

(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
2014年7月3日(03.07.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/104136 A1

- (51) 国際特許分類:
C09D 201/00 (2006.01) G02B 5/20 (2006.01)
B32B 7/02 (2006.01) G02B 5/22 (2006.01)
B32B 27/00 (2006.01) G02B 5/26 (2006.01)
C08L 101/00 (2006.01) G02B 5/28 (2006.01)
C09D 7/12 (2006.01) H01L 27/14 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/084755
- (22) 国際出願日: 2013年12月25日(25.12.2013)
- (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 2012-288696 2012年12月28日(28.12.2012) 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番30号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 江副 利秀(EZOE Toshihide); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 嶋田 和人(SHIMADA Kazuto); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 園田 慎一郎(SONODA Shinichiro); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 高松 猛, 外(TAKAMATSU Takeshi et al.); 〒1050003 東京都港区西新橋一丁目7番13号 虎ノ門イーストビルディング9階 航栄特許事務所 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, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, 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: CURABLE RESIN COMPOSITION FOR FORMING INFRARED-REFLECTING FILM, INFRARED-REFLECTING FILM AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR, INFRARED CUT-OFF FILTER, AND SOLID-STATE IMAGING ELEMENT USING SAME

(54) 発明の名称: 赤外線反射膜形成用の硬化性樹脂組成物、赤外線反射膜及びその製造方法、並びに赤外線カットフィルタ及びこれを用いた固体撮像素子

(57) Abstract: A curable resin composition for forming an infrared-reflecting film is provided. Using said curable resin composition, an infrared-reflecting film that blocks infrared light can be formed without the use of vapor deposition. An infrared-reflecting film obtained using said curable resin composition, a method for manufacturing said infrared-reflecting film, and an infrared cut-off filter that blocks infrared light, including near-infrared light, are also provided. This curable resin composition for forming an infrared-reflecting film can be applied so as to form a film that is 50 to 250 nm thick and has an index of refraction of 1.65 to 2.00. Alternatively, this curable resin composition for forming an infrared-reflecting film can be applied so as to form a film that is 50 to 250 nm thick and has an index of refraction of 1.20 to 1.45.

(57) 要約: 蒸着によらないで赤外線遮光性を有する赤外線反射膜を形成し得る赤外線反射膜形成用の硬化性樹脂組成物、それにより得られる赤外線反射膜及びその製造方法、並びに近赤外線遮光性及び赤外線遮光性を有する赤外線カットフィルタを提供する。50~250nmの膜厚で塗布可能な、屈折率1.65~2.00の赤外線反射膜形成用の硬化性樹脂組成物、又は50~250nmの膜厚で塗布可能な、屈折率1.20~1.45の赤外線反射膜形成用の硬化性樹脂組成物。

WO 2014/104136 A1

明 細 書

発明の名称：

赤外線反射膜形成用の硬化性樹脂組成物、赤外線反射膜及びその製造方法、並びに赤外線カットフィルタ及びこれを用いた固体撮像素子

技術分野

[0001] 本発明は、本発明は、赤外線反射膜形成用の硬化性樹脂組成物、赤外線反射膜及びその製造方法、並びに赤外線カットフィルタ及びこれを用いた固体撮像素子に関する。

背景技術

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

このような赤外線カットフィルタとして、誘電体多層膜を用いたタイプのもものと、赤外線吸収剤を用いたタイプのもものが知られている。

誘電体多層膜を用いたタイプの赤外線カットフィルタとしては、例えば、基材として青ガラス基板を用いた赤外線カットフィルタ等が知られている。

また、赤外線吸収剤を用いたタイプとしては、構成材料の大部分がガラスとされた赤外線カットフィルタが主に知られている。

例えば、特許文献2等には、特定の銅錯体を使用した近赤外線吸収フィルタが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：日本国特開2012-28620号公報

特許文献2：日本国特開2012-185385号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 上述の誘電体多層膜は赤外線反射能を有することが知られ、従来、蒸着により形成することが行われているが、蒸着には250℃等の高温を要する。例えば、固体撮像素子の製造の製造に際し、カラーフィルタ層を有する基板上に、誘電体多層膜を形成することは、蒸着によりカラーフィルタ層が変性ないし劣化してしまう等の問題があった。そこで、蒸着によらないで赤外線反射能を有する機能層を形成することが検討されてきている。

[0005] また、上述の誘電体多層膜を用いたタイプの赤外線カットフィルタに用いられる青ガラス基板は近赤外線吸収能を有することが知られている。

しかしながら、青ガラス基板は脆く、例えば、固体撮像素子の製造に青ガラス基板を用いた赤外線カットフィルタを用いる場合、ダイシング等を行うことができないなどの製造適性に劣る等の問題があった。

そこで、青ガラス基板を用いないで、青ガラス基板を用いた場合と同等以上の近赤外線及び赤外線遮光性を有し、かつ蒸着によらない赤外線反射膜を有する赤外線カットフィルタの開発が検討されてきている。

また、固体撮像素子における基板の表面と、赤外線カットフィルタとが空間を挟んで相対していると、固体撮像素子が受光した光の入射角依存性が大きくなり、カラーシェーディングが問題になることがあった。

[0006] 本発明は、蒸着によらないで赤外線遮光性を有する赤外線反射膜を形成し得る赤外線反射膜形成用の硬化性樹脂組成物、それにより得られる赤外線反射膜及びその製造方法、並びに近赤外線遮光性及び赤外線遮光性を有する赤外線カットフィルタを提供することを目的とする。また、本発明は上記硬化性樹脂組成物を用いることにより、赤外線カットフィルタと、固体撮像素子における基板の表面とを空間を挟まずに密着させることができ、これによりカラーシェーディングが抑制された固体撮像素子を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 上記の課題は以下の手段により解決された。

[1]

50～250nmの膜厚で塗布可能な、屈折率1.65～2.00の赤外線反射膜形成用の硬化性樹脂組成物。

[2]

上記屈折率1.65～2.00の赤外線反射膜形成用の硬化性樹脂組成物が、金属酸化物粒子、バインダー及び分散剤を含有する、[1]に記載の赤外線反射膜形成用の硬化性樹脂組成物。

[3]

50～250nmの膜厚で塗布可能な、屈折率1.20～1.45の赤外線反射膜形成用の硬化性樹脂組成物。

[4]

上記屈折率1.20～1.45の赤外線反射膜形成用の硬化性樹脂組成物が、シロキサン樹脂を含有する、[3]に記載の赤外線反射膜形成用の硬化性樹脂組成物。

[5]

支持体上に、屈折率1.65～2.00の赤外線反射膜形成用の硬化性樹脂組成物を塗布してなる膜厚50～250nmの高屈折率層を2層以上と、

屈折率1.20～1.45の赤外線反射膜形成用の硬化性樹脂組成物を塗布してなる膜厚50～250nmの低屈折率層を2層以上とを有する赤外線反射膜。

[6]

上記高屈折率層と、上記低屈折率層とが交互に積層している、[5]に記載の赤外線反射膜。

[7]

前記屈折率1.65～2.00の赤外線反射膜形成用の硬化性樹脂組成物と、前記屈折率1.20～1.45の赤外線反射膜形成用の硬化性樹脂組成物とのいずれか一方が水ないしは親水性溶剤を含有する組成物であり、他方が疎水性溶剤を含有する組成物である、[5]に記載の赤外線反射膜。

[8]

上記水ないしは親水性溶剤を含有する組成物がフッ素原子含有化合物を含有し、上記疎水性溶剤を含有する組成物が表面エネルギー調整剤を含有する、[7]に記載の赤外線反射膜。

[9]

上記2層以上の高屈折率層が、屈折率1.65~2.00の範囲内で互いに異なる屈折率を有する複数種の層である、[5]~[8]のいずれか1項に記載の赤外線反射膜。

[0008] [10]

上記2層以上の高屈折率層が、膜厚50~250nmの範囲内で互いに異なる膜厚を有する複数種の層である、[5]~[9]のいずれか1項に記載の赤外線反射膜。

[11]

上記2層以上の低屈折率層が、屈折率1.20~1.45の範囲内で互いに異なる屈折率を有する複数種の層である、[5]~[10]のいずれか1項に記載の赤外線反射膜。

[12]

上記2層以上の低屈折率層が、膜厚50~250nmの範囲内で互いに異なる膜厚を有する複数種の層である、[5]~[11]のいずれか1項に記載の赤外線反射膜。

[13]

上記2層以上の高屈折率層と、上記2層以上の低屈折率層との積層数が4~60層である、[5]~[12]のいずれか1項に記載の赤外線反射膜。

[14]

膜厚50~250nmで屈折率1.65~2.00の高屈折率層を、硬化性樹脂組成物を用いて形成する工程、及び

膜厚50~250nmで屈折率1.20~1.45の低屈折率層を、硬化性樹脂組成物を用いて形成する工程を有し、

前記赤外線反射膜が2層以上の高屈折率層と2層以上の低屈折率層とを有する赤外線反射膜の製造方法。

〔15〕

上記高屈折率層を形成する工程と、上記低屈折率層を形成する工程とを交互に行い、上記高屈折率層と上記低屈折率層とを交互に積層させる、〔14〕に記載の赤外線反射膜の製造方法。

〔16〕

〔5〕～〔13〕のいずれか1項に記載の赤外線反射膜と600nm～820nmの範囲内に極大吸収波長を有する色素又は銅錯体を含有する層とを有する赤外線カットフィルタ。

〔17〕

上記600nm～820nmの範囲内に極大吸収波長を有する色素又は銅錯体がシアニン系色素、フタロシアニン系色素、アミニウム系色素、イミニウム系色素、アゾ系色素、アンスラキノン系色素、ジイモニウム系色素、スクアリリウム系色素、ポルフィリン系色素及び銅錯体からなる群から選択される少なくとも1種である、〔16〕に記載の赤外線カットフィルタ。

〔18〕

基板上に、〔16〕又は〔17〕に記載の赤外線カットフィルタを有する固体撮像素子。

〔19〕

上記基板がカラーフィルタ層を有する、〔18〕に記載の固体撮像素子。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、蒸着によらないで赤外線遮光性を有する赤外線反射膜を形成し得る赤外線反射膜形成用の硬化性樹脂組成物、それにより得られる赤外線反射膜及びその製造方法、並びに近赤外線遮光性及び赤外線遮光性を有する赤外線カットフィルタを提供することができる。

また、本発明によれば、上記硬化性樹脂組成物を用いることにより、赤外線カットフィルタと、固体撮像素子における基板の表面とを空間を挟まずに

密着させることができ、これによりカラーシェーディングが抑制された固体撮像素子を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]本発明の赤外線反射膜の概略断面図である。

[図2]本発明の固体撮像素子の好ましい1つの実施形態に係るカメラモジュールの構成を示す概略断面図である。

[図3]本発明の固体撮像素子における基板の概略断面図である。

発明を実施するための形態

[0011] 本明細書に於ける基（原子団）の表記に於いて、置換及び無置換を記していない表記は、置換基を有さないものと共に置換基を有するものをも包含するものである。例えば、「アルキル基」とは、置換基を有さないアルキル基（無置換アルキル基）のみならず、置換基を有するアルキル基（置換アルキル基）をも包含するものである。また、本明細書において、粘度値は25℃における値を指す。

[0012] 本発明は50～250nmの膜厚で塗布可能な、屈折率1.65～2.00の赤外線反射膜形成用の硬化性樹脂組成物（以下、単に「高屈折率層形成用の硬化性樹脂組成物」ということもある。）に関するものである。

また、本発明は、50～250nmの膜厚で塗布可能な、屈折率1.20～1.45の赤外線反射膜形成用の硬化性樹脂組成物（以下、単に「低屈折率層形成用の硬化性樹脂組成物」ということもある。）に関するものでもある。

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

また、本発明は、膜厚50～250nmで屈折率1.65～2.00の高屈折率層を硬化性樹脂組成物を用いて形成する工程、及び

膜厚50～250nmで屈折率1.20～1.45の低屈折率層を硬化性樹脂組成物を用いて形成する工程を有し、

前記赤外線反射膜が2層以上の高屈折率層と2層以上の低屈折率層とを有

する赤外線反射膜の製造方法に関するものでもある。

本発明の赤外線反射膜の製造方法において、上記高屈折率層を形成する工程と、上記低屈折率層を形成する工程とを交互に行い、上記高屈折率層と上記低屈折率層とを交互に積層させることが好ましい。

[0013] 図1は本発明の赤外線反射膜の概略断面図である。

そして、本発明は、図1に示すような、屈折率1.65~2.00の高屈折率層2を2層以上と、屈折率1.20~1.45の低屈折率層3を2層以上とを有する赤外線反射膜1に関するものでもある。

本発明の赤外線反射膜において、上記高屈折率層と、上記低屈折率層とが交互に積層していることが好ましい。

[0014] 本発明の赤外線反射膜及びその製造方法において、高屈折率層形成用の硬化性樹脂組成物と、低屈折率層形成用の硬化性樹脂組成物とのいずれか一方が水ないしは親水性溶剤を含有する組成物であり、他方が疎水性溶剤を含有する組成物であることが好ましい。

これにより、高屈折率層形成用又は低屈折率層形成用の硬化性樹脂組成物を塗布後、各層ごとに乾燥工程を経ないでも、上記高屈折率層形成用の組成物と、上記低屈折率層形成用の組成物とを交互に塗布して乾燥しないで積層しても、高屈折率層形成用の組成物と、低屈折率層形成用の組成物とが混じり合うことを防止することができる。これにより、高屈折率層と、低屈折率層とを塗布により交互に積層した後、一括して乾燥することにより、高屈折率層と、上記低屈折率層とが交互に積層している赤外線反射膜を製造することができる。

[0015] また、本発明の赤外線反射膜及びその製造方法において、上記水ないしは親水性溶剤を含有する組成物がフッ素原子含有化合物を含有することが好ましい。これにより、水ないしは親水性溶剤を含有する組成物により形成される層の上に形成される、疎水性溶剤を含有する組成物により形成される層との混じり合いを更に防止することができる。

同様の観点から、上記疎水性溶剤を含有する組成物が表面エネルギー調整

剤を含有することが好ましい。

[0016] 上記高屈折率層形成用の硬化性樹脂組成物により形成される高屈折率層の屈折率としては、1.85以上であることが好ましく、1.89以上であることがより好ましい。当該屈折率は、更に1.95以下であることが好ましく、1.93以下であることがより好ましい。なお、本発明において屈折率は特に断らない限り、後記実施例に示した測定方法で測定した値を言う。

[0017] 低屈折率層形成用の硬化性樹脂組成物により形成される低屈折率層の屈折率としては、1.20以上であり、1.25以上が好ましい。当該屈折率は、1.40以下であることが好ましく、1.35以下であることがより好ましい。

[0018] <高屈折率層形成用の硬化性樹脂組成物>

高屈折率層形成用の硬化性樹脂組成物は、(A) 金属酸化物粒子、(B) 分散剤及び(C) バインダーを含有することが好ましい。

[0019] (A) 金属酸化物粒子

金属酸化物粒子としては、屈折率の高い無機粒子であり、チタン(Ti)、ジルコニウム(Zr)、アルミニウム(Al)、ケイ素(Si)、亜鉛(Zn)又はマグネシウム(Mg)の酸化物粒子が挙げられ、二酸化チタン(TiO₂)粒子、二酸化ジルコニウム(ZrO₂)粒子又は二酸化珪素(SiO₂)粒子であることが好ましく、中でも二酸化チタン粒子(以下、単に「二酸化チタン」ということもある)であることがより好ましい。

無色又は透明な二酸化チタン粒子としては、化学式TiO₂で表すことができ、純度が70%以上であることが好ましく、純度80%以上であることがより好ましく、純度85%以上であることが更に好ましい。一般式Ti_nO_{2n-1}(nは2~4の数を表す。)で表される低次酸化チタン、酸窒化チタン等は30質量%以下であることが好ましく、20質量%以下であることがより好ましく、15質量%以下であることが更に好ましい。また、二酸化チタン粒子としては、ルチル形結晶のものが好ましい。

前記金属酸化物粒子の一次粒子径は1nm~100nmが好ましいが、1

nm～80nmであることがより好ましく、1nm～50nmであることが特に好ましい。金属酸化物粒子の一次粒子径が100nmを超えると屈折率及び透過率が低下することがある。また1nm未満の場合には、凝集により分散性や分散安定性が低下する場合がある。

金属酸化物粒子の平均粒子径は、後記実施例で採用した測定方法によるものとする。

[0020] 金属酸化物粒子の屈折率としては特に制限はないが、高屈折率を得る観点から、1.75～2.70であることが好ましく、1.90～2.70であることが更に好ましい。この屈折率の測定方法はアッペ屈折率計（アタゴ（株）製）にて測定することができる（測定温度25℃、波長633nm）。

また金属酸化物粒子の比表面積は、 $10\text{ m}^2/\text{g}$ ～ $400\text{ m}^2/\text{g}$ であることが好ましく、 $20\text{ m}^2/\text{g}$ ～ $200\text{ m}^2/\text{g}$ であることが更に好ましく、 $30\text{ m}^2/\text{g}$ ～ $150\text{ m}^2/\text{g}$ であることが最も好ましい。

また金属酸化物粒子の形状には特に制限はない。例えば、米粒状、球形状、立方体状、紡錘形状あるいは不定形状であることができる。

[0021] 金属酸化物粒子は、有機化合物により表面処理されたものであってもよい。表面処理に用いる有機化合物の例には、ポリオール、アルカノールアミン、ステアリン酸、シランカップリング剤及びチタネートカップリング剤が含まれる。中でもステアリン酸又はシランカップリング剤が好ましく、ステアリン酸が特に好ましい。

表面処理は、1種単独の表面処理剤でも、2種類以上の表面処理剤を組み合わせ実施してもよい。

また金属酸化物粒子の表面が、アルミニウム、ケイ素、ジルコニアなどの酸化物により処理されていることもまた好ましい。これにより、耐候性が向上する。

[0022] 金属酸化物粒子としては、市販されているものを好ましく用いることができる。

二酸化チタン粒子の市販物としては、例えば石原産業（株）製TTOシリ

ーズ (TTO-51 (A)、TTO-51 (C)、TTO-55 (C) など)、TTO-S、Vシリーズ (TTO-S-1、TTO-S-2、TTO-V-3 など)、テイカ (株) 製MTシリーズ (MT-01、MT-05 など)などを挙げるができる。

二酸化ジルコニウム粒子の市販物としては、例えば、UEP (第一稀元素化学工業 (株) 製)、PCS (日本電工 (株) 製)、JS-01、JS-03、JS-04 (日本電工 (株) 製)、UEP-100 (第一稀元素化学工業 (株) 製)などを挙げるができる。

二酸化珪素粒子の市販物としては、例えば、OG502-31クラリアント社 (Clariant Co.) 製などを挙げるができる。

金属酸化物粒子は、1種単独でも、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0023] また高屈折率層形成用の硬化性樹脂組成物を構成する際、非常に高い屈折率を得るべく、組成物中の金属酸化物粒子の含有量は、分散安定性の観点から、高屈折率層形成用の硬化性樹脂組成物全固形分に対して10~90質量%であることが好ましく、10~50質量%であることがより好ましく、更に好ましくは12~40質量%であり、特に好ましくは15~35質量%である。

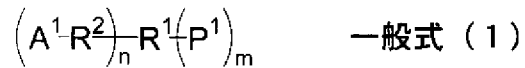
また、金属酸化物粒子の含有量が、高屈折率層形成用の硬化性樹脂組成物の全固形分に対して90質量%を超えると、十分な量の分散剤を存在させにくい等の理由から、分散性及び分散安定性が損なわれやすい。更に、硬化性組成物が大サイズ (例えば12インチ) のウエハーに塗布した場合に、ウエハーの中心部と周辺部での膜厚差が小さい膜を形成しにくくなる。

[0024] (B) 分散剤

高屈折率層形成用の硬化性樹脂組成物に用いられる分散剤として、下記一般式(1)で表される高分子分散剤であることが好ましい。

[0025]

[化1]



[0026] 上記一般式 (1) 中、

R¹は、(m+n) 価の連結基を表し、R²は単結合又は2 価の連結基を表す。A¹は酸基、ウレア基、ウレタン基、配位性酸素原子を有する基、塩基性窒素原子を有する基、複素環基、アルキルオキシカルボニル基、アルキルアミノカルボニル基、カルボン酸塩基、スルホンアミド基、アルコキシシリル基、エポキシ基、イソシアネート基及び水酸基よりなる群から選択される基を少なくとも1 種有する1 価の置換基を表す。n 個のA¹及びR²は、それぞれ、同一であっても、異なってもよい。

mは8以下の正の数、nは1～9を表し、m+nは3～10を満たす。

P¹はポリマー鎖を表す。m個のP¹は、同一であっても、異なってもよい。

[0027] 前記一般式 (1) で表される分散剤が有する、酸基、ウレア基、ウレタン基、配位性酸素原子を有する基、塩基性窒素原子を有する基、アルキルオキシカルボニル基、アルキルアミノカルボニル基、カルボン酸塩基、スルホンアミド基、複素環基、アルコキシシリル基、エポキシ基、イソシアネート基及び水酸基よりなる群から選択される基を少なくとも1 種有する1 価の置換基A¹は金属酸化物粒子 (A) と相互作用することができるので、前記一般式 (1) で表される分散剤はn 個 (1～9 個) の置換基A¹を有することにより金属酸化物粒子 (A) と強固に相互作用することができる。また、前記一般式 (1) で表される分散剤がm 個有するポリマー鎖P¹は立体反発基として機能することができ、m 個有することにより良好な立体反発力を発揮して金属酸化物粒子 (A) を均一に分散することができる。更に、前記一般式 (1) で表される分散剤は分子構造的に、従来のグラフトランダム構造の分散剤で生じ得た粒子間架橋による粒子の凝集などの弊害が生じることもないものと推定される。

[0028] 以下、前記一般式(1)における各基について詳細に説明する。なお、一般式(1)で表される分散剤は特開2007-277514(特願2006-269707)にも同様の分散剤が開示されており、その記載で説明されている内容及び好適な構造は下記の説明でも適用でき、重複する記載については適宜省略する。

前記A¹は、酸基、塩基性窒素原子を有する基、ウレア基、ウレタン基、配位性酸素原子を有する基、アルキルオキシカルボニル基、アルキルアミノカルボニル基、カルボン酸塩基、スルホンアミド基、アルコキシシリル基、エポキシ基、イソシアネート基及び水酸基のような金属酸化物粒子(A)に対する吸着能を有する官能基、複素環構造のような金属酸化物粒子(A)に対する吸着能を有し得る構造を少なくとも1種有する1価の置換基を表す。

なお、以下、この金属酸化物粒子(A)に対する吸着能を有する部位(上記官能基及び構造)を、適宜、「吸着部位」と総称して、説明する。

[0029] 前記吸着部位は、1つのA¹の中に、少なくとも1種含まれていればよく、2種以上を含んでいてもよい。

また、本発明において、「吸着部位を少なくとも1種有する1価の置換基」は、前述の吸着部位と、1から200個までの炭素原子、0個から20個までの窒素原子、0個から100個までの酸素原子、1個から400個までの水素原子、及び0個から40個までの硫黄原子から成り立つ連結基とが結合してなる1価の置換基である。なお、吸着部位自体が1価の置換基を構成しうる場合には、吸着部位そのものがA¹で表される1価の置換基であってもよい。

まず、前記A¹を構成する吸着部位について以下に説明する。

[0030] 前記「酸基」として、例えば、カルボン酸基、スルホン酸基、モノ硫酸エステル基、リン酸基、モノリン酸エステル基、ホウ酸基が好ましい例として挙げられ、カルボン酸基、スルホン酸基、モノ硫酸エステル基、リン酸基、モノリン酸エステル基がより好ましく、カルボン酸基、スルホン酸基、リン酸基が更に好ましく、カルボン酸基が特に好ましい。

前記「ウレア基」として、例えば、 $-NR^{15}CONR^{16}R^{17}$ （ここで、 R^{15} 、 R^{16} 、及び R^{17} は各々独立に、水素原子、炭素数1から20までのアルキル基、炭素数6以上のアリール基、又は炭素数7以上のアラルキル基を表す。）が好ましい例として挙げられ、 $-NR^{15}CONHR^{17}$ （ここで、 R^{15} 及び R^{17} は各々独立に、水素原子あるいは、炭素数1から10までのアルキル基、炭素数6以上のアリール基、炭素数7以上のアラルキル基を表す。）がより好ましく、 $-NHCONHR^{17}$ （ここで、 R^{17} は水素原子あるいは、炭素数1から10までのアルキル基、炭素数6以上のアリール基、炭素数7以上のアラルキル基を表す。）が特に好ましい。

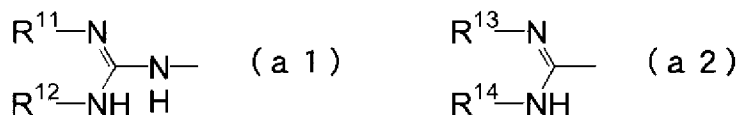
前記「ウレタン基」として、例えば、 $-NHCOOR^{18}$ 、 $-NR^{19}COOR^{20}$ 、 $-OCONHR^{21}$ 、 $-OCONR^{22}R^{23}$ （ここで、 R^{18} 、 R^{19} 、 R^{20} 、 R^{21} 、 R^{22} 及び R^{23} は各々独立に、炭素数1から20までのアルキル基、炭素数6以上のアリール基、炭素数7以上のアラルキル基を表す。）などが好ましい例として挙げられ、 $-NHCOOR^{18}$ 、 $-OCONHR^{21}$ （ここで、 R^{18} 、 R^{21} は各々独立に、炭素数1から20までのアルキル基、炭素数6以上のアリール基、炭素数7以上のアラルキル基を表す。）などがより好ましく、 $-NHCOOR^{18}$ 、 $-OCONHR^{21}$ （ここで、 R^{18} 、 R^{21} は各々独立に、炭素数1から10までのアルキル基、炭素数6以上のアリール基、炭素数7以上のアラルキル基を表す。）などが特に好ましい。

前記「配位性酸素原子を有する基」としては、例えば、アセチルアセトナト基、クラウンエーテルなどが挙げられる。

[0031] また、前記「塩基性窒素原子を有する基」として、例えば、アミノ基（ $-NH_2$ ）、置換イミノ基（ $-NHR^8$ 、 $-NR^9R^{10}$ 、ここで、 R^8 、 R^9 、及び R^{10} は各々独立に、炭素数1から20までのアルキル基、炭素数6以上のアリール基、炭素数7以上のアラルキル基を表す。）、下記式（a1）で表されるグアニジル基、下記式（a2）で表されるアミジニル基などが好ましい例として挙げられる。

[0032]

[化2]



[0033] 式 (a 1) 中、 R^{11} 及び R^{12} は各々独立に、炭素数 1 から 20 までのアルキル基、炭素数 6 以上のアリール基、炭素数 7 以上のアラルキル基を表す。

式 (a 2) 中、 R^{13} 及び R^{14} は各々独立に、炭素数 1 から 20 までのアルキル基、炭素数 6 以上のアリール基、炭素数 7 以上のアラルキル基を表す。

[0034] これらの中でも、アミノ基 ($-\text{NH}_2$)、置換イミノ基 ($-\text{NHR}^8$ 、 $-\text{NR}^9\text{R}^{10}$ 、ここで、 R^8 、 R^9 、及び R^{10} は各々独立に、炭素数 1 から 10 までのアルキル基、フェニル基、ベンジル基を表す。)、前記式 (a 1) で表されるグアニジル基 [式 (a 1) 中、 R^{11} 及び R^{12} は各々独立に、炭素数 1 から 10 までのアルキル基、フェニル基、ベンジル基を表す。]、前記式 (a 2) で表されるアミジニル基 [式 (a 2) 中、 R^{13} 及び R^{14} は各々独立に、炭素数 1 から 10 までのアルキル基、フェニル基、ベンジル基を表す。] などがより好ましい。

特に、アミノ基 ($-\text{NH}_2$)、置換イミノ基 ($-\text{NHR}^8$ 、 $-\text{NR}^9\text{R}^{10}$ 、ここで、 R^8 、 R^9 、及び R^{10} は各々独立に、炭素数 1 から 5 までのアルキル基、フェニル基、ベンジル基を表す。)、前記式 (a 1) で表されるグアニジル基 [式 (a 1) 中、 R^{11} 及び R^{12} は各々独立に、炭素数 1 から 5 までのアルキル基、フェニル基、ベンジル基を表す。]、前記式 (a 2) で表されるアミジニル基 [式 (a 2) 中、 R^{13} 及び R^{14} は各々独立に、炭素数 1 から 5 までのアルキル基、フェニル基、ベンジル基を表す。] などが好ましく用いられる。

前記「アルキルオキシカルボニル基」におけるアルキル基部分としては、炭素数 1 から 20 までのアルキル基であることが好ましく、例えば、メチル基、エチル基等が挙げられる。

前記「アルキルアミノカルボニル基」におけるアルキル基部分としては、

炭素数 1 から 20 までのアルキル基であることが好ましく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基等が挙げられる。

前記「カルボン酸塩基」としては、カルボン酸のアンモニウム塩からなる基などが挙げられる。

前記「スルホンアミド基」としては、窒素原子に結合する水素原子がアルキル基（メチル基等）、アシル基（アセチル基、トリフルオロアセチル基など）等で置換されていてもよい。

[0035] 前記「複素環構造」としては、例えば、チオフェン、フラン、キサントレン、ピロール、ピロリン、ピロリジン、ジオキサラン、ピラゾール、ピラゾリン、ピラゾリジン、イミダゾール、オキサゾール、チアゾール、オキサジアゾール、トリアゾール、チアジアゾール、ピラン、ピリジン、ペペリジン、ジオキサン、モルホリン、ピリダジン、ピリミジン、ペペラジン、トリアジン、トリチアン、イソインドリン、イソインドリノン、ベンズイミダゾロン、ベンゾチアゾール、コハクイミド、フタルイミド、ナフタルイミド等のイミド基、ヒダントイン、インドール、キノリン、カルバゾール、アクリジン、アクリドン、アントラキノンが好ましい例として挙げられる。

[0036] なお、前記「複素環構造」は、更に置換基を有していてもよく、該置換基としては、例えば、メチル基、エチル基等の炭素数 1 から 20 までのアルキル基、フェニル基、ナフチル基等の炭素数 6 から 16 までのアリール基、水酸基、アミノ基、カルボキシル基、スルホンアミド基、N-スルホニルアミド基、アセトキシ基等の炭素数 1 から 6 までのアシルオキシ基、メトキシ基、エトキシ基等の炭素数 1 から 20 までのアルコキシ基、塩素、臭素等のハロゲン原子、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、シクロヘキシルオキシカルボニル基等の炭素数 2 から 7 までのアルコキシカルボニル基、シアノ基、*t*-ブチルカーボネート等の炭酸エステル基等が挙げられる。

[0037] 前記「アルコキシシリル基」としては、モノアルコキシシリル基、ジアルコキシシリル基、トリアルコキシシリル基のいずれでもよいが、トリアルコキシシリル基であることが好ましく、例えば、トリメトキシシリル基、トリ

エトキシシリル基などが挙げられる。

前記「エポキシ基」としては、置換又は無置換のオキシラン基（エチレンオキシド基）が挙げられる。

[0038] 前記吸着部位と結合する連結基としては、単結合、又は、1から100個までの炭素原子、0個から10個までの窒素原子、0個から50個までの酸素原子、1個から200個までの水素原子、及び0個から20個までの硫黄原子から成り立つ連結基が好ましく、この有機連結基は、無置換でも置換基を更に有していてもよい。

[0039] 上記の中では、前記A¹として、酸基、ウレア基、ウレタン基、スルホンアミド基、イミド基及び配位性酸素原子を有する基よりなる群から選択される基を少なくとも1種有する1価の置換基であることが好ましい。

特に、金属酸化物粒子（A）との相互作用を良好にし、屈折率を向上し、かつ組成物の粘度を低減する観点から、A¹は、pKa 5～14の官能基を少なくとも1種有する1価の置換基であることがより好ましい。

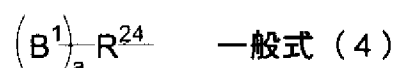
ここでいう「pKa」とは、化学便覧（11）（改訂4版、1993年、日本化学会編、丸善株式会社）に記載されている定義のものである。

上記pKa 5～14の官能基としては、ウレア基、ウレタン基、スルホンアミド基、イミド基又は配位性酸素原子を有する基が挙げられる。

具体的には、例えば、ウレア基（pKa 12～14程度）、ウレタン基（pKa 11～13程度）、配位性酸素原子としての-COCH₂CO-（pKa 8～10程度）、スルホンアミド基（pKa 9～11程度）等が挙げられる。

[0040] 前記A¹は、下記一般式（4）で表される1価の置換基として表されることが好ましい。

[0041] [化3]



[0042] 前記一般式（4）中、B¹は前記吸着部位（即ち、酸基、ウレア基、ウレタ

ン基、配位性酸素原子を有する基、塩基性窒素原子を有する基、アルキルオキシカルボニル基、アルキルアミノカルボニル基、カルボン酸塩基、スルホンアミド基、複素環基、アルコキシシリル基、エポキシ基、イソシアネート基又は水酸基)を表し、 R^{24} は単結合又は $(a+1)$ 価の連結基を表す。 a は、 $1\sim 10$ の整数を表し、一般式(4)中に a 個存在する B^1 は同一であっても、異なってもよい。

[0043] 前記 B^1 で表される吸着部位としては、前述の一般式(1)の A^1 を構成する吸着部位と同様のものが挙げられ、好ましい例も同様である。

中でも、酸基、ウレア基、ウレタン基、スルホンアミド基、イミド基又は配位性酸素原子を有する基であることが好ましく、 $pK_a 5\sim 14$ の官能基であることがより好ましい観点から、ウレア基、ウレタン基、スルホンアミド基、イミド基又は配位性酸素原子を有する基であることがより好ましい。

[0044] R^{24} は、単結合又は $(a+1)$ 価の連結基を表し、 a は $1\sim 10$ を表す。好ましくは、 a は $1\sim 7$ であり、より好ましくは、 a は $1\sim 5$ であり、特に好ましくは、 a は $1\sim 3$ である。

$(a+1)$ 価の連結基としては、1から100個までの炭素原子、0個から10個までの窒素原子、0個から50個までの酸素原子、1個から200個までの水素原子、及び0個から20個までの硫黄原子から成り立つ基が含まれ、無置換でも置換基を更に有していてもよい。

[0045] R^{24} としては、単結合、又は、1から50個までの炭素原子、0個から8個までの窒素原子、0個から25個までの酸素原子、1個から100個までの水素原子、及び0個から10個までの硫黄原子から成り立つ $(a+1)$ 価の連結基が好ましく、単結合、又は、1から30個までの炭素原子、0個から6個までの窒素原子、0個から15個までの酸素原子、1個から50個までの水素原子、及び0個から7個までの硫黄原子から成り立つ $(a+1)$ 価の連結基がより好ましく、単結合、又は、1から10個までの炭素原子、0個から5個までの窒素原子、0個から10個までの酸素原子、1個から30個までの水素原子、及び0個から5個までの硫黄原子から成り立つ $(a+1)$

) 価の連結基が特に好ましい。

[0046] 上記のうち、 $(a + 1)$ 価の連結基が置換基を有する場合、該置換基としては、例えば、メチル基、エチル基等の炭素数 1 から 20 までのアルキル基、フェニル基、ナフチル基等の炭素数 6 から 16 までのアリール基、水酸基、アミノ基、カルボキシル基、スルホンアミド基、N-スルホニルアミド基、アセトキシ基等の炭素数 1 から 6 までのアシルオキシ基、メトキシ基、エトキシ基等の炭素数 1 から 6 までのアルコキシ基、塩素、臭素等のハロゲン原子、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、シクロヘキシルオキシカルボニル基等の炭素数 2 から 7 までのアルコキシカルボニル基、シアノ基、*t*-ブチルカーボネート等の炭酸エステル基等が挙げられる。

[0047] 前記一般式 (1) 中、 R^2 は単結合あるいは 2 価の連結基を表す。n 個の R^2 は、同一であっても、異なってもよい。

2 価の連結基としては、1 から 100 個までの炭素原子、0 個から 10 個までの窒素原子、0 個から 50 個までの酸素原子、1 個から 200 個までの水素原子、及び 0 個から 20 個までの硫黄原子から成り立つ基が含まれ、無置換でも置換基を更に有していてもよい。

[0048] R^2 としては、単結合、又は、1 から 50 個までの炭素原子、0 個から 8 個までの窒素原子、0 個から 25 個までの酸素原子、1 個から 100 個までの水素原子、及び 0 個から 10 個までの硫黄原子から成り立つ 2 価の連結基が好ましく、単結合、又は、1 から 30 個までの炭素原子、0 個から 6 個までの窒素原子、0 個から 15 個までの酸素原子、1 個から 50 個までの水素原子、及び 0 個から 7 個までの硫黄原子から成り立つ 2 価の連結基がより好ましく、単結合、又は、1 から 10 個までの炭素原子、0 個から 5 個までの窒素原子、0 個から 10 個までの酸素原子、1 個から 30 個までの水素原子、及び 0 個から 5 個までの硫黄原子から成り立つ 2 価の連結基が特に好ましい。

[0049] 上記のうち、2 価の連結基が置換基を有する場合、該置換基としては、例えば、メチル基、エチル基等の炭素数 1 から 20 までのアルキル基、フェニ

ル基、ナフチル基等の炭素数6から16までのアリール基、水酸基、アミノ基、カルボキシル基、スルホンアミド基、N-スルホニルアミド基、アセトキシ基等の炭素数1から6までのアシルオキシ基、メトキシ基、エトキシ基等の炭素数1から6までのアルコキシ基、塩素、臭素等のハロゲン原子、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、シクロヘキシルオキシカルボニル基等の炭素数2から7までのアルコキシカルボニル基、シアノ基、t-ブチルカーボネート等の炭酸エステル基等が挙げられる。

[0050] 前記一般式(1)中、 R^1 は、 $(m+n)$ 価の連結基を表す。 $m+n$ は3~10を満たす。

前記 R^1 で表される $(m+n)$ 価の連結基としては、1から100個までの炭素原子、0個から10個までの窒素原子、0個から50個までの酸素原子、1個から200個までの水素原子、及び0個から20個までの硫黄原子から成り立つ基が含まれ、無置換でも置換基を更に有していてもよい。

[0051] 前記 R^1 で表される $(m+n)$ 価の連結基の具体的な例としては、特開2007-277514号公報の段落0082及び008に開示の具体例(1)~(17)が挙げられる。

前記一般式(1)中、 m は8以下の正の数を表す。 m としては、0、5~5が好ましく、1~4がより好ましく、1~3が特に好ましい。

また、前記一般式(1)中、 n は1~9を表す。 n としては、2~8が好ましく、2~7がより好ましく、3~6が特に好ましい。

[0052] 前記一般式(1)中、 P^1 はポリマー鎖を表し、公知のポリマーなどから目的等に応じて選択することができる。 m 個の P^1 は、同一であっても、異なってもよい。

ポリマーの中でも、ポリマー鎖を構成するには、ビニルモノマーの重合体若しくは共重合体、エステル系ポリマー、エーテル系ポリマー、ウレタン系ポリマー、アミド系ポリマー、エポキシ系ポリマー、シリコン系ポリマー、及びこれらの変性物、又は共重合体〔例えば、ポリエーテル/ポリウレタン共重合体、ポリエーテル/ビニルモノマーの重合体の共重合体など(ラン

ダム共重合体、ブロック共重合体、グラフト共重合体のいずれであってもよい。)を含む。)からなる群より選択される少なくとも一種が好ましく、ビニルモノマーの重合体若しくは共重合体、エステル系ポリマー、エーテル系ポリマー、ウレタン系ポリマー、及びこれらの変性物又は共重合体からなる群より選択される少なくとも一種がより好ましく、ビニルモノマーの重合体若しくは共重合体が特に好ましい。

[0053] ポリマー鎖P¹が少なくとも1種の繰り返し単位を含有することが好ましい。

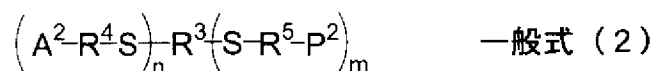
ポリマー鎖P¹における、前記少なくとも1種の繰り返し単位の繰り返し数kが、立体反発力を発揮し分散性を向上する観点から、3以上であることが好ましく、5以上であることがより好ましい。

また、前記一般式(1)で表される分散剤の嵩張りを抑え、白色硬化膜中に二酸化チタン粒子(D)を密に存在させる観点から、前記少なくとも1種の繰り返し単位の繰り返し単位数kは、50以下であることが好ましく、40以下であることがより好ましく、30以下であることが更に好ましい。

[0054] なお、前記ポリマー鎖は有機溶媒に可溶であることが好ましい。有機溶媒との親和性が低いと、分散媒との親和性が弱まり、分散安定化に十分な吸着層を確保できなくなることがある。

[0055] 前記一般式(1)で表される分散剤の中でも、下記一般式(2)で表される分散剤が好ましい。

[0056] [化4]



[0057] 前記一般式(2)において、A²は、酸基、ウレア基、ウレタン基、配位性酸素原子を有する基、塩基性窒素原子を有する基、アルキルオキシカルボニル基、アルキルアミノカルボニル基、カルボン酸塩基、スルホンアミド基、複素環基、アルコキシシリル基、エポキシ基、イソシアネート基及び水酸基よりなる群から選択される基を少なくとも1種有する1価の置換基を表す。

n 個の A^2 は同一であっても、異なってもよい。

なお、 A^2 は、前記一般式(1)における前記 A^1 と同義であり、好ましい態様も同様である。

[0058] 前記一般式(2)において、 R^4 、 R^5 は各々独立に単結合あるいは2価の連結基を表す。 n 個の R^4 は、同一であっても、異なってもよい。また、 m 個の R^5 は、同一であっても、異なってもよい。

R^4 、 R^5 で表される2価の連結基としては、前記一般式(1)の R^2 で表される2価の連結基として挙げられたものと同様のものが用いられ、好ましい態様も同様である。

[0059] 前記一般式(2)において、 R^3 は、 $(m+n)$ 価の連結基を表す。 $m+n$ は3~10を満たす。

前記 R^3 で表される $(m+n)$ 価の連結基としては、1から60個までの炭素原子、0個から10個までの窒素原子、0個から50個までの酸素原子、1個から100個までの水素原子、及び0個から20個までの硫黄原子から成り立つ基が含まれ、無置換でも置換基を更に有していてもよい。

