のMEK分散液）111gを加え、攪拌して均一化した。その後、エバポレーターを用いて、60℃、減圧度133.3Pa以下の条件でMEKを留去し、前記エチレン性不飽和基を有する官能基で表面修飾されたシリカ粒子のUA-4200分散液（該表面修飾されたシリカ粒子含有量50質量%）を得た。

[0071] [製造例4]

500mLナスフラスコに、（e）前記エチレン性不飽和基を有する、芳香環を含まない多官能（メタ）アクリレート化合物としてA-DCP 20.0gを秤量した。その後、（c）前記エチレン性不飽和基を有するポリロタキサンとして、SA1303P（シクロデキストリンからなる環状分子の側鎖にアクリル基を有するポリロタキサン、固形分50質量%のMEK分散液）40.0gを加え、攪拌して均一化した。その後、エバポレーターを用いて、50℃、減圧度133.3Pa以下の条件でMEKを留去し、前記エチレン性不飽和基を有するポリロタキサンのA-DCP溶液（該エチレン性不飽和基を有するポリロタキサン含有量50質量%）を得た。

[0072] [実施例1]

（a）エチレン性不飽和基を有する官能基で表面修飾されたシリカ粒子として製造例1で得た前記A-DCP分散液の固形分、及び製造例2で得た前記FA-513AS分散液の固形分、（b）エチレン性不飽和基を有する単官能（メタ）アクリレート化合物としてFA-513AS、（c）エチレン性不飽和基を有するポリロタキサンとして、製造例4で得た前記A-DCP溶液の固形分、（d）光ラジカル開始剤としてI184、（e）エチレン性不飽和基を有する、芳香環を含まない多官能（メタ）アクリレート化合物としてA-DCP、（f）エチレン性不飽和基を有するウレタン（メタ）アクリレート化合物としてUA-4200、（g）フェノール系酸化防止剤としてI245、及び（h）スルフィド系酸化防止剤としてAO-503を、それ

ぞれ下記表 1 に記載の割合で配合した。なお、下記表 1 に示す A-D C P の割合は前記 A-D C P 分散液及び前記 A-D C P 溶液に含まれる A-D C P 成分を、F A-5 1 3 A S の割合は前記 F A-5 1 3 A S 分散液に含まれる F A-5 1 3 A S を含む。その後、配合物を 5 0℃で 1 6 時間振とうさせ、前記攪拌脱泡機を用いて 1 0 分間攪拌脱泡することで、インプリント用光硬化性組成物 1 を調製した。なお、下記表 1 中、「部」は「質量部」を表す。

[0073] [実施例 2 乃至実施例 5、比較例 1]

前記実施例 1 と同様の手順にて、(a) 成分乃至 (h) 成分を下記表 1 に示す割合で混合することで、インプリント用光硬化性組成物 2 乃至 6 を調製した。ただし、比較例 1 は (b) 成分及び (c) 成分を使用しない。

[0074]

[表1]

表 1

	(a)		(b)		(c)		(d)		(e)		(f)		(g)		(h)	
		部		部		部		部		部		部		部		部
実施例1	光硬化性 組成物1	MEK-AC- 2140Z	24	FA- 513AS	20	SA1303P	7	I184	1	A-DCP	20	UA-4200	29	1245	0.7	AO-503
実施例2	光硬化性 組成物2	MEK-AC- 2140Z	24	FA- 513AS	30	SA1303P	7	I184	1	A-DCP	15	UA-4200	24	1245	0.7	AO-503
実施例3	光硬化性 組成物3	MEK-AC- 2140Z	24	IBA	30	SA1303P	7	I184	1	A-DCP	15	UA-4200	24	1245	0.7	AO-503
実施例4	光硬化性 組成物4	MEK-AC- 2140Z	25	FA- 513AS FA- 512AS	30 10	SA1303P	3	I184	1	A-DCP	12.5	UA-4200	19.5	1245	0.7	AO-503
実施例5	光硬化性 組成物5	MEK-AC- 2140Z	30	FA- 513AS FA- 512AS	30 10	SA1303P	3	I184	1	A-DCP	10	UA-4200	17	1245	0.7	AO-503
比較例1	光硬化性 組成物6	MEK-AC- 2140Z	24	-	-	-	-	I184	1	A-DCP	30	UA-4200	46	1245	0.7	AO-503

[0075] [硬化膜の作製]

実施例1乃至実施例5及び比較例1で調製した各インプリント用光硬化性組

成物を、 $500\mu\text{m}$ 厚のシリコンゴム製スペーサーとともに、NOVEC（登録商標）1720（スリーエムジャパン（株）製）を塗布し乾燥することで離型処理したガラス基板2枚で挟み込んだ。この挟み込んだインプリント用光硬化性組成物を、前記UV-LED照射装置を用いて $30\text{mW}/\text{cm}^2$ で200秒間UV露光した。露光後得られた硬化物を、前記離型処理したガラス基板から剥離した後、 100°C のホットプレートで10分間加熱することで、直径 1cm 、厚さ 0.5mm の硬化膜を作製した。

[0076] [屈折率 n_D ・アッペ数 ν_D 評価]

前記の方法で作製した硬化膜の波長 589nm における屈折率 n_D 、及びアッペ数 ν_D を、前記多波長屈折計を用いて測定した。結果を下記表2に合わせて示す。

[0077] [有機溶媒を用いた現像工程における硬化膜の耐クラック性の評価]

実施例1乃至実施例5及び比較例1で調製した各インプリント用光硬化性組成物を適量、NOVEC（登録商標）1720（スリーエムジャパン（株）製）を塗布し乾燥することで離型処理したフォトマスク基板（開口部 1cm 角）上に滴下した。その後、 $500\mu\text{m}$ 厚のシリコンゴム製スペーサーを介して、4インチガラスウェハ（ 0.7mm 厚）で、前記離型処理したフォトマスク基板上のインプリント用光硬化性組成物を挟み込んだ。前記4インチガラスウェハは、信越化学工業（株）製接着補助剤（製品名：KBM-5103）をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（以下、本明細書ではPGMEAと略称する。）で30質量%に希釈した溶液を塗布し乾燥することで密着処理したものである。この挟み込んだ光硬化性組成物を、前記UV-LED照射装置を用いて $115\text{mW}/\text{cm}^2$ で2.2秒間UV露光した。露光後得られた硬化物を、前記離型処理したフォトマスク基板から剥離した後、攪拌されたPGMEA中に浸漬（現像）し、さらにPGMEAでリンスして未露光部を除去することで、前記密着処理した4インチガラスウェハ上に、 1cm 角、厚さ 0.5mm の硬化膜を作製した。得られた硬化膜を、前記（株）ハイロックス製デジタルマイクロスコープにて硬化膜の側

面を観察し、クラックが確認されるものを×、クラックが観測されないものを○と判定した。結果を下記表2に合わせて示す。

[0078] [硬化膜の複屈折測定]

実施例1乃至実施例5及び比較例1で調製した各インプリント用光硬化性組成物0.030gを、NOVEC（登録商標）1720（スリーエムジャパン（株）製）を塗布し乾燥することで離型処理したガラス基板上に秤量した。その後、500μm厚のシリコンゴム製スペーサーを介して、石英基板（4cm角、1mm厚）で、前記離型処理したガラス基板上のインプリント用光硬化性組成物を挟み込んだ。前記石英基板は、信越化学工業（株）製接着補助剤（製品名：KBM-5103）をPGMEAで30質量%に希釈した溶液を塗布し乾燥することで密着処理したものである。この挟み込んだ光硬化性組成物を、前記UV-LED照射装置を用いて30mW/cm²で200秒間UV露光した。露光後得られた硬化物を、前記離型処理したガラス基板から剥離した後、100℃のホットプレートで10分間加熱することで、前記密着処理した石英基板上に、直径1cm、厚さ0.5mm及び質量0.030gの硬化膜を作製した。得られた硬化膜を、前記（株）フォトリソグラフィ製位相差測定装置にて、硬化膜内の位相差を測定した。硬化膜内で最大となる位相差（但し、外周部からおよそ1mmの部分は、断面構造に起因した位相差が発生する為、解析からは除外する。）を、硬化物の膜厚0.5mmで除することで、各硬化物の複屈折を算出した。複屈折が 2.5×10^{-5} 以下となる場合を○、 2.5×10^{-5} より高い場合を×と判定した。それぞれの結果を下記表2に合わせて示す。

[0079] [反射防止層（AR層）の成膜とその耐クラック性評価]