前記 R^3 で表される $(m+n)$ 価の連結基として、具体的には、前記一般式(1)の R^1 で表される $(m+n)$ 価の連結基として挙げられたものと同様のものが用いられ、好ましい態様も同様である。

[0060] 前記一般式(2)中、 m は8以下の正の数を表す。 m としては、0、5~5が好ましく、1~4がより好ましく、1~3が特に好ましい。

また、前記一般式(2)中、 n は1~9を表す。 n としては、2~8が好ましく、2~7がより好ましく、3~6が特に好ましい。

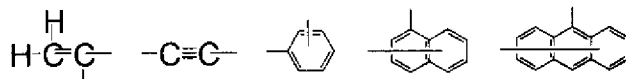
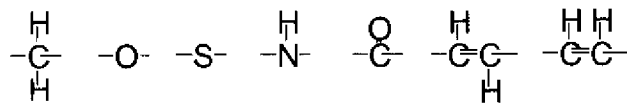
[0061] また、一般式(2)中の P^2 は、ポリマー鎖を表し、公知のポリマーなどから目的等に応じて選択することができる。 m 個の P^2 は、同一であっても、異なってもよい。ポリマーの好ましい態様については、前記一般式(1)における P^1 と同様である。

[0062] 前記一般式(2)で表される分散剤のうち、以下に示す R^3 、 R^4 、 R^5 、 P^2 、 m 、及び n を全て満たすものが最も好ましい。

R³ : 前記具体例 (1)、(2)、(10)、(11)、(16)、又は (17)

R⁴ : 単結合、又は、下記の構造単位若しくは該構造単位が組み合わさって構成される「1から10個までの炭素原子、0個から5個までの窒素原子、0個から10個までの酸素原子、1個から30個までの水素原子、及び0個から5個までの硫黄原子」から成り立つ2価の連結基（置換基を有していてもよく、該置換基としては、例えば、メチル基、エチル基等の炭素数1から20までのアルキル基、フェニル基、ナフチル基等の炭素数6から16までのアリール基、水酸基、アミノ基、カルボキシル基、スルホンアミド基、N-スルホニルアミド基、アセトキシ基等の炭素数1から6までのアシルオキシ基、メトキシ基、エトキシ基等の炭素数1から6までのアルコキシ基、塩素、臭素等のハロゲン原子、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、シクロヘキシルオキシカルボニル基等の炭素数2から7までのアルコキシカルボニル基、シアノ基、t-ブチルカーボネート等の炭酸エステル基等が挙げられる。）

[0063] [化5]

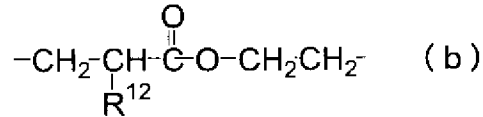
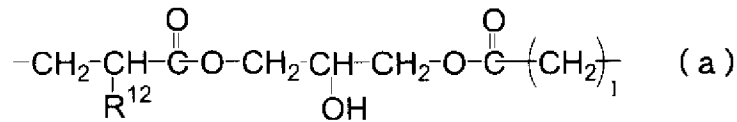


[0064] R⁵ : 単結合、エチレン基、プロピレン基、下記基 (a)、又は下記基 (b)

なお、下記基中、R¹²は水素原子又はメチル基を表し、lは1又は2を表す。

[0065]

[化6]



[0066] P² : ビニルモノマーの重合体若しくは共重合体、エステル系ポリマー、エーテル系ポリマー、ウレタン系ポリマー及びこれらの変性物

m : 1 ~ 3

n : 3 ~ 6

[0067] 前記一般式 (1) 又は (2) で表される分散剤の酸価は特に制限はないが、分散性の観点から、酸価が 400 mg KOH / g 以下であることが好ましく、300 mg KOH / g 以下であることがより好ましく、250 mg KOH / g 以下であることが特に好ましい。

なお、酸価の下限値としては特に制限はないが、二酸化チタン粒子の分散安定性の観点から、5 mg KOH / g 以上であることが好ましく、10 mg KOH / g 以上であることがより好ましい。

[0068] ここで、前記一般式 (1) 又は (2) で表される分散剤の酸価は、固形分酸価である。

本発明において、前記一般式 (1) 又は (2) で表される分散剤の酸価は、例えば、前記一般式 (1) 又は (2) で表される分散剤中における酸基の平均含有量から算出することができる。

前記一般式 (1) 又は (2) で表される分散剤の分子量としては、重量平均分子量で、1000 ~ 50000 が好ましく、3000 ~ 30000 がより好ましく、3000 ~ 20000 が特に好ましい。重量平均分子量が前記範囲内であると、ポリマーの末端に導入された複数の前記吸着部位の効果が十分に発揮され、二酸化チタン粒子表面への吸着性に優れた性能を発揮し得

る。

前記一般式（１）又は（２）で表される分散剤の具体例としては、特開２００７－２７７５１４号公報の段落０３１６以降に開示されている高分子化合物Ｃ－１～Ｃ－５７が挙げられる。

[0069]（前記一般式（１）又は（２）で表される分散剤の合成方法）

前記一般式（１）又は（２）で表される分散剤は、特に制限されないが、特開２００７－２７７５１４号公報段落０１１４～０１４０及び０２６６～０３４８に記載の合成方法に準じて合成することができる。

[0070] 高屈折率層形成用の硬化性樹脂組成物に用いられる分散剤としては、グラフト共重合体

（以下、「特定樹脂２」ともいう）であることも好ましい。前記グラフト共重合体は、水素原子を除いた原子数が４０～１００００の範囲であるグラフト鎖を有している。この場合のグラフト鎖とは、共重合体の主鎖の根元（主鎖から枝分かれしている基において主鎖に結合する原子）から、主鎖から枝分かれしている基の末端までを示す。分散組成物において、この特定樹脂は、金属酸化物粒子に分散性を付与する分散樹脂であり、グラフト鎖による溶媒との親和性を有するために、金属酸化物粒子の分散性、及び、経時後の分散安定性に優れる。また、分散組成物としたとき、グラフト鎖と溶媒とが良好な相互作用を示すことにより、塗布膜における膜厚の均一性が悪化することが抑制されるものと考えられる。

[0071] 前記グラフト共重合体としては、グラフト鎖１本あたりの水素原子を除いた原子数が４０～１００００であることが好ましく、１００～５００であることがより好ましく、１５０～２６０であることが更に好ましい。この数が少なすぎると、グラフト鎖が短いため、立体反発効果が小さくなり分散性や分散安定性が低下する場合がある。一方、多すぎるとグラフト鎖が長くなりすぎ、金属酸化物粒子への吸着力が低下して分散性や分散安定性が低下する場合がある。なお、グラフト鎖１本あたりの水素原子を除いた原子数とは、主鎖を構成する高分子鎖に結合している根元の原子から、主鎖から枝分かれ

している枝ポリマーの末端までに含まれる水素原子以外の原子の数である。またグラフト共重合体にグラフト鎖が2種以上含まれる場合、少なくとも1種のグラフト鎖の水素原子を除いた原子数が上記要件を満たしていればよい。

[0072] グラフト鎖のポリマー構造としては、ポリ（メタ）アクリル構造、ポリエステル構造、ポリウレタン構造、ポリウレア構造、ポリアミド構造、ポリエーテル構造などを用いることができるが、グラフト鎖と溶媒との相互作用性を向上させ、それにより分散性や分散安定性を高めるために、ポリ（メタ）アクリル構造、ポリエステル構造、ポリエーテル構造を有するグラフト鎖であることが好ましく、ポリエステル構造、ポリエーテル構造を有することがより好ましい。

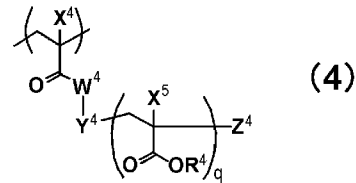
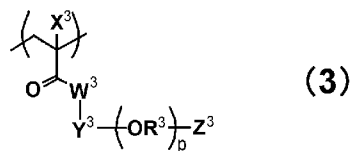
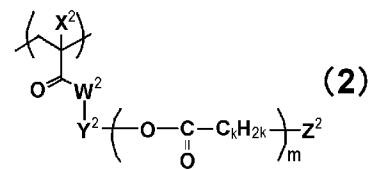
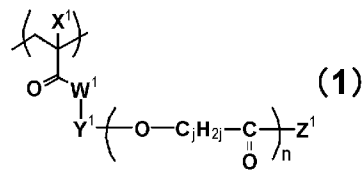
[0073] グラフト共重合体は、上記グラフト鎖を有する構造単位（繰り返し単位）を有することが好ましく、例えば、ポリマー構造をグラフト鎖として有するマクロモノマーを、常法に基づいて重合させることにより得ることができ、このようなマクロモノマーの構造としては、ポリマー主鎖部と反応可能な置換基を有し、かつ要件を満たすグラフト鎖を有していれば、特に限定されないが、好ましくは、反応性二重結合性基を有するマクロモノマーを好適に使用することができる。

[0074] 特定樹脂2の合成に好適に用いられる市販マクロモノマーとしては、AA-6（東亜合成社製）、AA-10（東亜合成社製）、AB-6（東亜合成社製）、AS-6（東亜合成社製）、AN-6（東亜合成社製）、AW-6（東亜合成社製）、AA-714（東亜合成社製）、AY-707（東亜合成社製）、AY-714（東亜合成社製）、AK-5（東亜合成社製）、AK-30（東亜合成社製）、AK-32（東亜合成社製）、ブレンマーPP-100（日油社製）、ブレンマーPP-500（日油社製）、ブレンマーPP-800（日油社製）、ブレンマーPP-1000（日油社製）、ブレンマー55-PET-800（日油社製）、ブレンマーPME-4000（日油社製）、ブレンマーPSE-400（日油社製）、ブレンマーPSE-

1300（日油社製）、ブレンマー43PAPE-600B（日油社製）、
 などが挙げられる。この中でも、好ましくは、AA-6（東亜合成社製）、
 AA-10（東亜合成社製）、AB-6（東亜合成社製）、AS-6（東亜
 合成社製）、AN-6（東亜合成社製）、ブレンマーPME-4000（日
 油社製）などが挙げられる。

[0075] 特定樹脂2は、上記グラフト鎖を有する構造単位として、少なくとも下記
 式（1）～式（4）のいずれかで表される構造単位を含むことが好ましい。

[0076] [化7]



[0077] X¹、X²、X³、X⁴、及び、X⁵はそれぞれ独立に水素原子或いは1価の有
 機基を表す。合成上の制約の観点から、好ましくは水素原子、或いは炭素数
 1～12のアルキル基であり、水素原子或いはメチル基であることがより好
 ましく、メチル基が特に好ましい。

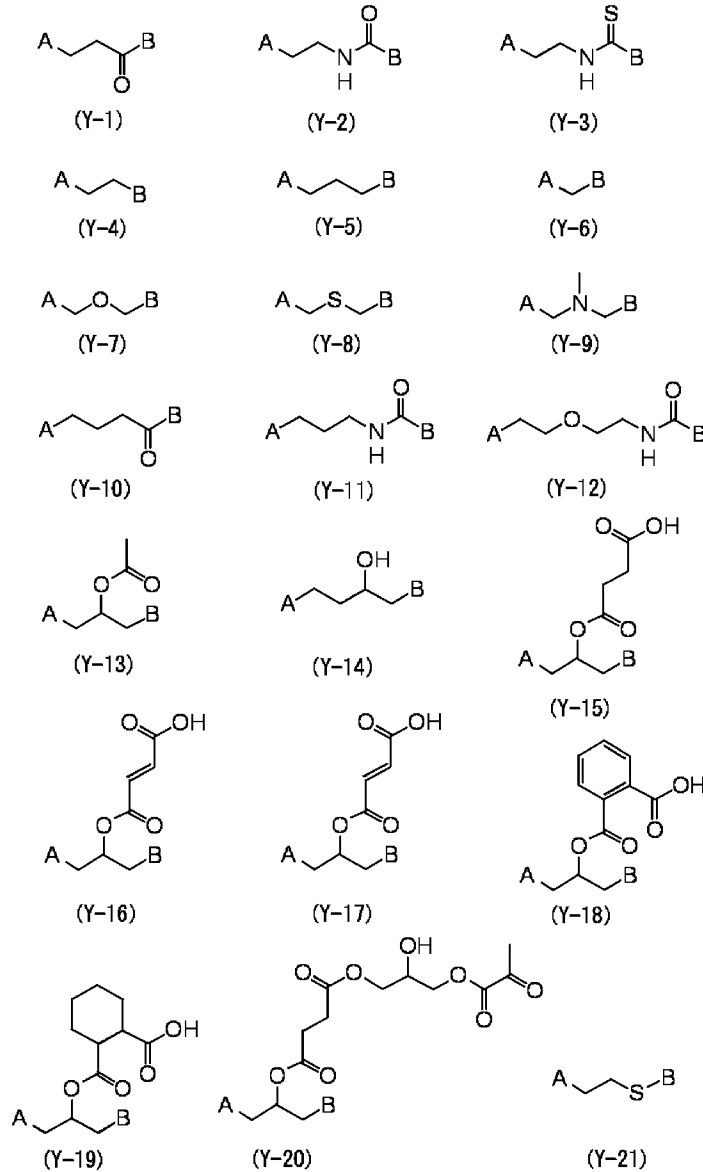
W¹、W²、W³、及び、W⁴はそれぞれ独立に酸素原子或いはNHを表し、
 特に酸素原子が好ましい。

[0078] R³は、分岐若しくは直鎖のアルキレン基（炭素数は1～10が好ましく、
 2又は3であることがより好ましい）を表し、分散安定性の観点から、-C
 H₂-CH(CH₃)-で表される基、又は、-CH(CH₃)-CH₂-で表
 される基が好ましい。特定樹脂中に構造の異なるR³を2種以上混合して用い
 ても良い。

[0079] Y¹、Y²、Y³、及び、Y⁴はそれぞれ独立に2価の連結基であり、特に構
 造上制約されない。具体的には、下記の（Y-1）～（Y-21）の連結基

などが挙げられる。下記構造でA、Bはそれぞれ、式(1)～式(4)における左末端基、右末端基との結合を意味する。下記に示した構造のうち、合成の簡便性から、(Y-2)、(Y-13)であることがより好ましい。

[0080] [化8]



[0081] Z^1 、 Z^2 、 Z^3 、及び、 Z^4 は、それぞれ独立に、水素原子又は1価の置換基であり、置換基の構造は特に限定されないが、具体的には、アルキル基、水酸基、アルコキシ基、アリールオキシ基、或いはヘテロアリールオキシ基、アルキルチオエーテル基、アリールチオエーテル基、或いはヘテロアリールチオエーテル基、アミノ基などが挙げられる。この中でも、特に分散性向

上の観点から、立体反発効果を有することが好ましく、 $Z^1 \sim Z^3$ で表される1価の置換基としては、各々独立に炭素数5～24のアルキル基又は炭素数5～24のアルコキシ基が好ましく、その中でも、特に各々独立に炭素数5～24の分岐アルキル基を有するアルコキシ基或いは炭素数5～24の環状アルキル基を有するアルコキシ基が好ましい。また、 Z^4 で表される1価の置換基としては、炭素数5～24のアルキル基が好ましく、その中でも、各々独立に炭素数5～24の分岐アルキル基或いは炭素数5～24の環状アルキル基が好ましい。

n 、 m 、 p 、及び、 q はそれぞれ1～500の整数である。

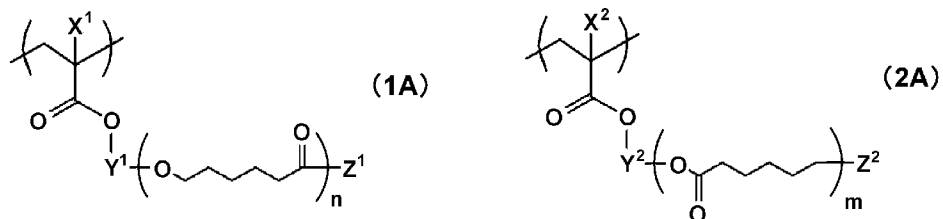
j 及び k は、それぞれ独立に、2～8の整数を表す。

j 及び k は、分散安定性の観点から、4～6の整数が好ましく、5が最も好ましい。

[0082] R^4 は水素原子又は1価の有機基を表し、特に構造上限定はされないが、好ましくは、水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロアリール基であり、更に好ましくは、水素原子、アルキル基である。該 R^4 がアルキル基である場合、該アルキル基としては、炭素数1～20の直鎖状アルキル基、炭素数3～20の分岐状アルキル基、又は炭素数5～20の環状アルキル基が好ましく、炭素数1～20の直鎖状アルキル基がより好ましく、炭素数1～6の直鎖状アルキル基が特に好ましい。特定樹脂中に構造の異なる R^4 を2種以上混合して用いても良い。

[0083] 前記式(1)で表される構造単位としては、分散安定性の観点から、下記式(1A)又は(2A)で表される構造単位であることがより好ましい。

[0084] [化9]



[0085] 式(1A)中、 X^1 、 Y^1 、 Z^1 及び n は、式(1)における X^1 、 Y^1 、 Z^1

及びnと同義であり、好ましい範囲も同様である。

式(2A)中、 X^2 、 Y^2 、 Z^2 及びmは、式(2)における X^2 、 Y^2 、 Z^2 及びmと同義であり、好ましい範囲も同様である。

[0086] 特定樹脂2としては、前記式(1A)で表される構造単位を有するものであることが更に好ましい。

[0087] 特定樹脂2において、上記グラフト鎖を有する構造単位(繰返し単位)は、質量換算で、特定樹脂2の総質量に対し10%~75%の範囲で含むことが好ましく、12%~50%の範囲で含むことがより好ましく、15%~40%の範囲で含むことが特に好ましい。この範囲内であると金属酸化物粒子の分散性や分散安定性が高く、分散組成物を用いた形成した塗布膜における膜厚の均一性が更に良好になる。また、特定樹脂2としては、2種以上の構造が異なるグラフト共重合体の組み合わせであってもよい。

[0088] また、特定樹脂2は、酸基を有する構造単位(繰返し単位)を、特定樹脂2の総質量に対し25質量%以上90質量%以下で有する重合体であることが好ましい。酸基を有する構造単位の含有量は、特定樹脂2の総質量に対し50質量%以上80質量%以下であることがより好ましく、60質量%以上75質量%以下であることが最も好ましい。

また、酸基を有する構造単位の含有量が上記範囲内であることにより、特定樹脂の酸価を下記の好ましい範囲内に好適に調整できる。

[0089] また、酸基は、グラフト鎖以外に金属酸化物粒子と相互作用を形成しうる官能基としても機能し得る。

[0090] 前記酸基としては、例えば、カルボン酸基、スルホン酸基、リン酸基、フェノール性水酸基などが挙げられ、金属酸化物粒子への吸着力と、分散性・分散安定性の観点から、カルボン酸基、スルホン酸基、及びリン酸基から選ばれる少なくとも1種であることが好ましく、カルボン酸基が特に好ましい。

[0091] 更に、酸基構造は、樹脂構造の主鎖より5原子分以上離れている構造が好ましい。更に酸基としては、芳香環に結合したカルボン酸が最も好ましい。

[0092] 前記酸基としては、これらを1種単独であるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。

[0093] 上記特定樹脂2の酸価は、70mg KOH/g以上350mg KOH/g以下の範囲であることが好ましく、より好ましくは80mg KOH/g以上300mg KOH/g以下の範囲、更に好ましくは100mg KOH/g以上250mg KOH/g以下の範囲である。酸価を上記範囲とすることにより、分散組成物が大サイズ（例えば12インチ）のウエハーに塗布された場合でも、ウエハーの中心部と周辺部での膜厚差が小さい膜をより確実に得ることができる。

[0094] 特定樹脂2の酸価は、例えば、特定樹脂中における酸基の平均含有量から算出することができる。また、特定樹脂を構成する酸基を含有するモノマー単位の含有量を変化させることで所望の酸価を有する樹脂を得ることができる。

[0095] 特定樹脂2は、上記グラフト鎖及び酸基以外の、金属酸化物粒子と相互作用を形成しうる官能基を有する構造単位（繰り返し単位）を更に有していても良い。このような、その他の金属酸化物粒子と相互作用を形成しうる官能基を有する構造単位は、特に構造上限定されないが、例えば、塩基性基を有する構造単位、配位性基を有する構造単位、反応性を有する基を有する構造単位などが挙げられる。

[0096] 前記塩基性基としては、例えば、第1級アミノ基、第2級アミノ基、第3級アミノ基、N原子を含むヘテロ環、アミド基などが挙げられる。特に好ましいものは、金属酸化物粒子への吸着力が良好で、かつ、分散性・分散安定性が高い第3級アミノ基である。前記塩基性基としては、これらを1種単独であるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。

特定樹脂2は、塩基性基を有する構造単位（繰り返し単位）を含有してもしなくても良いが、含有する場合、塩基性基を有する構造単位の含有量は、特定樹脂の総質量に対し0.1質量%以上50質量%以下であり、特に好ましくは、0.1質量%以上30質量%以下である。

[0097] 前記配位性基、反応性を有する基としては、例えば、アセチルアセトキシ基、トリアルコキシシリル基、イソシアネート基、酸無水物残基、酸塩化物残基などが挙げられる。特に好ましいものは、金属酸化物粒子への吸着力が良好で、分散性・分散安定性が高いアセチルアセトキシ基である。前記配位性基、反応性を有する基としては、これらを1種単独であるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。

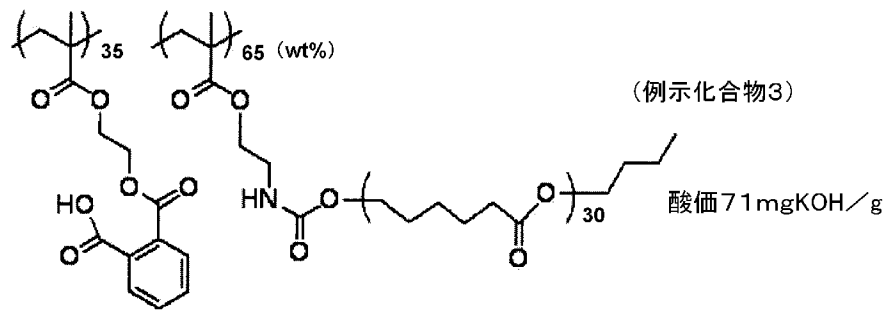
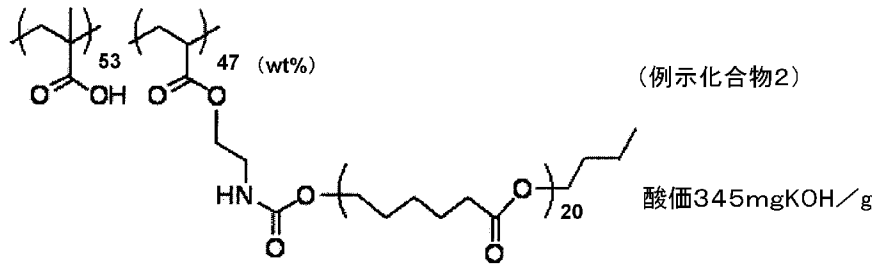
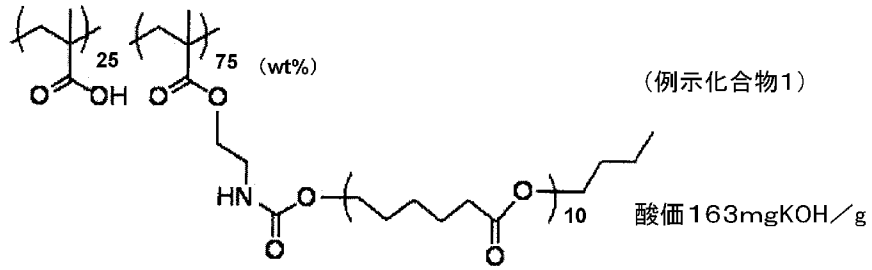
特定樹脂は、配位性基又は反応性を有する基を有する構造単位（繰り返し単位）を含有してもしなくても良いが、含有する場合、配位性基又は反応性を有する基を有する構造単位の含有量は、特定樹脂の総質量に対し好ましくは、0.1質量%以上50質量%以下であり、特に好ましくは、0.1質量%以上30質量%以下である。

[0098] 特定樹脂2は、従来公知の方法により合成することができる。合成する際に用いられる溶媒としては、例えば、エチレンジクロリド、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、アセトン、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、2-メトキシエチルアセテート、1-メトキシ-2-プロパノール、1-メトキシ-2-プロピルアセテート、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、トルエン、酢酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチルなどが挙げられる。これらの溶媒は単独あるいは2種以上混合してもよい。

[0099] 前記特定樹脂2の具体例としては、以下の例示化合物1~32が挙げられるが、本発明はこれらに限定されない。下記例示化合物中、各構造単位に併記される数値（主鎖繰り返し単位に併記される数値）は、当該構造単位の含有量〔質量%：(wt%)と記載〕を表す。側鎖の繰り返し部位に併記される数値は、当該繰り返し部位の繰り返し数を示す。

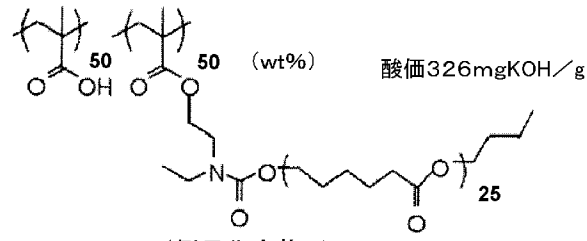
[0100]

[化10]

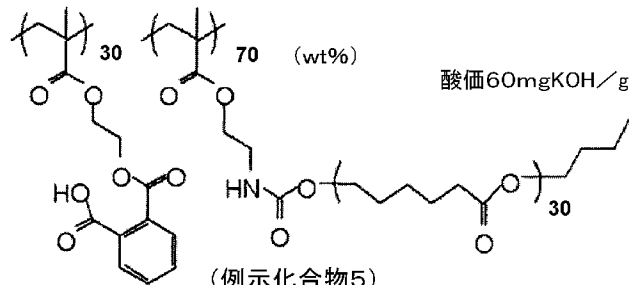


[0101]

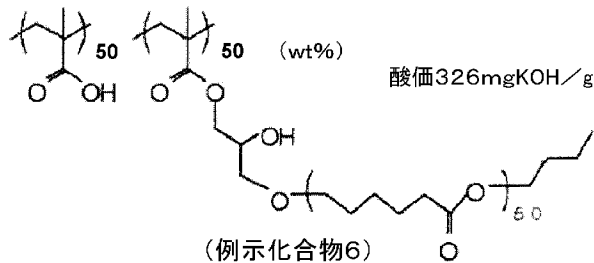
[化11]



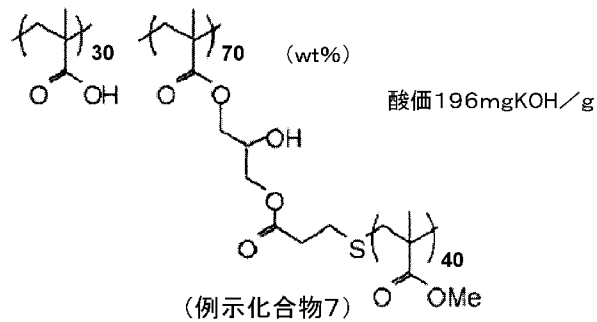
(例示化合物4)



(例示化合物5)



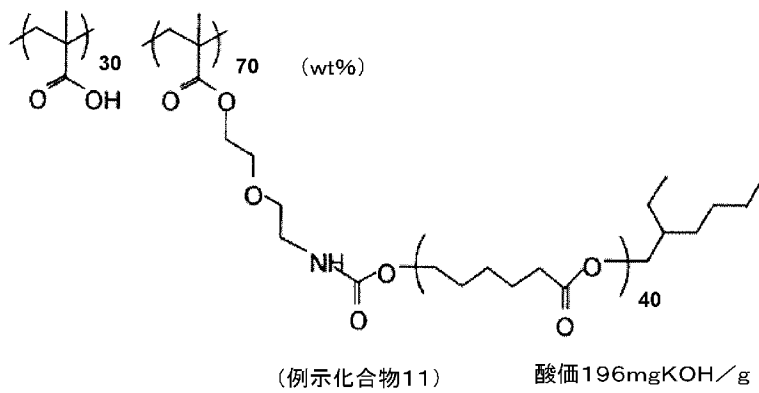
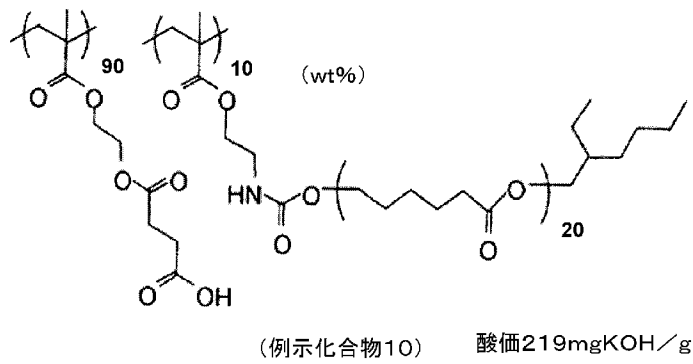
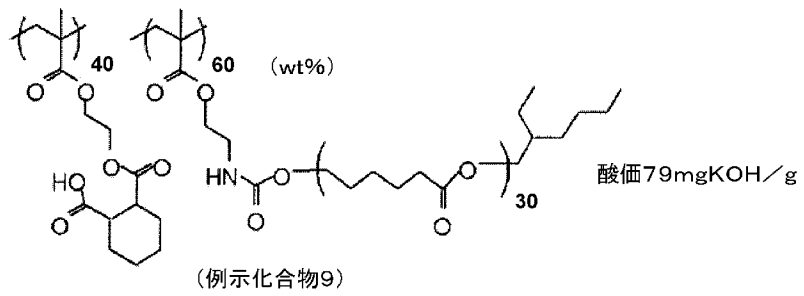
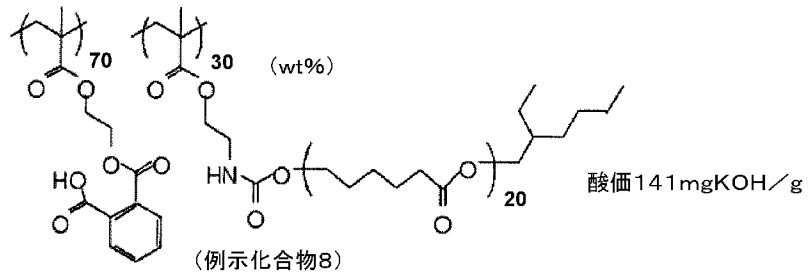
(例示化合物6)



(例示化合物7)

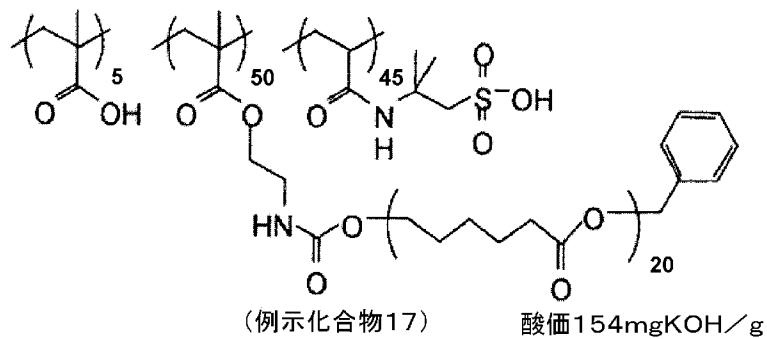
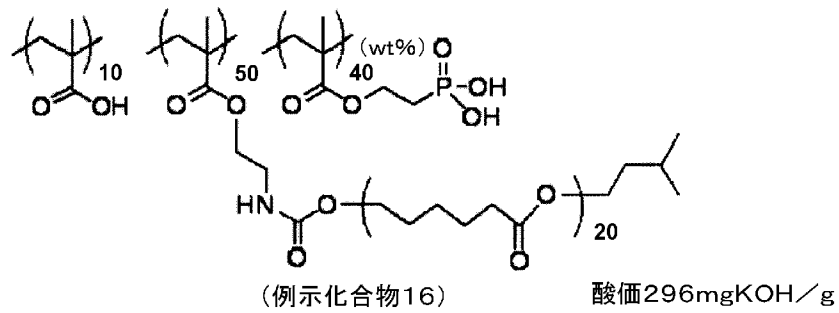
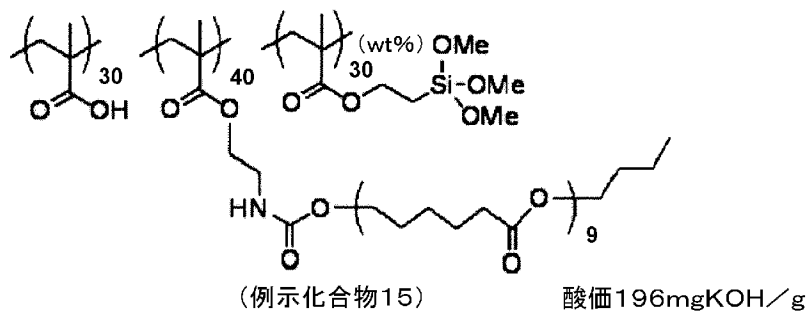
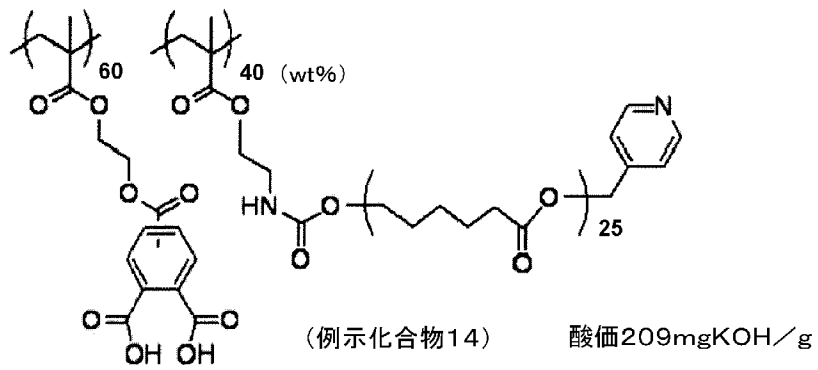
[0102]

[化12]



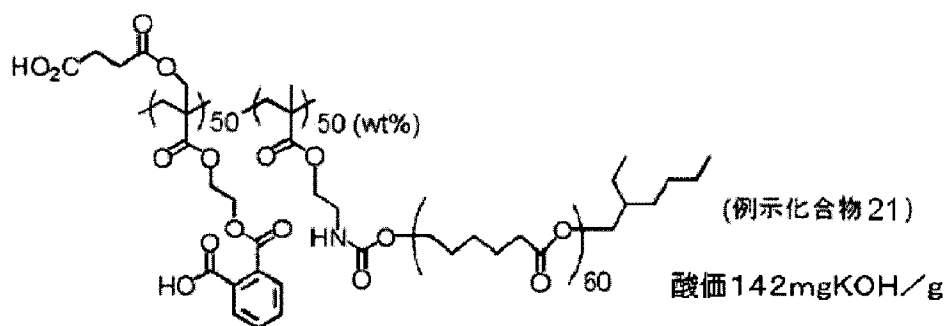
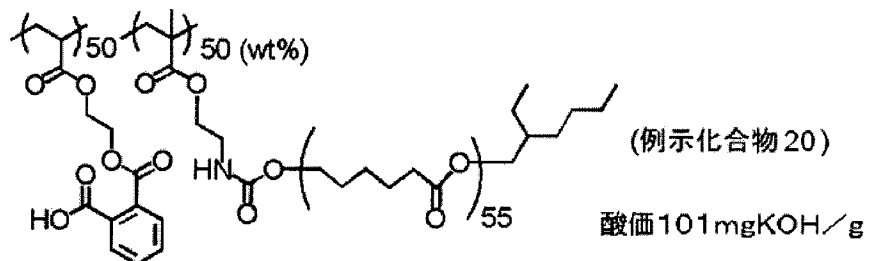
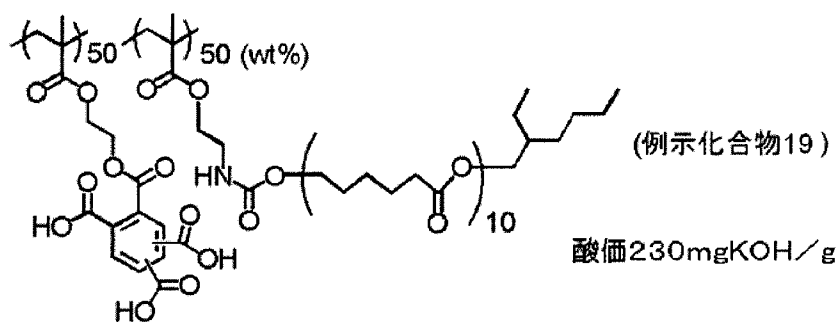
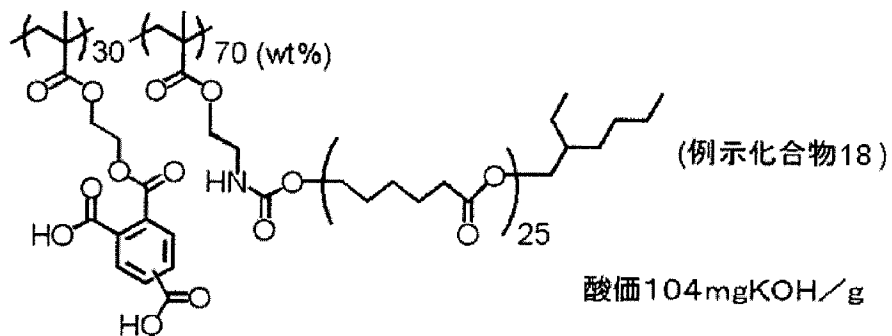
[0103]

[化14]



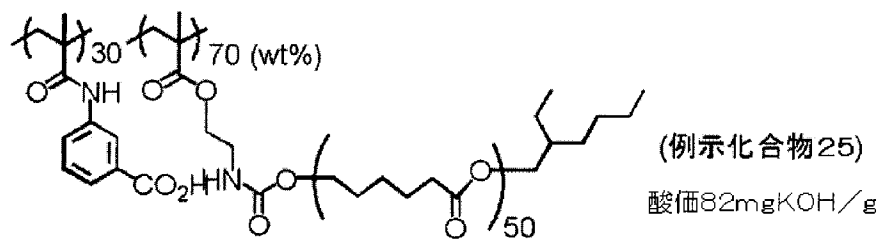
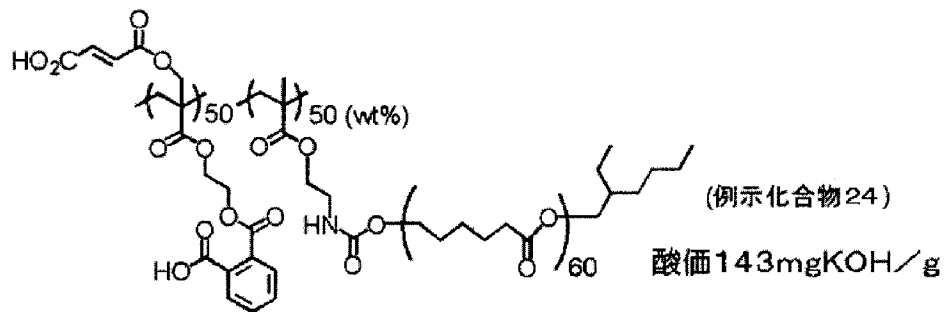
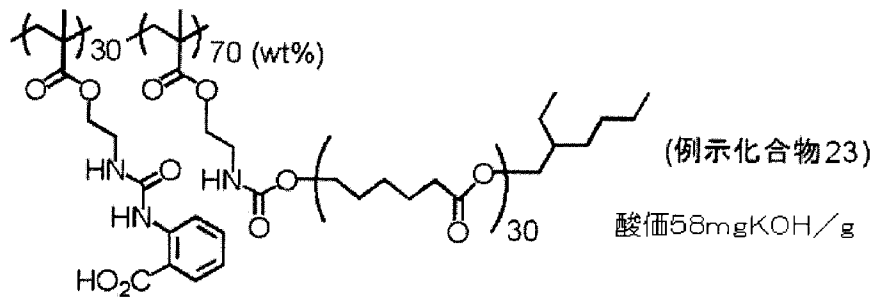
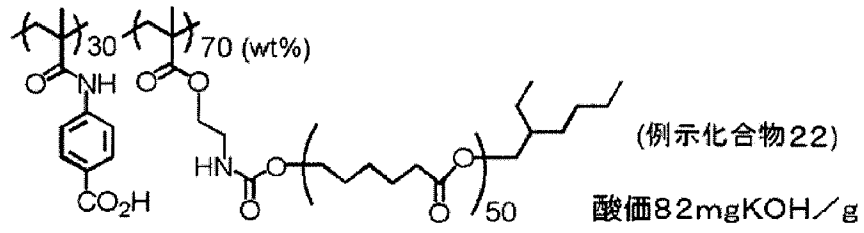
[0105]

[化15]