実施例1、2及び4並びに比較例1で調製した各インプリント用光硬化性組成物0.017gを、NOVEC（登録商標）1720（スリーエムジャパン（株）製）を塗布し乾燥することで離型処理したガラス基板上に秤量した。その後、300μm厚のシリコンゴム製スペーサーを介して、石英基板（6cm角、1mm厚）で、前記離型処理したガラス基板上のインプリント

用光硬化性組成物を挟み込んだ。前記石英基板は、信越化学工業（株）製接着補助剤（製品名：KBM-5103）をPGMEAで30質量%に希釈した溶液を塗布し乾燥することで密着処理したものである。この挟み込んだ光硬化性組成物を、前記UV-LED照射装置を用いて30mW/cm²で200秒間UV露光した。露光後得られた硬化物を、前記離型処理したガラス基板から剥離した後、100℃のホットプレートで10分間加熱することで、前記石英基板上に、直径1cm、厚さ0.3mm及び質量0.017gの硬化膜を作製した。

[0080] 前記石英基板上に作製された硬化膜上に、前記RFスパッタ装置を用いて前記成膜条件にて、膜厚200nmの酸化ケイ素層を反射防止層として成膜した。前記（株）キーエンス製光学顕微鏡を用いて、前記硬化膜上の反射防止層を観察しクラックの有無を確認した後、前記石英基板を175℃のホットプレートで2分30秒間加熱することで耐熱性試験を行った。耐熱性試験後の前記石英基板についても、前記（株）キーエンス製光学顕微鏡を用いて前記硬化膜上の反射防止層のクラックの有無を観察し、該反射防止層の耐クラック性を判定した。前記硬化膜上の反射防止層でクラックが視認できる場合を×、該硬化膜上の反射防止層でクラック、シワがいずれも視認できない場合を○と判定した。それぞれの結果を下記表2に合わせて示す。

[0081] [表2]

表2

		硬化膜の耐クラック性	複屈折	屈折率 n_D	アッベ数 ν_D	AR層の耐クラック性
実施例1	光硬化性組成物1	○	○	1.504	57	○
実施例2	光硬化性組成物2	○	○	1.506	57	○
実施例3	光硬化性組成物3	○	○	1.499	56	—
実施例4	光硬化性組成物4	○	○	1.509	56	○
実施例5	光硬化性組成物5	○	○	1.508	57	—
比較例1	光硬化性組成物6	×	×	1.499	57	○

[0082] (b) 成分と (c) 成分を含まない比較例 1 のインプリント用光硬化性組成物から作製した硬化膜は、有機溶媒を用いた現像工程後、該硬化膜の側面にクラックが発生するとともに、硬化物の複屈折も高い結果となった。上記の結果より、本発明のインプリント用光硬化性組成物から得られた硬化膜は、高アッベ数、高屈折率、低複屈折を示すとともに、該硬化膜の上層の反射防止層が 175℃での熱処理によってクラック、シワがいずれも発生せず、有機溶媒に曝されても硬化膜にクラックが発生しない、高解像度カメラモジュール用のレンズとして望ましい特性を有することが示された。

[0083] [レンズの作製]

実施例 1、2 及び 4 で調製した各インプリント用光硬化性組成物を、それぞれ、ニッケル製の鋳型（2 mm 径×300 μm 深さのレンズ型を、縦 3 列×横 5 列の計 15 個配置）及びナノインプリンターを用い、前述の成形体の製造方法に従って、支持体である石英基板上でレンズ形状に成形した。なお、使用した鋳型は、予め NOVEC（登録商標）1720（スリーエムジャパン（株）製）で離型処理した。また、使用したガラス基板は、予め信越化学工業（株）製接着補助剤（製品名：KBM-5103）を PGMEA で 30 質量％に希釈した溶液を塗布し乾燥することで密着処理した。前記鋳型から硬化物を外した後、該硬化物を 100℃のホットプレートで 10 分間加熱することで、前記密着処理したガラス基板上に凸レンズを作製した。

[0084] 前記ガラス基板上に得られた凸レンズについて、加熱試験前後のレンズ高さ（厚み）を前記非接触表面性状測定装置で測定し、その変化率を次式“ $\left[\left(\text{加熱前のレンズ高さ} - \text{加熱後のレンズ高さ} \right) / \text{加熱前のレンズ高さ} \right] \times 100$ ”から算出し、加熱による寸法安定性を評価した。また、加熱試験後の凸レンズにおけるクラックの発生の有無を、前記非接触表面性状測定装置に付属のマイクロ스코プで観察した。なお、加熱試験とは、ガラス基板上に得られた凸レンズを 175℃のホットプレートで 2 分 30 秒間加熱した後、室温（およそ 23℃）まで放冷する試験である。結果を下記表 3 に示す。

[0085]

[表3]

表 3

		加熱後 クラック	レンズ高さ/ μm		変化率/%
			加熱前	加熱後	
実施例1	光硬化性 組成物1	無し	298.77	298.16	0.20
実施例2	光硬化性 組成物2	無し	298.99	298.33	0.22
実施例4	光硬化性 組成物4	無し	302.81	302.02	0.26

[0086] 表3に示すように、本発明のインプリント用光硬化性組成物から得られた凸レンズは、175℃、2分30秒間の熱履歴を経てもレンズ高さの変化が小さく（変化率0.30%未満）、寸法安定性が高いという結果が得られた。

請求の範囲

[請求項1] 下記（a）成分、下記（b）成分、下記（c）成分、及び下記（d）成分を含むインプリント用光硬化性組成物であって、該組成物に含まれるエチレン性不飽和基を有する化合物の和100質量部に対し、該（a）成分が10質量部乃至40質量部、該（b）成分が10質量部乃至50質量部、該（c）成分が1質量部乃至10質量部、該（d）成分が0.1質量部乃至5質量部である、インプリント用光硬化性組成物。

（a）：一次粒子径が1nm乃至100nmの、エチレン性不飽和基を有する官能基で表面修飾されたシリカ粒子

（b）：エチレン性不飽和基を有する単官能（メタ）アクリレート化合物

（c）：エチレン性不飽和基を有するポリロタキサン

（d）：光ラジカル開始剤

[請求項2] さらに、前記組成物に含まれるエチレン性不飽和基を有する化合物の和100質量部に対し、5質量部乃至50質量部の下記（e）成分及び／又は下記（f）成分を含む、請求項1に記載のインプリント用光硬化性組成物。

（e）：エチレン性不飽和基を有する、芳香環を含まない多官能（メタ）アクリレート化合物（ただし、前記（c）成分のポリロタキサン及び（f）成分のウレタン（メタ）アクリレート化合物又はエポキシ（メタ）アクリレート化合物を除く。）

（f）：エチレン性不飽和基を有する、ウレタン（メタ）アクリレート化合物又はエポキシ（メタ）アクリレート化合物（ただし、前記（c）成分のポリロタキサンを除く。）

[請求項3] さらに、前記組成物に含まれるエチレン性不飽和基を有する化合物の和100質量部に対し0.05質量部乃至3質量部の下記（g）成分及び／又は前記組成物に含まれるエチレン性不飽和基を有する化合物

の和 100 質量部に対し 0.1 質量部乃至 3 質量部の下記 (h) 成分を含む、請求項 1 又は請求項 2 に記載のインプリント用光硬化性組成物。

(g) : フェノール系酸化防止剤

(h) : スルフィド系酸化防止剤

[請求項4] 前記 (a) 成分が、二価の連結基を介してケイ素原子と結合した (メタ) アクリロイルオキシ基で表面修飾されたシリカ粒子である、請求項 1 乃至請求項 3 のいずれか一項に記載のインプリント用光硬化性組成物。

[請求項5] 前記 (e) 成分の芳香環を含まない多官能 (メタ) アクリレート化合物が 2 種以上の化合物から構成され、該 2 種以上の化合物のうち少なくとも 1 種の化合物は脂環式炭化水素基を有する、請求項 2 に記載のインプリント用光硬化性組成物。

[請求項6] 前記インプリント用光硬化性組成物は、その硬化物の波長 589 nm における屈折率 n_D が 1.49 以上であり、かつ該硬化物のアッペ数 ν_D が 53 以上である、請求項 1 乃至請求項 5 のいずれか一項に記載のインプリント用光硬化性組成物。

[請求項7] 請求項 6 に記載のインプリント用光硬化性組成物の硬化物。

[請求項8] 請求項 1 乃至請求項 6 のいずれか一項に記載のインプリント用光硬化性組成物をインプリント成形する工程を含む、樹脂レンズの製造方法。

[請求項9] インプリント用光硬化性組成物の成形体の製造方法であって、請求項 1 乃至請求項 6 のいずれか一項に記載のインプリント用光硬化性組成物を、接し合う支持体と鋳型との間の空間、又は分割可能な鋳型の内部の空間に充填する工程、及び該空間に充填されたインプリント用光硬化性組成物を露光して光硬化する工程を含む、成形体の製造方法。