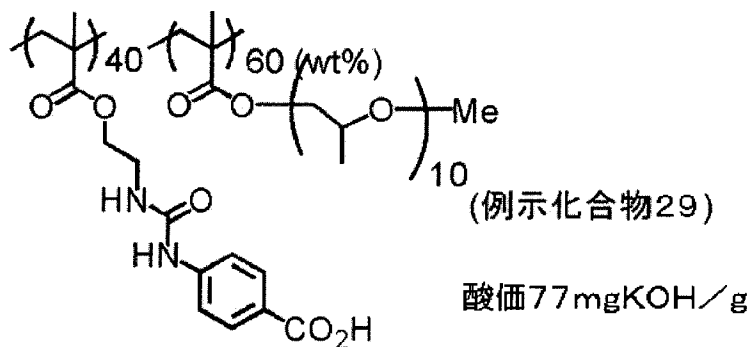
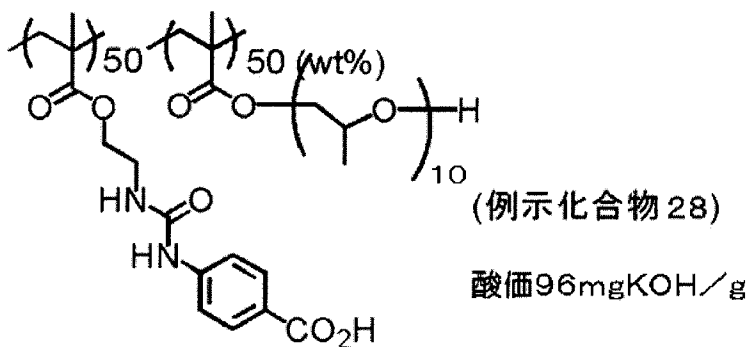
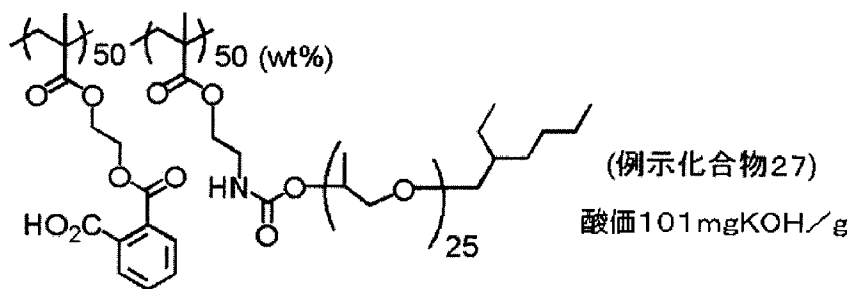
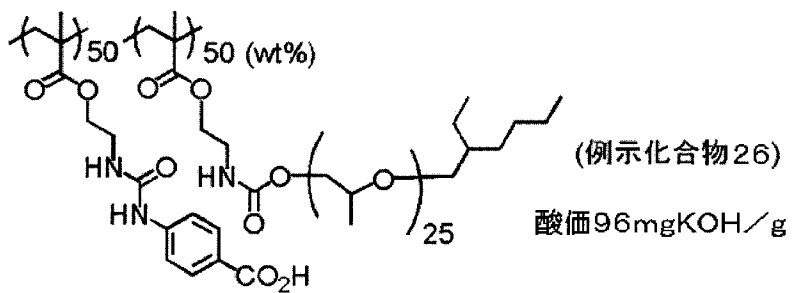
[0106]

[化16]



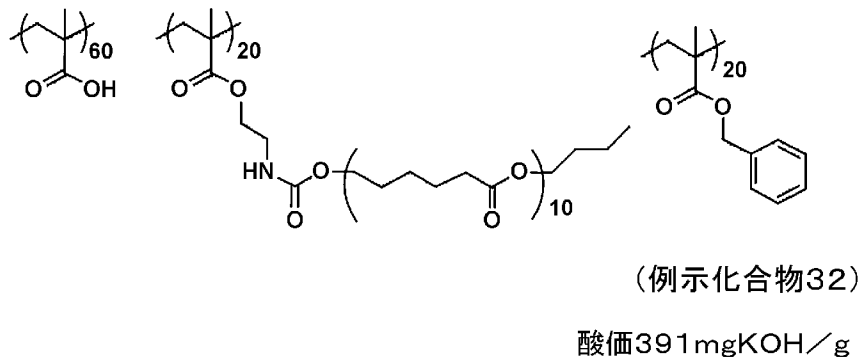
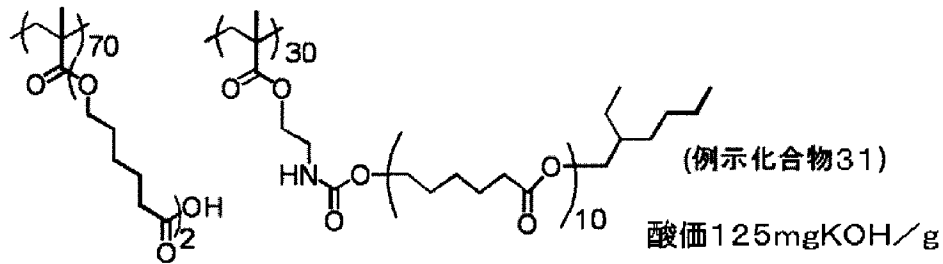
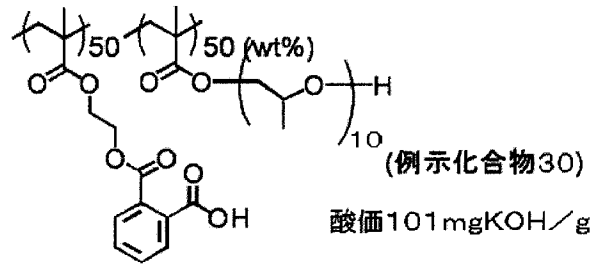
[0107]

[化17]



[0108]

[化18]



[0109] 特定樹脂2の重量平均分子量（GPC法で測定されたポリスチレン換算値）は、5,000以上300,000以下であることが好ましく、7,000以上100,000以下であることがより好ましく、10,000以上50,000以下であることが特に好ましい。

[0110] 分散剤として、主鎖及び側鎖の少なくとも一方に窒素原子を含むオリゴミン系分散剤を用いることも好ましい。オリゴミン系分散剤としては、 pK_a 14以下の官能基を有する部分構造Xを有する繰り返し単位と、原子数40～10,000の側鎖Yを含む側鎖とを有し、かつ主鎖及び側鎖の少なくとも一方に塩基性窒素原子を有する分散樹脂（以下、適宜「特定分散樹脂

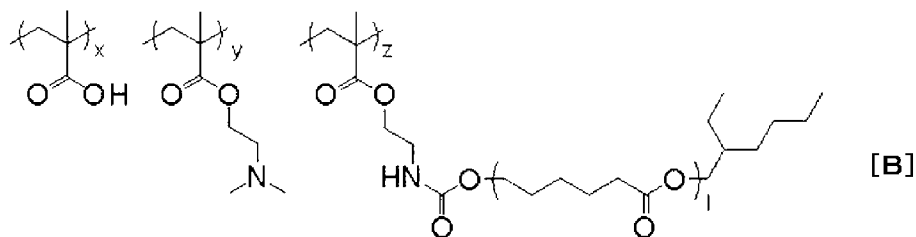
3」と称する。)が好ましい。ここで、塩基性窒素原子とは、塩基性を呈する窒素原子であれば特に制限はない。

特定樹脂3としては、前記部分構造X等と対をなす部分構造Wを有していてもよく、部分構造Wは pK_b 1.4以下の窒素原子を有する構造部であることが好ましく、 pK_b 1.0以下の窒素原子を有する構造を含有することがより好ましい。塩基強度 pK_b とは、水温25℃での pK_b をいい、塩基の強さを定量的に表すための指標のひとつであり、塩基性度定数と同義である。塩基強度 pK_b と、後述の酸強度 pK_a とは、 $pK_b = 14 - pK_a$ の関係にある。なお、部分構造Xと部分構造Wとが対になって塩構造を形成しているときには、それぞれが解離した構造を想定し、そこにプロトン(H⁺)ないし水酸化物イオン(OH⁻)がイオン結合した化合物として、その pK_a 及び pK_b を評価する。部分構造Xについては、更にその詳細を後記にて説明する。

部分構造Xについてその好ましい範囲の詳細は後述する部分構造Xと同義である。また、前記側鎖Yについても、同様に、その好ましい範囲の詳細は後述する側鎖Yと同義である。上記Wは、側鎖Yの連結部が解離しイオン結合性の部位となった構造であることが好ましい。

[0111] 特定分散樹脂3の一例としては、下記式[B]で表される樹脂が挙げられる。

[0112] [化19]



[0113] 上記式中、 x 、 y 、及び z はそれぞれ繰り返し単位の重合モル比を示し、 x は5～50、 y は5～60、 z は10～90であることが好ましい。 l はポリエステル鎖の連結数を示し、原子数40～10,000の側鎖を形成し得る整数であり、 l は、5～100,000が好ましく、20～20,000

0がより好ましく、40~2,000であることが更に好ましい。式中のxで共重合比が規定される繰り返し単位が部分構造Xであり、式中のzで共重合比が規定される繰り返し単位が部分構造Yである。

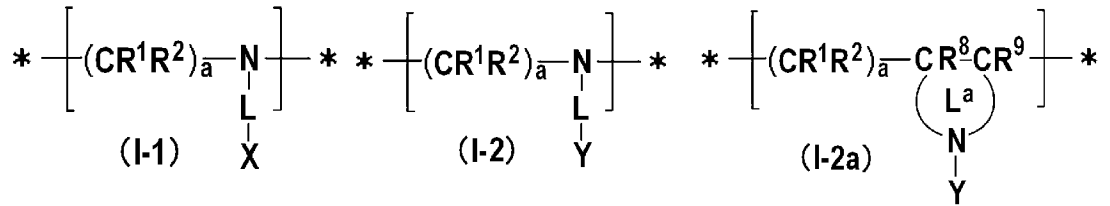
[0114] 特定分散樹脂3は、(i)ポリ(低級アルキレンイミン)系繰り返し単位、ポリアリルアミン系繰り返し単位、ポリジアリルアミン系繰り返し単位、メタキシレンジアミン-エピクロルヒドリン重縮合物系繰り返し単位、及びポリビニルアミン系繰り返し単位から選択される少なくとも1種の、塩基性窒素原子を有する繰り返し単位であって、前記塩基性窒素原子に結合し、かつpKa14以下の官能基を有する部分構造Xを有する繰り返し単位(i)と、原子数40~10,000の側鎖Yを含む側鎖(ii)と、を有する分散樹脂(以下、適宜、「特定分散樹脂(B1)」と称する)であることが特に好ましい。

特定分散樹脂(B1)は、前記繰り返し単位(i)を有する。これにより、粒子表面へ分散樹脂の吸着力が向上し、かつ粒子間の相互作用が低減できる。ポリ(低級アルキレンイミン)は鎖状であっても網目状であってもよい。ここで、低級アルキレンイミンとは、炭素数1~5のアルキレン鎖を含むアルキレンイミンを意味する。前記繰り返し単位(i)は、特定分散樹脂における主鎖部を形成することが好ましい。該主鎖部の数平均分子量、すなわち、特定分散樹脂(B1)から前記側鎖Y部分を含む側鎖を除いた部分の数平均分子量は、100~10,000が好ましく、200~5,000が更に好ましく、300~2,000が最も好ましい。主鎖部の数平均分子量は、GPC法によるポリスチレン換算値により測定することができる。

特定分散樹脂(B1)としては、下記式(1-1)で表される繰り返し単位及び式(1-2)で表される繰り返し単位、又は、式(1-1)で表される繰り返し単位及び式(1-2a)で表される繰り返し単位を含む分散樹脂であることが好ましい。

[0115]

[化20]



[0116] R¹及びR²は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子又はアルキル基（炭素数1～6が好ましい）を表す。aは、各々独立に、1～5の整数を表す。
*は繰り返し単位間の連結部を表す。

R⁸及びR⁹はR¹と同義の基である。

Lは単結合、アルキレン基（炭素数1～6が好ましい）、アルケニレン基（炭素数2～6が好ましい）、アリーレン基（炭素数6～24が好ましい）、ヘテロアリーレン基（炭素数1～6が好ましい）、イミノ基（炭素数0～6が好ましい）、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、又はこれらの組合せに係る連結基である。なかでも、単結合若しくは—CR⁵R⁶—NR⁷—（イミノ基がX若しくはYの方になる）であることが好ましい。ここで、R⁵R⁶は各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基（炭素数1～6が好ましい）を表す。R⁷は水素原子又は炭素数1～6のアルキル基である。

L^aはCR⁸CR⁹とNとともに環構造形成する構造部位であり、CR⁸CR⁹の炭素原子と合わせて炭素数3～7の非芳香族複素環を形成する構造部位であることが好ましい。更に好ましくはCR⁸CR⁹の炭素原子及びN（窒素原子）を合わせて5～7員の非芳香族複素環を形成する構造部位であり、より好ましくは5員の非芳香族複素環を形成する構造部位であり、ピロリジンを形成する構造部位であることが特に好ましい。ただし、当該構造部位は更にアルキル基等の置換基を有していてもよい。

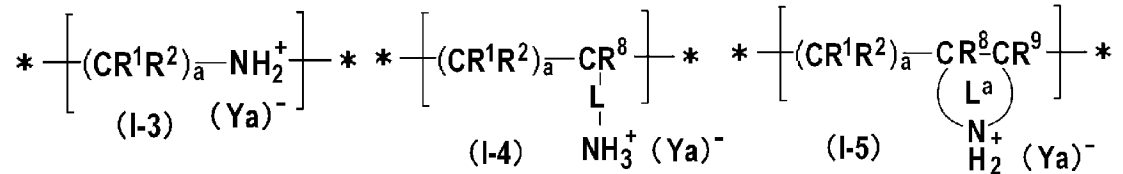
XはpKa 14以下の官能基を有する基を表す。

Yは原子数40～10,000の側鎖を表す。

[0117] 特定分散樹脂(B1)は、更に式(1-3)、式(1-4)、又は式(1-5)で表される繰り返し単位を共重合成分として有することが好ましい。

特定分散樹脂（B1）が、このような繰り返し単位を含むことで、分散性能を更に向上させることができる。

[0118] [化21]



[0119] R¹、R²、R⁸、R⁹、L、L^a、a及び*は式（1-1）、（1-2）、（1-2a）における規定と同義である。

[0120] Yaはアニオン基を有する原子数40～10,000の側鎖を表す。式（1-3）で表される繰り返し単位は、主鎖部に一級又は二級アミノ基を有する樹脂に、アミンと反応して塩を形成する基を有するオリゴマー又はポリマーを添加して反応させることで形成することが可能である。Yaは後記式（111-2）であることが好ましい。

[0121] 式（1-1）～式（1-5）において、R¹及びR²は特に水素原子であることが好ましい。aは2であることが原料入手の観点から好ましい。

[0122] 特定分散樹脂（B1）は、更に一級又は三級のアミノ基を含有する低級アルキレンイミンを繰り返し単位として含んでいてもよい。なお、そのような低級アルキレンイミン繰り返し単位における窒素原子には、更に、前記X、Y又はYaで示される基が結合していてもよい。このような主鎖構造に、Xで示される基が結合した繰り返し単位とYが結合した繰り返し単位の双方を含む樹脂もまた、特定分散樹脂（B1）に包含される。

[0123] 式（1-1）で表される繰り返し単位は、保存安定性・現像性の観点から、特定分散樹脂（B1）に含まれる全繰り返し単位中、1～80モル%含有することが好ましく、3～50モル%含有することが最も好ましい。式（1-2）で表される繰り返し単位は、保存安定性の観点から、特定分散樹脂（B1）に含まれる全繰り返し単位中、10～90モル%含有されることが好ましく、30～70モル%含有されることが最も好ましい。分散安定性及び親疎水性のバランスの観点からは、繰り返し単位（1-1）及び繰り返し単

位(1-2)の含有比〔(1-1) : (1-2)〕は、モル比で10 : 1 ~ 1 : 100の範囲であることが好ましく、1 : 1 ~ 1 : 10の範囲であることがより好ましい。所望により併用される式(1-3)で表される繰り返し単位は、特定分散樹脂(B1)に含まれる全繰り返し単位中、効果の観点からは、0.5 ~ 20モル%含有されることが好ましく、1 ~ 10モル%含有されることが最も好ましい。なお、ポリマー鎖Yaがイオンの結合していることは、赤外分光法や塩基滴定により確認できる。

なお、上記式(1-2)の共重合比に関する説明は、式(1-2a)、式(1-4)、式(1-5)で表される繰り返し単位についても同義であり、両者を含むときにはその総量を意味する。

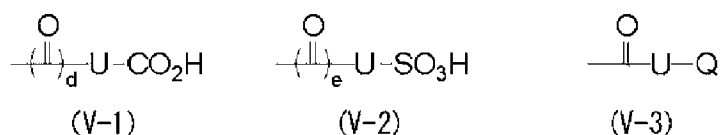
[0124] ・部分構造X

上記各式中の部分構造Xは、水温25℃でのpKaが14以下の官能基を有する。ここでいう「pKa」とは、化学便覧(11)(改訂4版、1993年、日本化学会編、丸善株式会社)に記載されている定義のものである。「pKa14以下の官能基」は、物性がこの条件を満たすものであれば、その構造などは特に限定されず、公知の官能基でpKaが上記範囲を満たすものが挙げられるが、特にpKaが12以下である官能基が好ましく、pKaが11以下である官能基が特に好ましい。下限値は特にないが、-5以上であることが実際的である。部分構造Xとして具体的には、例えば、カルボン酸基(pKa : 3~5程度)、スルホン酸(pKa : -3~-2程度)、 $-\text{COCH}_2\text{CO}-$ (pKa : 8~10程度)、 $-\text{COCH}_2\text{CN}$ (pKa : 8~11程度)、 $-\text{CONHCO}-$ 、フェノール性水酸基、 $-\text{R}_F\text{CH}_2\text{OH}$ 又は $-(\text{R}_F)_2\text{CHOH}$ (R_F はペルフルオロアルキレン基若しくはペルフルオロアルキル基を表す。pKa : 9~11程度)、スルホンアミド基(pKa : 9~11程度)等が挙げられ、特にカルボン酸基(pKa : 3~5程度)、スルホン酸基(pKa : -3~-2程度)、 $-\text{COCH}_2\text{CO}-$ (pKa : 8~10程度)が好ましい。

[0125] 部分構造Xが有する官能基のpKaが14以下であることにより、高屈折

粒子との相互作用を達成することができる。部分構造Xは、前記塩基性窒素原子を有する繰り返し単位における塩基性窒素原子に直接結合することが好ましい。部分構造Xは、共有結合のみならず、イオン結合して塩を形成する態様で連結していてもよい。部分構造Xとしては、特に、下記式(V-1)、式(V-2)又は式(V-3)で表される構造を有するものが好ましい。

[0126] [化22]



[0127] Uは単結合又は2価の連結基を表す。

d及びeは、それぞれ独立して0又は1を表す。

Qはアシル基又はアルコキシカルボニル基を表す。

[0128] Uで表される2価の連結基としては、例えば、アルキレン（より具体的には、例えば、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CHMe}-$ （Meはメチル基）、 $-(\text{CH}_2)_5-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(n-\text{C}_{10}\text{H}_{21})-$ 等）、酸素を含有するアルキレン（より具体的には、例えば、 $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ 等）、アリーレン基（例えば、フェニレン、トリレン、ピフェニレン、ナフチレン、フラニレン、ピロリレン等）、アルキレンオキシ（例えば、エチレンオキシ、プロピレンオキシ、フェニレンオキシ等）等が挙げられるが、特に炭素数1～30のアルキレン基又は炭素数6～20のアリーレン基が好ましく、炭素数1～20のアルキレン又は炭素数6～15のアリーレン基が最も好ましい。

また、生産性の観点から、dは1が好ましく、また、eは0が好ましい。

[0129] Qはアシル基又はアルコキシカルボニル基を表す。Qにおけるアシル基としては、炭素数1～30のアシル基（例えば、ホルミル、アセチル、 n -プロパノイル、ベンゾイル等）が好ましく、特にアセチルが好ましい。Qにおけるアルコキシカルボニル基としては、Qは、特にアシル基が好ましく、アセチル基が製造のし易さ、原料（Xの前駆体X^a）の入手性の観点から好まし

い。

[0130] 部分構造Xは、塩基性窒素原子を有する繰り返し単位における該塩基性窒素原子と結合していることが好ましい。これにより、二酸化チタン粒子の分散性・分散安定性が飛躍的に向上する。部分構造Xは溶剤溶解性をも付与し、経時における樹脂の析出を抑え、これにより分散安定性に寄与すると考えられる。更に、部分構造Xは、 $pK_a 14$ 以下の官能基を含むものであるため、アルカリ可溶性基としても機能する。それにより、現像性が向上し、分散性・分散安定性・現像性の両立が可能になると考えられる。

[0131] 部分構造Xにおける $pK_a 14$ 以下の官能基の含有量は特に制限がないが、特定分散樹脂(B1)1gに対し、 $0.01 \sim 5 \text{ mmol}$ であることが好ましく、 $0.05 \sim 1 \text{ mmol}$ であることが特に好ましい。また、酸価の観点からは、特定分散樹脂(B1)の酸価が $5 \sim 50 \text{ mg KOH/g}$ 程度となる量、含まれることが、現像性の観点から好ましい。

・側鎖Y

Yとしては、特定分散樹脂(B1)の主鎖部と連結できるポリエステル、ポリアミド、ポリイミド、ポリ(メタ)アクリル酸エステル等の公知のポリマー鎖が挙げられる。Yにおける特定分散樹脂(B1)との結合部位は、側鎖Yの末端であることが好ましい。

[0132] Yは、ポリ(低級アルキレンイミン)系繰り返し単位、ポリアリルアミン系繰り返し単位、ポリジアリルアミン系繰り返し単位、メタキシレンジアミン-エピクロルヒドリン重縮合物系繰り返し単位、及びポリビニルアミン系繰り返し単位から選択される少なくとも1種の窒素原子を有する繰り返し単位の前記窒素原子と結合していることが好ましい。ポリ(低級アルキレンイミン)系繰り返し単位、ポリアリルアミン系繰り返し単位、ポリジアリルアミン系繰り返し単位、メタキシレンジアミン-エピクロルヒドリン重縮合物系繰り返し単位、及びポリビニルアミン系繰り返し単位から選択される少なくとも1種の塩基性窒素原子を有する繰り返し単位などの主鎖部とYとの結合様式は、共有結合、イオン結合、又は、共有結合及びイオン結合の混合で

ある。Yと前記主鎖部の結合様式の比率は、共有結合：イオン結合＝100：0～0：100であるが、95：5～5：95が好ましく、90：10～10：90が特に好ましい。

Yは、前記塩基性窒素原子を有する繰り返し単位の前記窒素原子とアミド結合、又はカルボン酸塩としてイオン結合していることが好ましい。

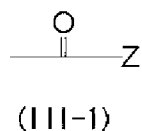
[0133] 前記側鎖Yの原子数としては、分散性・分散安定性・現像性の観点から、50～5,000であることが好ましく、60～3,000であることがより好ましい。

また、Yの数平均分子量はGPC法によるポリスチレン換算値により測定することができる。このとき、Yは樹脂に組み込む前の状態でその分子量を測定することが实际的である。Yの数平均分子量は、特に1,000～50,000が好ましく、1,000～30,000が分散性・分散安定性・現像性の観点から最も好ましい。Yの分子量は、Yの原料となる高分子化合物から特定することができ、その測定方法は後記GPCによる測定条件に順ずるものとする。

Yで示される側鎖構造は、主鎖連鎖に対し、樹脂1分子中に、2つ以上連結していることが好ましく、5つ以上連結していることが特に好ましい。

[0134] 特に、Yは式(III-1)で表される構造を有するものが好ましい。

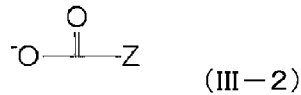
[0135] [化23]



[0136] 式(III-1)中、Zはポリエステル鎖を部分構造として有するポリマー又はオリゴマーであり、HO-CO-Zで表される遊離のカルボン酸を有するポリエステルからカルボキシル基を除いた残基を表す。特定分散樹脂(B1)が式(1-3)～(1-5)で表される繰り返し単位を含有する場合、Yaが式(III-2)であることが好ましい。

[0137]

[化24]



[0138] 式(III-2)中、Zは式(III-1)におけるZと同義である。上記部分構造Yは、片末端にカルボキシル基を有するポリエステルは、カルボン酸とラクトンの重縮合、ヒドロキシ基含有カルボン酸の重縮合、二価アルコールと二価カルボン酸（若しくは環状酸無水物）の重縮合などにより得ることができる。

[0139] Zは好ましくは、 $-(L^B)_{n_B}-Z^B$ であることが好ましい。

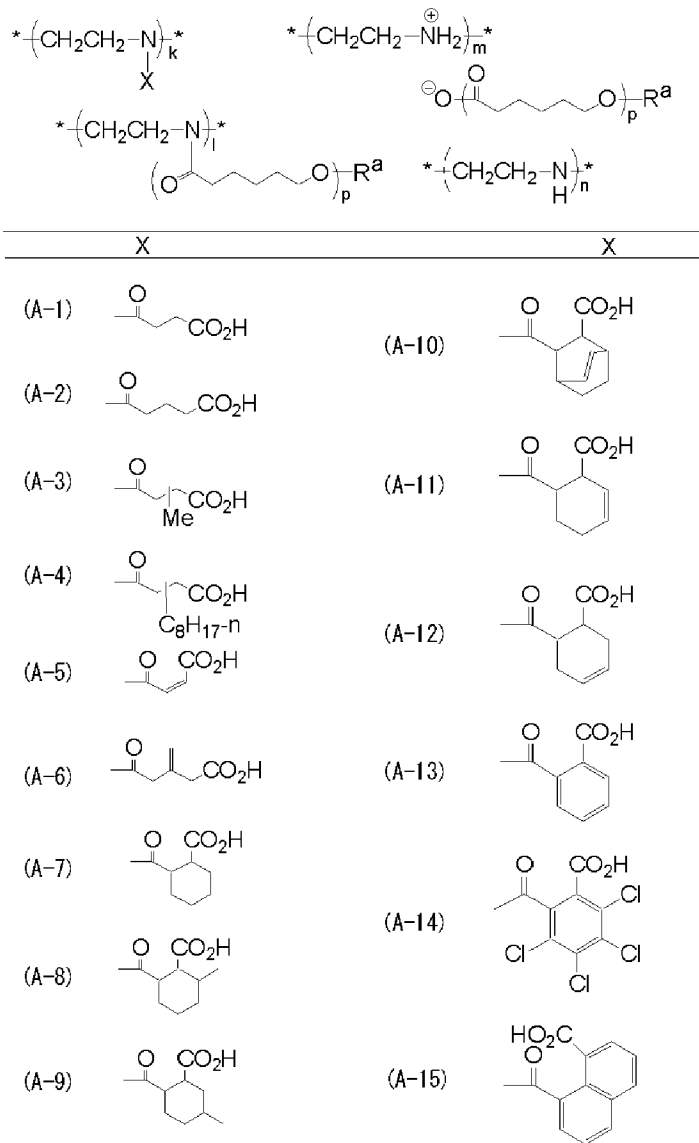
Z^Bは、水素原子又は1価の有機基を表す。Z^Bが有機基であるとき、アルキル基（好ましくは炭素数1～30）、アリール基、複素環基などが好ましい。Z^Bは更に置換基を有していてもよく、当該置換基としては、炭素数6～24のアリール基、炭素数3～24の複素環基が挙げられる。

L^Bは、アルキレン基（炭素数1～6が好ましい）、アルケニレン基（炭素数2～6が好ましい）、アリーレン基（炭素数6～24が好ましい）、ヘテロアリーレン基（炭素数1～6が好ましい）、イミノ基（炭素数0～6が好ましい）、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、又はこれらの組合せに係る連結基である。なかでも、アルキレン基（炭素数1～6が好ましい）、エーテル基、カルボニル基、又はこれらの組合せに係る連結基であることが好ましい。アルキレン基は分岐でも直鎖であってもよい。アルキレン基は置換基を有していてもよく、好ましい置換基としては、アルキル基（好ましい炭素数1～6）、アシル基（好ましい炭素数2～6）、アルコキシ基（好ましい炭素数1～6）、又はアルコキシカルボニル基（好ましい炭素数2～8）である。n_Bは5～100、000の整数である。n_B個のL^Bはそれぞれ異なる構造であってもよい。

[0140] 特定分散樹脂3の具体的態様を、樹脂が有する繰り返し単位の具体的構造とその組合せにより以下に示すが、本発明はこれに限定されるものではない。下記式中、k、l、m、及びnはそれぞれ繰り返し単位の重合モル比を示

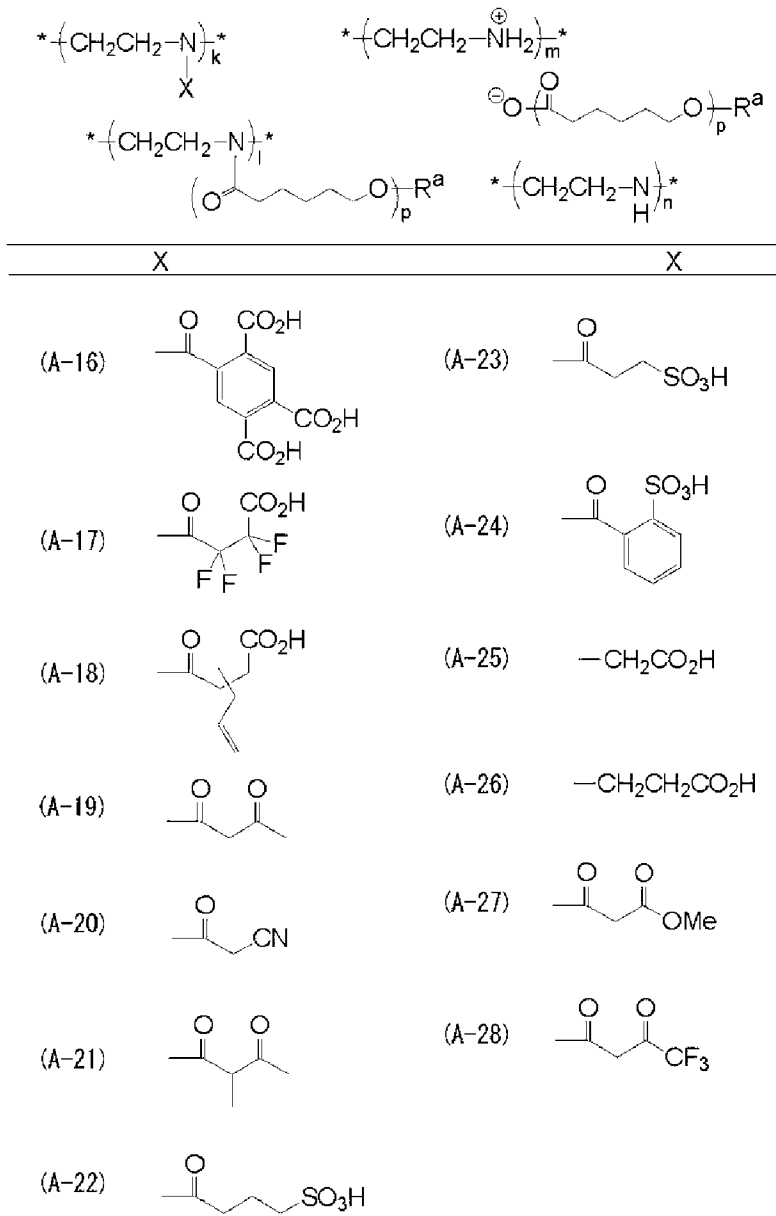
し、kは1～80、lは10～90、mは0～80、nは0～70であり、かつk+l+m+n=100である。k、l、mで定義されるもの、k、lのみで定義されるものは、それぞれ、k+l+m=100、k+l=100を意味する。p及びqはポリエステル鎖の連結数を示し、それぞれ独立に5～100、000を表す。R^aは水素原子又はアルキルカルボニル基を表す。

[0141] [化25]



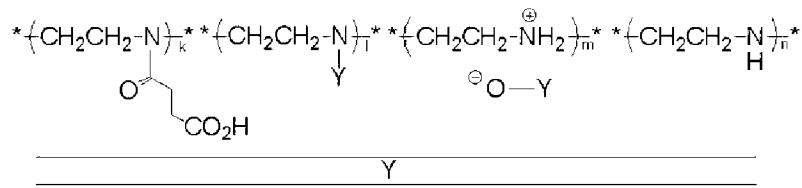
[0142]

[化26]

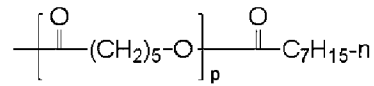


[0143]

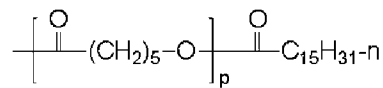
[化27]



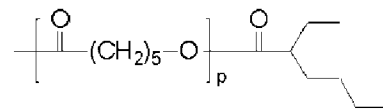
(A-29)



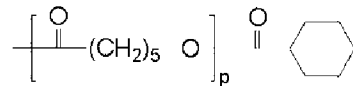
(A-30)



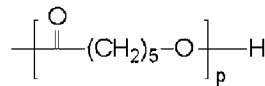
(A-31)



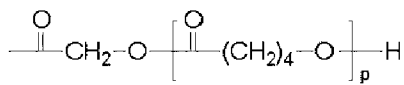
(A-32)



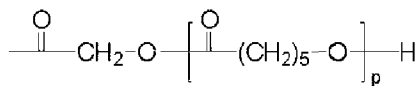
(A-33)



(A-34)

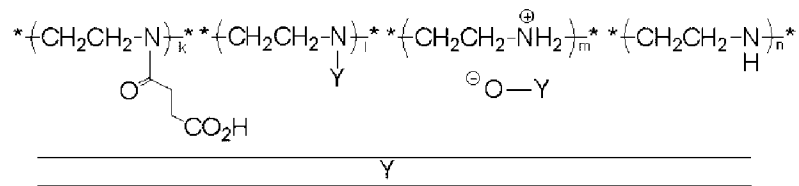


(A-35)

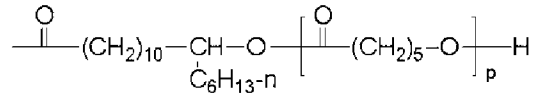


[0144]

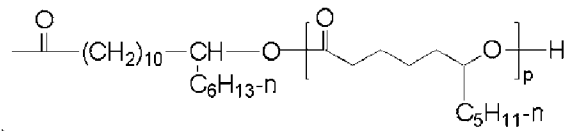
[化28]



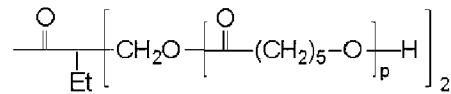
(A-36)



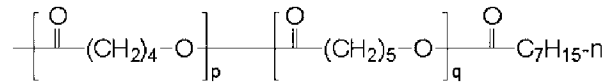
(A-37)



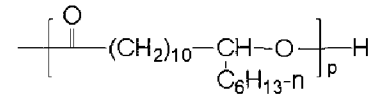
(A-38)



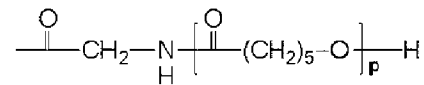
(A-39)



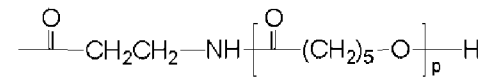
(A-40)



(A-41)



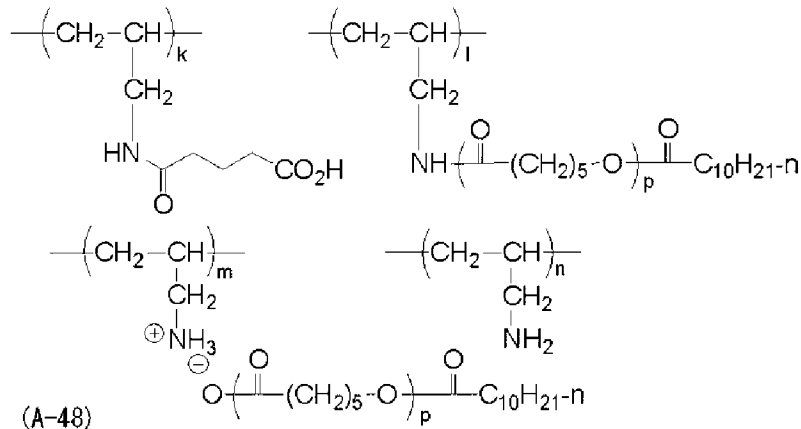
(A-42)



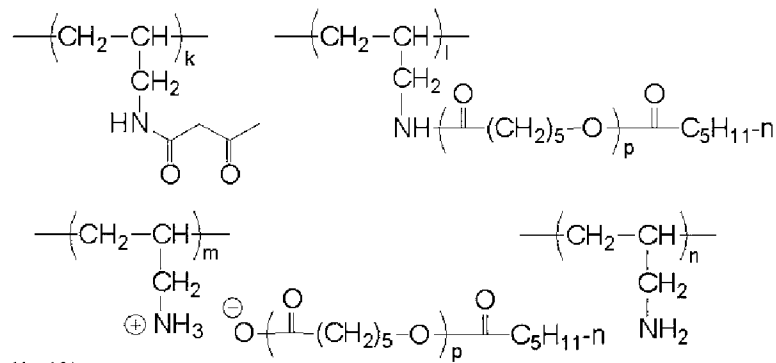
[0145]

[化30]

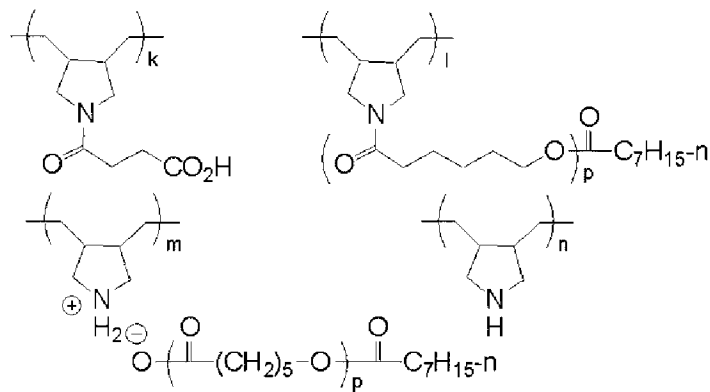
(A-47)



(A-48)



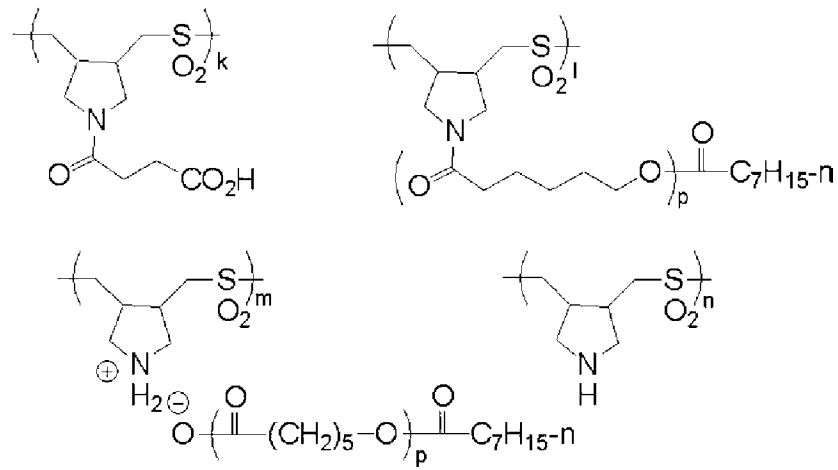
(A-49)



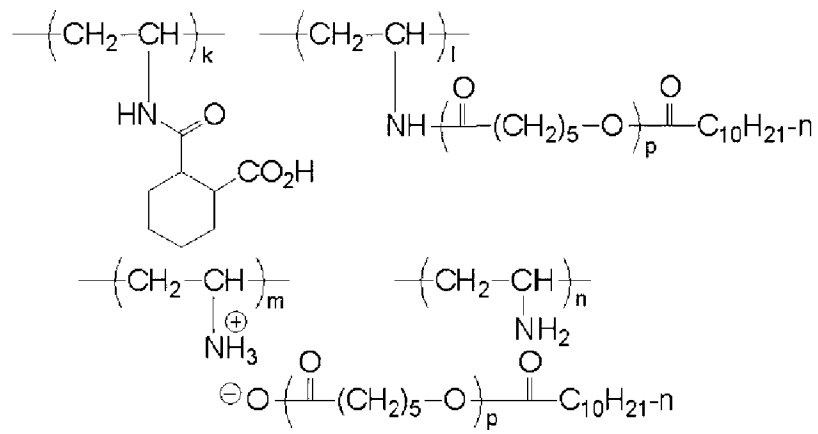
[0147]

[化31]

(A-50)



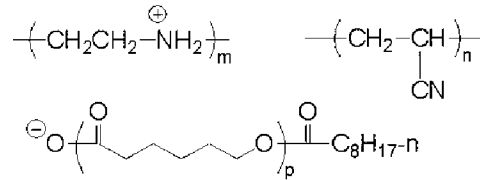
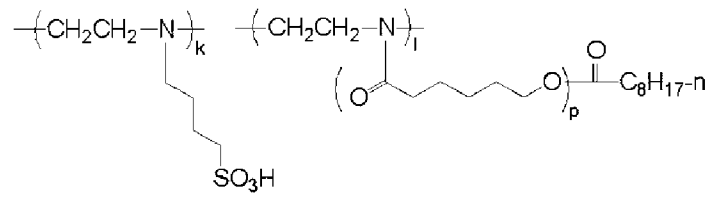
(A-51)



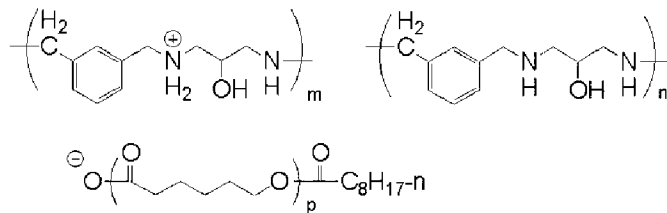
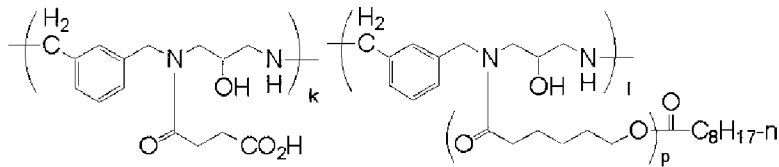
[0148]

[化32]

(A-52)



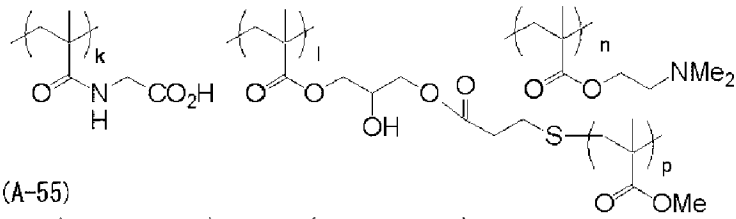
(A-53)



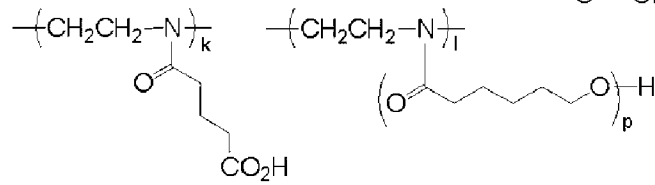
[0149]

[化33]

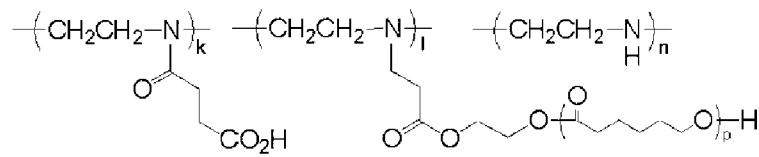
(A-54)



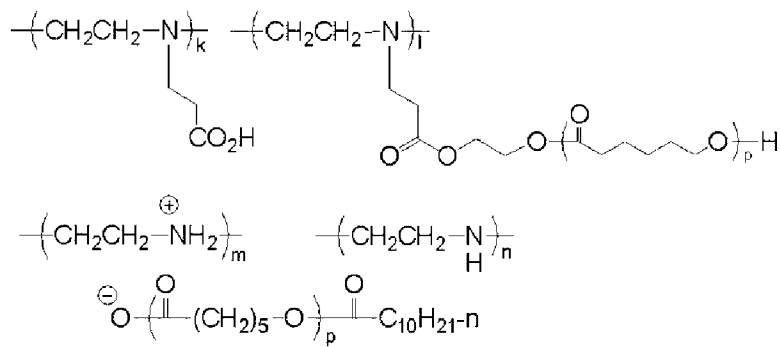
(A-55)



(A-56)



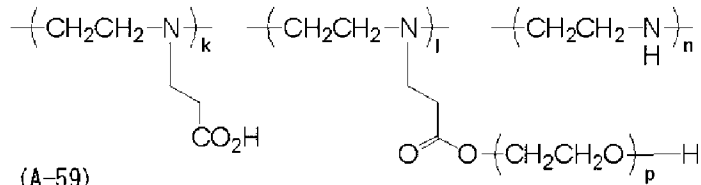
(A-57)



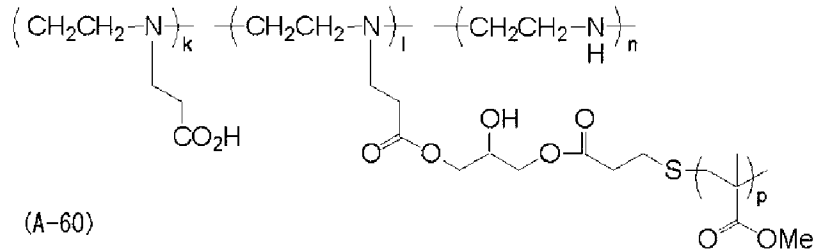
[0150]

[化34]

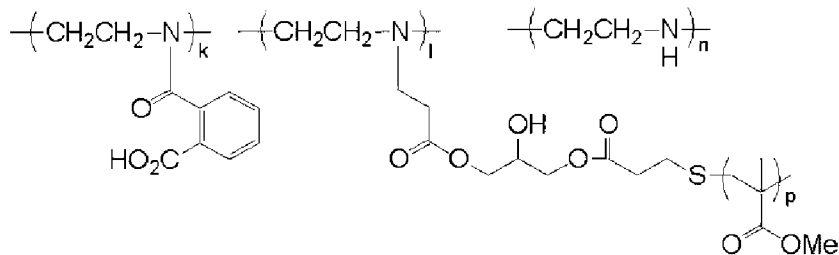
(A-58)



(A-59)



(A-60)



[0151] 特定分散樹脂3を合成する方法としては、特願2011-190180号の公開公報に記載の方法で合成することができる。

前記特定分散樹脂3の分子量としては、重量平均分子量で、3,000~100,000であることが好ましく、5,000~55,000重量平均分子量が前記範囲内であると、ポリマーの末端に導入された複数の前記吸着部位の効果が十分に発揮され、二酸化チタン粒子表面への吸着性に優れた性能を発揮し得る。なお、本明細書において、GPCは、特に断らない限り、HLC-8020GPC(東ソー(株)製)を用い、カラムをTSKgel SuperHZM-H、TSKgel SuperHZ4000、TSKgel SuperHZ200(東ソー社製)として測定した。キャリアは適宜選定すればよいが、溶解可能であるかぎり、テトラヒドロフランを用いることとした。

高屈折率層形成用の硬化性樹脂組成物において、分散剤は、1種単独で、あるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0152] 高屈折率層形成用の硬化性樹脂組成物の全固形分に対する分散剤の含有量は、分散性、分散安定性の観点から、10～50質量%の範囲が好ましく、11～40質量%の範囲がより好ましく、12～30質量%の範囲が更に好ましい。

[0153] –その他の分散樹脂–

高屈折率層形成用の硬化性樹脂組成物には、金属酸化物粒子の分散性を調整する等の目的で、上記特定樹脂以外の分散樹脂（以下、「その他の分散樹脂」と称する場合がある）が含有されていてもよい。

本発明に用いることができるその他の分散樹脂としては、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。

その他の分散樹脂は、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。

[0154] その他の分散樹脂の具体例としては、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（酸基を含む共重合体）、130（ポリアミド）、161、162、163、164、165、166、170（高分子共重合体）」、「BYK-P104、P105（高分子量不飽和ポリカルボン酸）、EFKA社製「EFKA4047、4050、4010、4165（ポリウレタン系）、EFKA4330、4340（ブロック共重合体）、4400、4402（変性ポリアクリレート）、5010（ポリエステルアミド）、5765（高分子量ポリカルボン酸塩）、6220（脂肪酸ポリエステル）、6745（フタロシアニン誘導体）、6750（アゾ顔料誘導体）」、味の素ファインテクノ社製「アジスパーPB821、PB822」、共栄社化学社

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）」、楠本化成社製「ディスパロンKS-860、873SN、874、#2150（脂肪族多価カルボン酸）、#7004（ポリエーテルエステル）、DA-703-50、DA-705、DA-725」、花王社製「デモールRN、N（ナフタレンスルホン酸ホルマリン重縮合物）、MS、C、SN-B（芳香族スルホン酸ホルマリン重縮合物）」、「ホモゲノールL-18（高分子ポリカルボン酸）」、「エマルゲン920、930、935、985（ポリオキシエチレンニルフェニルエーテル）」、「アセタミン86（ステアリルアミンアセテート）」、ルーブリゾール社製「ソルスパー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）」、日光ケミカル者製「ニコール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。

これらのその他の樹脂は、単独で使用してもよく、2種以上を組み合わせで使用してもよい。

[0155] 高屈折率層形成用の硬化性樹脂組成物はその他の分散樹脂を含有してもしなくても良いが、含有する場合、高屈折率層形成用の硬化性樹脂組成物の全固形分に対するその他の分散樹脂の含有量は、1～20質量%の範囲が好ましく、1～10質量%の範囲がより好ましい。

[0156] (C) バインダー

高屈折率層用の硬化性樹脂組成物は、皮膜特性向上などの観点から、更にバインダー(C)を含むことが好ましい。

前記バインダー（以下、バインダーポリマーともいう）としてはカルボキシル基を有するモノマーを単独あるいは共重合させた樹脂、酸無水物を有するモノマーを単独あるいは共重合させ酸無水物ユニットを加水分解若しくは

ハーフエステル化若しくはハーフアミド化させた樹脂、エポキシ樹脂を不飽和モノカルボン酸及び酸無水物で変性させたエポキシアクリレート等が挙げられる。カルボキシル基を有するモノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、4-カルボキシルスチレン等があげられ、酸無水物を有するモノマーとしては、無水マレイン酸等が挙げられる。

また、同様に側鎖にカルボン酸基を有する酸性セルロース誘導体がある。この他に水酸基を有する重合体に環状酸無水物を付加させたものなどが有用である。

[0157] バインダーとして、共重合体を用いる場合、共重合させる化合物として、先にあげたモノマー以外の他のモノマーを用いることもできる。他のモノマーの例としては、下記(1)～(12)の化合物が挙げられる。

[0158] (1) 2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、3-ヒドロキシプロピルアクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、3-ヒドロキシプロピルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルメタクリレート等の脂肪族水酸基を有するアクリル酸エステル類、及びメタクリル酸エステル類。

(2) アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸アミル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸ベンジル、アクリル酸-2-クロロエチル、グリシジルアクリレート、3,4-エポキシシクロヘキシルメチルアクリレート、ビニルアクリレート、2-フェニルビニルアクリレート、1-プロペニルアクリレート、アリルアクリレート、2-アリロキシエチルアクリレート、プロパルギルアクリレート等のアルキルアクリレート。

[0159] (3) メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸アミル、メ

タクリル酸ヘキシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸-2-クロロエチル、グリシジルメタクリレート、3,4-エポキシシクロヘキシルメチルメタクリレート、ビニルメタクリレート、2-フェニルビニルメタクリレート、1-プロペニルメタクリレート、アリルメタクリレート、2-アリロキシエチルメタクリレート、プロパルギルメタクリレート等のアルキルメタクリレート。

(4) アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N-ヘキシルメタクリルアミド、N-シクロヘキシルアクリルアミド、N-ヒドロキシエチルアクリルアミド、N-フェニルアクリルアミド、N-ニトロフェニルアクリルアミド、N-エチル-N-フェニルアクリルアミド、ビニルアクリルアミド、ビニルメタクリルアミド、N,N-ジアリルアクリルアミド、N,N-ジアリルメタクリルアミド、アリルアクリルアミド、アリルメタクリルアミド等のアクリルアミド若しくはメタクリルアミド。

[0160] (5) エチルビニルエーテル、2-クロロエチルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、フェニルビニルエーテル等のビニルエーテル類。

(6) ビニルアセテート、ビニルクロロアセテート、ビニルブチレート、安息香酸ビニル等のビニルエステル類。

(7) スチレン、 α -メチルスチレン、メチルスチレン、クロロメチルスチレン、p-アセトキシスチレン等のスチレン類。

(8) メチルビニルケトン、エチルビニルケトン、プロピルビニルケトン、フェニルビニルケトン等のビニルケトン類。

(9) エチレン、プロピレン、イソブチレン、ブタジエン、イソプレン等のオレフィン類。

[0161] (10) N-ビニルピロリドン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル

等。

(11) マレイミド、N-アクリロイルアクリルアミド、N-アセチルメタクリルアミド、N-プロピオニルメタクリルアミド、N-(p-クロロベンゾイル)メタクリルアミド等の不飽和イミド。

(12) α 位にヘテロ原子が結合したメタクリル酸系モノマー。例えば、特開2002-309057号、特開2002-311569号等の各公報に記載の化合物を挙げる事ができる。

バインダーの市販品としては、例えば、富士フイルムファインケミカルズ社(FFFC社)製ベンジルメタクリレート/メタクリル酸共重合体(共重合比:80/20(質量%)、重量平均分子量:12,000)、アクリベース(ベンジルメタクリレート/イブチルメタクリレート/2-ヒドロキシエチルメタクリレート/メタクリル酸共重合体とメトキシポリエチレングリコールとのグラフト共重合体、藤倉化成(株)製)等が挙げられる。

[0162] 前記バインダーには、下記一般式(ED)で表される化合物(以下「エーテルダイマー」と称することもある。)を必須とする単量体成分を重合してなる繰り返し単位を含むことも好ましい。

[0163] [化35]



[0164] (式(ED)中、 R_1 及び R_2 は、それぞれ独立して、水素原子又は置換基を有していてもよい炭素数1~25の炭化水素基を表す。)

[0165] 一般式(ED)で表される化合物を含む単量体成分を重合してなる重合体が、他の共重合可能な単量体を含む場合、その含有割合は特に制限されないが、95質量%以下が好ましく、85質量%以下であるのがより好ましい。

[0166] 一般式(ED)で表される化合物を含む単量体成分を重合してなる重合体の重量平均分子量は、特に制限されないが、着色感放射線性組成物の粘度、

及び該組成物により形成される塗膜の耐熱性の観点から、好ましくは20000~200000、より好ましくは5000~100000であり、更に好ましくは5000~20000である。

また、一般式(E D)で表される化合物を含む単量体成分を重合してなる重合体が酸基を有する場合には、酸価が、好ましくは30~500mg KOH/g、より好ましくは50~400mg KOH/gであるのがよい。

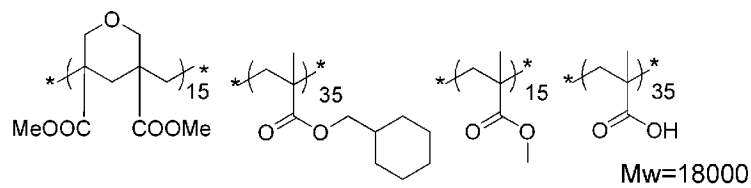
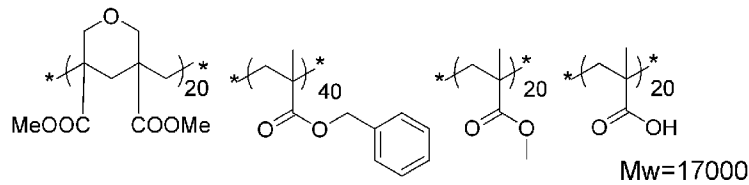
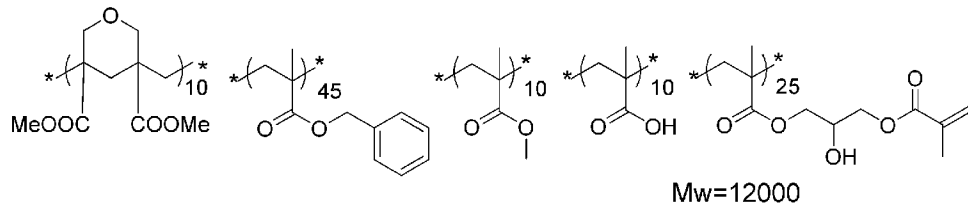
[0167] 一般式(E D)で表される化合物を含む単量体成分を重合してなる重合体は、少なくとも、エーテルダイマーを必須とする前記の単量体を重合することにより、容易に得ることができる。このとき、重合と同時にエーテルダイマーの環化反応が進行してテトラヒドロピラン環構造が形成される。

一般式(E D)で表される化合物を含む単量体成分を重合してなる重合体の合成に適用される重合方法としては、特に制限はなく、従来公知の各種重合方法を採用することができるが、特に、溶液重合法によることが好ましい。詳細には、例えば、特開2004-300204号公報に記載されるポリマー(a)の合成方法に準じて、一般式(E D)で表される化合物を含む単量体成分を重合してなる重合体を合成することができる

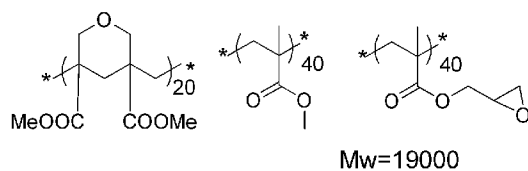
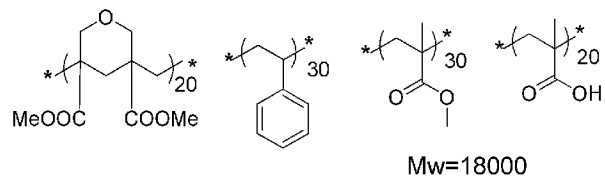
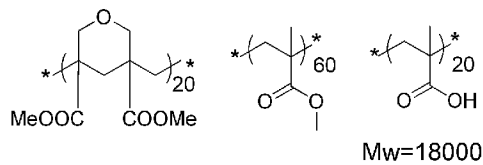
[0168] 以下、一般式(E D)で表される化合物を含む単量体成分を重合してなる重合体の例示化合物を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。下記に示す例示化合物の組成比はモル%である。

[0169]

[化36]



[0170] [化37]



[0171] 本発明では特に、ジメチル-2, 2'-[オキシビス(メチレン)]ビス-2-プロペノエート(以下「DM」と称する)、ベンジルメタクリレート(以下「BzMA」と称する)、メタクリル酸メチル(以下「MMA」と称する)、メタクリル酸(以下「MAA」と称する)、グリシジルメタクリレ

ート（以下「GMA」と称する）を共重合させた重合体が好ましい。特に、DM : BzMA : MMA : MAA : GMAのモル比が5～15 : 40～50 : 5～15 : 5～15 : 20～30であることが好ましい。本発明で用いる共重合体を構成する成分の95質量%以上がこれらの成分であることが好ましい。また、かかる重合体の重量平均分子量は9000～20000であることが好ましい。

本発明で用いる重合体は、重量平均分子量（GPC法で測定されたポリスチレン換算値）が1000～ 2×10^5 であることが好ましく、2000～ 1×10^5 であることがより好ましく、5000～ 5×10^4 であることが更に好ましい。

[0172] これらの中で、側鎖にアリル基やビニルエステル基とカルボキシル基を有する（メタ）アクリル樹脂及び特開2000-187322号公報、特開2002-62698号公報に記載されている側鎖に二重結合を有するアルカリ可溶性樹脂や、特開2001-242612号公報に記載されている側鎖にアミド基を有するアルカリ可溶性樹脂が膜強度、感度、現像性のバランスに優れており、好適である。上述のポリマーの例としては、ダイヤナールNRシリーズ（三菱レイヨン株式会社製）、Photomer 6173（COOH含有 polyurethane acrylic oligomer, Diamond Shamrock Co. Ltd., 製）、ビスコートR-264、KSレジスト106（いずれも大阪有機化学工業株式会社製）、サイクロマーP ACA230AA等のサイクロマーPシリーズ、プラクセル CF200シリーズ（いずれもダイセル化学工業株式会社製）、Ebecryl 3800（ダイセルユーシービー株式会社製）などが挙げられる。

[0173] また、特公平7-12004号公報、特公平7-120041号公報、特公平7-120042号公報、特公平8-12424号公報、特開昭63-287944号公報、特開昭63-287947号公報、特開平1-271741号公報等に記載される酸基を含有するウレタン系バインダーポリマー

や、特開2002-107918号公報に記載される酸基と二重結合を側鎖に有するウレタン系バインダーポリマーは、非常に、強度に優れるので、膜強度の点で有利である。

また、欧州特許第993966号、欧州特許第1204000号、特開2001-318463号公報等に記載の酸基を有するアセタール変性ポリビニルアルコール系バインダーポリマーも、膜強度に優れており、好適である。

更にこの他に水溶性線状有機ポリマーとして、ポリビニルピロリドンやポリエチレンオキサイド等が有用である。また硬化皮膜の強度を上げるためにアルコール可溶性ナイロンや2,2-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)プロパンとエピクロロヒドリンのポリエーテル等も有用である。

[0174] 硬化性組成物で使用するバインダーポリマーの重量平均分子量（GPC法で測定されたポリスチレン換算値）としては、好ましくは5,000以上であり、更に好ましくは1万以上30万以下の範囲であり、数平均分子量については好ましくは1,000以上であり、更に好ましくは2,000以上25万以下の範囲である。多分散度（重量平均分子量／数平均分子量）は1以上が好ましく、更に好ましくは1.1以上10以下の範囲である。

これらのバインダーポリマーは、ランダムポリマー、ブロックポリマー、グラフトポリマー等いずれでもよい。

[0175] バインダーポリマーは、従来公知の方法により合成できる。合成する際に用いられる溶媒としては、例えば、テトラヒドロフラン、エチレンジクロリド、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、アセトン、メタノール、エタノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、2-メトキシエチルアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、1-メトキシ-2-プロパノール、1-メトキシ-2-プロピルアセテート、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、トルエン、酢酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、ジメチルスルホキシド、水等が挙げられる。これらの溶媒は単独で又は2種以上混合して

用いられる。

本実施形態の高屈折率層形成用硬化性組成物において用いるバインダーポリマーを合成する際に用いられるラジカル重合開始剤としては、アゾ系開始剤、過酸化剤開始剤等公知の化合物が挙げられる。

高屈折率層形成用の硬化性樹脂組成物において、バインダーは、1種単独で、あるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。

[0176] 高屈折率層形成用の硬化性樹脂組成物は、バインダーの含有量は、1質量%以上40質量%以下であることが好ましく、3質量%以上30質量%以下であることがより好ましく、4質量%以上20質量%以下であることが更に好ましい。

[0177] 高屈折率層形成用の硬化性樹脂組成物の製造方法としては、特に制限はなく通常用いられる分散組成物の製造方法を適用することができる。例えば、金属酸化物粒子、分散剤、及び後の溶媒を混合し、循環型分散装置（ビーズミル）等を用いて分散処理することで、まず、分散組成物を調製した後、重合性化合物組成物を配合することが分散性向上の観点から好ましい。

[0178] 高屈折率層形成用の硬化性樹脂組成物は、重合性化合物（D）と、重合開始剤とを含み、必要に応じてその他の成分を含むことが好ましい。

また、高屈折率層形成用の硬化性樹脂組成物は、透明な組成物であることが好ましく、より具体的には、組成物により膜厚1.0 μm の硬化膜である高屈折率層を形成した時、該硬化膜の厚み方向に対する光透過率が、400～700nmの波長領域全域に渡って90%以上となるような組成物である。

このような光透過率の物性は、高屈折率層形成用の硬化性樹脂組成物が、重合性化合物（D）及び重合開始剤（E）を含有する限りにおいて、どのような手段によって達成されても良いが、例えば、重合性化合物（D）や、更に添加され得るバインダー（C）の種類及び含有量の調整することにより、好適に達成される。また、金属酸化物粒子（A）の粒子径や、分散剤（B）の種類及び添加量を調整することによっても、上記光透過率の物性を好適に

達成できる。

高屈折率層形成用の硬化性樹脂組成物及び高屈折率層に関し、高屈折率層として求められる特性を発現するために上記光透過率が、400～700 nmの波長領域全域に渡って90%以上であることが好ましい。

[0179] 上記光透過率は、400～700 nmの波長領域全域に渡って、95%以上であることがより好ましく、99%以上であることが更に好ましく、100%であることが最も好ましい。

[0180] (D) 重合性化合物

(D) 重合性化合物は、少なくとも1個のエチレン性不飽和二重結合、エポキシ基、オキシタニル基などの重合性基を有する付加重合性化合物であり、これらの重合性基を少なくとも1個、好ましくは2個以上有する化合物から選ばれる。このような化合物は当該技術分野において広く知られるものであり、本発明においてはこれらを特に限定無く用いることができる。

これらは、例えばモノマー、プレポリマー、すなわち2量体、3量体などの多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共重合体などの化学的形態をもつ。モノマー及びその共重合体の例としては、不飽和カルボン酸（例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸など）や、そのエステル類、アミド類が挙げられ、好ましくは、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アルコール化合物とのエステル、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が用いられる。また、ヒドロキシル基やアミノ基、メルカプト基等の求核性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル類あるいは不飽和カルボン酸アミド類と単官能若しくは多官能イソシアネート類あるいはエポキシ類との付加反応物、及び単官能若しくは、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あるいは不飽和カルボン酸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

ステルあるいは不飽和カルボン酸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、ビニ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。

[0181] 重合性化合物の第一の好ましい形態は、少なくとも1個のエチレン性不飽和二重結合を有するモノマー（重合性モノマー）又は重合性基を有するオリゴマー（重合性オリゴマー）（以下、重合性モノマーと重合性オリゴマーを合わせて「重合性モノマー等」ということがある。）を含む態様である。

[0182] また、前記重合性モノマー等は、少なくとも1個の付加重合可能なエチレン基を有する、常圧下で100℃以上の沸点を持つエチレン性不飽和基を持つ化合物も好ましい。その例としては、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、等の単官能のアクリレートやメタアクリレート；ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールエタントリ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、ヘキサンジオール（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（アクリロイルオキシプロピル）エーテル、トリ（アクリロイロキシエチル）イソシアヌレート、グリセリンやトリメチロールエタン等の多官能アルコールにエチレンオキサイドやプロピレンオキサイドを付加させた後（メタ）アクリレート化したもの、特公昭48-41708号、特公昭50-6034号、特開昭51-37193号各公報に記載されているようなウレタン（メタ）アクリレート類、特開昭48-64183号、特公昭49-4319

1号、特公昭52-30490号各公報に記載されているポリエステルアクリレート類、エポキシポリマーと（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ができる。

（メタ）アクリロイル基を有する多官能アクリレート系化合物類は市販されているものを用いることもでき、新中村化学工業（株）NKエステル A-TMMT、同A-TMPT等を挙げるができる。

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

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

[0183] また、常圧下で100℃以上の沸点を有し、少なくとも一つの付加重合可能なエチレン性不飽和基を持つ化合物としては、特開2008-292970号公報の段落番号[0254]～[0257]に記載の化合物も好適である。

[0184] また、特開平10-62986号公報において一般式（1）及び（2）としてその具体例と共に記載の、前記多官能アルコールにエチレンオキサイドやプロピレンオキサイドを付加させた後に（メタ）アクリレート化した化合物も、重合性モノマーとして用いることができる。

本発明で用いる重合性モノマーは、更に、特開2012-215806号公報段落0297～0300に記載の一般式（MO-1）～（MO-6）で表される重合性モノマーであることも好ましい。

一般式（MO-1）～（MO-6）で表される、ラジカル重合性モノマーの具体例としては、特開2007-269779号公報の段落番号0248～段落番号0251に記載されている化合物も本発明においても好適に用い

ることができる。

[0185] 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 KAYARAD D-320；日本化薬株式会社製）ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート（市販品としては KAYARAD D-310；日本化薬株式会社製）、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート（市販品としては KAYARAD DPHA；日本化薬株式会社製）、及びこれらの（メタ）アクリロイル基がエチレングリコール、プロピレングリコール残基を介している構造や、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；東亜合成製）が好ましい。これらのオリゴマータイプも使用できる。

例えば、RP-1040（日本化薬株式会社製）などが挙げられる。

[0186] 本発明において、酸基を有するモノマーとしては、脂肪族ポリヒドロキシ化合物と不飽和カルボン酸とのエステルであり、脂肪族ポリヒドロキシ化合物の未反応のヒドロキシル基に非芳香族カルボン酸無水物を反応させて酸基を持たせた多官能モノマーが好ましく、特に好ましくは、このエステルにおいて、脂肪族ポリヒドロキシ化合物がペンタエリスリトール及び／又はジペンタエリスリトールであるものである。市販品としては、例えば、東亜合成株式会社製の多塩基酸変性アクリルオリゴマーとして、アロニックスシリーズのM-305、M-510、M-520などが挙げられる。

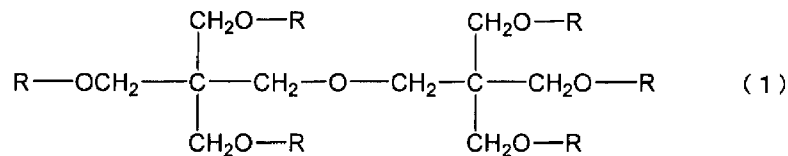
酸基を有する多官能モノマーの好ましい酸価としては、0.1～40mg-KOH/gであり、特に好ましくは5～30mg-KOH/gである。異なる酸基の多官能モノマーを2種以上併用する場合、或いは酸基を有しない多官能モノマーを併用する場合、全体の多官能モノマーとしての酸価が上記範囲に入るように調製することが必須である。

[0187] また、重合性モノマー等として、特開2012-215806号公報段落0306～0313に記載のカプロラクトン変性構造を有する多官能性単量

体も用いることができる。

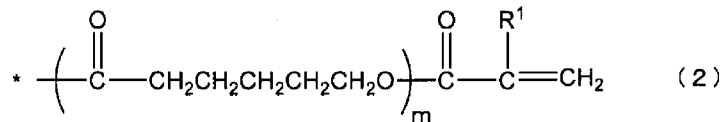
カプロラクトン変性構造を有する多官能性単量体としては、その分子内にカプロラクトン変性構造を有する限り特に限定されるものではないが、例えば、トリメチロールエタン、ジトリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ジトリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、グリセリン、ジグリセロール、トリメチロールメラミン等の多価アルコールと、(メタ)アクリル酸及びε-カプロラクトンをエステル化することにより得られる、ε-カプロラクトン変性多官能(メタ)アクリレートを挙げることができる。なかでも下記式(1)で表されるカプロラクトン変性構造を有する多官能性単量体が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

[0188] [化38]



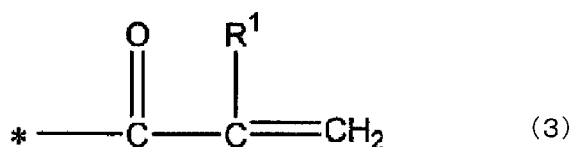
[0189] (式中、6個のRは全てが下記式(2)で表される基であるか、又は6個のRのうち1~5個が下記式(2)で表される基であり、残余が下記式(3)で表される基である。)

[0190] [化39]



[0191] (式中、R¹は水素原子又はメチル基を示し、mは1又は2の数を示し、「*」は結合手であることを示す。)

[0192] [化40]



[0193] (式中、R¹は水素原子又はメチル基を示し、「*」は結合手であることを示す。)

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)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、R¹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、R¹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、R¹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、R¹が全て水素原子である化合物)等を挙げることができる。

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

[0194] また、本発明における重合性モノマー等としては、特開2012-215806号公報段落0314~0324に記載の一般式(Z-4)又は(Z-5)で表される化合物の群から選択される少なくとも1種であることも好ましい。

一般式(Z-4)、(Z-5)で表される重合性モノマー等の市販品としては、例えばサートマー社製のエチレンオキシ鎖を4個有する4官能アクリレートであるSR-494、日本化薬株式会社製のペンチレンオキシ鎖を6個有する6官能アクリレートであるDPCA-60、イソブチレンオキシ鎖を3個有する3官能アクリレートであるTPA-330などが挙げられる。

[0195] また、重合性モノマー等としては、特公昭48-41708号、特開昭51-37193号、特公平2-32293号、特公平2-16765号に記載されているようなウレタンアクリレート類や、特公昭58-49860号、特公昭56-17654号、特公昭62-39417号、特公昭62-39418号記載のエチレンオキサイド系骨格を有するウレタン化合物類も好適である。更に、重合性モノマー等として、特開昭63-277653号、

特開昭63-260909号、特開平1-105238号に記載される、分子内にアミノ構造やスルフィド構造を有する付加重合性モノマー類を用いることによって、非常に感光スピードに優れた硬化性組成物を得ることができる。

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

[0196] 重合性モノマー等としては、特開2012-150468号公報段落0216~0220に記載の同一分子内に2個以上のメルカプト（SH）基を有する多官能チオール化合物も用いることができる。

[0197] 本発明では、重合性モノマー等として、分子内に2個以上のエポキシ基又はオキセタニル基を有する重合性モノマー又はオリゴマーを用いることも好ましい。

[0198] 重合性化合物として、エポキシ基又はオキセタニル基を有する化合物を用いてもよい。エポキシ基又はオキセタニル基を有する化合物としては、具体的には側鎖にエポキシ基を有するポリマー、及び分子内に2個以上のエポキシ基を有する重合性モノマー又はオリゴマーがあり、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、脂肪族エポキシ樹脂等を挙げることができる。

これらの化合物は、市販品を用いてもよいし、ポリマーの側鎖へエポキシ基を導入することによっても得られる。

[0199] 市販品としては、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂としては、JER827、JER828、JER834、JER1001、JER1002、JER1003、JER1055、JER1007、JER1009、JER1010（以上、ジャパンエポキシレジン（株）製）、EPICLO

N860、EPICLON1050、EPICLON1051、EPICLON1055（以上、DIC（株）製）等であり、ビスフェノールF型エポキシ樹脂としては、JER806、JER807、JER4004、JER4005、JER4007、JER4010（以上、ジャパンエポキシレジン（株）製）、EPICLON830、EPICLON835（以上、DIC（株）製）、LCE-21、RE-602S（以上、日本化薬（株）製）等であり、フェノールノボラック型エポキシ樹脂としては、JER152、JER154、JER157S70、JER157S65、（以上、ジャパンエポキシレジン（株）製）、EPICLON N-740、EPICLON N N-740、EPICLON N-770、EPICLON N-775（以上、DIC（株）製）等であり、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂としては、EPICLON N-660、EPICLON N-665、EPICLON N-670、EPICLON N-673、EPICLON N N-680、EPICLON N-690、EPICLON N-695（以上、DIC（株）製）、EOCN-1020（以上、日本化薬（株）製）等であり、脂肪族エポキシ樹脂としては、ADEKA RESIN EP-4080S、同EP-4085S、同EP-4088S（以上、（株）ADEKA製）セロキサイド2021P、セロキサイド2081、セロキサイド2083、セロキサイド2085、EHPE3150、EPOLEAD PB 3600、同PB 4700（以上、ダイセル化学工業（株）製）、デナコール EX-211L、EX-212L、EX-214L、EX-216L、EX-321L、EX-850L（以上、ナガセケムテックス（株）製）等である。その他にも、ADEKA RESIN EP-4000S、同EP-4003S、同EP-4010S、同EP-4011S（以上、（株）ADEKA製）、NC-2000、NC-3000、NC-7300、XD-1000、EPPN-501、EPPN-502（以上、（株）ADEKA製）、JER1031S（ジャパンエポキシレジン（株）製）等が挙げられる。

[0200] 側鎖にオキシタニル基を有するポリマー、及び上述の分子内に2個以上のオキシタニル基を有する重合性モノマー又はオリゴマーの具体例としては、アロンオキシタンOXT-121、OXT-221、OX-SQ、PNOX（以上、東亜合成（株）製）を用いることができる。

（D）重合性化合物は、単独で、又は2種以上を併用して用いることができる。

[0201] 高屈折率層形成用の硬化性樹脂組成物の全固形分に対して、（D）重合性化合物の含有量は、1質量%～50質量%の範囲であることが好ましく、3質量%～40質量%の範囲であることがより好ましく、5質量%～30質量%の範囲であることが更に好ましい。

この範囲内であると、屈折率を低下させることなく、硬化性が良好で好ましい。

[0202] （E）重合開始剤

高屈折率層形成用の硬化性樹脂組成物は、重合開始剤（E）を含有していても含有していなくてもよい。

（E）重合開始剤は、（D）重合性化合物の重合を開始、促進する化合物であり、45℃までは安定であるが高温加熱時の重合開始能が良好であることが好ましい。

また、前記重合開始剤は、約300nm～800nm（330nm～500nmがより好ましい。）の範囲内に少なくとも約50の分子吸光係数を有する化合物を、少なくとも1種含有していることが好ましい。

また、重合開始剤は、単独で、又は2種以上を併用して用いることができる。

[0203] （E）重合開始剤としては、例えば、有機ハロゲン化合物、オキシジアゾール化合物、カルボニル化合物、ケタール化合物、ベンゾイン化合物、アクリジン化合物、有機過酸化化合物、アゾ化合物、クマリン化合物、アジド化合物、メタロセン化合物、ヘキサアリアルビイミダゾール化合物、有機ホウ酸化合物、ジスルホン酸化合物、オキシムエステル化合物、オニウム塩化

合物、アシルホスフィン（オキシド）化合物が挙げられる。

[0204] 有機ハロゲン化合物の具体例としては、若林等、「Bull. Chem. Soc. Japan」42、2924（1969）、米国特許第3,905,815号明細書、特公昭46-4605号公報、特開昭48-36281号公報、特開昭55-32070号公報、特開昭60-239736号公報、特開昭61-169835号公報、特開昭61-169837号公報、特開昭62-58241号公報、特開昭62-212401号公報、特開昭63-70243号公報、特開昭63-298339号公報、M. P. Hutt “Journal of Heterocyclic Chemistry” 1 (No3), (1970)」等に記載の化合物が挙げられ、特に、トリハロメチル基が置換したオキサゾール化合物、s-トリアジン化合物が挙げられる。

[0205] s-トリアジン化合物として、より好適には、すくなくとも一つのモノ、ジ、又はトリハロゲン置換メチル基がs-トリアジン環に結合したs-トリアジン誘導体、具体的には、例えば、2,4,6-トリス（モノクロロメチル）-s-トリアジン、2,4,6-トリス（ジクロロメチル）-s-トリアジン、2,4,6-トリス（トリクロロメチル）-s-トリアジン、2-メチル-4,6-ビス（トリクロロメチル）-s-トリアジン、2-n-プロピル-4,6-ビス（トリクロロメチル）-s-トリアジン、2-(α , α , β -トリクロロエチル)-4,6-ビス（トリクロロメチル）-s-トリアジン、2-フェニル-4,6-ビス（トリクロロメチル）-s-トリアジン、2-(p-メトキシフェニル)-4,6-ビス（トリクロロメチル）-s-トリアジン、2-(3,4-エポキシフェニル)-4,6-ビス（トリクロロメチル）-s-トリアジン、2-(p-クロロフェニル)-4,6-ビス（トリクロロメチル）-s-トリアジン、2-[1-(p-メトキシフェニル)-2,4-ブタジエニル]-4,6-ビス（トリクロロメチル）-s-トリアジン、2-スチリル-4,6-ビス（トリクロロメチル）-s-トリアジン、2-(p-メトキシスチリル)-4,6-ビス（トリクロロ

メチル) - s - トリアジン、2 - (p - i - プロピルオキシスチリル) - 4, 6 - ビス (トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - (p - トリル) - 4, 6 - ビス (トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - (4 - ナトキシナフチル) - 4, 6 - ビス (トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - フェニルチオ - 4, 6 - ビス (トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - ベンジルチオ - 4, 6 - ビス (トリクロロメチル) - s - トリアジン、2, 4, 6 - トリス (ジブromoメチル) - s - トリアジン、2, 4, 6 - トリス (トリブromoメチル) - s - トリアジン、2 - メチル - 4, 6 - ビス (トリブromoメチル) - s - トリアジン、2 - メトキシ - 4, 6 - ビス (トリブromoメチル) - s - トリアジン等が挙げられる。

[0206] オキシジアゾール化合物の例としては、2 - トリクロロメチル - 5 - スチリル - 1, 3, 4 - オキシジアゾール、2 - トリクロロメチル - 5 - (シアノスチリル) - 1, 3, 4 - オキシジアゾール、2 - トリクロロメチル - 5 - (ナフト - 1 - イル) - 1, 3, 4 - オキシジアゾール、2 - トリクロロメチル - 5 - (4 - スチリル) スチリル - 1, 3, 4 - オキシジアゾールなどが挙げられる。

[0207] カルボニル化合物の例としては、ベンゾフェノン、ミヒラーケトン、2 - メチルベンゾフェノン、3 - メチルベンゾフェノン、4 - メチルベンゾフェノン、2 - クロロベンゾフェノン、4 - ブromoベンゾフェノン、2 - カルボキシベンゾフェノン等のベンゾフェノン誘導体、2, 2 - ジメトキシ - 2 - フェニルアセトフェノン、2, 2 - ジエトキシアセトフェノン、1 - ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、 α - ヒドロキシ - 2 - メチルフェニルプロパノン、1 - ヒドロキシ - 1 - メチルエチル - (p - イソプロピルフェニル) ケトン、1 - ヒドロキシ - 1 - (p - ドデシルフェニル) ケトン、2 - メチル - (4' - (メチルチオ) フェニル) - 2 - モルホリノ - 1 - プロパノン、2 - (ジメチルアミノ) - 2 - [(4 - メチルフェニル) メチル] - 1 - [4 - (4 - モルホリニル) フェニル] - 1 - ブタノン、1, 1, 1 - トリクロロメチル - (p - ブチルフェニル) ケトン、2 - ベンジル - 2 -

ジメチルアミノ-4-モルホリノブチロフェノン等のアセトフェノン誘導体、チオキサントン、2-エチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2,4-ジメチルチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、2,4-ジイソプロピルチオキサントン等のチオキサントン誘導体、p-ジメチルアミノ安息香酸エチル、p-ジエチルアミノ安息香酸エチル等の安息香酸エステル誘導体等を挙げることができる。

[0208] ケタール化合物の例としては、ベンジルメチルケタール、ベンジル-β-メトキシエチルエチルアセタールなどを挙げることができる。

[0209] ベンゾイン化合物の例としては、m-ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンゾインメチルエーテル、メチル o-ベンゾイルベンゾエートなどを挙げることができる。

[0210] アクリジン化合物の例としては、9-フェニルアクリジン、1,7-ビス(9-アクリジニル)ヘプタンなどを挙げることができる。

[0211] 有機過酸化化合物としては、例えば、トリメチルシクロヘキサノンパーオキサイド、アセチルアセトンパーオキサイド、1,1-ビス(tert-ブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、1,1-ビス(tert-ブチルパーオキシ)シクロヘキサン、2,2-ビス(tert-ブチルパーオキシ)ブタン、tert-ブチルヒドロパーオキサイド、クメンヒドロパーオキサイド、ジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキサイド、2,5-ジメチルヘキサン-2,5-ジヒドロパーオキサイド、1,1,3,3-テトラメチルブチルヒドロパーオキサイド、tert-ブチルクミルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルパーオキシ)ヘキサン、2,5-オキサノイルパーオキサイド、過酸化こはく酸、過酸化ベンゾイル、2,4-ジクロロベンゾイルパーオキサイド、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エトキシエチルパーオキシジカーボネート、ジメトキシイソプロピルパーオキシカーボネ

ート、ジ（3-メチル-3-メトキシブチル）パーオキシジカーボネート、tert-ブチルパーオキシアセテート、tert-ブチルパーオキシピバレート、tert-ブチルパーオキシネオデカノエート、tert-ブチルパーオキシオクタノエート、tert-ブチルパーオキシラウレート、3, 3', 4, 4'-テトラ-（t-ブチルパーオキシカルボニル）ベンゾフェノン、3, 3', 4, 4'-テトラ-（t-ヘキシルパーオキシカルボニル）ベンゾフェノン、3, 3', 4, 4'-テトラ-（p-イソプロピルクミルパーオキシカルボニル）ベンゾフェノン、カルボニルジ（t-ブチルパーオキシニ水素ニフタレート）、カルボニルジ（t-ヘキシルパーオキシニ水素ニフタレート）等が挙げられる。