[請求項10] 前記光硬化する工程の後、得られた光硬化物を取り出して離型する工程、並びに、該光硬化物を、該離型する工程の前、中途又は後におい

て加熱する工程をさらに含む、請求項 9 に記載の成形体の製造方法。

[請求項11] 前記離型する工程後、前記加熱する工程の前に有機溶媒を用いた現像工程をさらに含む、請求項 10 に記載の成形体の製造方法。

[請求項12] 前記成形体がカメラモジュール用レンズである、請求項 9 乃至請求項 11 のいずれか一項に記載の成形体の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/021103

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. H01L21/027 (2006.01) i, C08F2/44 (2006.01) i, C08F290/10 (2006.01) i, C08K3/014 (2018.01) i, C08K3/36 (2006.01) i, C08L5/16 (2006.01) i, G02B3/00 (2006.01) i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl. H01L21/027, C08F2/44, C08F290/10, C08K3/014, C08K3/36, C08L5/16, G02B3/00

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2019

Registered utility model specifications of Japan 1996-2019

Published registered utility model applications of Japan 1994-2019

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2017-48288 A (KJ CHEMICALS CORP.) 09 March 2017, paragraphs [0016]-[0101] (Family: none)	1-12
A	WO 2016/194988 A1 (FUJIFILM CORPORATION) 08 December 2016, paragraphs [0019]-[0200] & US 2018/0072028 A1, paragraphs [0063]-[0406] & CN 107531030 A & KR 10-2017-0137817 A	1-12
A	WO 2016/171187 A1 (SUMITOMO CHEMICAL CO., LTD.) 27 October 2016, entire text, all drawings & KR 10-2017-0139600 A & TW 201704370 A	1-12



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
22.07.2019

Date of mailing of the international search report
30.07.2019

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/JP2019/021103

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2016/072356 A1 (ADVANCED SOFTMATERIALS INC.) 12 May 2016, paragraphs [0017]-[0076] & US 2017/0335044 A1, paragraphs [0037]-[0173] & EP 3216812 A1 & KR 10-2017-0081207 A & CN 107075047 A	1-12
A	JP 2011-46917 A (ADVANCED SOFTMATERIALS INC.) 10 March 2011, entire text, all drawings & WO 2011/105532 A1 & CN 102781986 A & KR 10-2013- 0008537 A	1-12

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01L21/027(2006.01)i, C08F2/44(2006.01)i, C08F290/10(2006.01)i, C08K3/014(2018.01)i, C08K3/36(2006.01)i, C08L5/16(2006.01)i, G02B3/00(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01L21/027, C08F2/44, C08F290/10, C08K3/014, C08K3/36, C08L5/16, G02B3/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2019年
日本国実用新案登録公報	1996-2019年
日本国登録実用新案公報	1994-2019年

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

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
A	JP 2017-48288 A (K J ケミカルズ株式会社)2017.03.09, 段落[0016] - [0101] (ファミリーなし)	1-12
A	WO 2016/194988 A1 (富士フイルム株式会社)2016.12.08, 段落[0019] - [0200] & US 2018/0072028 A1, 段落[0063] - [0406] & CN 107531030 A & KR 10-2017-0137817 A	1-12

☑ 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	「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
「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	「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
「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)	「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
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日

22.07.2019

国際調査報告の発送日

30.07.2019

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

植木 隆和

2 G

3706

電話番号 03-3581-1101 内線 3226

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2016/171187 A1 (住友化学株式会社)2016. 10. 27, 全文、全図 & KR 10-2017-0139600 A & TW 201704370 A	1-12
A	WO 2016/072356 A1 (アドバンスト・ソフトラテリアルズ株式会社)2016. 05. 12, 段落[0017] - [0076] & US 2017/0335044 A1, 段落[0037]-0 173] & EP 3216812 A1 & KR 10-2017-0081207 A & CN 107075047 A	1-12
A	JP 2011-46917 A (アドバンスト・ソフトラテリアルズ株式会社)2011. 03. 10, 全文、全図 & WO 2011/105532 A1 & CN 102781986 A & KR 10-2013-0008537 A	1-12