[0212] アゾ化合物としては、例えば、特開平8-108621号公報に記載のアゾ化合物等を挙げるができる。

[0213] クマリン化合物としては、例えば、3-メチル-5-アミノ-（（s-トリアジン-2-イル）アミノ）-3-フェニルクマリン、3-クロロ-5-ジエチルアミノ-（（s-トリアジン-2-イル）アミノ）-3-フェニルクマリン、3-ブチル-5-ジメチルアミノ-（（s-トリアジン-2-イル）アミノ）-3-フェニルクマリン等を挙げるができる。

[0214] アジド化合物の例としては、米国特許第2848328号明細書、米国特許第2852379号明細書並びに米国特許第2940853号明細書に記載の有機アジド化合物、2, 6-ビス（4-アジドベンジリデン）-4-エチルシクロヘキサノン（BAC-E）等が挙げられる。

[0215] メタロセン化合物としては、特開昭59-152396号公報、特開昭61-151197号公報、特開昭63-41484号公報、特開平2-249号公報、特開平2-4705号公報、特開平5-83588号公報記載の種々のチタノセン化合物、例えば、ジシクロペンタジエニル-Ti-ビス-フェニル、ジシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2, 6-ジフルオロフェニル-1-イル、ジシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2, 4-ジフルオロフェニル-1-イル、ジシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2, 4, 6

ートリフルオロフェニル-1-イル、ジシクロペンタジエニル-T i-ビス-2, 3, 5, 6-テトラフルオロフェニル-1-イル、ジシクロペンタジエニル-T i-ビス-2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロフェニル-1-イル、ジメチルシクロペンタジエニル-T i-ビス-2, 6-ジフルオロフェニル-1-イル、ジメチルシクロペンタジエニル-T i-ビス-2, 4, 6-トリフルオロフェニル-1-イル、ジメチルシクロペンタジエニル-T i-ビス-2, 3, 5, 6-テトラフルオロフェニル-1-イル、ジメチルシクロペンタジエニル-T i-ビス-2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロフェニル-1-イル、特開平1-304453号公報、特開平1-152109号公報記載の鉄-アレーン錯体等が挙げられる。

[0216] ビイミダゾール系化合物としては、例えば、ヘキサアリアルビイミダゾール化合物（ロフィンダイマー系化合物）等が好ましい。

ヘキサアリアルビイミダゾール化合物としては、例えば、特公昭45-37377号公報、特公昭44-86516号公報記載のロフィンダイマー類、特公平6-29285号公報、米国特許第3,479,185号、同第4,311,783号、同第4,622,286号等の各明細書に記載の種々の化合物、具体的には、2, 2'-ビス（o-クロロフェニル）-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルビイミダゾール、2, 2'-ビス（o-ブロモフェニル）-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルビイミダゾール、2, 2'-ビス（o, p-ジクロロフェニル）-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルビイミダゾール、2, 2'-ビス（o-クロロフェニル）-4, 4', 5, 5'-テトラ（m-メトキシフェニル）ビイジダゾール、2, 2'-ビス（o, o'-ジクロロフェニル）-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルビイミダゾール、2, 2'-ビス（o-ニトロフェニル）-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルビイミダゾール、2, 2'-ビス（o-メチルフェニル）-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルビイミダゾール、2, 2'-ビス（o-トリフルオロフェニル）-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルビイミダゾール等が挙げられる。

[0217] 有機ホウ酸塩化合物としては、例えば、特開昭62-143044号、特開昭62-150242号、特開平9-188685号、特開平9-188686号、特開平9-188710号、特開2000-131837、特開2002-107916、特許第2764769号、特開200116539号、等の各公報、及び、Kunz, Martin "Rad Tech' 98. Proceeding April 19-22, 1998, Chicago"等に記載される有機ホウ酸塩、特開平6-157623号公報、特開平6-175564号公報、特開平6-175561号公報に記載の有機ホウ素スルホニウム錯体あるいは有機ホウ素オキソスルホニウム錯体、特開平6-175554号公報、特開平6-175553号公報に記載の有機ホウ素ヨードニウム錯体、特開平9-188710号公報に記載の有機ホウ素ホスホニウム錯体、特開平6-348011号公報、特開平7-128785号公報、特開平7-140589号公報、特開平7-306527号公報、特開平7-292014号公報等の有機ホウ素遷移金属配位錯体等が具体例として挙げられる。

[0218] ジスルホン化合物の例としては、特開昭61-166544号公報、特開2002-328465号公報等に記載される化合物等が挙げられる。

[0219] 重合開始剤としては、ヒドロキシアセトフェノン化合物、アミノアセトフェノン化合物、及び、アシルホスフィン化合物も好適に用いることができる。より具体的には、例えば、特開平10-291969号公報に記載のアミノアセトフェノン系開始剤、特許第4225898号公報に記載のアシルホスフィンオキシド系開始剤も用いることができる。

ヒドロキシアセトフェノン系開始剤としては、IRGACURE-184、DAROCUR-1173、IRGACURE-500、IRGACURE-2959、IRGACURE-127（商品名：いずれもBASF社製）を用いることができる。アミノアセトフェノン系開始剤としては、市販品であるIRGACURE-907、IRGACURE-369、及び、IRGACURE-379（商品名：いずれもBASF社製）を用いることがで

きる。アミノアセトフェノン系開始剤として、365 nm又は405 nm等の長波光源に吸収波長がマッチングされた特開2009-191179公報に記載の化合物も用いることができる。また、アシルホスフィン系開始剤としては市販品であるIRGACURE-819やDAROCUR-TPO（商品名：いずれもBASF社製）を用いることができる。

[0220] 重合開始剤としては、硬化性、経時安定性、後加熱時に着色が起こりにくいという観点から、オキシム化合物が好ましい。

オキシム化合物としては、J. C. S. Perkin II (1979) 1653-1660)、J. C. S. Perkin II (1979) 156-162、Journal of Photopolymer Science and Technology (1995) 202-232、Journal of Applied Polymer Science (2012年) pp. 725-731、特開2000-66385号公報記載の化合物、特開2000-80068号公報、特表2004-534797号公報記載の化合物等が挙げられる。

[0221] また上記記載以外のオキシムエステル化合物として、カルバゾールN位にオキシムが連結した特表2009-519904号公報に記載の化合物、ベンゾフェノン部位にヘテロ置換基が導入された米国特許7626957号公報に記載の化合物、色素部位にニトロ基が導入された特開2010-15025号公報及び米国特許公開2009-292039号記載の化合物、国際公開特許2009-131189号公報に記載のケトオキシム系化合物、トリアジン骨格とオキシム骨格を同一分子内に含有する米国特許7556910号公報に記載の化合物、405 nmに吸収極大を有しg線光源に対して良好な感度を有する特開2009-221114号公報記載の化合物、などを用いてもよい。

[0222] 更に、特開2007-231000号公報、及び、特開2007-322744号公報に記載される環状オキシム化合物も好適に用いることができる。環状オキシム化合物の中でも、特に特開2010-32985号公報、特

開 2010-185072 号公報に記載されるカルバゾール色素に縮環した環状オキシム化合物は、高い光吸収性を有し高感度化の観点から好ましい。

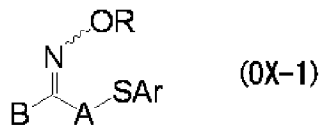
また、オキシム化合物の特定部位に不飽和結合を有する特開 2009-242469 号公報に記載の化合物も、重合不活性ラジカルから活性ラジカルを再生することで高感度化を達成でき好適に使用することができる。

[0223] 他にも、特開 2007-269779 号公報に示される特定置換基を有するオキシム化合物や、特開 2009-191061 号公報に示されるチオアリール基を有するオキシム化合物が挙げられる。

具体的には、下記式 (OX-1) で表される化合物も好ましい。なお、オキシムの N-O 結合が (E) 体のオキシム化合物であっても、(Z) 体のオキシム化合物であっても、

(E) 体と (Z) 体との混合物であってもよい。

[0224] [化41]



[0225] (式 (OX-1) 中、R 及び B は各々独立に一価の置換基を表し、A は二価の有機基を表し、Ar はアリール基を表す。)

前記式 (OX-1) 中、R で表される一価の置換基としては、一価の非金属原子団であることが好ましい。

前記一価の非金属原子団としては、アルキル基、アリール基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、複素環基、アルキルチオカルボニル基、アリールチオカルボニル基等が挙げられる。また、これらの基は、1 以上の置換基を有していてもよい。また、前述した置換基は、更に他の置換基で置換されていてもよい。

置換基としてはハロゲン原子、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基又はアリールオキシカルボニル基、アシルオキシ基、アシル基、アルキル基、アリール基等が挙げられる。

[0226] 置換基を有していてもよいアルキル基としては、炭素数1～30のアルキル基が好ましい。具体的には、特開2012-032556号公報段落0026等の記載を参酌でき、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。

置換基を有していてもよいアリール基としては、炭素数6～30のアリール基が好ましい。具体的には、特開2012-032556号公報段落0027等の記載を参酌でき、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。

置換基を有していてもよいアシル基としては、炭素数2～20のアシル基が好ましい。具体的には、特開2012-032556号公報段落0028等の記載を参酌でき、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。

置換基を有していてもよいアルコキシカルボニル基としては、炭素数2～20のアルコキシカルボニル基が好ましい。具体的には、特開2012-032556号公報段落0029等の記載を参酌でき、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。

置換基を有していてもよいアリールオキシカルボニル基としては、具体的には、特開2012-032556号公報段落0030等の記載を参酌でき、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。

置換基を有していてもよい複素環基としては、窒素原子、酸素原子、硫黄原子若しくはリン原子を含む、芳香族又は脂肪族の複素環が好ましい。

具体的には、具体的には、特開2012-032556号公報段落0031等の記載を参酌でき、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。

置換基を有していてもよいアルキルチオカルボニル基として具体的には、特開2012-032556号公報段落0032等の記載を参酌でき、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。

置換基を有していてもよいアリールチオカルボニル基として具体的には、特開2012-032556号公報段落0033等の記載を参酌でき、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。

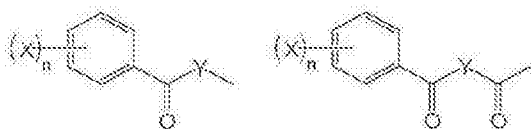
[0227] 前記式(OX-1)中、Bで表される一価の置換基としては、アリール基、複素環基、アリールカルボニル基、又は、複素環カルボニル基を表す。ま

た、これらの基は1以上の置換基を有していてもよい。置換基としては、前述した置換基が例示できる。また、前述した置換基は、更に他の置換基で置換されていてもよい。

[0228] なかでも、特に好ましくは以下に示す構造である。

下記の構造中、Y、X、及び、nは、それぞれ、後述する式(OX-2)におけるY、X、及び、nと同義であり、好ましい例も同様である。

[0229] [化42]



[0230] 前記式(OX-1)中、Aで表される二価の有機基としては、炭素数1~12のアルキレン基、シクロアルキレン基、アルキニレン基が挙げられる。また、これらの基は1以上の置換基を有していてもよい。置換基としては、前述した置換基が例示できる。また、前述した置換基は、更に他の置換基で置換されていてもよい。

中でも、式(OX-1)におけるAとしては、感度を高め、加熱経時による着色を抑制する点から、無置換のアルキレン基、アルキル基(例えば、メチル基、エチル基、tert-ブチル基、ドデシル基)で置換されたアルキレン基、アルケニル基(例えば、ビニル基、アリル基)で置換されたアルキレン基、アリール基(例えば、フェニル基、p-トリル基、キシリル基、クメニル基、ナフチル基、アンスリル基、フェナントリル基、スチリル基)で置換されたアルキレン基が好ましい。

[0231] 前記式(OX-1)中、Arで表されるアリール基としては、炭素数6~30のアリール基が好ましく、また、置換基を有していてもよい。置換基としては、先に置換基を有していてもよいアリール基の具体例として挙げた置換アリール基に導入された置換基と同様のものが例示できる。

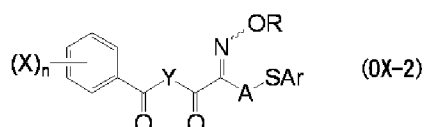
なかでも、感度を高め、加熱経時による着色を抑制する点から、置換又は無置換のフェニル基が好ましい。

[0232] 式(OX-1)においては、前記式(OX-1)中のArとそれに隣接す

るSとで形成される「SAr」の構造が、特開2012-032556号公報段落0040等に記載されている構造が好ましい。これらの内容は本願明細書に組み込まれる。

[0233] 前記式(OX-1)で表されるオキシム化合物は、下記式(OX-2)で表される化合物であることが好ましい。

[0234] [化43]



[0235] (式(OX-2)中、R及びXは各々独立に一価の置換基を表し、A及びYは各々独立に二価の有機基を表し、Arはアリール基を表し、nは0~5の整数である。)

式(OX-2)におけるR、A、及びArは、前記式(OX-1)におけるR、A、及びArと同義であり、好ましい例も同様である。

[0236] 前記式(OX-2)中、Xで表される一価の置換基としては、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アミノ基、複素環基、ハロゲン原子が挙げられる。また、これらの基は1以上の置換基を有していてもよい。置換基としては、前述した置換基が例示できる。また、前述した置換基は、更に他の置換基で置換されていてもよい。

[0237] これらの中でも、式(OX-2)におけるXとしては、溶剤溶解性と長波長領域の吸収効率向上の点から、アルキル基が好ましい。

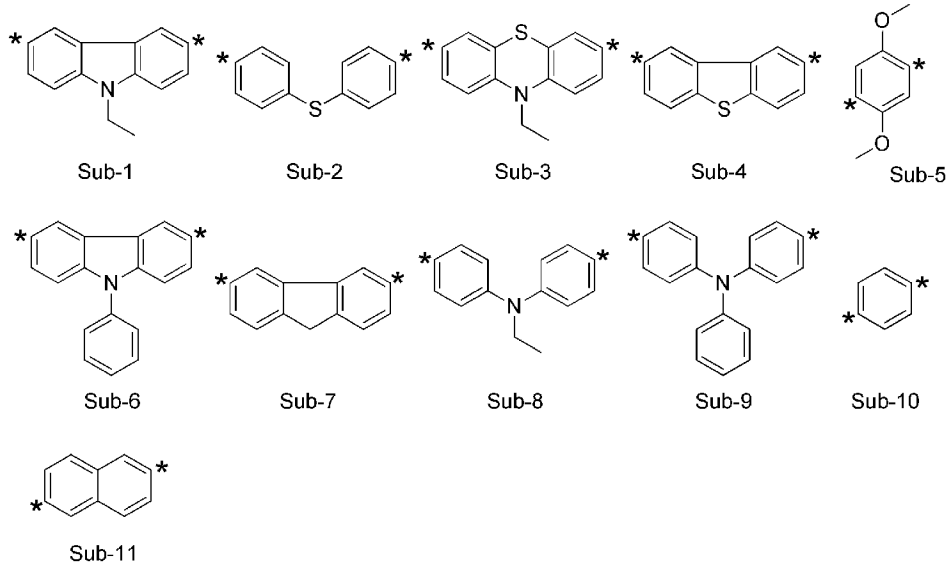
また、式(2)におけるnは、0~5の整数を表し、0~2の整数が好ましい。

[0238] 前記式(OX-2)中、Yで表される二価の有機基としては、以下に示す構造Sub-1~Sub-11が挙げられる。なお、以下に示される基において、「*」は、前記式(OX-2)において、Yと隣接する炭素原子との結合位置を示す。

中でも、高感度化の観点から、構造Sub-1及びSub-2が好ましい。

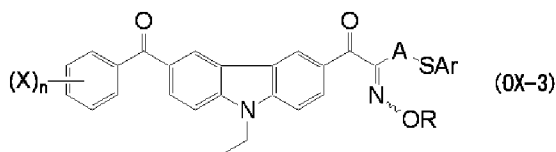
。

[0239] [化44]



[0240] 更に前記式(OX-2)で表されるオキシム化合物は、下記式(OX-3)で表される化合物であることが好ましい。

[0241] [化45]



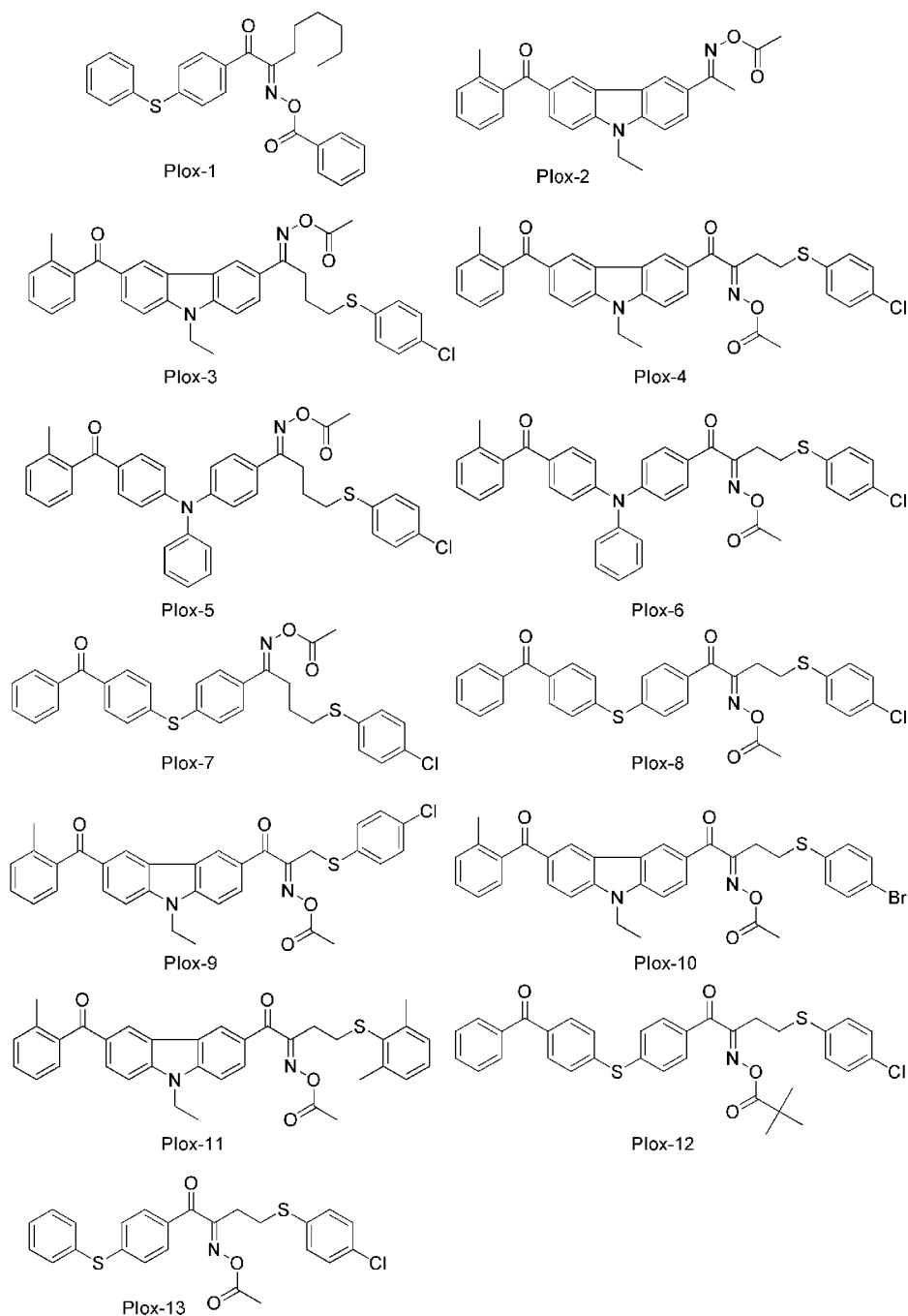
[0242] 式(OX-3)中、R及びXは各々独立に一価の置換基を表し、Aは二価の有機基を表し、Arはアリール基を表し、nは0~5の整数である。)。

式(OX-3)におけるR、X、A、Ar、及び、nは、前記式(OX-2)におけるR、X、A、Ar、及び、nとそれぞれ同義であり、好ましい例も同様である。

[0243] 以下好適に用いられるオキシム化合物の具体例(Pl ox-1)~(Pl ox-13)を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0244]

[化46]



[0245] オキシム化合物は、熱により分解し重合を開始、促進する熱重合開始剤としての機能を有する。

[0246] また、オキシム化合物は、350 nm～500 nmの波長領域に極大吸収波長を有することが好ましく、360 nm～480 nmの波長領域に吸収波長を有するものであることがより好ましく、365 nm及び455 nmの吸

光度が高いものが特に好ましい。

オキシム化合物は、365 nm又は405 nmにおけるモル吸光係数は、感度の観点から、1,000~300,000であることが好ましく、2,000~300,000であることがより好ましく、5,000~200,000であることが特に好ましい。化合物のモル吸光係数は、公知の方法を用いることができるが、具体的には、例えば、紫外可視分光光度計 (Varian社製 Carry-5 spectrophotometer) にて、酢酸エチル溶媒を用い、0.01 g/Lの濃度で測定することが好ましい。

[0247] また、オキシム化合物としては、TRONLY TR-PBG-304、TRONLY TR-PBG-309、TRONLY TR-PBG-305 (常州強力電子新材料有限公司社 (CHANGZHOU TRONLY NEW ELECTRONIC MATERIALS CO., LTD) 製) などの市販品が使用できる。また、特開2012-113104号公報の段落0092~0096に記載されている重合開始剤の記載を参酌でき、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。このようなオキシム化合物を使用することで、硬化感度が高く、現像性が良好な樹脂組成物を提供することができる。上記オキシム化合物は、特開2012-113104号公報の段落0030以降に説明されている化合物である。一般式としては、特開2012-113104の請求項1に記載の一般式(1)で表され、より好ましくは請求項3に記載の一般式(1-A)で表されるものであり、これらの記載を参酌でき、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。

また、IRGACURE OXE01、及び、IRGACURE OXE02などの市販品 (いずれも、BASF社製) も好適に使用できる。

[0248] オニウム塩化合物としては、例えば、S. I. Schlesinger, *Photogr. Sci. Eng.*, 18, 387 (1974)、T. S. Bal et al, *Polymer*, 21, 423 (1980) に記載のジアゾニウム塩、米国特許第4,069,055号明細書、特開平4-365049号等に記載のアンモニウム塩、米国特許第4,069,055号、

同4, 069, 056号の各明細書に記載のホスホニウム塩、欧州特許第104, 143号の各明細書、特開平2-150848号、特開平2-296514号の各公報に記載のヨードニウム塩などが挙げられる。

[0249] ヨードニウム塩は、ジアリールヨードニウム塩であり、安定性の観点から、アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基等の電子供与性基で2つ以上置換されていることが好ましい。

[0250] スルホニウム塩としては、欧州特許第370, 693号、同390, 214号、同233, 567号、同297, 443号、同297, 442号、米国特許第4, 933, 377号、同4, 760, 013号、同4, 734, 444号、同2, 833, 827号、独国特許第2, 904, 626号、同3, 604, 580号、同3, 604, 581号の各明細書に記載のスルホニウム塩が挙げられ、安定性及び感度の観点から、好ましくは電子求引性基で置換されているものである。電子求引性基としては、ハメット値が0より大きいことが好ましい。好ましい電子求引性基の例としては、ハロゲン原子、カルボン酸基などが挙げられる。

また、その他の好ましいスルホニウム塩としては、トリアリールスルホニウム塩の1つの置換基がクマリン構造又はアントアキノン構造を有し、300nm以上に吸収を有するスルホニウム塩が挙げられる。別の好ましいスルホニウム塩としては、トリアリールスルホニウム塩が、アリロキシ基、アリールチオ基を置換基に有する300nm以上に吸収を有するスルホニウム塩が挙げられる。

[0251] また、オニウム塩化合物の例としては、J. V. Crivello et al, *Macromolecules*, 10 (6), 1307 (1977)、J. V. Crivello et al, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 17, 1047 (1979)に記載のセレノニウム塩、C. S. Wen et al, *Teh, Proc. Conf. Rad. Curing ASIA*, p478 Tokyo, Oct (1988)に記載のアルソニウム塩等のオニウム塩等が挙げられる。

- [0252] アシルホスフィン（オキシド）化合物としては、BASF社製のイルガキュア819、ダロキュア4265、ダロキュアTPOなどが挙げられる。
- [0253] (E) 重合開始剤としては、硬化性の観点から、トリハロメチルトリアジン系化合物、ベンジルジメチルケタール化合物、 α -ヒドロキシケトン化合物、 α -アミノケトン化合物、アシルホスフィン系化合物、フォスフィンオキサイド系化合物、メタロセン化合物、オキシム系化合物、トリアリルイミダゾールダイマー、オニウム系化合物、ベンゾチアゾール系化合物、ベンゾフェノン系化合物、アセトフェノン系化合物及びその誘導体、シクロペンタジエン-ベンゼン-鉄錯体及びその塩、ハロメチルオキサジアゾール化合物、3-アリール置換クマリン化合物からなる群より選択される化合物が好ましい。
- [0254] 更に好ましくは、トリハロメチルトリアジン系化合物、 α -アミノケトン化合物、アシルホスフィン系化合物、フォスフィンオキサイド系化合物、オキシム系化合物、トリアリルイミダゾールダイマー、オニウム系化合物、ベンゾフェノン系化合物、アセトフェノン系化合物であり、トリハロメチルトリアジン系化合物、 α -アミノケトン化合物、オキシム系化合物、トリアリルイミダゾールダイマー、ベンゾフェノン系化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種の化合物が最も好ましい。
- [0255] 後加熱時の着色が少なく、かつ硬化性が良好であるため、(E) 重合開始剤としては、オキシム系化合物を用いるのが最も好ましい。
- [0256] 高屈折率層形成用の硬化性樹脂組成物が(E) 重合開始剤を含有する場合、高屈折率層形成用の硬化性樹脂組成物に含有される(E) 重合開始剤の含有量（2種以上の場合は総含有量）は、硬化性組成物の全固形分に対し0.1質量%以上10質量%以下であることが好ましく、より好ましくは0.3質量%以上8質量%以下、更に好ましくは0.5質量%以上5質量%以下である。この範囲で、良好な硬化性が得られる。
- [0257] 高屈折率層形成用の硬化性樹脂組成物は、更に、必要に応じて、以下に詳述する任意成分を更に含有してもよい。以下、硬化性組成物が含有しうる任

意成分について説明する。

[0258] [溶媒]

高屈折率層形成用の硬化性樹脂組成物は溶媒を含むことが好ましい。該溶媒は種々の有機溶剤を用いて構成することができる。

ここで使用できる有機溶剤としては、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサン、酢酸エチル、エチレンジクロライド、テトラヒドロフラン、トルエン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、アセチルアセトン、シクロヘキサノン、ジアセトンアルコール、エチ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エチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、3-メトキシプロパノール、メトキシメトキシエタノール、ジ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エチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、3-メトキシプロピルアセテート、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、 γ -ブチロラクトン、乳酸メチル、乳酸エチルなどがある。

これらの有機溶剤は、単独あるいは混合して使用することができる。高屈折率層形成用の硬化性樹脂組成物における固形分の濃度は、2～60質量%であることが好ましい。

[0259] [重合禁止剤]

硬化性組成物の製造中あるいは保存中において重合可能なエチレン性不飽和二重結合を有する化合物の不要な重合を阻止するために、重合禁止剤を添加することが好ましい。

重合禁止剤としては、フェノール系水酸基含有化合物、N-オキシド化合

物類、ピペリジン1-オキシルフリーラジカル化合物類、ピロリジン1-オキシルフリーラジカル化合物類、N-ニトロソフェニルヒドロキシルアミン類、ジアゾニウム化合物類、及びカチオン染料類、スルフィド基含有化合物類、ニトロ基含有化合物類、FeCl₃、CuCl₂等の遷移金属化合物類が挙げられる。

[0260] 更に好ましい態様としては、以下の通りである。

フェノール系水酸基含有化合物が、ハイドロキノン、p-メトキシフェノール、ジ-t-ブチル-p-クレゾール、ピロガロール、t-ブチルカテコール、ベンゾキノン、4,4-チオビス(3-メチル-6-t-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-t-ブチルフェノール)、フェノール樹脂類、及びクレゾール樹脂類からなる群より選択される化合物であるのが好ましい。

[0261] N-オキシド化合物類が、5,5-ジメチル-1-ピロリンN-オキシド、4-メチルモルホリンN-オキシド、ピリジンN-オキシド、4-ニトロピリジンN-オキシド、3-ヒドロキシピリジンN-オキシド、ピコリン酸N-オキシド、ニコチン酸N-オキシド、及びイソニコチン酸N-オキシドからなる群より選択される化合物であるのが好ましい。

[0262] ピペリジン1-オキシルフリーラジカル化合物類が、ピペリジン1-オキシルフリーラジカル、2,2,6,6-テトラメチルピペリジン1-オキシルフリーラジカル、4-オキソ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン1-オキシルフリーラジカル、4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン1-オキシルフリーラジカル、4-アセトアミド-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン1-オキシルフリーラジカル、4-マレイミド-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン1-オキシルフリーラジカル、及び4-ホスホノキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン1-オキシルフリーラジカルからなる群より選択される化合物であるのが好ましい。

[0263] ピロリジン1-オキシルフリーラジカル化合物類が3-カルボキシプロキ

シルフリーラジカル（3-カルボキシ-2, 2, 5, 5-テトラメチルピロリジン1-オキシシルフリーラジカル）であるのが好ましい。

[0264] N-ニトロソフェニルヒドロキシルアミン類が、N-ニトロソフェニルヒドロキシルアミン第一セリウム塩及びN-ニトロソフェニルヒドロキシルアミンアルミニウム塩からなる化合物群から選択される化合物であるのが好ましい。

[0265] ジアゾニウム化合物類が、4-ジアゾフェニルジメチルアミンの硫酸水素塩、4-ジアゾジフェニルアミンのテトラフルオロホウ酸塩、及び3-メトキシ-4-ジアゾジフェニルアミンのヘキサフルオロリン酸塩からなる群より選択される化合物であるのが好ましい。

[0266] 上記例示化合物のなかでも、好ましくは、ハイドロキノン、p-メトキシフェノール、ジ-t-ブチル-p-クレゾール、ピロガロール、t-ブチルカテコール、ベンゾキノン、4, 4-チオビス（3-メチル-6-t-ブチルフェノール）、2, 2'-メチレンビス（4-メチル-6-t-ブチルフェノール）のフェノール系水酸基含有化合物、ピペリジン1-オキシシルフリーラジカル若しくは、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン1-オキシシルフリーラジカル、4-オキソ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン1-オキシシルフリーラジカル、4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン1-オキシシルフリーラジカル、4-アセトアミド-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン1-オキシシルフリーラジカル、4-マレイミド-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン1-オキシシルフリーラジカル、及び4-ホスホノキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン1-オキシシルフリーラジカル化合物のピペリジン1-オキシシルフリーラジカル化合物、若しくはN-ニトロソフェニルヒドロキシルアミン第一セリウム塩及びN-ニトロソフェニルヒドロキシルアミンアルミニウム塩のN-ニトロソフェニルヒドロキシルアミン化合物であり、より好ましくは、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン1-オキシシルフリーラジカル、4-オキソ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン1-オキシシルフリーラジカル、4-ヒド

ロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン1-オキシフリーラジカル、4-アセトアミド-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン1-オキシフリーラジカル、4-マレイミド-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン1-オキシフリーラジカル、及び4-ホスホノキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン1-オキシフリーラジカル、及び4-ホスホノキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン1-オキシフリーラジカル化合物、若しくはN-ニトロソフェニルヒドロキシルアミン第一セリウム塩及びN-ニトロソフェニルヒドロキシルアミンアルミニウム塩のN-ニトロソフェニルヒドロキシルアミン化合物であり、更に好ましくは、-ニトロソフェニルヒドロキシルアミン第一セリウム塩及びN-ニトロソフェニルヒドロキシルアミンアルミニウム塩のN-ニトロソフェニルヒドロキシルアミン化合物である。

[0267] 重合禁止剤の好ましい添加量としては、(E)重合開始剤100質量部に対して、0.01質量部以上10質量部以下であることが好ましく、更に0.01質量部以上8質量部以下であることが好ましく、0.05質量部以上5質量部以下の範囲にあることが最も好ましい。

上記範囲とすることで、非画像部における硬化反応抑制及び画像部における硬化反応促進が充分おこなわれ、画像形成性及び感度が良好となる。

[0268] [界面活性剤]

高屈折率層形成用の硬化性樹脂組成物は、塗布性をより向上させる観点から、各種の界面活性剤を添加してもよい。界面活性剤としては、フッ素系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、シリコン系界面活性剤などの各種界面活性剤を使用できる。

[0269] 特に、高屈折率層形成用の硬化性樹脂組成物は、フッ素系界面活性剤を含有することで、塗布液として調製したときの液特性（特に、流動性）がより向上することから、塗布厚の均一性や省液性をより改善することができる。

即ち、フッ素系界面活性剤を含有する感光性透明組成物を適用した塗布液を用いて膜形成する場合においては、被塗布面と塗布液との界面張力を低下させることにより、被塗布面への濡れ性が改善され、被塗布面への塗布性が

向上する。このため、少量の液量で数 μm 程度の薄膜を形成した場合であっても、厚みムラの小さい均一厚の膜形成をより好適に行える点で有効である。

[0270] フッ素系界面活性剤中のフッ素含有率は、3質量%~40質量%が好適であり、より好ましくは5質量%~30質量%であり、特に好ましくは7質量%~25質量%である。フッ素含有率がこの範囲内であるフッ素系界面活性剤は、塗布膜の厚さの均一性や省液性の点で効果的であり、硬化性組成物中における溶解性も良好である。

界面活性剤は、1種のみを用いてもよいし、2種類以上を組み合わせてもよい。

[0271] 硬化性組成物は、界面活性剤を含有してもしなくても良いが、含有する場合、界面活性剤の添加量は、硬化性組成物の全質量に対して、0.001質量%~2.0質量%が好ましく、より好ましくは0.005質量%~1.0質量%である。

[0272] [その他の添加剤]

更に、高屈折率層形成用の硬化性樹脂組成物に対しては、硬化皮膜の物性を改良するために可塑剤や感脂化剤等の公知の添加剤を加えてもよい。

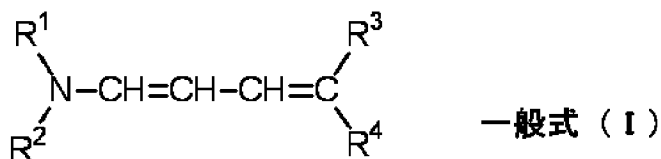
可塑剤としては、例えば、ジオクチルフタレート、ジドデシルフタレート、トリエチレングリコールジカプリレート、ジメチルグリコールフタレート、トリクレジルホスフェート、ジオクチルアジペート、ジブチルセバケート、トリアセチルグリセリン等があり、バインダーポリマーを使用した場合、重合性化合物とバインダーポリマーとの合計質量に対し10質量%以下添加することができる。

[0273] [紫外線吸収剤]

高屈折率層形成用の硬化性樹脂組成物は、紫外線吸収剤を含有してもよい。紫外線吸収剤としては、共役ジエン系化合物である下記一般式(1)で表される化合物が特に好ましい。

[0274]

[化47]



[0275] 前記一般式 (I) において、 R^1 及び R^2 は、各々独立に、水素原子、炭素原子数 1 ~ 20 のアルキル基、又は炭素原子数 6 ~ 20 のアリール基を表し、 R^1 と R^2 とは互いに同一でも異なってもよいが、同時に水素原子を表すことはない。

[0276] 前記一般式 (I) において、 R^3 及び R^4 は、電子求引基を表す。ここで電子求引基は、ハメットの置換基定数 σ_p 値 (以下、単に「 σ_p 値」という。) が、0.20 以上 1.0 以下の電子求引性基である。好ましくは、 σ_p 値が 0.30 以上 0.8 以下の電子求引性基である。

ハメット則は、ベンゼン誘導体の反応又は平衡に及ぼす置換基の影響を定量的に論ずるために、1935年に L. P. Hammett により提唱された経験則であるが、これは今日広く妥当性が認められている。ハメット則により求められた置換基定数には、 σ_p 値と σ_m 値とがあり、これらの値は多くの一般的な成書に記載があるが、例えば、J. A. Dean 編「Lange's Handbook of Chemistry」第12版、1979年 (Mc Graw-Hill) や「化学の領域増刊」、122号、96~103頁、1979年 (南江堂)、Chemical Reviews, 91巻、165頁~195頁、1991年に詳しい。本発明では、これらの成書に記載の文献既知の値がある置換基にのみ限定されるという意味ではなく、その値が文献未知であってもハメット則に基づいて測定した場合にその範囲内に含まれる限り包含されることは勿論である。

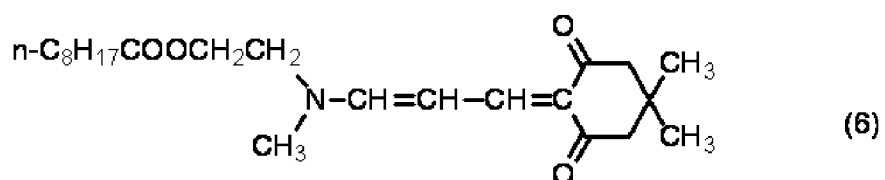
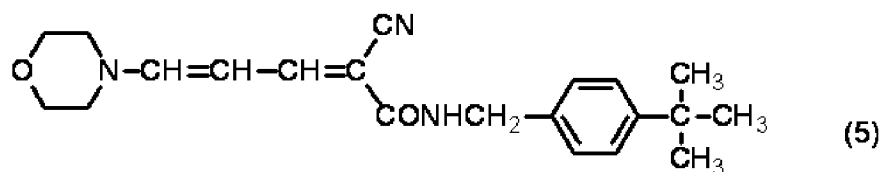
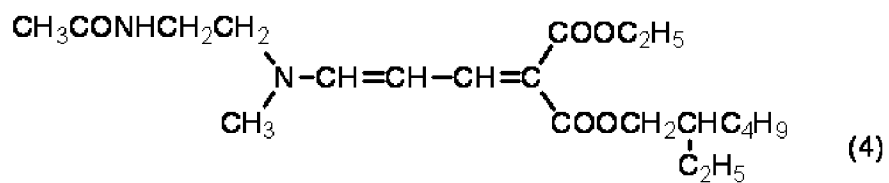
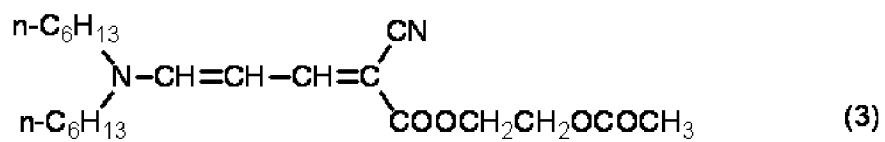
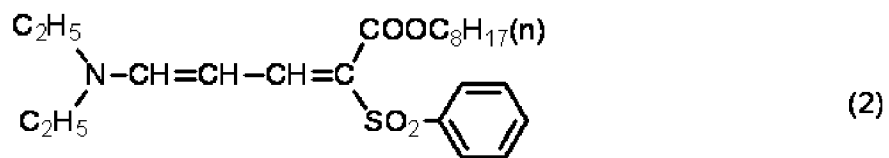
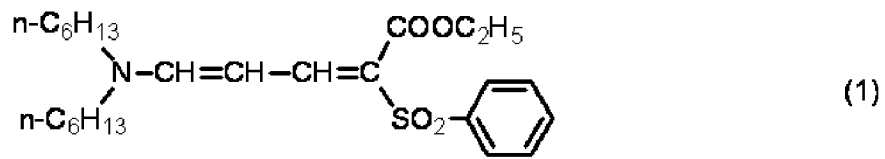
[0277] 前記 σ_p 値が、0.20 以上 1.0 以下の電子求引性基の具体例としては、アシル基、アシルオキシ基、カルバモイル基、アルキルオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、シアノ基、ニトロ基、ジアルキルホスホノ基、ジアリールホスホノ基、ジアリールホスフィニル基、アルキルスルフ

ィニル基、アリールスルフィニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルホニルオキシ基、アシルチオ基、スルファモイ基、チオシアネート基、チオカルボニル基、少なくとも2つ以上のハロゲン原子で置換されたアルキル基、少なくとも2つ以上のハロゲン原子で置換されたアルコキシ基、少なくとも2つ以上のハロゲン原子で置換されたアリールオキシ基、少なくとも2つ以上のハロゲン原子で置換されたアルキルアミノ基、少なくとも2つ以上のハロゲン原子で置換されたアルキルチオ基、 σ_p 値0.20以上の他の電子求引性基で置換されたアリール基、複素環基、塩素原子、臭素原子、アゾ基、又はセレノシアネート基が挙げられる。これらの置換基のうち、更に置換基を有することが可能な基は、先に挙げたような置換基を更に有してもよい。

[0278] 以下、前記一般式(1)で表される化合物の好ましい具体例〔例示化合物(1)～(14)〕を示す。但し、本発明においては、これらに制限されるものではない。

[0279]

[化48]



[0280]

開53-128333号、特開昭61-169831号、特開昭63-53543、特開昭63-53544号、特開昭63-56651号等の各公報、WO2009/123109号パンフレットに記載されている方法により合成することができる。具体的にはWO2009/123109号パンフレット段落番号0040に記載の方法で上記例示化合物(1)を合成することができる。

[0283] 高屈折率層形成用の硬化性樹脂組成物は、紫外線吸収剤を含有してもしなくても良いが、含有する場合、紫外線吸収剤の含有量は、組成物の全固形分に対して、0.1質量%~10質量%が好ましく、0.1質量%~5質量%がより好ましく、0.1質量%~3質量%が特に好ましい。

[0284] 高屈折率層形成用の硬化性樹脂組成物は、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-6、ナイロン-6,6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)が好ましい。

フィルタの孔径は、0.01~7.0 μ m程度が適しており、好ましくは0.01~2.5 μ m程度、更に好ましくは0.01~1.5 μ m程度である。この範囲とすることにより、溶解した顔料等に混入しており、後工程において均一及び平滑な硬化性組成物の調製を阻害する、微細な異物を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良い。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る

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、 $0.5 \sim 7.0 \mu\text{m}$ 程度が適しており、好ましくは $2.5 \sim 7.0 \mu\text{m}$ 程度、更に好ましくは $4.5 \sim 6.0 \mu\text{m}$ 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、混合液に混入しており、後工程において均一及び平滑な硬化性組成物の調製を阻害す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。

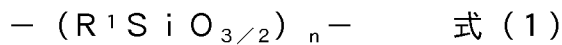
[0285] <低屈折率層形成用の硬化性樹脂組成物>

本発明における低屈折率層形成用の硬化性樹脂組成物は、硬化性樹脂を含有することが好ましく、シロキサン樹脂又はフッ素系樹脂を含有することがより好ましく、シロキサン樹脂を含有することが更に好ましい。また、組成物に含有させる成分として中空粒子を用いることが好ましい。

[0286] シロキサン樹脂は後述するアルコキシシラン原料を用いて、加水分解反応及び縮合反応を介して得ることができる。より具体的には、該化合物は、アルキルトリアルコキシシランの一部又は全部のアルコキシ基が加水分解してシラノール基に変換し、生成したシラノール基の少なくとも一部が縮合して $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 結合を形成したものであることができる。シロキサン樹脂はかご型、はしご型、又はランダム型等のいずれのシルセスキオキサン構造を有するシロキサン樹脂であってもよい。なお、前記「かご型」、「はしご型」、及び「ランダム型」は、例えばシルセスキオキサン材料の化学と応用展開（シーエムシー出版）等に記載されている構造を参照することができる。

[0287] (シルセスキオキサン構造)

シロキサン樹脂は下記式(1)で表されるシルセスキオキサン構造を有することが好ましい。



(上記式(1)中、 R^1 は炭素数1~3のアルキル基を表す。 n は20~1000の整数を表す。)

上記 R^1 が示すアルキル基は上記炭素数の範囲であれば特に制限されないが、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基などが挙げられる。中でもメチル基、エチル基が好ましく、最も好ましいのはメチル基である。また、 R^1 が示すアルキル基は置換基を有さないアルキル基でも置換基を有するアルキル基でもよいが、置換基を有さないアルキル基であることが好ましい。

[0288] R^1 が示すアルキル基が有してもよい置換基としては、ハロゲン原子、及びエチレン性不飽和結合を有する基ではないことが好ましく、アミノ基(好ましくは炭素原子数0~20のアミノ基、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、 N 、 N -ジメチルスルホンアミド、 N -フェニルスルホンアミド等)、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)、などが挙げられる。

[0289] 本発明においては、特に断らない限り、シロキサン結合で主鎖が構成される含ケイ素ポリマーをポリシロキサンないしシロキサン樹脂と呼ぶ。ケイ素には4つの結合手があるため、ポリシロキサンの基本構成単位は、メチル基やフェニル基に代表される有機基がケイ素原子1個につき何個あるかで分類

され、下記に示すように4つに分けることができる。下式においてRは有機基である。

[0290] [化51]



[0291] 本発明において、シルセスキオキサンとは、特に断らない限り、基本構成単位がT単位であるポリシロキサンの総称を意味する。シルセスキオキサン中のケイ素は3個の酸素と結合し、酸素は2個のケイ素と結合しているため、その理論組成は $\text{R Si O}_{3/2}$ となる

(2分の3を示すラテン語は「セスキ (SESSQUI)」である。)。本実施形態においては、上記T単位の式においてRが上記R'であり、このシルセスキオキサン構造部位が上記特定の含有率で含まれていることが好ましい。

[0292] シロキサン樹脂は、硬化膜に含まれるシロキサン樹脂全体の65質量%以上100質量%以下、即ち光透過性硬化膜形成用樹脂組成物に含まれるシロキサン樹脂全体の65質量%以上100質量%以下が上記のシルセスキオキサン構造で構成される。この割合は80質量%以上100質量%以下であることが好ましく、95質量%以上100質量%以下であることがより好ましく、実質的に100質量%であることがもっとも好ましい(ただし、100質量%の場合でも、不可避不純物など、所望の効果を損ねない範囲で他の成分が含まれていても良い。)。なお、シロキサン樹脂は、特定のポリシルセスキオキサン構造を1種単独で含んでいても、2種以上を含んでいてもよい。

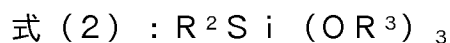
[0293] シロキサン樹脂は、アルキルトリアルコキシシランを加水分解縮合して得られる加水分解縮合物であることが好ましい。

[0294] (アルキルトリアルコキシシラン)

上記加水分解縮合物を製造するために、出発原料として、アルキルトリア

ルコキシシランを含むアルコキシシラン原料を使用することができる。なお、アルコキシシラン原料とは、アルコキシシラン（アルコキシ基を有するケイ素化合物）から構成される出発原料を意図する。原料としてアルキルトリアルコキシシランを使用することにより、得られる加水分解縮合物の構造がよりフレキシブルとなり、更に有機成分の存在により基板に対する濡れ性を高めることができる。

- [0295] アルキルトリアルコキシシランとは、ケイ素原子に一つのアルキル基と3つのアルコキシ基が結合する有機ケイ素化合物であり、下記の式（2）で表すことができる。



（ R^2 は炭素数1～3のアルキル基、炭素数1～8のアルコキシアルキル基、炭素数1～10のフルオロアルキル基、を表し、 R^3 はアルキル基を表す。）

- [0296] アルキルトリアルコキシシランのアルキル基（式（2）中の R^2 ）は上記の範囲であれば特に制限されないが、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、メトキシメチル基、メトキシプロピル基、 γ -グリシドキシメチル基、 γ -グリシドキシプロピル基、トリフルオロメチル基、トリフルオロエチル基、トリフルオロプロピル基、パーフルオロエチル基、パーフルオロプロピル基、トリデカフルオロオクチル基などが挙げられる。また、その中でメチル基、エチル基、 γ -グリシドキシプロピル基、トリフルオロメチル基、トリフルオロプロピル基、トリデカフルオロオクチル基が好ましく、最も好ましいのはメチル基である。

- [0297] アルキルトリアルコキシシランのアルコキシ基は特に制限されないが、例えば、メトキシ基、エトキシ基などが挙げられる。より具体的に、式（2）中の R^3 としては、炭素数1～20の直鎖状又は分岐状のアルキル基が好ましい。なかでも、炭素数1～10が好ましく、炭素数1～4がより好ましい。特に、加水分解速度の制御が容易である点から、式（2）中の R^3 がエチル基である、エトキシ基が好ましい。

- [0298] アルキルトリアルコキシシランとしては、例えば、メチルトリメトキシシ

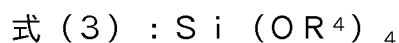
ラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリプロポキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、プロピルトリエトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、トリデカフルオロオクチルトリメトキシシラン、などが挙げられる。なかでも、メチルトリエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、トリフルオロプロピルトリメトキシシランが好適に用いられ、メチルトリエトキシシランが最も好ましく用いられる。なお、アルキルトリアルコキシシランとしては、1種のみを使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0299] 前記アルコキシシラン原料の65質量%以上がアルキルトリアルコキシシランであることが好ましく、80質量%以上100質量%以下であることがより好ましく、95質量%以上100質量%以下であることがより好ましい。含有量はその範囲内にあることにより、一層効果的に受光感度の良化がもたらされるため好ましい。

[0300] (テトラアルコキシシラン)

アルコキシシラン原料としては上記のトリアルコキシシラン以外に、他のアルコキシシランを使用することができ、なかでもテトラアルコキシシランが好ましい。テトラアルコキシシランを含むことにより、加水分解縮合物中の架橋密度が増加し、硬膜して得られる皮膜の電氣的絶縁性、耐現像性、耐熱性がより向上する点で好ましい。

[0301] テトラアルコキシシランとは、ケイ素原子に4つのアルコキシ基が結合する有機ケイ素化合物であり、下記の式(3)で表すことができる。



(R⁴は、それぞれ独立にアルキル基を表す。)

[0302] テトラアルコキシシランのアルコキシ基は特に制限されないが、例えば、メトキシ基、エトキシ基などが挙げられる。より具体的には、式(3)中のR⁴としては、炭素数1~20の直鎖状又は分岐状のアルキル基が好ましい。なかでも、炭素数1~10が好ましく、炭素数1~4がより好ましい。特に

、加水分解速度の制御が容易である点から、式（3）中のR⁴がエチル基である、エトキシ基が好ましい。

[0303] テトラアルコキシシランとしては、例えば、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ-n-プロポキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラ-n-ブトキシシラン、テトライソブトキシシラン、テトラ-tert-ブトキシシランなどが挙げられる。なかでも、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシランが好適に用いられる。

なお、テトラアルコキシシランとしては、1種のみを使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0304] アルコキシシラン原料中におけるテトラアルコキシシランの含有量は特に制限されないが、組成物の耐現像性の皮膜の耐熱性がより優れる点から、35質量%以下が好ましく、20質量%以下であることがより好ましい。下限値は特にないが、テトラアルコキシシランの添加効果を得る場合には、0.01質量%以上であることが好ましく、0.1質量%以上であることがより好ましい。

[0305] なお、本明細書において化合物の表示については、当該化合物そのもののほか、その塩、錯体、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、所定の形態で修飾された誘導体を含む意味である。また、本明細書において置換・無置換を明記していない置換基（連結基を含む）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。

[0306] 置換基Tとしては、下記のもものが挙げられる。

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、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、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、N,N-ジメチルスルホンアミド、N-フェニルスルホンアミド等)、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)、シアノ基、又はハロゲン原子(例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等)であり、より好ましくはアルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基、アミノ基、アシルアミノ基、シアノ基又はハロゲン原子であり、特に好ましくはアルキル基、アルケニル基

、ヘテロ環基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アミノ基、アシルアミノ基又はシアノ基が挙げられる。

[0307] 化合物ないし置換基等がアルキル基、アルケニル基等を含むとき、これらは直鎖状でも分岐状でもよく、置換されていても無置換でもよい。またアリアル基、ヘテロ環基等を含むとき、それらは単環でも縮環でもよく、置換されていても無置換でもよい。

[0308] (シロキサン樹脂の製造)

低屈折率層形成用の硬化性樹脂組成物中に含まれるシロキサン樹脂は、上述したアルコキシシラン原料を用いて、加水分解反応及び縮合反応を介して得ることができる。

加水分解反応及び縮合反応としては公知の方法を使用することができ、必要に応じて、酸又は塩基などの触媒を使用してもよい。触媒としてはpHを変更させるものであれば特に制限がなく、具体的には、酸（有機酸、無機酸）としては、例えば硝酸、シュウ酸、酢酸、蟻酸、塩酸など、アルカリとしては、例えばアンモニア、トリエチルアミン、エチレンジアミンなどが挙げられる。使用する量は、シロキサン樹脂が所定の分子量を満たせば、特に限定されない。

[0309] 加水分解反応及び縮合反応の反応系には、必要に応じて、溶媒を加えてもよい。溶媒としては加水分解反応及び縮合反応が実施できれば特に制限されないが、例えば、水、メタノール、エタノール、プロパノールなどのアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテルなどのエーテル類、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートなどのエステル類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソアミルケトンなどのケトン類などが挙げられる。なかでも、ここでは、後述するシロキサン樹脂を含有させる溶媒とは異なる溶媒を適用することが好ましく、炭素数1～5のアルコール化合物又は炭素数2～6のエーテル化合物を用いることがより好ましい。

[0310] 加水分解反応及び縮合反応の条件（温度、時間、溶媒量）は使用される材料の種類に応じて、適宜最適な条件が選択される。

[0311] シロキサン樹脂の重量平均分子量は、1,000～50,000である。なかでも、2,000～45,000が好ましく、2,500～25,000がより好ましく、3,000～25,000が特に好ましい。重量平均分子量を上記範囲とすることにより、受光感度の良化につながりやすく好ましい。

なお、重量平均分子量は、公知のGPC（ゲル浸透クロマトグラフィー）を用いて測定し、標準ポリスチレンに換算したときの値である。特に断らない限り、GPC測定においては、カラムとしてWaters 2695及びShodex製GPCカラムKF-805L（カラム3本を直結）を使用し、カラム温度40℃、試料濃度0.5質量%のテトラヒドロフラン溶液を50μl注入し、溶出溶媒としてテトラヒドロフランを毎分1mlの流量でフローさせ、RI検出装置（Waters 2414）及びUV検出装置（Waters 2996）にて試料ピークを検出することで行った。

[0312] シロキサン樹脂は、単独で、又は2種以上を併用して用いることができる。

低屈折率層形成用の硬化性樹脂組成物中における上記シロキサン樹脂の含有量は、全組成物質量に対して、5質量%超50質量%以下であることが好ましく。なかでも、10～45質量%がより好ましく、15～40質量%が特に好ましい。含有量が上記下限値以上ないし超の場合、ボイドを発生させるべく受光感度の良化において特に良い。含有量が上記上限値以下の場合、膜厚が十分に厚くなりクラック等の発生原因とならず実用性に富む。

また、本発明における低屈折率層形成用の硬化性樹脂組成物は、シロキサン樹脂以外の硬化性樹脂を含有していてもよい。例えば、メタクリル酸とメタクリル酸メチルとメタクリル酸のカルボン酸末端に脂環式グリシジル基を導入したモノマーとの共重合体等が挙げられる。市販品としてはサイクロマーPACA230AA等のサイクロマーPシリーズ等が挙げられる。

シロキサン樹脂以外の硬化性樹脂の含有量としては、シロキサン樹脂について前述した好ましい範囲と同様である。

[0313] (界面活性剤)

低屈折率層形成用の硬化性樹脂組成物は、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を有する界面活性剤としては、該ポリオキシアルキレン構造を有する限りにおいてフッ素系界面活性剤、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、シリコーン系界面活性剤などの各種界面活性剤を使用できる。これらの中でもノニオン界面活性剤、アニオン界面活性剤、及びシリコーン系界面活性剤が好ましく、ノニオン界面活性剤、及びアニオン界面活性剤が更に好ましく、アニオン界面活性剤が最も好ましい。

[0314] 低屈折率層形成用の硬化性樹脂組成物を適用した塗布液を用いて膜形成する場合においては、被塗布面と塗布液との界面張力を低下させることにより、被塗布面への濡れ性が改善され、被塗布面への塗布性が向上する。

[0315] フッ素系界面活性剤としては、例えば、メガファック F 171、同 F 172、同 F 173、同 F 176、同 F 177、同 F 141、同 F 142、同 F 143、同 F 144、同 R 30、同 F 437、同 F 479、同 F 482、同 F 554、同 F 780、同 F 781 (以上、DIC (株) 製)、フロラード FC 430、同 FC 431、同 FC 171 (以上、住友スリーエム (株) 製)、サーフロン S-382、同 S-141、同 S-145、同 SC-101、同 SC-103、同 SC-104、同 SC-105、同 SC 1068、同 SC-381、同 SC-383、同 S 393、同 KH-40 (以上、旭硝子 (株) 製)、エフトップ EF 301、同 EF 303、同 EF 351、同 EF 352 (以上、ジェムコ (株) 製)、PF 636、PF 656、PF 6320、PF 6520、PF 7002 (OMNOVA 社製) 等が挙げられる。

[0316] 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シルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル（花王（株）製のエマルゲン 4004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）製のELEBASE BUB-3等が挙げられる。

[0317] アニオン界面活性剤として具体的には、W004、W005、W017（裕商（株）社製）、クラリアントジャパン（株）製のEMULSOGEN COL-020、EMULSOGEN COA-070、EMULSOGEN COL-080、第一工業製薬（株）製のプライサーフ A208B等が挙げられる。

[0318] 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）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製「DBE-224」、「DBE-621」等が挙げられる。

界面活性剤は、1種のみを用いてもよいし、2種類以上を組み合わせてもよい。

[0319] また、ポリオキシアルキレン構造を有する界面活性剤としては、下記一般

式（４）で表される界面活性剤が挙げられる。



（上記式中、 R^5 は炭素数１～２０のアルキル基を表し、 R^6 は炭素数１～４のアルキレン基を表し、 R^7 は水素原子、カルボキシル基、又は $-PO_3H_2$ を表す。 m は１～８の整数を表す。）

[0320] より具体的には、式（４）中の R^5 としては、直鎖状又は分岐状のアルキル基であってよい。なかでも、炭素数５～２０が好ましく、炭素数１２～１８がより好ましい。式（４）中の R^6 としては、直鎖状又は分岐状のアルキレン基であってよく、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、イソプロピレン基、ブチレン基、イソブチレン基などが挙げられる。中でもエチレン基、イソプロピレン基（隣接するＯ原子とエチレンオキサイド構造、又はプロピレンオキサイド構造を形成する基）が好ましい。式（４）中の R^7 としては、水素原子、又はカルボキシル基が好ましく、カルボキシル基が最も好ましい。

[0321] 界面活性剤の添加量は、特に限定されないが、その下限値としては、前述の硬化性樹脂１００質量部に対し１質量部以上の範囲で添加されるのが好ましく、１．５質量部以上であることがより好ましく、７．５質量部以上が最も好ましい。上限値も特に限定されないが、３０質量部以下が好ましく、１５質量部以下がより好ましい。

[0322] 低屈折率層形成用の硬化性樹脂組成物においては、上記のポリオキシアルキレン構造を有する界面活性剤とともに、あるいはこれとは別に、その他の界面活性剤を用いてもよい。当該界面活性剤としては、常用されているものを用いることができるが、中でもシリコーン系界面活性剤を併用することが好ましい。好ましいシリコーン系界面活性剤としては、有機基を側鎖又は末端、若しくは側鎖と末端に導入したポリシロキサン型界面活性剤が挙げられる。側鎖基としては、アミノ基、エポキシ基、カルビノール基、メルカプト基、カルボキシル基、水素基、ポリエーテル基、アラルキル基、フロロアルキル基、フェニル基、末端基としては、アミノ基、エポキシ基、カルビノール基、メタクリル基、ポリエーテル基、メルカプト基、カルボキシル基、フ

エノール基、シラノール基、ジオール基などが挙げられる。

[0323] あるいは、上記のポリオキシアルキレン構造を有する界面活性剤とともに、特定炭素数のアルキルアルコキシシラン化合物（以下、「アルコキシシラン化合物 α 」と称する。）を含有させることも好ましく、上記のポリオキシアルキレン構造を有する界面活性剤とシリコン系界面活性剤とアルコキシシラン化合物 α との3種の界面活性剤を併用してもよい。このアルコキシシラン化合物 α としては、炭素数4～12（より好ましくは炭素数6～10）のアルキル基を有するアルコキシシラン化合物を適用することが好ましい。これを一般式で表すと、下記式（5）で表される化合物であることが好ましい。



ここで、 R^{51} は前記 R^4 と同義の基である。 R^{52} は炭素数4～12のアルキル基であることが好ましく、炭素数6～10のアルキル基であることがより好ましい。 n は1～3の整数である。

[0324] ポリオキシアルキレン構造を有する界面活性剤と併用する界面活性剤の配合量は任意に調整すればよいが、例えば、ポリオキシアルキレン構造を有する界面活性剤100質量部に対して、併用する界面活性剤を0.01～100質量部で用いることが好ましく、1～100質量部で用いることがより好ましく、10～100質量部で用いることがより好ましい。

[0325] （中空粒子）

低屈折率層形成用の硬化性樹脂組成物は、中空粒子を含むことが好ましい。中空粒子としては、中空構造はもちろん多孔質の微粒子を使用してもよい。中空粒子は、内部に空洞を有する構造のものであり、外郭に包囲された空洞を有する粒子を指し、多孔質粒子は、多数の空洞を有する多孔質の粒子を指す。以下、中空粒子又は多孔質粒子を、適宜「特定粒子」と称する。特定粒子は、有機粒子であっても、無機粒子であってもよい。

[0326] 特定粒子の空隙率は、好ましくは10～80%、更に好ましくは20～60%、最も好ましくは30～60%である。特定粒子の空隙率を上述の範囲

にすることが、低屈折率化と粒子の耐久性維持の観点で好ましい。

特定粒子の中でも、屈折率を低下しやすい観点から、中空粒子であることがより好ましく、中空シリカ粒子であることが特に好ましい。例えば、中空粒子をシリカで構成した場合には、中空シリカ粒子は、屈折率の低い空気（屈折率＝1.0）を有しているため、その屈折率は、通常のシリカ（屈折率＝1.6）と比較して著しく低くなる。

[0327] 中空粒子の製造方法としては、例えば特開2001-233611号公報に記載されている方法を適用できる。また、多孔質粒子の製造方法は、例えば特開2003-327424号、同2003-335515号、同2003-226516号、同2003-238140号等の各公報に記載されている方法を適用できる。

[0328] また、特定粒子は、平均一次粒子径が1nm～200nmであることが好ましく、10nm～100nmがより好ましい。

特定粒子の平均一次粒子径は、分散した粒子を透過型電子顕微鏡により観察し、得られた写真から求めることができる。粒子の投影面積を求め、そこから円相当径を求め平均一次粒子径とする。本明細書における平均一次粒子径は、300個以上の粒子について投影面積を測定して、円相当径を求めて算出する。

[0329] 特定粒子の屈折率は、1.10～1.40が好ましく、更に好ましくは、1.15～1.35、最も好ましくは1.15～1.30である。

ここでの屈折率は粒子全体として屈折率を表し、粒子が中空粒子である場合、中空粒子を形成している外殻のみの屈折率を表すものではない。粒子が多孔質粒子である場合、多孔質粒子の屈折率の測定方法は、前記金属酸化物粒子と同じである。

[0330] 特定粒子は、低屈折率化の観点からは、中空又は多孔質の無機粒子が好ましい。無機の低屈折率粒子としては、フッ化マグネシウムやシリカの粒子が挙げられ、低屈折率性、分散安定性、コストの観点から、シリカ粒子であることがより好ましい。

これらの無機粒子の平均一次粒子径は、1 nm～100 nmであることが好ましく、1 nm～60 nmであることがより好ましい。

無機粒子は、必要な空隙率を満たす限りにおいて、結晶系は、結晶質でも、アモルファスのいずれでもよく、また単分散粒子でも、所定の粒子径を満たすならば凝集粒子でも構わない。形状は、球形状が最も好ましいが、数珠状、長径と短径の比が1以上の形状、あるいは不定形状であってもよい。

[0331] 無機粒子の比表面積は、 $10\text{ m}^2/\text{g} \sim 2000\text{ m}^2/\text{g}$ であることが好ましく、 $20\text{ m}^2/\text{g} \sim 1800\text{ m}^2/\text{g}$ であることが更に好ましく、 $50\text{ m}^2/\text{g} \sim 1500\text{ m}^2/\text{g}$ であることが最も好ましい。

[0332] 無機粒子は、硬化性樹脂組成物中での、分散安定化を図るために、あるいは、バインダー成分との親和性、結合性を高めるために、プラズマ放電処理やコロナ放電処理のような物理的表面処理、界面活性剤やカップリング剤等による化学的表面処理がなされていてもよい。カップリング剤の使用が特に好ましい。カップリング剤としては、アルコキシメタル化合物（例、チタンカップリング剤、シランカップリング剤）が好ましく用いられる。なかでも、シランカップリング処理が特に有効である。

すなわち、無機粒子がシリカ粒子であり、カップリング剤がシラン化合物である場合、シラン化合物とシラノール基との反応により、オルガノシリル基（モノオルガノシリル、ジオルガノシリル、トリオルガノシリル基）がシリカ粒子の表面に結合するものである。表面処理されたシリカ粒子がその表面に有する有機基としては、飽和又は不飽和の炭素数1～18の炭化水素基、炭素数1～18のハロゲン化炭化水素基などが挙げられる。

上記カップリング剤は、無機粒子の表面処理剤として低屈折率膜用塗布液の調製以前にあらかじめ表面処理を施すために用いられても、塗布液調製時に更に添加剤として添加してもよい。

無機粒子は、表面処理前に、媒体中に予め分散されていることが、表面処理の負荷軽減のために好ましい。

[0333] 特定粒子のより好適な態様はシリカ粒子である。

シリカからなる特定粒子としては市販されているものを好ましく用いることができる。

例えば、日揮触媒化成（株）製スルーリアシリーズ（中空粒子、イソプロパノール（IPA）分散、4-メチル-2-ペンタノン（MIBK）分散など。例えばスルーリア2320など。）、OSCALシリーズ、日産化学（株）製スノーテックスシリーズ（多孔質粒子、IPA分散、エチレングリコール分散、メチルエチルケトン（MEK）分散、ジメチルアセトアミド分散、MIBK分散、プロピレングリコールモノメチルアセテート分散、プロピレングリコールモノメチルエーテル分散、メタノール分散、酢酸エチル分散、酢酸ブチル分散、キシレン-n-ブタノール分散、トルエン分散など。例えばMIBK-SD-L、MIBK-STなど。）、日鉄鉱業（株）製シリナックス（多孔質粒子）、扶桑化学工業（株）製PLシリーズ（多孔質粒子、IPA分散、トルエン分散、プロピレングリコールモノメチルエーテル分散、メチルエチルケトン分散など。例えばPL-1-IPA、PL-2-L-PGMEなど。）、EVONIK社製アエロジルシリーズ（多孔質粒子、プロピレングリコールアセテート分散、エチレングリコール分散、MIBK分散など）などのシリカ粒子を用いることができる。

[0334] シリカ粒子を、シリカ粒子と粒子分散剤（粒子分散剤の詳細は後述する）とを含有する分散液として、感光性組成物に添加する場合、シリカ粒子のシリカ分散液中の含有量は、10質量%～50質量%が好ましく、15質量%～40質量%がより好ましく、15質量%～30質量%が更に好ましい。

特定粒子は、1種類であっても、2種以上を併用してもよい。

[0335] 低屈折率層形成用の硬化性樹脂組成物中の全固形分に対する特定粒子の含有量は、5質量%～95質量%であることが好ましく、10質量%～90質量%であることがより好ましく、20質量%～90質量%であることが更に好ましい。

[0336] 低屈折率層形成用の硬化性樹脂組成物を用いて膜を形成する場合、特定粒子の塗設量は、1mg/m²～100mg/m²が好ましく、より好ましくは

5 mg/m²~80 mg/m²、更に好ましくは10 mg/m²~60 mg/m²である。1 mg/m²以上であることによって、低屈折率化の効果や耐擦傷性の改良効果を確実に得ることができるとともに、100 mg/m²以下であることによって、硬化膜の表面に微細な凹凸ができて積分反射率が悪化することを抑制できる。

[0337] (フッ素系樹脂)

低屈折率層形成用の硬化性樹脂組成物は、フッ素系樹脂を含んでいてもよい。例えば特開2004-21036号公報に記載のフッ素系のシロキサンポリマーが挙げられる。

[0338] フッ素系樹脂とは、物質分子中にフッ素を含有する樹脂であり、具体的には、ポリテトラフルオロエチレン、ポリヘキサフルオロプロピレン、テトラフルオロエチレン/ヘキサフルオロプロピレン共重合体、テトラフルオロエチレン/パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、テトラフルオロエチレン/エチレン共重合体、ヘキサフルオロプロピレン/プロピレン共重合体、ポリビニリデンフルオライド、ビニリデンフルオライド/エチレン共重合体などが挙げられるが、中でもポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン/パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、テトラフルオロエチレン/ヘキサフルオロプロピレン共重合体、テトラフルオロエチレン/エチレン共重合体、ポリビニリデンフルオライドが好ましく、特にポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン/エチレン共重合体が好ましく、更にはポリテトラフルオロエチレンが好ましく、ポリテトラフルオロエチレン粒子と有機系重合体とからなるポリテトラフルオロエチレン含有混合粉体も好ましく用いられる。ポリテトラフルオロエチレンなどのフッ素系樹脂分子量は10万~1000万の範囲のものが好ましく、とくに10万~100万の範囲のものがより好ましく、押出成形性と難燃性にとくに効果がある。ポリテトラフルオロエチレンの市販品としては、三井・デュポンフロロケミカル(株)製の“テフロン(登録商標)”6-J、“テフロン(登録商標)”6C-J、“テフロン(登録商標)”62-J、旭アイシーアイ

フロロポリマーズ（株）製の“フルオン”CD1やCD076などが市販されている。また、ポリテトラフルオロエチレン粒子と有機系重合体とからなるポリテトラフルオロエチレン含有混合粉体の市販品としては、三菱レイヨン（株）から、“メタブレン（登録商標）”Aシリーズとして市販され、“メタブレン（登録商標）”A-3000、“メタブレン（登録商標）”A-3800などが市販されている。また、ポリテトラフルオロエチレンの“テフロン（登録商標）”6-Jなどは凝集し易いため、他の樹脂組成物と共にヘンシェルミキサーなどで機械的に強く混合すると凝集により塊が生じる場合があり、混合条件によってはハンドリング性や分散性に課題がある。一方、ポリテトラフルオロエチレン粒子と有機系重合体とからなるポリテトラフルオロエチレン含有混合粉体は前記のハンドリング性や分散性に優れ、とくに好ましく用いられる。前記のポリテトラフルオロエチレン粒子と有機系重合体とからなるポリテトラフルオロエチレン含有混合粉体とは、限定されるものではないが、特開2000-226523号公報で開示されているポリテトラフルオロエチレン粒子と有機系重合体とからなるポリテトラフルオロエチレン含有混合粉体などが挙げられ、前記の有機系重合体としては芳香族ビニル系単量体、アクリル酸エステル系単量体、及びシアン化ビニル系単量体を10質量%以上含有する有機系重合体などであり、それらの混合物でもよく、ポリテトラフルオロエチレン含有混合粉体中のポリテトラフルオロエチレンの含有量は0.1質量%~90質量%であることが好ましい。

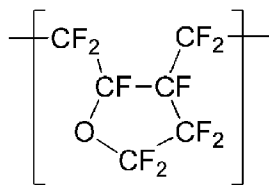
[0339] 更に、フッ素樹脂としては、アモルファスフッ素樹脂、パーフルオロアルキル基含有アクリレート又はメタクリレートを含む共重合オリゴマー、フッ素系コーティング剤、フッ素系界面活性剤、電子線又は紫外線硬化成分を含むフッ素系表面処理剤、熱硬化成分を含むフッ素系表面処理剤なども好ましい。パーフルオロアルキル基含有アクリレート又はメタクリレートを含む共重合オリゴマーの他の共重合成分としては、アルキルアクリレート又はアルキルメタクリレートが好ましい。

[0340] 以下に具体的な例を示す。アモルファスフッ素樹脂としては、旭硝子社製

ルミフロン、同サイトップ（CYTOP）などが挙げられる。パーフルオロアルキル基含有（メタ）アクリレートとアルキル（メタ）アクリレートとを主成分とする共重合オリゴマーとしては、日本油脂社製モディパーFシリーズ、ダイキン工業社製ユニダイン、大日本インキ化学工業社製メガファックF470シリーズ、同F480シリーズ、同F110シリーズなどが挙げられ、共重合はブロック共重合がより好ましい。フッ素系コーティング剤としては、住友3M社製EGC1700が挙げられる。フッ素系界面活性剤としては、大日本インキ化学工業製メガファックF114、同F410シリーズ、同440シリーズ、同450、同490シリーズなどが挙げられる。電子線又は紫外線硬化成分を含有するフッ素系表面処理剤としては、オムノヴァ・ソリューション社製ポリフォックスPF-3320、ユニマテック社製ケミノックスFAMAC-8、住友3M社製EGC1720などが挙げられる。熱硬化成分を含んだフッ素系表面処理剤としては、住友3M社製EGC1720、大日本インキ化学工業社製NH-10、NH-15などが挙げられる。

[0341] アモルファスフッ素樹脂の例として下記の構造式を有する樹脂を挙げることができる。

[0342] [化52]



[0343] フッ素樹脂は、複数種の含フッ素化合物の混合であってもよい。

フッ素系樹脂の添加量は、特に限定されないが、前記シロキサン樹脂と同様の観点から、前記シロキサン樹脂と同様の含有率の範囲であることが好ましい。

[0344] (重合開始剤)

低屈折率層形成用の硬化性樹脂組成物は、更に重合開始剤を含有しても良

い。

重合開始剤の具体例、好ましい例としては、高屈折率層形成用の硬化性樹脂組成物の項において前述した重合開始剤の具体例、好ましい例と同様のものが挙げられる。

低屈折率層形成用の硬化性樹脂組成物が重合開始剤を含有する場合、低屈折率層形成用の硬化性樹脂組成物に含有される重合開始剤の含有量（２種以上の場合は総含有量）は、硬化性組成物の全固形分に対し０．１質量％以上１０質量％以下であることが好ましく、より好ましくは０．３質量％以上８質量％以下、更に好ましくは０．５質量％以上５質量％以下である。

（硬化剤）

低屈折率層形成用の硬化性樹脂組成物は、更に硬化剤を含有しても良い。硬化剤としては、Al、Mg、Mn、Ti、Cu、Co、Zn、Hf及びZrよりなる硬化剤が好ましく、これらを併用することもできる。

[0345] これらの硬化剤は、金属アルコキシドにキレート化剤を反応させることにより容易に得ることができる。キレート化剤の例としては、アセチルアセトン、ベンゾイルアセトン、ジベンゾイルメタンなどのβ-ジケトン；アセト酢酸エチル、ベンゾイル酢酸エチルなどのβ-ケト酸エステルなどを用いることができる。

[0346] 金属基キレート化合物の好ましい具体的な例としては、エチルアセトアセテートアルミニウムジイソプロピレート、アルミニウムトリス（エチルアセトアセテート）、アルキルアセトアセテートアルミニウムジイソプロピレート、アルミニウムモノアセチルアセテートビス（エチルアセトアセテート）、アルミニウムトリス（アセチルアセトネート）等のアルミニウムキレート化合物、エチルアセトアセテートマグネシウムモノイソプロピレート、マグネシウムビス（エチルアセトアセテート）、アルキルアセトアセテートマグネシウムモノイソプロピレート、マグネシウムビス（アセチルアセトネート）等のマグネシウムキレート化合物、ジルコニウムテトラアセチルアセトネート、ジルコニウムトリブトキシアセチルアセトネート、ジルコニウムアセ

チルアセトナートビス（エチルアセトアセテート）、マンガンアセチルアセトナート、コバルトアセチルアセトナート、銅アセチルアセトナート、チタンアセチルアセトナート、チタンオキシアセチルアセトナートが挙げられる。これらのうち、好ましくは、アルミニウムトリス（アセチルアセトネート）、アルミニウムトリス（エチルアセトアセテート）、マグネシウムビス（アセチルアセトネート）、マグネシウムビス（エチルアセトアセテート）、ジルコニウムテトラアセチルアセトナートであり、保存安定性、入手容易さを考慮すると、アルミニウムトリス（アセチルアセトネート）、アルミニウムトリス（エチルアセトアセテート）が特に好ましい。

[0347] 硬化剤の総含有量は、シロキサン樹脂の全含有量100質量部に対して、好ましくは0.001質量部～10質量部であり、更に好ましくは、0.01質量部～5質量部であり、特に好ましくは0.01質量部～0.5質量部である。

[0348] （溶剤）

低屈折率層形成用の硬化性樹脂組成物は、一般には、有機溶剤を用いて構成することができる。有機溶剤は、各成分の溶解性や光透過性硬化膜形成用樹脂組成物の塗布性を満足すれば基本的には特に制限はないが、特に、バインダーの溶解性、塗布性、安全性を考慮して選ばれることが好ましい。また、低屈折率層形成用の硬化性樹脂組成物を調製する際には、2種類の有機溶剤を含んでもよい。

[0349] 有機溶剤としては、エステル類として、例えば、酢酸エチル、酢酸 n -ブチル、酢酸イソブチル、ギ酸アミル、酢酸イソアミル、酢酸イソブチル、プロピオン酸ブチル、酪酸イソプロピル、酪酸エチル、酪酸ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、オキシ酢酸アルキル（例：オキシ酢酸メチル、オキシ酢酸エチル、オキシ酢酸ブチル（例えば、メトキシ酢酸メチル、メトキシ酢酸エチル、メトキシ酢酸ブチル、エトキシ酢酸メチル、エトキシ酢酸エチル等））、3-オキシプロピオン酸アルキルエステル類（例：3-オキシプロピオン酸メチル、3-オキシプロピオン酸エチル等（例えば、3-メトキシプロ

ロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル等)、2-オキシプロピオン酸アルキルエステル類(例:2-オキシプロピオン酸メチル、2-オキシプロピオン酸エチル、2-オキシプロピオン酸プロピル等(例えば、2-メトキシプロピオン酸メチル、2-メトキシプロピオン酸エチル、2-メトキシプロピオン酸プロピル、2-エトキシプロピオン酸メチル、2-エトキシプロピオン酸エチル))、2-オキシ-2-メチルプロピオン酸メチル及び2-オキシ-2-メチルプロピオン酸エチル(例えば、2-メトキシ-2-メチルプロピオン酸メチル、2-エトキシ-2-メチルプロピオン酸エチル等)、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、ピルビン酸プロピル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、2-オキソブタン酸メチル、2-オキソブタン酸エチル等、並びに、エーテル類として、例えば、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフラン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、ジ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エチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノn-ブチルエーテル、プロピレングリコールモノtert-ブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピ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プロピルエーテルアセテート等、並びに、ケトン類として、例えば、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン等、並びに、芳香族炭化水素類として、例えば、トルエン、キシレン等が好適に挙げられる。

特に好ましくは、上記の3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、エチルセロソルブアセテート、乳酸エチル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、酢酸ブチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、2-ヘプタノン、シクロヘキサノン、エチルカルビトールアセテート

、ブチルカルビトールアセテート、プロピレングリコールメチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノn-ブチルエーテル、プロピレングリコールモノtert-ブチルエーテル、及びプロピレングリコールメチルエーテルアセテートである。

[0350] 低屈折率層形成用の硬化性樹脂組成物において、適用される溶媒は、低屈折率層形成用の硬化性樹脂組成物の全量中、50～99.9質量%であることが好ましく、60～95質量%であることがより好ましい。当該化合物の量が上記下限値以上の場合、塗布性が良好となり好ましい。上記上限値以下の場合も同様に塗布性が良好となり好ましい。

[0351] (粘度)

高屈折率層形成用ないしは低屈折率層形成用の硬化性樹脂組成物は、良好な高屈折率層ないしは低屈折率層を形成する観点から、その粘度が調節されていることが好ましい。具体的な粘度の範囲は特に限定されないが、1～20cPであることが好ましく、2～15cPであることがより好ましく、4～6cPであることが特に好ましい。本明細書における粘度の値は、特に断らない限り、後記の測定方法によるものとする。

・測定方法

E型粘度計「TV-20形粘度計・コーンプレートタイプ TVE-20L」（東機産業製）を用いて、室温（約25℃）で測定する。サンプリングは100秒ごとに5回粘度を測定した値の平均とする。

[0352] 高屈折率層形成用ないしは低屈折率層形成用の硬化性樹脂組成物は、高屈折率層ないしは低屈折率層を形成する観点から、固形分濃度は10～90質量%であることが好ましく、より好ましくは20～90質量%、最も好ましくは30～80質量%である。

[0353] なお、本発明において組成物とは、2以上の成分が特定の組成で実質的に均一に存在していることを言う。ここで実質的に均一とは発明の作用効果を奏する範囲で各成分が偏在していてもよいことを意味する。また、組成物とは上記の定義を満たす限り形態は特に限定されず、流動性の液体やペース

トに限定されず、複数の成分からなる固体や粉末等も含む意味である。更に、沈降物があるような場合でも、攪拌により所定時間分散状態を保つようなものも組成物に含む意味である。

[0354] 本発明の高屈折率層形成用ないしは低屈折率層形成用の硬化性樹脂組成物の用途は、固体撮像素子における基板の受光側における赤外線カットフィルタに組み込むことができる赤外線反射膜用（例えば、ウエハーレベルレンズに対する赤外線カットフィルタに組み込むことができる赤外線反射膜用など）、固体撮像素子における基板の裏面側（受光側とは反対側）における赤外線カットフィルタに組み込むことができる赤外線反射膜用などを挙げることができ、固体撮像素子における基板の受光側における赤外線反射膜用であることが好ましい。

[0355] 前記高屈折率層ないしは低屈折率層の形成方法としては、支持体上に、高屈折率層形成用ないしは低屈折率層形成用の硬化性樹脂組成物を直接塗布し、乾燥させることにより形成する方法が挙げられる。

[0356] 支持体は、後述の600nm～820nmの範囲内に極大吸収波長を有する色素又は銅錯体を含有する層であっても、固体撮像素子における基板であっても、基板の受光側に設けられた別の基板（例えば後述のガラス基板30）であっても、固体撮像素子における基板の受光側に設けられた平坦化層等の層であっても良い。

高屈折率層形成用ないしは低屈折率層形成用の硬化性樹脂組成物を支持体上に塗布する方法は、例えば、アプリケーション、スピncer、スリットスピncer、スリットコーター、スクリーン印刷等を用いることにより実施でき、スピncerによる塗布であることが好ましい。

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

[0357] 本発明の高屈折率層形成用ないしは低屈折率層形成用の硬化性樹脂組成物を用いて赤外線カットフィルタを形成する方法は、その他の工程を含んでい

ても良い。

[0358] 前記その他の工程としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、基材の表面処理工程、前加熱工程（プリベーク工程）、硬化処理工程、後加熱工程（ポストベーク工程）などが挙げられる。

[0359] <前加熱工程・後加熱工程>

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

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

[0360] <硬化処理工程>

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

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

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

露光方式としては、ステッパー露光や、高圧水銀灯による露光などが挙げられる。

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

[0361] 全面露光処理の方法としては、例えば、形成された前記膜の全面を露光する方法が挙げられる。高屈折率層形成用ないしは低屈折率層形成用の硬化性

樹脂組成物が重合性化合物を含有する場合、全面露光により、上記組成物より形成される膜中の重合成分の硬化が促進され、前記膜の硬化が更に進行し、機械的強度、耐久性が改良される。

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

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

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

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

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

[0362] なお、上記加熱処理により得られる低屈折率層は、主に有機酸化ケイ素（SiOC）により構成されている。これにより、必要により、例えば微細パターンであっても、支持体や低屈折率層を精度良くエッチング加工することができ、微小な固体撮像素子の製造工程にも好適に対応することができる。

[0363] 本発明は、上述のように、本発明の高屈折率層形成用ないしは低屈折率層形成用の硬化性樹脂組成物を用いて得られる赤外線反射膜にも関する。

本発明の赤外線反射膜において、上記2層以上の高屈折率層と、上記2層以上の低屈折率層との各層の膜厚は、それぞれ、50～250nmであることが好ましく、80～180nmであることがより好ましい。

本発明の赤外線反射膜において、上記2層以上の高屈折率層が、分光特性に不要な振動（リップル）を低減する観点から、屈折率1.65～2.00

の範囲内で互いに異なる屈折率を有する複数種の層であることが好ましい。

また、上記2層以上の高屈折率層が、リップルを低減する観点から、膜厚50～250nmの範囲内で互いに異なる膜厚を有する複数種の層であることも好ましい。

本発明の赤外線反射膜において、上記2層以上の低屈折率層が、リップルを低減する観点から、屈折率1.20～1.45の範囲内で異なる屈折率を有する複数種の層であることが好ましい。

上記2層以上の低屈折率層が、リップルを低減する観点から、膜厚50～250nmの範囲内で互いに異なる膜厚を有する複数種の層であることも好ましい。

本発明の赤外線反射膜において、上記2層以上の高屈折率層と、上記2層以上の低屈折率層との積層数が4～60層であることが好ましく、8～50層であることがより好ましく、10～40層であることが更に好ましい。

本発明の赤外線反射膜において、上記2層以上の高屈折率層と、上記2層以上の低屈折率層との積層の総膜厚としては、10μm以下であることが好ましく、8μm以下であることがより好ましく、6μm以下であることが更に好ましい。

本発明の赤外線反射膜は、本発明の高屈折率層形成用ないしは低屈折率層形成用の硬化性樹脂組成物より形成されているので、赤外線遮蔽性に優れる。

[0364] <赤外線カットフィルタ>

本発明は、上述の赤外線反射膜と600nm～820nmの範囲内に極大吸収波長を有する色素又は銅錯体を含有する層とを有する赤外線カットフィルタに関するものでもある。

[0365] [600nm～820nmの範囲内に極大吸収波長を有する色素又は銅錯体を含有する層（以下単に「色素又は銅錯体含有層」ともいう。）]

上記色素又は銅錯体における吸収極大波長は、色素又は銅錯体及び樹脂を溶液全量に対して固形分20質量%に調製した溶液を塗工することにより得

られる膜厚1 μm の膜を、分光光度計を用いて得られる値に準ずる。

上記色素は、波長600 nm～820 nmの範囲内に極大吸収波長 (λ_{max}) を有する限り特に限定されないが、シアニン系色素、フタロシアニン系色素、クアテリレン系色素、アミニウム系色素、イミニウム系色素、アゾ系色素、アンスラキノロン系色素、ジイモニウム系色素、スクアリリウム系色素及びポルフィリン系色素からなる群から選択される少なくとも1種などを好適に挙げることができる。その中でも、シアニン系色素、フタロシアニン系色素、又はクアテリレン系色素であることが好ましく、シアニン系色素、又はフタロシアニン系色素であることがより好ましい。

[0366] 極大吸収波長が600 nm未満、又は、極大吸収波長が820 nm超過であると、波長700 nm付近の近赤外線に対する遮蔽性が低く、満足の行く結果が得られない。

640～770 nmの範囲に極大吸収波長を有することが好ましく、660～720 nmの範囲に吸収極大を有することが特に好ましい。

シアニン系色素、クアテリレン系色素の具体例としては特開2012-215806号公報の段落0160、特開2008-009206号公報の段落0021等に記載の化合物が挙げられる。

フタロシアニン化合物の具体例としては、特開昭60-224589号公報、特表2005-537319号公報、特開平4-23868号公報、特開平4-39361号公報、特開平5-78364号公報、特開平5-222047号公報、特開平5-222301号公報、特開平5-222302号公報、特開平5-345861号公報、特開平6-25548号公報、特開平6-107663号公報、特開平6-192584号公報、特開平6-228533号公報、特開平7-118551号公報、特開平7-118552号公報、特開平8-120186号公報、特開平8-225751号公報、特開平9-202860号公報、特開平10-120927号公報、特開平10-182995号公報、特開平11-35838号公報、特開2000-26748号公報、特開2000-63691号公報、特開2001

−106689号公報、特開2004−18561号公報、特開2005−220060号公報、特開2007−169343号公報記載の化合物が挙げられる。

[0367] 以下にアゾ色素、アンスラキノン色素（アントラキノン化合物）、スクアリリウム系色素（スクアリリウム化合物）の具体例としては特開2012−215806号公報の段落0114~0117、0128、0129、0177等に記載の化合物が挙げられる。

[0368] 上記色素は市販品としても入手可能であり、例えば、Lumogen IR765、Lumogen IR788（BASF製）；ABS643、ABS654、ABS667、ABS670T、IRA693N、IRA735（Exciton製）；SDA3598、SDA6075、SDA8030、SDA8303、SDA8470、SDA3039、SDA3040、SDA3922、SDA7257（H. W. SANDS製）；TAP−15、IR−706（山田化学工業製）等を挙げることができ、特に、シアニン色素としてはDaito chmix 1371F（ダイトーケミックス社製）、フタロシアニン色素としてはExcolorシリーズ、Excolor TX−EX 720、同708K（日本触媒製）などが挙げられるがこれに限定されるものではない。

[0369] 上記色素は微粒子であることが好ましい。色素の平均粒子径は、800nm以下であることが好ましく、400nm以下であることがより好ましく、200nm以下であることが更に好ましい。平均粒子径がこのような範囲であることによって、色素が光散乱によって可視光を遮断しにくくなることから、可視光領域における透光性をより確実にすることができる。光酸乱を回避する観点からは、平均粒子径は小さいほど好ましいが、製造時における取り扱い容易性などの理由から、色素の平均粒子径は、通常、1nm以上である。

[0370] 本発明における600nm~820nmの範囲内に極大吸収波長を有する色素としては、銅錯体であってもよい。

本発明で用いる銅錯体は、波長600nm～820nmの範囲内（近赤外線領域）に極大吸収波長を有する銅錯体であれば特に制限はないが、下記一般式（1）で表されることが好ましく、リン含有銅錯体であることがより好ましい。



（上記一般式（1）中、

Lは、銅に配位する配位子を表し、

Xは、存在しないか、ハロゲン原子、 H_2O 、 NO_3 、 ClO_4 、 SO_4 、 CN 、 SCN 、 BF_4 、 PF_6 、 BPh_4 （Phはフェニル基を表す）又はアルコールを表す。nは、1～4の整数を表す。）

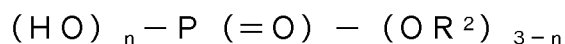
銅に配位する配位子Lとしては銅イオンと配位結合可能であれば特に限定されないが、好ましくは銅に配位可能な原子としてC、N、O、Sを含む置換基を有するものであり、更に好ましくはNやO、Sなどの孤立電子対を持つ基を有するものである。

配位子Lを形成する化合物の種類としては、リン酸エステル、ホスホン酸、ホスホン酸エステル、ホスフィン酸、カルボン酸、カルボニル（エステル、ケトン）、アミン、アミド、スルホンアミド、ウレタン、ウレア、アルコール、チオールなどを有する化合物が挙げられる。これらの中でも、リン酸、リン酸エステル、ホスホン酸、ホスホン酸エステル、ホスフィン酸が好ましく、具体的にはWO2005/030898号に開示の化合物を使用することができる。

また、配位可能な基は分子内に1種類に限定されず、2種以上を含んでも良く、解離しても非解離でも良い。非解離の場合、Xは存在しない。

[0371] 本発明で用いる配位子Lを形成する化合物としてはリン原子含有化合物であることが好ましく、下記一般式（2）で表される化合物がより好ましい。

一般式（2）



（上記一般式（2）中、 R^2 は炭素数1～18のアルキル基、炭素数6～18

のアリール基、炭素数1～18のアラルキル基、又は炭素数1～18のアルケニル基を表すか、 $-OR^2$ が、炭素数4～100のポリオキシアルキル基、炭素数4～100の(メタ)アクリロイルオキシアルキル基、又は、炭素数4～100の(メタ)アクリロイルポリオキシアルキル基を表し、 n は1又は2を表す。)

n が1のとき、 R^2 はそれぞれ同一でもよいし、異なってもよい。

[0372] 炭素数4～100のポリオキシアルキル基、炭素数4～100の(メタ)アクリロイルオキシアルキル基、又は、炭素数4～100の(メタ)アクリロイルポリオキシアルキル基の炭素数は、それぞれ、4～20であることが好ましく、4～10であることがより好ましい。

本発明では、 n が1のとき、 R^2 の一方は、 $-OR^2$ であって、炭素数4～100の(メタ)アクリロイルオキシアルキル基、又は、炭素数4～100の(メタ)アクリロイルポリオキシアルキル基を表すことが好ましく、他方は、前記 $-OR^2$ であるか、アルキル基であることが好ましい。

[0373] 本発明で用いるリン原子含有化合物の分子量は、300～1500であることが好ましく、320～900であることがより好ましい。

赤外線吸収物質としてリン原子含有化合物(好ましくはリン酸エステル銅錯体)は中心金属の銅にリン酸エステルが配位した銅錯体(銅化合物)の形態となっている。リン酸エステル銅錯体における銅は2価の銅であり、例えば、銅塩とリン酸エステルとが反応して生成し得る。よって、「銅とリン酸エステル化合物とを含有する赤外線吸収組成物」であれば、組成物中でリン酸銅錯体を形成していることが予見される。

[0374] 配位子を形成する化合物の具体例としては、下記例示化合物(A-1)～(A-219)が挙げられる。

[0375]

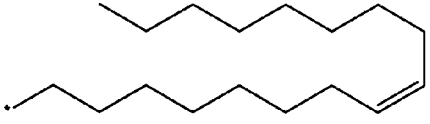
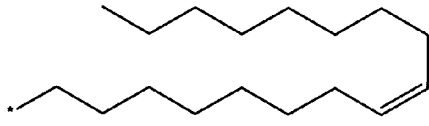
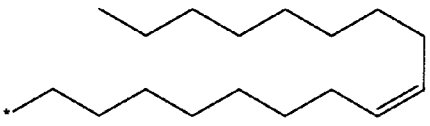
[表1]

$\begin{matrix} R^1O \\ \\ R^2O-P-OH \\ \\ OH \end{matrix}$		
	R ¹	R ²
A-1	H	
A-2		
A-3	H	
A-4		
A-5		
A-6	H	-CH ₃
A-7	-CH ₃	-CH ₃
A-8	H	-CH ₂ CH ₃
A-9	-CH ₂ CH ₃	-CH ₂ CH ₃
A-10	H	-CH(CH ₃) ₂
A-11	-CH(CH ₃) ₂	-CH(CH ₃) ₂
A-12	H	-CH ₂ (CH ₂) ₂ CH ₃
A-13	-CH ₂ (CH ₂) ₂ CH ₃	-CH ₂ (CH ₂) ₂ CH ₃
A-14	H	-CH ₂ CH ₂ OCH ₂ (CH ₂) ₂ CH ₃
A-15	-CH ₂ CH ₂ OCH ₂ (CH ₂) ₂ CH ₃	-CH ₂ CH ₂ OCH ₂ (CH ₂) ₂ CH ₃
A-16	H	
A-17		
A-18	H	-CH ₂ (CH ₂) ₈ CH ₃
A-19	-CH ₂ (CH ₂) ₈ CH ₃	-CH ₂ (CH ₂) ₈ CH ₃
A-20	H	-CH ₂ (CH ₂) ₆ CH(CH ₃) ₂

表中「*」は、酸素分子との結合部位を表す。

[0376]

[表2]

$\begin{array}{c} \text{R}^1\text{O}-\text{P}=\text{O} \\ \text{R}^2\text{O}-\text{P}-\text{OH} \end{array}$		
	R ¹	R ²
A-21	$-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_6\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	$-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_6\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
A-22	H	
A-23		
A-24	H	$-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_{14}\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
A-25	$-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_{14}\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	$-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_{14}\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
A-26	H	$-\text{C}_6\text{H}_5$
A-27	$-\text{C}_6\text{H}_5$	$-\text{C}_6\text{H}_5$
A-28	H	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$
A-29	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$
A-30	H	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$
A-31	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$
A-32	H	$-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_2\text{C}_2\text{H}_5$
A-33	$-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_2\text{C}_2\text{H}_5$	$-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_2\text{C}_2\text{H}_5$
A-34	H	$-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_2\text{C}_4\text{H}_9$
A-35	$-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_2\text{C}_4\text{H}_9$	$-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_2\text{C}_4\text{H}_9$
A-36	H	$-\text{C}_2\text{H}_4\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
A-37	$-\text{C}_2\text{H}_4\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	$-\text{C}_2\text{H}_4\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
A-38	H	$-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
A-39	$-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	$-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
A-40	H	$-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OCH}_3$

表中「*」は、酸素分子との結合部位を表す。

[0377]

[表3]

$\begin{array}{c} \text{R}^1\text{O} \\ \text{R}^2\text{O} \end{array} \text{P} \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{OH} \end{array}$		
	R ¹	R ²
A-41	H	-CH(CH ₃)CH ₂ OCH ₃
A-42	-CH(CH ₃)CH ₂ CH ₃	-CH(CH ₃)CH ₂ OCH ₃
A-43	H	-(CH(CH ₃)CH ₂ O) ₂ CH ₃
A-44	-(CH(CH ₃)CH ₂ O) ₂ CH ₃	-(CH(CH ₃)CH ₂ O) ₂ CH ₃
A-45	H	-(CH(CH ₃)CH ₂ O) ₃ CH ₃
A-46	-(CH(CH ₃)CH ₂ O) ₃ CH ₃	-(CH(CH ₃)CH ₂ O) ₃ CH ₃
A-47	H	-CH ₂ CH(CH ₃)OCH ₃
A-48	-CH ₂ CH(CH ₃)OCH ₃	-CH ₂ CH(CH ₃)OCH ₃
A-49	H	-(CH ₂ CH(CH ₃)O) ₂ CH ₃
A-50	-(CH ₂ CH(CH ₃)O) ₂ CH ₃	-(CH ₂ CH(CH ₃)O) ₂ CH ₃
A-51	H	-(CH ₂ CH(CH ₃)O) ₃ CH ₃
A-52	-(CH ₂ CH(CH ₃)O) ₃ CH ₃	-(CH ₂ CH(CH ₃)O) ₃ CH ₃
A-53	H	-CH(CH ₃)CH ₂ OC(=O)CH ₃
A-54	-CH(CH ₃)CH ₂ OC(=O)CH ₃	-CH(CH ₃)CH ₂ OC(=O)CH ₃
A-55	H	-CH ₂ CH(CH ₃)OC(=O)CH ₃
A-56	-CH ₂ CH(CH ₃)OC(=O)CH ₃	-CH ₂ CH(CH ₃)OC(=O)CH ₃
A-57	-CH ₂ CH(CH ₃)OC(=O)CH ₃	-CH(CH ₃)CH ₂ OC(=O)CH ₃
A-58	H	-CH(CH ₃)CH ₂ OC(=O)CH ₂ CH ₃
A-59	-CH(CH ₃)CH ₂ OC(=O)CH ₂ CH ₃	-CH(CH ₃)CH ₂ OC(=O)CH ₂ CH ₃
A-60	H	-CH ₂ CH(CH ₃)OC(=O)CH ₂ CH ₃

[0378]

[表4]

$\begin{array}{c} \text{R}^1\text{O} \\ \text{R}^2\text{O} \end{array} \text{P} \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{OH} \end{array}$		
	R ¹	R ²
A-61	-CH ₂ CH(CH ₃)OC(=O)CH ₂ CH ₃	-CH ₂ CH(CH ₃)OC(=O)CH ₂ CH ₃
A-62	-CH ₂ CH(CH ₃)OC(=O)CH ₂ CH ₃	-CH(CH ₃)CH ₂ OC(=O)CH ₂ CH ₃
A-63	H	-CH(CH ₂ CH ₃)CH ₂ OC(=O)CH ₃
A-64	-CH(CH ₂ CH ₃)CH ₂ OC(=O)CH ₃	-CH(CH ₂ CH ₃)CH ₂ OC(=O)CH ₃
A-65	H	-CH ₂ CH(CH ₂ CH ₃)OC(=O)CH ₃
A-66	-CH ₂ CH(CH ₂ CH ₃)OC(=O)CH ₃	-CH ₂ CH(CH ₂ CH ₃)OC(=O)CH ₃
A-67	-CH(CH ₂ CH ₃)CH ₂ OC(=O)CH ₃	-CH ₂ CH(CH ₂ CH ₃)OC(=O)CH ₃
A-68	H	-CH(CH ₂ CH ₃)CH ₂ OC(=O)CH ₂ CH ₃
A-69	-CH(CH ₂ CH ₃)CH ₂ OC(=O)CH ₂ CH ₃	-CH(CH ₂ CH ₃)CH ₂ OC(=O)CH ₂ CH ₃
A-70	H	-CH ₂ CH(CH ₂ CH ₃)OC(=O)CH ₂ CH ₃
A-71	-CH ₂ CH(CH ₂ CH ₃)OC(=O)CH ₂ CH ₃	-CH ₂ CH(CH ₂ CH ₃)OC(=O)CH ₂ CH ₃
A-72	-CH(CH ₂ CH ₃)CH ₂ OC(=O)CH ₂ CH ₃	-CH ₂ CH(CH ₂ CH ₃)OC(=O)CH ₂ CH ₃
A-73	H	-CH(CH ₃)CH ₂ OC(=O)CH(CH ₃) ₂
A-74	-CH(CH ₃)CH ₂ OC(=O)CH(CH ₃) ₂	-CH(CH ₃)CH ₂ OC(=O)CH(CH ₃) ₂
A-75	H	-CH ₂ CH(CH ₃)OC(=O)CH(CH ₃) ₂
A-76	-CH ₂ CH(CH ₃)OC(=O)CH(CH ₃) ₂	-CH ₂ CH(CH ₃)OC(=O)CH(CH ₃) ₂
A-77	-CH ₂ CH(CH ₃)OC(=O)CH(CH ₃) ₂	-CH(CH ₃)CH ₂ OC(=O)CH(CH ₃) ₂
A-78	H	-CH(CH ₂ CH ₃)CH ₂ OC(=O)CH(CH ₃) ₂
A-79	-CH(CH ₂ CH ₃)CH ₂ OC(=O)CH(CH ₃) ₂	-CH(CH ₂ CH ₃)CH ₂ OC(=O)CH(CH ₃) ₂
A-80	H	-CH ₂ CH(CH ₂ CH ₃)OC(=O)CH(CH ₃) ₂

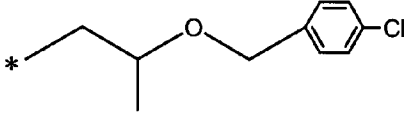
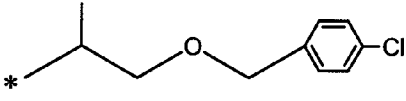
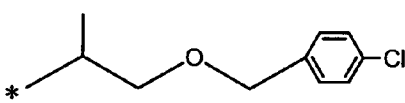
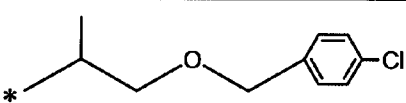
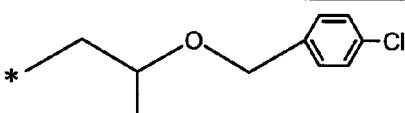
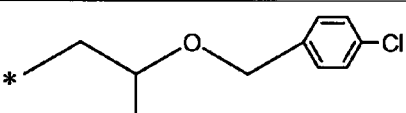
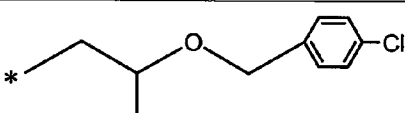
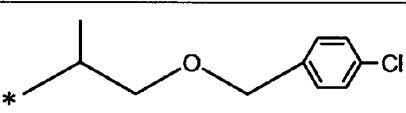
[0379]

[表5]

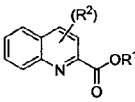
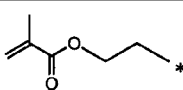
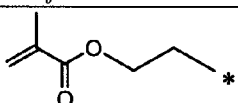
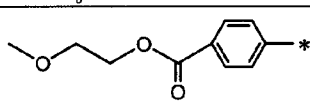
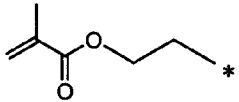
$\begin{array}{c} \text{R}^1\text{O} \\ \text{R}^2\text{O} \end{array} \text{P} \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{OH} \end{array}$		
	R ¹	R ²
A-81	-CH ₂ CH(CH ₂ CH ₃)OC(=O)CH(CH ₃) ₂	-CH ₂ CH(CH ₂ CH ₃)OC(=O)CH(CH ₃) ₂
A-82	-CH ₂ CH(CH ₂ CH ₃)OC(=O)CH(CH ₃) ₂	-CH(CH ₂ CH ₃)CH ₂ OC(=O)CH(CH ₃) ₂
A-83	-(CH(CH ₂ CH ₃)CH ₂ O) ₂ C(=O)CH ₃	H
A-84	-(CH(CH ₂ CH ₃)CH ₂ O) ₂ C(=O)CH ₃	-(CH(CH ₂ CH ₃)CH ₂ O) ₂ C(=O)CH ₃
A-85	H	-CH(CH ₃)CH ₂ C(=O)OCH ₃
A-86	-CH(CH ₃)CH ₂ C(=O)OCH ₃	-CH(CH ₃)CH ₂ C(=O)OCH ₃
A-87	H	-CH(CH ₃)CH ₂ C(=O)OCH ₂ CH ₃
A-88	-CH(CH ₃)CH ₂ C(=O)OCH ₂ CH ₃	-CH(CH ₃)CH ₂ C(=O)OCH ₂ CH ₃
A-89	H	-CH ₂ CH(CH ₃)C(=O)OCH ₃
A-90	-CH ₂ CH(CH ₃)C(=O)OCH ₃	-CH ₂ CH(CH ₃)C(=O)OCH ₃
A-91	H	-CH ₂ C(CH ₃) ₂ C(=O)OCH ₃
A-92	-CH ₂ C(CH ₃) ₂ C(=O)OCH ₃	-CH ₂ C(CH ₃) ₂ C(=O)OCH ₃
A-93	-CH ₂ CH(C ₂ H ₅)CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	-CH ₂ CH(C ₂ H ₅)CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃
A-94	H	-CH(CH ₃)CH ₂ OC ₆ H ₅
A-95	H	-CH ₂ CH(CH ₃)OC ₆ H ₅
A-96	-CH ₂ CH(CH ₃)OC ₆ H ₅	-CH ₂ CH(CH ₃)OC ₆ H ₅
A-97	-CH(CH ₃)CH ₂ OC ₆ H ₅	-CH ₂ CH(CH ₃)OC ₆ H ₅
A-98	-CH(CH ₃)CH ₂ OC ₆ H ₅	-CH(CH ₃)CH ₂ OC ₆ H ₅
A-99	H	-CH(CH ₂ OCH ₃)CH ₂ OC ₆ H ₅
A-100	-CH(CH ₂ OCH ₃)CH ₂ OC ₆ H ₅	-CH(CH ₂ OCH ₃)CH ₂ OC ₆ H ₅

[0380]

[表6]

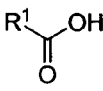
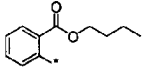
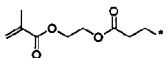
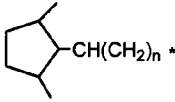
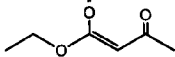
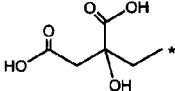
$\begin{array}{c} R^1O \\ \\ R^2O-P-O \\ \\ OH \end{array}$		
	R ¹	R ²
A-101	H	-CH ₂ CH ₂ CH(CH ₃)OCH ₃
A-102	-CH ₂ CH ₂ CH(CH ₃)OCH ₃	-CH ₂ CH ₂ CH(CH ₃)OCH ₃
A-103	H	
A-103	H	
A-104		
A-105		
A-106		

[0381] [表7]

		
	R ¹	R ²
A-107	H	H
A-108	-CH ₃	H
A-109		H
A-110	-CH ₃	-COCH ₃
A-111		
A-112		-COCH ₃

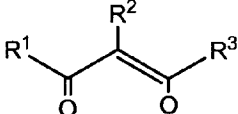
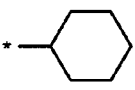
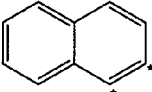
表中「*」は、上記式との結合部位を表す。

[0382] [表8]

		
	R ¹	R ²
A-113	-CH ₃	-
A-114	-C ₆ H ₅	-
A-115		-
A-116		-
A-117	CH ₂ =CH (Me) -	-
A-118	H	-
A-119	-n-C ₁₇ H ₃₅	-
A-120		-
A-121		-
A-122		-

表中「*」は、COOH基との結合部位を表す。

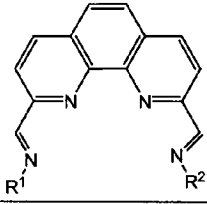
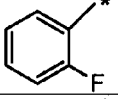
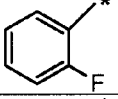
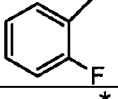
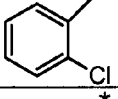
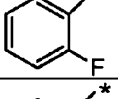
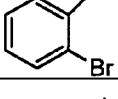
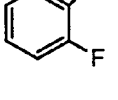
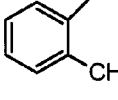
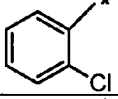
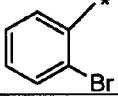
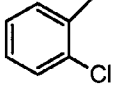
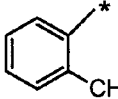
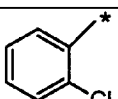
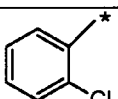
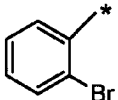
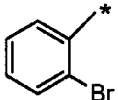
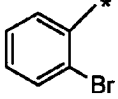
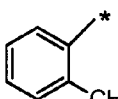
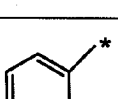
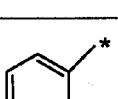
[0383] [表9]

			
	R ¹	R ²	R ³
A-123	CH ₃	H	C ₆ H ₅
A-124	C ₆ H ₅	H	C ₆ H ₅
A-125	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅
A-126	CH ₂ (CH ₂) ₂ CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅
A-127	CH ₂ (CH ₂) ₂ CH ₃	CH ₃	
A-128	H		

表中「*」は、上記一般式との結合部位を表す。

[0384]

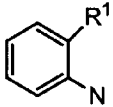
[表10]

		
	R ¹	R ²
A-129		
A-130		
A-131		
A-132		
A-133		
A-134		
A-135		
A-136		
A-137		
A-138		

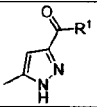
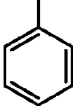
表中「*」は、窒素原子との結合部位を表す。

[0385]

[表11]

	
	R ¹
A-139	OH
A-140	OCH ₃
A-141	SCH ₃

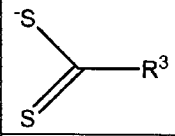
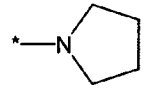
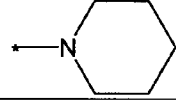
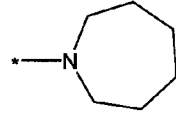
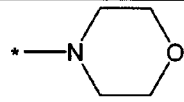
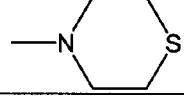
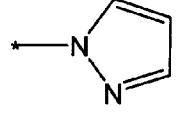
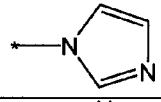
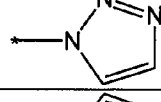
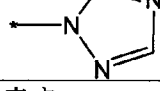
[0386] [表12]

	
	R ¹
A-142	$*-HN=N=CH$ 

表中「*」は、上記一般式との結合部位を表す。

[0387]

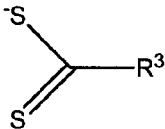
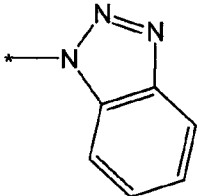
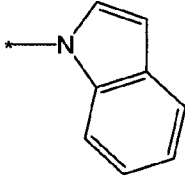
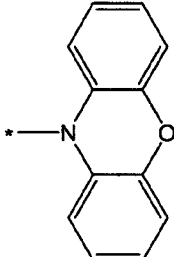
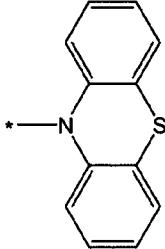
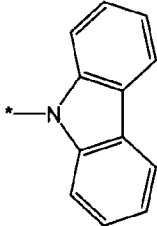
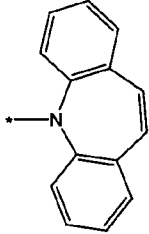
[表13]

	
	R ³
A-143	
A-144	
A-145	
A-146	
A-147	
A-148	
A-149	
A-150	
A-151	

表中「*」は、上記一般式との結合部位を表す。

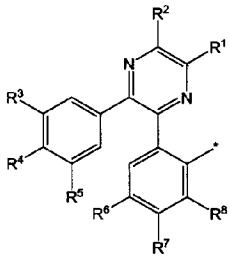
[0388]

[表14]

	R ³
A-152	
A-153	
A-154	
A-155	
A-156	
A-157	

表中「*」は、上記一般式との結合部位を表す。

[0389] [表15]

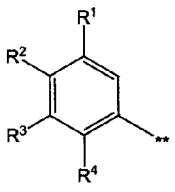
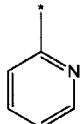
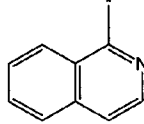
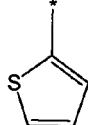
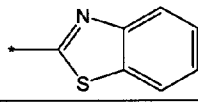
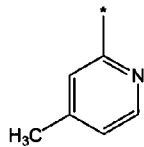
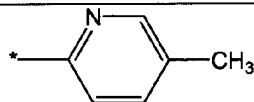
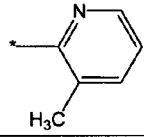
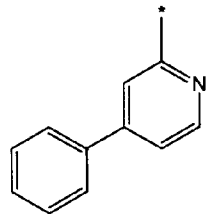


	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷	R ⁸
A-158	H	H	H	F	H	H	F	H
A-159	H	H	H	CF ₃	H	H	CF ₃	H
A-160	H	H	H	CN	H	H	CN	H
A-161	H	H	H	COOCH ₃	H	H	COOCH ₃	H
A-162	CH ₃	CH ₃	H	F	H	H	F	H
A-163	CH ₃	CH ₃	H	CF ₃	H	H	CF ₃	H
A-164	CH ₃	CH ₃	H	CN	H	H	CN	H
A-165	CH ₃	CH ₃	H	COOCH ₃	H	H	COOCH ₃	H
A-166	H	CH ₃	H	F	H	H	F	H
A-167	H	CH ₃	H	CF ₃	H	H	CF ₃	H
A-168	H	CH ₃	H	CN	H	H	CN	H
A-169	H	CH ₃	H	COOCH ₃	H	H	COOCH ₃	H
A-170	H	H	F	H	F	F	H	F
A-171	H	H	CF ₃	H	CF ₃	CF ₃	H	CF ₃
A-172	H	H	CN	H	CN	CN	H	CN
A-173	H	H	CN	COOCH ₃	CN	CN	COOCH ₃	CN
A-174	CH ₃	CH ₃	F	H	F	F	H	F
A-175	CH ₃	CH ₃	CF ₃	H	CF ₃	CF ₃	H	CF ₃
A-176	CH ₃	CH ₃	CN	H	CN	CN	H	CN
A-177	CH ₃	CH ₃	COOCH ₃	H	COOCH ₃	COOCH ₃	H	COOCH ₃
A-178	H	CH ₃	F	H	F	F	H	F
A-179	H	CH ₃	CF ₃	H	CF ₃	CF ₃	H	CF ₃
A-180	H	CH ₃	CN	H	CN	CN	H	CN
A-181	H	CH ₃	COOCH ₃	H	COOCH ₃	COOCH ₃	H	COOCH ₃

表中「*」は、金属原子との結合部位を表す。

[0390]

[表16]

				
	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
A-182	H	H	H	
A-183	H	H	H	
A-184	H	H	H	
A-185	H	H	H	
A-186	H	H	H	
A-187	H	H	H	
A-188	H	H	H	
A-189	H	H	H	

表中「*」は、上記一般式との結合部位を表す。
 表中「**」は、金属原子との結合部位を表す。

[0391]

[表17]

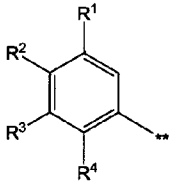
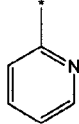
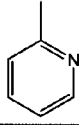
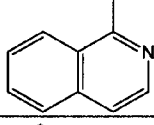
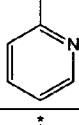
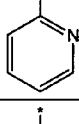
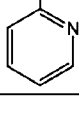
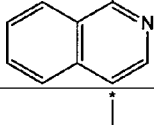
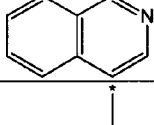
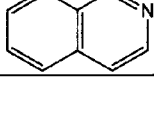
	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
A-190	H	H	H	
A-191	H	H	H	
A-192	H	CH ₃	H	
A-193	CH ₃	H	H	
A-194	H	H	CH ₃	
A-195	H	C ₆ H ₅	H	
A-196	C ₆ H ₅	H	H	
A-197	H	H	C ₆ H ₅	

表中「*」は、上記一般式との結合部位を表す。

表中「**」は、金属原子との結合部位を表す。

[0392]

[表18]

				
	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
A-198	F	H	H	
A-199	CF ₃	H	H	
A-200	F	H	H	
A-201	CH ₂ CH ₃	H	H	
A-202	n-C ₃ H ₇	H	H	
A-203	n-C ₄ H ₉	H	H	
A-204	n-C ₃ H ₇	H	H	
A-205	n-C ₄ H ₉	H	H	
A-206	n-C ₆ H ₁₃	H	H	

表中「*」は、上記一般式との結合部位を表す。
 表中「**」は、金属原子との結合部位を表す。

[表19]

A-207	R^1
A-208	
A-209	
A-210	
A-211	
A-212	
A-213	C_6H_5

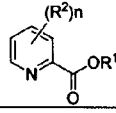
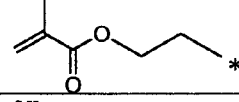
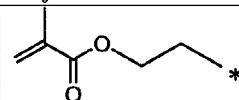
表中「*」は、上記一般式との結合部位を表す。
 表中「**」は、金属原子との結合部位を表す。

[0394] [表20]

	R^1	R^2	R^3
A-214	CH_3	CH_3	H

[0395]

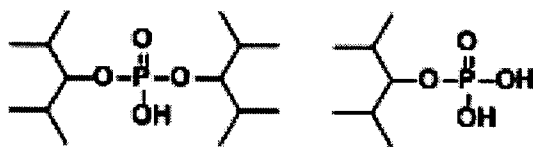
[表21]

		
	R ¹	R ²
A-215	H	H
A-216	CH ₃	H
A-217		H
A-218	CH ₃	COCH ₃
A-219		COCH ₃

表中「*」は、酸素分子との結合部位を表す。¹nは1～4の整数を表す。

[0396] 配位子を形成する化合物の合成方法としては、公知の方法を参照にして合成することができる。例えば、下記リン酸エステルは、2，4－ジメチルペンタノールのテトラヒドロフラン（THF）溶液にトリエチルアミンを添加し0℃で5分間攪拌を行い、オキシ塩化リンを滴下後、室温で6時間攪拌することで反応を終了させる。反応終了後、温度が30℃以上上昇しないように、反応液を水でデカンテーションし、クロロホルム／水で分液を行い、有機層の溶剤を留去することで下記リン酸エステルを得ることができる。

[0397] [化53]



[0398] また、リン酸エステル銅化合物の合成においては、市販品として、例えばホスマーM、ホスマーPE、ホスマーPP（ユニケミカル（株）製）等のホスホン酸を用いてもよい。

ここで用いる銅塩は、2価又は3価の銅が好ましく、2価の銅がより好ましい。銅塩としては、酢酸銅、塩化銅、ギ酸銅、ステアリン酸銅、安息香酸銅、エチルアセト酢酸銅、ピロリン酸銅、ナフテン酸銅、クエン酸銅、硝酸銅、硫酸銅、炭酸銅、塩素酸銅、（メタ）アクリル酸銅がより好ましく、安息香酸銅、（メタ）アクリル酸銅が更に好ましい。

[0399] 本発明で用いられる銅錯体の具体例としては、下記例示化合物（Cu-1）～（Cu-219）が挙げられる。本発明がこれらに限定されるものではないことは言うまでもない。

[0400] [表22]

$Cu(L)_n \cdot X$ 一般式(1)

	L	n	X
Cu-1	A-1	2	-
Cu-2	A-2	2	-
Cu-3	A-3	2	-
Cu-4	A-4	2	-
Cu-5	A-5	2	-
Cu-6	A-6	2	-
Cu-7	A-7	2	-
Cu-8	A-8	2	-
Cu-9	A-9	2	-
Cu-10	A-10	2	-
Cu-11	A-11	2	-
Cu-12	A-12	2	-
Cu-13	A-13	2	-
Cu-14	A-14	2	-
Cu-15	A-15	2	-
Cu-16	A-16	2	-
Cu-17	A-17	2	-
Cu-18	A-18	2	-
Cu-19	A-19	2	-
Cu-20	A-20	2	-

[0401]

[表23]

Cu(L)_n · X 一般式(1)

	L	n	X
Cu-21	A-21	2	-
Cu-22	A-22	2	-
Cu-23	A-23	2	-
Cu-24	A-24	2	-
Cu-25	A-25	2	-
Cu-26	A-26	2	-
Cu-27	A-27	2	-
Cu-28	A-28	2	-
Cu-29	A-29	2	-
Cu-30	A-30	2	-
Cu-31	A-31	2	-
Cu-32	A-32	2	-
Cu-33	A-33	2	-
Cu-34	A-34	2	-
Cu-35	A-35	2	-
Cu-36	A-36	2	-
Cu-37	A-37	2	-
Cu-38	A-38	2	-
Cu-39	A-39	2	-
Cu-40	A-40	2	-

[0402]

[表24]

Cu (L)_n · X 一般式 (1)

	L	n	X
Cu-41	A-41	2	-
Cu-42	A-42	2	-
Cu-43	A-43	2	-
Cu-44	A-44	2	-
Cu-45	A-45	2	-
Cu-46	A-46	2	-
Cu-47	A-47	2	-
Cu-48	A-48	2	-
Cu-49	A-49	2	-
Cu-50	A-50	2	-
Cu-51	A-51	2	-
Cu-52	A-52	2	-
Cu-53	A-53	2	-
Cu-54	A-54	2	-
Cu-55	A-55	2	-
Cu-56	A-56	2	-
Cu-57	A-57	2	-
Cu-58	A-58	2	-
Cu-59	A-59	2	-
Cu-60	A-60	2	-

[0403]

[表25]

$Cu(L)_n \cdot X$ 一般式(1)

	L	n	X
Cu-61	A-61	2	-
Cu-62	A-62	2	-
Cu-63	A-63	2	-
Cu-64	A-64	2	-
Cu-65	A-65	2	-
Cu-66	A-66	2	-
Cu-67	A-67	2	-
Cu-68	A-68	2	-
Cu-69	A-69	2	-
Cu-70	A-70	2	-
Cu-71	A-71	2	-
Cu-72	A-72	2	-
Cu-73	A-73	2	-
Cu-74	A-74	2	-
Cu-75	A-75	2	-
Cu-76	A-76	2	-
Cu-77	A-77	2	-
Cu-78	A-78	2	-
Cu-79	A-79	2	-
Cu-80	A-80	2	-

[0404]

[表26]

Cu (L)_n · X 一般式 (1)

	L	n	X
Cu-81	A-81	2	-
Cu-82	A-82	2	-
Cu-83	A-83	2	-
Cu-84	A-84	2	-
Cu-85	A-85	2	-
Cu-86	A-86	2	-
Cu-87	A-87	2	-
Cu-88	A-88	2	-
Cu-89	A-89	2	-
Cu-90	A-90	2	-
Cu-91	A-91	2	-
Cu-92	A-92	2	-
Cu-93	A-93	2	-
Cu-94	A-94	2	-
Cu-95	A-95	2	-
Cu-96	A-96	2	-
Cu-97	A-97	2	-
Cu-98	A-98	2	-
Cu-99	A-99	2	-
Cu-100	A-100	2	-

[0405]

[表27]

Cu(L)_n · X 一般式(1)

	L	n	X
Cu-101	A-101	2	-
Cu-102	A-102	2	-
Cu-103	A-103	2	-
Cu-103	A-103	2	-
Cu-104	A-104	2	-
Cu-105	A-105	2	-
Cu-106	A-106	2	-
Cu-107	A-107	2	SO ₄
Cu-108	A-108	2	SO ₄
Cu-109	A-109	2	SO ₄
Cu-110	A-110	2	(NO ₃) ₂
Cu-111	A-111	2	(NO ₃) ₂
Cu-112	A-112	2	(ClO ₄) ₂
Cu-113	A-113	2	-
Cu-114	A-114	2	-
Cu-115	A-115	2	-
Cu-116	A-116	2	-
Cu-117	A-117	2	-
Cu-118	A-118	2	-
Cu-119	A-119	2	-
Cu-120	A-120	2	-

[0406]

[表28]

Cu(L)_n · X 一般式(1)

	L	n	X
Cu-121	A-121	2	-
Cu-122	A-122	2	-
Cu-123	A-123	2	-
Cu-124	A-124	2	-
Cu-125	A-125	2	-
Cu-126	A-126	2	-
Cu-127	A-127	2	-
Cu-128	A-128	2	-
Cu-129	A-129	1	(C10 ₄) ₂
Cu-130	A-130	1	(C10 ₄) ₂
Cu-131	A-131	1	(C10 ₄) ₂
Cu-132	A-132	1	(C10 ₄) ₂
Cu-133	A-133	1	(C10 ₄) ₂
Cu-134	A-134	1	(C10 ₄) ₂
Cu-135	A-135	1	(C10 ₄) ₂
Cu-136	A-136	1	(C10 ₄) ₂
Cu-137	A-137	1	(C10 ₄) ₂
Cu-138	A-138	1	(C10 ₄) ₂
Cu-139	A-139	2	-
Cu-140	A-140	2	-

[0407]

[表29]

Cu (L)_n · X 一般式 (1)

	L	n	X
Cu-141	A-141	2	-
Cu-142	A-142	2	Cl ₂
Cu-143	A-143	2	-
Cu-144	A-144	2	-
Cu-145	A-145	2	-
Cu-146	A-146	2	-
Cu-147	A-147	2	-
Cu-148	A-148	2	-
Cu-149	A-149	2	-
Cu-150	A-150	2	-
Cu-151	A-151	2	-
Cu-152	A-152	2	-
Cu-153	A-153	2	-
Cu-154	A-154	2	-
Cu-155	A-155	2	-
Cu-156	A-156	2	-
Cu-157	A-157	2	-
Cu-158	A-158	2	-
Cu-159	A-159	2	-
Cu-160	A-160	2	-

[0408]

[表30]

Cu (L)_n · X 一般式 (1)

	L	n	X
Cu-161	A-161	2	-
Cu-162	A-162	2	-
Cu-163	A-163	2	-
Cu-164	A-164	2	-
Cu-165	A-165	2	-
Cu-166	A-166	2	-
Cu-167	A-167	2	-
Cu-168	A-168	2	-
Cu-169	A-169	2	-
Cu-170	A-170	2	-
Cu-171	A-171	2	-
Cu-172	A-172	2	-
Cu-173	A-173	2	-
Cu-174	A-174	2	-
Cu-175	A-175	2	-
Cu-176	A-176	2	-
Cu-177	A-177	2	-
Cu-178	A-178	2	-
Cu-179	A-179	2	-
Cu-180	A-180	2	-

[0409]

[表31]

Cu(L)_n · X 一般式(1)

	L	n	X
Cu-181	A-181	2	-
Cu-182	A-182	2	-
Cu-183	A-183	2	-
Cu-184	A-184	2	-
Cu-185	A-185	2	-
Cu-186	A-186	2	-
Cu-187	A-187	2	-
Cu-188	A-188	2	-
Cu-189	A-189	2	-
Cu-190	A-190	2	SO ₄
Cu-191	A-191	2	SO ₄
Cu-192	A-192	2	SO ₄
Cu-193	A-193	2	(NO ₃) ₂
Cu-194	A-194	2	(NO ₃) ₂
Cu-195	A-195	2	(ClO ₄) ₂
Cu-196	A-196	2	Cl ₂
Cu-197	A-197	2	Cl ₂
Cu-198	A-198	2	(CN) ₂
Cu-199	A-199	2	(CN) ₂
Cu-200	A-200	2	SO ₄

[0410]

[表32]

$\text{Cu}(\text{L})_n \cdot \text{X}$ 一般式(1)

	L	n	X
Cu-201	A-201	2	$(\text{NO}_3)_2$
Cu-202	A-202	2	$(\text{NO}_3)_2$
Cu-203	A-203	2	$(\text{CN})_2$
Cu-204	A-204	2	$(\text{CN})_2$
Cu-205	A-205	2	$(\text{ClO}_4)_2$
Cu-206	A-206	2	$(\text{ClO}_4)_2$
Cu-207	A-207	2	SO_4
Cu-208	A-208	2	SO_4
Cu-209	A-209	2	$(\text{NO}_3)_2$
Cu-210	A-210	2	$(\text{CN})_2$
Cu-211	A-211	2	$(\text{SCN})_2$
Cu-212	A-212	2	$(\text{SCN})_2$
Cu-213	A-213	2	Cl_2
Cu-214	A-214	2	Cl_2
Cu-215	A-215	2	SO_4
Cu-216	A-216	2	SO_4
Cu-217	A-217	2	$(\text{NO}_3)_2$
Cu-218	A-218	2	$(\text{NO}_3)_2$
Cu-219	A-219	2	$(\text{ClO}_4)_2$

[0411] 上記色素又は銅錯体は、1種類のみでも、2種類以上併用してもよく、2種類以上の場合は、合計量が下記範囲となる。

[0412] 上記色素又は銅錯体の含有量は、色素又は銅錯体含有層形成用の硬化性樹脂組成物の全固形分質量に対して、0.05質量%以上90質量%以下であることが好ましく、0.05質量%以上80質量%以下であることがより好ましく、0.5質量%以上30質量%以下であることが更に好ましい。

色素の ϵ （イプシロン）が高い場合にはその含有量は少なくてもよいが、色素の ϵ （イプシロン）が低い場合にはその含有量は多くなる。また上記色素がシアニン系色素やフタロシアニン系色素などの場合その含有量は、組成物の全固形分質量に対して、0.01質量%以上20質量%以下であることが好ましく、0.5質量%以上10質量%以下であることがより好ましい。

[0413] 色素又は銅錯体含有層形成用の硬化性樹脂組成物は、上記色素又は銅錯体を含有する他に、分散剤、バインダー、及び重合性化合物を含有することが

好ましく、必要に応じ、重合開始剤、溶剤、界面活性剤等を含有することが更に好ましい。

色素又は銅錯体含有層形成用の硬化性樹脂組成物に含有され得る分散剤、バインダー、及び重合性化合物、重合開始剤、溶剤、界面活性剤等の具体例、好ましい例、及び使用量（組成物中における含有量）の好ましい範囲等としては＜高屈折率層形成用の硬化性樹脂組成物＞で前述した分散剤（B）、バインダー（C）、重合性化合物（D）、重合開始剤（E）、溶剤、界面活性剤等についての具体例、好ましい例、及び使用量の好ましい範囲等と同様である。

また、色素又は銅錯体含有層形成用の硬化性樹脂組成物の調製方法としても、上述の高屈折率層形成用の硬化性樹脂組成物の調製方法に準じて行うことができる。

[0414] 色素又は銅錯体含有層の光透過率は、400～700 nmの波長領域全域に渡って90%以上であることが好ましい。

上記光透過率は、400～700 nmの波長領域全域に渡って、95%以上であることがより好ましく、99%以上であることが更に好ましく、100%であることが最も好ましい。

色素又は銅錯体含有層形成用の硬化性樹脂組成物は、厚みのある良好な色素又は銅錯体含有層を形成する観点から、その粘度が調節されていることが好ましい。具体的な粘度の範囲は特に限定されないが、1～20 cPであることが好ましく、2～15 cPであることがより好ましく、4～6 cPであることが特に好ましい。本明細書における粘度の値は、特に断らない限り、後記の測定方法によるものとする。

[0415] 色素又は銅錯体含有層の厚みとしては、固体撮像素子に好適に適用し得る観点から、膜厚20 μm以上であることが好ましく、20 μm～200 μmがより好ましく、30 μm～150 μmが更に好ましく、40 μm～120 μmが特に好ましい。膜厚は使用する色素又は銅錯体によって適宜調整されるが、このように厚く塗布することで、使用する色素又は銅錯体の種類が限

定されずに所望の近赤外線カット機能を達成することができる。

また、色素又は銅錯体含有層形成用の硬化性樹脂組成物は、上記膜厚を形成し得る観点から、固形分濃度は10～90質量%であることが好ましく、より好ましくは20～90質量%、最も好ましくは30～80質量%である。

[0416] 色素又は銅錯体含有層の形成方法としては、支持体上に、色素又は銅錯体含有層形成用の硬化性樹脂組成物を直接塗布し、乾燥させることにより形成する方法が挙げられる。

支持体としては、固体撮像素子における基板であっても、基板の受光側に設けられた別の基板（例えば後述のガラス基板30）であっても、固体撮像素子における基板の受光側に設けられた平坦化層等の層であっても良い。

[0417] 色素又は銅錯体含有層形成用の硬化性樹脂組成物を支持体上に塗布する方法は、例えば、アプリケータ、スピコーター、スリットスピコーター、スリットコーター、スクリーン印刷等を用いることにより実施でき、アプリケータによる塗布であることが好ましい。

塗膜の乾燥条件、基材の表面処理工程、前加熱工程（プリベーク工程）、硬化処理工程、後加熱工程（ポストベーク工程）などについては、高屈折率層形成用ないしは低屈折率層形成用の硬化性樹脂組成物を用いて赤外線カットフィルタを形成する方法について前述した方法に準じて行うことができる。

[0418] 本発明の赤外線カットフィルタは、独立して製造され（例えば、ガラス基板上に）、任意の素子に組み込むために使用される光学物品であってもよいが、固体撮像素子における基板上に形成された赤外線カットフィルタであってもよい。

本発明は、基板上に本発明の赤外線カットフィルタを有する固体撮像素子にも関する。

本発明の固体撮像素子における基板は、カラーフィルタ層を有することが好ましく、カラーフィルタ層、マイクロレンズ及び平坦化層を有することが

より好ましい。

以下、本発明の固体撮像素子の好ましい1つの実施形態としてのカメラモジュールについて説明する。

本発明の固体撮像素子の好ましい1つの実施形態に係るカメラモジュールとしては、基板と、前記基板の受光側に配置された本発明の赤外線カットフィルタとを有するカメラモジュールである。

[0419] 以下、本発明の固体撮像素子の好ましい1つの実施形態に係るカメラモジュールを、図2及び図3を参照しながら説明するが、本発明は以下の具体例によって限定されることはない。

なお、図2及び図3にわたり、共通する部分には共通する符号を付す。

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

[0420] 図2は、本発明の固体撮像素子の好ましい1つの実施形態に係る固体撮像素子を備えたカメラモジュールの構成を示す概略断面図である。

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

詳細には、カメラモジュール200は、シリコン基板の第1の主面に撮像素子部を備えた基板100と、基板100の第1の主面側（受光側）に設けられた平坦化層46（図2には不図示）と、平坦化層46の上に設けられた赤外線カットフィルタ42と、赤外線カットフィルタ42の上方に配置されるガラス基板30（光透過性基板）と、ガラス基板30の上方に配置され内部空間に撮像レンズ40を有するレンズホルダー50と、基板100及びガラス基板30の周囲を囲うように配置された遮光兼電磁シールド44とを備えて構成されている。各部材は、接着剤20（図2には不図示）、45により接着されている。

カメラモジュール200では、外部からの入射光h_νが、撮像レンズ40、ガラス基板30、赤外線カットフィルタ42、平坦化層46を順次透過し

た後、基板100の撮像素子部に到達するようになっている。

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

[0421] 図3は、図2中の基板100を拡大した断面図である。

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

但し、ソルダレジスト層24は省略されていてもよい。

[0422] まず、基板100の第1の主面側の構成を中心に説明する。

図3に示すように、基板100の基体であるシリコン基板10の第1の主面側に、CCDやCMOS等の撮像素子12が2次元に複数配列された撮像素子部が設けられている。

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

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

カラーフィルタ15上にはオーバーコート16が形成され、オーバーコート16上には撮像素子12（カラーフィルタ15）に対応するようにマイクロレンズ17が形成されている。

そして、マイクロレンズ17の上には、前記平坦化層46が設けられてい

る。

[0423] また、第1の主面側の撮像素子部の周辺は、周辺回路（不図示）及び内部電極26が設けられており、内部電極26は、周辺回路を介して撮像素子12と電氣的に接続されている。

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

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

[0424] 以上が基板100の第1の主面側の構成であるが、平坦化層46の上に赤外線カットフィルタ42が設けられる代わりに、ベース層14とカラーフィルタ15との間、あるいは、カラーフィルタ15とオーバーコート16との間に、赤外線カットフィルタが設けられる形態であってもよい。

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

[0425] また、シリコン基板10は、該シリコン基板10を貫通する貫通孔を有しており、貫通孔内には、金属電極23の一部である貫通電極が備えられている。この貫通電極により、撮像素子部と回路基板70とが電氣的に接続されている。

[0426] 次に、基板100の第2の主面側の構成を中心に説明する。

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

絶縁膜22上には、シリコン基板10の第2の主面上の領域から貫通孔の

内部に至るようにパターニングされた金属電極 23 が設けられている。金属電極 23 は、基板 100 中の撮像素子部と回路基板 70 との接続用の電極である。

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

[0427] 更に、第 2 の主面側には、金属電極 23 が形成された第 2 の主面上を覆い、かつ、該金属電極 23 上の 1 部を露出する開口部を有するソルダレジスト層 24 (保護絶縁膜) が設けられている。

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

なお、図 3 では、遮光膜 18 は、金属電極 23 の 1 部を覆い、残りの部分を露出させるようにパターニングされているが、金属電極 23 の全部を露出させるようにパターニングされていてもよい (ソルダレジスト層 24 のパターニングについても同様である)。

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

[0428] 露出された金属電極 23 上には、接続部材としてのハンダボール 60 が設けられ、このハンダボール 60 を介し、基板 100 の金属電極 23 と、回路基板 70 の不図示の接続用電極とが電氣的に接続される。

[0429] 以上、基板 100 の構成について説明したが、特開 2009-158863 号公報中段落 0033~0068 に記載の方法や、特開 2009-99591 号公報中段落 0036~0065 に記載の方法など、公知の方法により形成できる。

層間絶縁膜 13 は、例えば、スパッタや CVD (Chemical vapor deposition) 等により SiO₂ 膜又は SiN 膜として形成する。

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

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

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

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

ハンダボール60は、例えば、Sn-Pb（共晶）、95Pb-Sn（高鉛高融点半田）、Pbフリー半田として、Sn-Ag、Sn-Cu、Sn-Ag-Cuなどを用いて形成する。ハンダボール60は、例えば、直径100 μ m～1000 μ m（好ましくは直径150 μ m～700 μ m）の球状に形成する。

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

金属電極23は、例えば、スパッタ、フォトリソグラフィー、エッチング、及び電解めっきにより、Cu、Au、Al、Ni、W、Pt、Mo、Cu化合物、W化合物、Mo化合物等の金属電極として形成する。金属電極23は、単層構成でも2層以上からなる積層構成であってもよい。金属電極23の膜厚は、例えば、0.1 μ m～20 μ m（好ましくは0.1 μ m～10 μ m）とする。シリコン基板10としては特に限定されないが、基板裏面を削ることによって薄くしたシリコン基板を用いることができる。基板の厚さは限定されないが、例えば、厚み20 μ m～200 μ m（好ましくは30～150 μ m）のシリコンウエハーを用いる。

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

[0430] 以上、本発明の固体撮像素子の好ましい1つの実施形態に係るカメラモジュールについて図2及び図3を参照して説明したが、前記実施形態は図2及び図3の形態に限られるものではない。

実施例

[0431] 以下に実施例を挙げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例により限定して解釈されるものではない。なお、本実施例において「部」及び「%」とは特に断らない限りいずれも質量基準である。

[0432] <高屈折率層形成用の硬化性樹脂組成物>

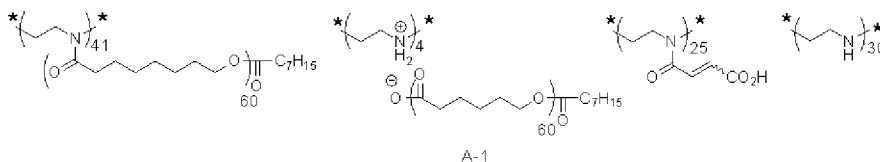
[二酸化チタン分散液（分散組成物）の調製]

下記組成の混合液に対し、循環型分散装置（ビーズミル）として、シンマルエンタープライゼス株式会社製NPMを用いて、以下のようにして分散処理を行い、分散組成物として二酸化チタン分散液を得た。

～組成～

- ・二酸化チタン（石原産業（株）製 T T O - 5 1 (C) ） : 1 5 0 . 0 部
（結晶形：ルチル、T i O ₂ 純度（%） : 7 9 ~ 8 5 %、A l ₂ O ₃ 及びステアリン酸で表面処理、比表面積 5 0 ~ 6 0 m ² / g、一次粒子径 1 0 ~ 3 0 n m、吸油量 2 4 ~ 3 0 g / 1 0 0 g）
- ・下記分散樹脂 A - 1（固形分 2 0 % P G M E A 溶液） : 1 6 5 . 0 部
- ・プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（P G M E A） : 1 4 2 . 5 部

[0433] [化54]



[0434] A - 1 について重量平均分子量（Mw）は 9 0 0 0 であり、共重合比（モル比）は上記の通りである。

[0435] また分散装置は以下の条件で運転した。

- ・ビーズ径：φ 0 . 0 5 m m

- ・ビーズ充填率：60体積%
- ・周速：10m/秒
- ・ポンプ供給量：30kg/時間
- ・冷却水：水道水
- ・ビーズミル環状通路内容積：1.0L
- ・分散処理する混合液量：10kg

[0436] 分散開始後、30分間隔（1パスの時間）で平均粒子径の測定を行った。

平均粒子径は分散時間（パス回数）とともに減少していったが、次第にその変化量が少なくなっていた。分散時間を30分間延長したときの平均粒子径変化が5nm以下となった時点で分散を終了した。なお、この分散液中の二酸化チタン粒子の平均粒子径は40nmであった。

[0437] なお、本実施例における二酸化チタン等の平均粒子径は、二酸化チタンを含む混合液又は分散液を、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートで80倍に希釈し、得られた希釈液について動的光散乱法を用いて測定することにより得られた値のことを言う。

この測定は、日機装株式会社製マイクロトラックUPA-EX150を用いて行った。

[0438] [高屈折率層形成用の硬化性樹脂組成物1の調製]

- ・上記で調製した二酸化チタン分散液（分散組成物） . . . 80.0部
- ・溶剤：PGMEA . . . 15部
- ・重合性化合物：KAYARAD DPHA
(日本化薬(株)製) . . . 3.6部
- ・重合開始剤：OXE-01（商品名）BASF社製 . . . 0.10部
- ・ポリマーA：ベンジルメタクリレート/メタクリル酸共重合体
(共重合比：80/20（質量%）、重量平均分子量：12,000)
(FFFC社製) . . . 1.0部
- ・界面活性剤：メガファックF-781（DIC(株)製）
. . . 0.30部

[0439] [高屈折率層の形成]

前記高屈折率層形成用の硬化性樹脂組成物 1 をシリコンウエハー上に塗布後、プリベーク（100℃2分）、ポストベーク（230℃10分）を実施して高屈折率層 1 を形成した。

[0440] (屈折率の測定)

前記高屈折率層の屈折率を、ジェー・エー・ウーラム・ジャパン社製エリプソメーターを用いて測定した。測定条件は、633nmで、25℃とし、5点の平均値を採用した。結果を下記表に示した。

使用する硬化性組成物中の成分比率を下記組成比に変更し、高屈折率層形成用の硬化性樹脂組成物 1 と同様の工程により各種高屈折率層形成用の硬化性樹脂組成物を調製した。なお、各高屈折率層の屈折率測定結果も合わせて記す。

[0441]

[表33]

高屈折率 層形成用の 組成物	二酸化チタン ^{*1}	分散剤	重合性 化合物 ^{*1}	重合 開始剤 ^{*1}	バインダー ^{*1}	界面 活性剤 ^{*1}	溶剤 ^{*1}	屈折率
1	80	A-1	DPHA 3.6	OXE-01 0.10	ホリマ-A 1.0	0.3	15	1.91
2	72	A-2	1031S 10.78	なし	ホリマ-B 1.28	0.11	15.83	1.90
3	82.8	A-2	157S65 3.72	なし	ホリマ-B 0.97	3.45	9.06	1.91

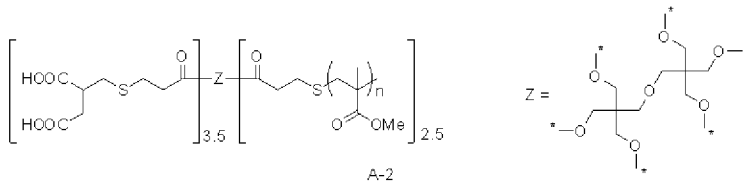
* 1 : 組成物全質量に対する質量%

[0442] <略称の意味>

(分散剤)

A-2・・・下記式で表される分散剤。

[0443] [化55]



[0444] 上記式中、nは14であり、分散剤（A-2）のポリスチレン換算の重量平均分子量6400であり、酸価は80mg KOH/gである。

（重合性化合物）

1031S・・・JER1031S（三菱化学（株）製）

157S65・・・JER157S65（三菱化学（株）製）

（バインダー）

ポリマーB・・・アクリベース

（ベンジルメタクリレート／i-ブチルメタクリレート／2-ヒドロキシエチルメタクリレート／メタクリル酸共重合体とメトキシポリエチレングリコールとのグラフト共重合体、藤倉化成（株）製）

[0445] <低屈折率層形成用の硬化性樹脂組成物>

〔シロキサンの調製〕

メチルトリエトキシシラン（MTES）及び／又はテトラエトキシシラン（TEOS）を用いて、加水分解・縮合反応を行い、加水分解縮合物S-1、S-2、S-c1を得た。このときに用いた溶媒はエタノールである。得られた加水分解縮合物S-1は重量平均分子量 約10000であった。

[0446] [表34]

	MTES*	TEOS*	重量平均分子量
S-1	100	0	10,000
S-2	10	90	12,000
S-c1	0	100	11,000

* 質量%

[0447] [低屈折率層形成用の硬化性樹脂組成物の調製]

以下の成分を配合して、低屈折率層形成用の硬化性樹脂組成物1を調製した。

- ・ シロキサン：上記加水分解縮合物 S-1 . . . 20部
- ・ 溶剤：プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート
(PGMEA) . . . 62部
- ・ 溶剤：3-エトキシプロピオン酸エチル (EEP) . . . 16部
- ・ 界面活性剤：EMULSOGEN-COL-020
(クラリアントジャパン製) . . . 2部

また、下記表の成分を配合して、低屈折率層形成用の硬化性樹脂組成物 2、3 を調製した。

また、以下の成分を配合して、低屈折率層形成用の硬化性樹脂組成物 4 を調製した。

- ・ 中空粒子：スルーリア 2320 (日揮触媒化成 (株) 製) . . . 35部
- ・ 硬化性樹脂：サイクロマー P ACA 230AA (略称：230AA)
(ダイセル化学 (株) 製) . . . 26部
- ・ 重合開始剤：OXE-01 (BASF 製) . . . 0.05部
- ・ 界面活性剤：メガファック F-781
(DIC (株) 製) . . . 0.01部
- ・ 溶剤：PGMEA . . . 38.94部

[0448] ここで補足をしておくと、界面活性剤 (メガファック) は、パーフルオロアルキル基を含有し、エチレンオキシド鎖を有する化合物からなる。硬化性樹脂 (サイクロマー P ACA 230AA) は、メタクリル酸とメタクリル酸メチルとメタクリル酸のカルボン酸末端に脂環式グリシジル基を導入したモノマーとの共重合物 ($M_w = 14000$ 、酸価 37) である。

[0449] この低屈折率層形成用の硬化性樹脂組成物 1 を 4 インチシリコンウエハー上に塗布後、プリベーク (100°C 2分)、ポストベーク (230°C 10分) を実施して低屈折率層を形成した。

低屈折率層形成用の硬化性樹脂組成物 2~4 についても低屈折率層形成用の硬化性樹脂組成物 1 と同様に低屈折率層を作製した。屈折率の測定方法は、高屈折率層の測定方法と同じである。

[0450] [表35]

低屈折率層 形成用の 組成物	シロキサン	硬化性 樹脂 量*	中空 粒子*	OXE- 01*	界面 活性剤*	溶剤		屈折率
						溶剤 1*	溶剤 2*	
1	S-1	20	なし	なし	2	PGMEA 62	EEP 16	1.41
2	S-2	20	なし	なし	2	PGMEA 62	EEP 16	1.45
3	S-c1	20	なし	なし	2	PGMEA 62	EEP 16	1.46
4	なし	なし	35	0.05	0.01	PGMEA 38.94		1.46

* 組成物全質量に対する質量%

[0451] <色素又は銅含有層の形成>

(色素含有層用の組成物 A)

下記組成の成分を攪拌機で混合し、色素含有層用の組成物を調製した。

- ・フタロシアニン系色素A（日本触媒製 Excolor TX-EX 720；極大吸収波長（ λ_{max} ）=720nm（膜））
149.0質量部
- ・前記JER157S65（三菱化学（株）製）
（重合性化合物）
24.5質量部
- ・ペンタエリスリトールテトラアクリレート
（新中村化学工業株式会社製A-TMMT）（重合性化合物）
24.5質量部
- ・メガファックF-781F（DIC株式会社製）（界面活性剤）
2.0質量部
- ・PGMEA
200.0質量部

[0452]（色素含有層用の組成物B）

フタロシアニン系色素Aに代えて、フタロシアニン系色素B（日本触媒製 Excolor TX-EX 708K；極大吸収波長（ λ_{max} ）=755nm（膜））を用いた以外は、色素含有層用の組成物Aと同様とすることにより、色素含有層用の組成物Bを調製した。

[0453]（銅錯体とその調製方法）

無水安息香酸銅（関東化学（株）製）5g、及びメタクリロイルオキシエチルホスフェート（城北化学工業社製）7gをアセトン25ml中に溶解し、室温で4時間攪拌しながら反応を進行させた。得られた反応生成物を、ヘキサン溶剤中に滴下し、沈殿物を濾過により抽出、乾燥することで銅錯体を得た。

下記組成の成分を攪拌機で混合し、銅化合物含有層用の組成物Cを調製した。

（銅化合物含有層用の組成物C）

- ・前記銅錯体
149.0質量部
- ・JER157S65（三菱化学（株）製）
（重合性化合物）
24.5質量部

- ・ペンタエリスリトールテトラアクリレート 24.5質量部
(新中村化学工業株式会社製A-TMMT) (重合性化合物)
- ・メガファックF-781F (DIC株式会社製) (界面活性剤)
2.0質量部
- ・PGMEA 200.0質量部

[0454] 色素含有層用の組成物Aをガラス基板上に3000rpmでスピン塗布(MIKASA Co., LTD製のMIKASA SPINCOATER 1H-D7を使用)し、100℃、120秒間の前加熱(プリベーク)を行った後、200℃、300秒間の後加熱(ポストベーク)を行い、膜厚1.1μmの色素含有層Aを得た。

[0455] 色素含有層用の組成物Aを色素含有層用の組成物Bに変更する以外は色素含有層Aと同様にして、色素含有層Bを得た。

色素含有層用の組成物Aを銅化合物含有層用の組成物Cに変更しアプリケーションタを用いて塗布する以外は色素含有層Aと同様にして、膜厚50μmの銅錯体含有層Cを得た。

[0456] <赤外線反射膜及び赤外線カットフィルタの形成>

上記得られた色素含有層A上に、前述で調製した高屈折率層形成用の硬化性樹脂組成物1を用いて、スピンコーターを用いて塗布膜を形成し、次いで、100℃2分の前加熱を行った後、140℃10分の後加熱を行った。

次に、得られた高屈折率層上に、前述で調製した低屈折率層形成用の硬化性樹脂組成物1を用いて、スピンコーターを用いて塗布膜を形成し、次いで、100℃2分の前加熱を行った後、140℃10分の後加熱を行った。

以降、同様に、高屈折率層形成用の硬化性樹脂組成物1による高屈折率層の形成と、低屈折率層形成用の硬化性樹脂組成物1による低屈折率層の形成とを繰り返し、高屈折率層と低屈折率層とが交互に積層されてなり、総積層数20の総膜厚2.6μmの赤外線反射膜1-1を上記色素含有層A上に形成した赤外線カットフィルタA-1を形成した。

[0457] 色素含有層Aを、下記表に記載の色素又は銅錯体含有層に変更し、高屈折

率層形成用の硬化性樹脂組成物 1 を下記表に記載の高屈折率層形成用の硬化性樹脂組成物に変更し、低屈折率層形成用の硬化性樹脂組成物 1 を下記表に記載の低屈折率層形成用の色素含有硬化性樹脂組成物に変更する以外は赤外線カットフィルタ A-1 と同様にして、高屈折率層と低屈折率層とからなる各種赤外線反射膜を各種色素含有層上に有する各種赤外線カットフィルタを得た。

[0458] [表36]

赤外線カット フィルタ	色素又は 銅錯体 含有層 (膜厚)	赤外線 反射膜	総積 層数	高屈折率層				低屈折率層			
				高屈折 率層形 成用の 組成物	総膜厚 (μm)	層数	高屈折 率層形 成用の 組成物	低屈折 率層形 成用の 組成物	総膜厚 (μm)	層数	
A-1	A (1.1 μm)	1-1	20	1	1.1	10	1	1.5	10		
A-2	A (1.1 μm)	1-2	20	1	1.1	10	2	1.5	10		
A-3	A (1.1 μm)	1-3	20	1	1.1	10	3	1.5	10		
A-4	A (1.1 μm)	1-4	20	1	1.1	10	4	1.5	10		
A-5	A (1.1 μm)	2-1	20	2	1.1	10	1	1.5	10		
A-6	A (1.1 μm)	3-1	20	3	1.1	10	1	1.5	10		
B-1	B (1.1 μm)	1-1	20	1	1.1	10	1	1.5	10		
C-1	C (50 μm)	1-1	20	1	1.1	10	1	1.5	10		

[0459] <赤外線カットフィルタの評価>

(近赤外線遮蔽性評価、赤外線遮蔽性評価)

上記のようにして得た赤外線カットフィルタの波長700nmの透過率を、紫外可視近赤外分光光度計UV3600(島津製作所製)を用いて測定した。数値が低いほど近赤外線遮蔽性に優れると評価する。波長700nmの透過率に関しては、可視光透過率が10%以下で実用上良好な近赤外線遮蔽性を示すといえる。

更に、上記赤外線カットフィルタにおける波長1300nmの透過率を分光光度計U-4100(日立ハイテクノロジーズ社製)を用いて測定した。数値が低いほど赤外線遮蔽性に優れると評価する。赤外線透過率が25%未満で実用上良好な赤外線遮蔽性を示すといえる。いずれの赤外線カットフィルタにおいても、それらを満たす良好な結果が得られた。

[0460] <固体撮像素子の製造>

まず、画素受光部ピッチ $2.0\mu\text{m}$ 、画素数2592個(X軸方向) \times 1944個(Y軸方向)のフォトダイオード(受光部サイズ $1.0\mu\text{m}\times 1.0\mu\text{m}$)からなり、基板に一定の配置ピッチで2次元配置された複数の受光素子と、Alからなる配線層と遮光層を有する絶縁層(酸化珪素)と、パッシベーション層(窒化珪素)と、導波路(窒化珪素)とを備えたCMOSセンサーを形成したウェハを用意した。このCMOSセンサーでは、パッシベーション層の厚みを $0.3\mu\text{m}$ 、パッシベーション層と導波路との間に介在する絶縁層の厚みを $0.3\mu\text{m}$ 、導波路の厚みが $2.1\mu\text{m}$ とした。導波路の入口平面寸法は $1.5\mu\text{m}\times 1.5\mu\text{m}$ 、出口平面寸法はフォトダイオード寸法と同じく $1.0\mu\text{m}\times 1.0\mu\text{m}$ とした。また、パッシベーション層、絶縁層、導波路の屈折率を分光エリプソメータにより測定した結果、パッシベーション層の屈折率は2.0、絶縁層の屈折率は1.46、導波路の屈折率は1.88、導波路の外側の絶縁層の屈折率は1.46であった。なお、屈折率の値は、以降も含めて、特に波長に指定のない限り、波長550nmでの値である。

[0461] (下平坦化層の形成)

パッシベーション層上に、光硬化型アクリル系透明樹脂材料（富士フィルムエレクトロニクスマテリアルズ（株）製CT-2020L）をスピン塗布し、次いで、プリベーク、紫外線全面露光、ポストベークを行って下平坦化層（厚み0.3 μm）を形成した。この下平坦化層について、上記と同様に屈折率を測定した結果、1.56であった。

[0462] (カラーフィルタの形成)

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

R用材料：富士フィルムエレクトロマテリアルズ（株）製SR-4000L

G用材料：富士フィルムエレクトロマテリアルズ（株）製SG-4000L

B用材料：富士フィルムエレクトロマテリアルズ（株）製SB-4000L

G、R、Bの形成順序に、上記材料をスピン塗布し、プリベーク、1/5縮小型のi線ステッパーによる露光、現像、ポストベークを行って、カラーフィルタ（膜厚0.8 μm）を形成した。すなわち、まず、下平坦化層上にG用材料を塗布し、露光、現像した後、ポストベーク（220℃、10分間）を行って、市松状に緑色フィルタを形成した。次に、この緑色フィルタを被覆するようにR用材料を塗布し、フォトリソを用いて露光、現像した後、ポストベーク（220℃、10分間）を行って赤色フィルタを形成した。次いで、赤色フィルタ、緑色フィルタを被覆するようにB用材料を塗布し、フォトリソを用いて露光、現像した後、ポストベーク（220℃、10分間）を行って、青色フィルタを形成した。

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

形成したカラーフィルタの各色フィルタについて、上記と同様に屈折率を

測定した結果、赤色フィルタの屈折率は1.59（波長620nm）、緑色フィルタの屈折率は1.60（波長550nm）、青色フィルタの屈折率は1.61（波長450nm）であった。

[0463]（上平坦化層の形成）

カラーフィルタ上に、光硬化型アクリル系透明樹脂材料（富士フイルムエレクトロマテリアルズ（株）製CT-2020L）をスピン塗布し、次いで、プリベーク、紫外線全面露光、ポストベークを行って上平坦化層を形成した。形成した上平坦化層の厚みは0.3 μ mであり、上記と同様に測定した屈折率は1.56であった。

[0464]（マイクロレンズの形成）

上平坦化層に、マイクロレンズ材料としてJSR（株）製MFR401Lをスピン塗布し、プリベーク、1/5縮小型のi線ステッパーによる露光、現像、後露光、ポストベークによるメルトフローを行って、マイクロレンズ（高さ0.675 μ m）を形成した。形成したマイクロレンズの屈折率を上記と同様に測定した結果、1.61であった。なお、現像液として、TMAH（テトラメチルアンモニウムヒドロキシド）の1.19質量%溶液を使用した。

[0465] 次に、ボンディングパッド部の窓開けを行った。すなわち、ポジレジスト（住友化学（株）製i線用ポジレジストPF1-27）をスピン塗布し、次いで、プリベーク後、ボンディングパッド部及びスクライブ部に対応するパターンを有するフォトマスクを用いて露光、現像を行った。これにより、ボンディングパッド部及びスクライブ部に開口を有するレジストパターンが形成され、このレジストパターンをマスクとして酸素アッシングを行って、当該箇所上の平坦化層をエッチング除去した。次いで、レジスト剥離液を用いてポジレジストを除去した。

[0466] <赤外線カットフィルタの形成>

得られた固体撮像素子上に、前述で調製した色素含有層用の組成物Aを用いて、3000rpmでスピン塗布（MIKASA Co., LTD製のM

IKASA SPINCOATER 1H-D7を使用)し、塗布膜を形成し、次いで、100℃2分の前加熱を行った後、140℃10分の後加熱を行った。膜厚約2 μ mの色素含有層を得た。

またガラス基板上に、前述で調製した高屈折率層形成用の硬化性樹脂組成物1を用いて、スピナーを用いて塗布膜を形成し、次いで、100℃2分の前加熱を行った後、140℃10分の後加熱を行った。

次に、得られた高屈折率層上に、前述で調製した低屈折率層形成用の硬化性樹脂組成物1を用いて、スピナーを用いて塗布膜を形成し、次いで、100℃2分の前加熱を行った後、140℃10分の後加熱を行った。

以降、同様に、高屈折率層形成用の硬化性樹脂組成物1による高屈折率層の形成と、低屈折率層形成用の硬化性樹脂組成物1による低屈折率層の形成とを繰り返し、高屈折率層と低屈折率層とが交互に積層されてなる総積層数20の総膜厚2.6 μ mの赤外線反射膜1-1を形成した。

そのガラス基板を色素含有層上に接着剤を用いて貼り付けた。

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

[0467] <固体撮像素子の評価>

(入射角依存性の測定及び評価)

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

[0468] 以上のように、本発明の高屈折率層形成用ないしは低屈折率層形成用の硬化性樹脂組成物によれば、近赤外線遮蔽性及び赤外線遮蔽性に優れる赤外線カットフィルタを作成することができることが分かる。

また、本発明の高屈折率層形成用ないしは低屈折率層形成用の硬化性樹脂組成物は、例えば塗布により高屈折率層ないしは低屈折率層を形成すること

ができるので、この点において、赤外線カットフィルタを煩雑な工程を要することなく製造できるため、上記した従来の赤外線カットフィルタにおける不十分な製造適性を改善することができる。

このように、本発明の高屈折率層形成用ないしは低屈折率層形成用の硬化性樹脂組成物は、基板と、前記基板の受光側に配置された赤外線カットフィルタとを有するカメラモジュールを作製するのに適する。

産業上の利用可能性

[0469] 本発明によれば、蒸着によらないで赤外線遮光性を有する赤外線反射膜を形成し得る赤外線反射膜形成用の硬化性樹脂組成物、それにより得られる赤外線反射膜及びその製造方法、並びに近赤外線遮光性及び赤外線遮光性を有する赤外線カットフィルタを提供することができる。

また、本発明によれば、上記硬化性樹脂組成物を用いることにより、赤外線カットフィルタと、固体撮像素子における基板の表面とを空間を挟まずに密着させることができ、これによりカラーシェーディングが抑制された固体撮像素子を提供することができる。

[0470] 本発明を詳細にまた特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。

本出願は、2012年12月28日出願の日本特許出願（特願2012-288696）に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

符号の説明

- [0471] 1 赤外線反射膜
2 高屈折率層
3 低屈折率層
10 シリコン基板
12 撮像素子
13 層間絶縁膜

- 1 4 ベース層
- 1 5 カラーフィルタ
- 1 6 オーバーコート
- 1 7 マイクロレンズ
- 1 8 遮光膜
- 2 0 接着剤
- 2 2 絶縁膜
- 2 3 金属電極
- 2 4 ソルダレジスト層
- 2 6 内部電極
- 2 7 素子面電極
- 3 0 ガラス基板
- 4 0 撮像レンズ
- 4 2 赤外線カットフィルタ
- 4 4 遮光兼電磁シールド
- 4 5 接着剤
- 4 6 平坦化層
- 5 0 レンズホルダー
- 6 0 ハンダボール
- 7 0 回路基板
- 1 0 0 基板
- 2 0 0 カメラモジュール

請求の範囲

- [請求項1] 50～250nmの膜厚で塗布可能な、屈折率1.65～2.00の赤外線反射膜形成用の硬化性樹脂組成物。
- [請求項2] 上記屈折率1.65～2.00の赤外線反射膜形成用の硬化性樹脂組成物が、金属酸化物粒子、バインダー及び分散剤を含有する、請求項1に記載の赤外線反射膜形成用の硬化性樹脂組成物。
- [請求項3] 50～250nmの膜厚で塗布可能な、屈折率1.20～1.45の赤外線反射膜形成用の硬化性樹脂組成物。
- [請求項4] 上記屈折率1.20～1.45の赤外線反射膜形成用の硬化性樹脂組成物が、シロキサン樹脂を含有する、請求項3に記載の赤外線反射膜形成用の硬化性樹脂組成物。
- [請求項5] 支持体上に、屈折率1.65～2.00の赤外線反射膜形成用の硬化性樹脂組成物を塗布してなる膜厚50～250nmの高屈折率層を2層以上と、
屈折率1.20～1.45の赤外線反射膜形成用の硬化性樹脂組成物を塗布してなる膜厚50～250nmの低屈折率層を2層以上とを有する赤外線反射膜。
- [請求項6] 上記高屈折率層と、上記低屈折率層とが交互に積層している、請求項5に記載の赤外線反射膜。
- [請求項7] 前記屈折率1.65～2.00の赤外線反射膜形成用の硬化性樹脂組成物と、前記屈折率1.20～1.45の赤外線反射膜形成用の硬化性樹脂組成物とのいずれか一方が水ないしは親水性溶剤を含有する組成物であり、他方が疎水性溶剤を含有する組成物である、請求項5に記載の赤外線反射膜。
- [請求項8] 上記水ないしは親水性溶剤を含有する組成物がフッ素原子含有化合物を含有し、上記疎水性溶剤を含有する組成物が表面エネルギー調整剤を含有する、請求項7に記載の赤外線反射膜。
- [請求項9] 上記2層以上の高屈折率層が、屈折率1.65～2.00の範囲内

で互いに異なる屈折率を有する複数種の層である、請求項5～8のいずれか1項に記載の赤外線反射膜。

[請求項10] 上記2層以上の高屈折率層が、膜厚50～250nmの範囲内で互いに異なる膜厚を有する複数種の層である、請求項5～9のいずれか1項に記載の赤外線反射膜。

[請求項11] 上記2層以上の低屈折率層が、屈折率1.20～1.45の範囲内で互いに異なる屈折率を有する複数種の層である、請求項5～10のいずれか1項に記載の赤外線反射膜。

[請求項12] 上記2層以上の低屈折率層が、膜厚50～250nmの範囲内で互いに異なる膜厚を有する複数種の層である、請求項5～11のいずれか1項に記載の赤外線反射膜。

[請求項13] 上記2層以上の高屈折率層と、上記2層以上の低屈折率層との積層数が4～60層である、請求項5～12のいずれか1項に記載の赤外線反射膜。

[請求項14] 膜厚50～250nmで屈折率1.65～2.00の高屈折率層を、硬化性樹脂組成物を用いて形成する工程、及び
膜厚50～250nmで屈折率1.20～1.45の低屈折率層を、硬化性樹脂組成物を用いて形成する工程を有し、
前記赤外線反射膜が2層以上の高屈折率層と2層以上の低屈折率層とを有する赤外線反射膜の製造方法。

[請求項15] 上記高屈折率層を形成する工程と、上記低屈折率層を形成する工程とを交互に行い、上記高屈折率層と上記低屈折率層とを交互に積層させる、請求項14に記載の赤外線反射膜の製造方法。

[請求項16] 請求項5～13のいずれか1項に記載の赤外線反射膜と600nm～820nmの範囲内に極大吸収波長を有する色素又は銅錯体を含む層とを有する赤外線カットフィルタ。

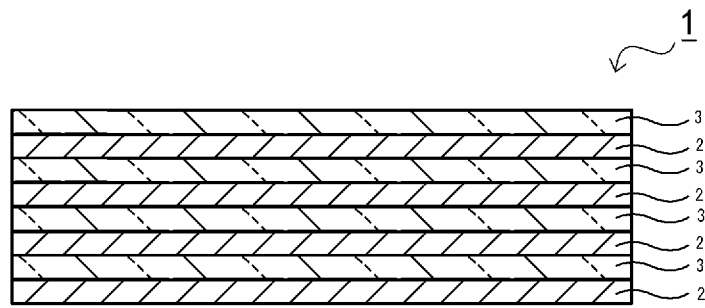
[請求項17] 上記600nm～820nmの範囲内に極大吸収波長を有する色素又は銅錯体がシアニン系色素、フタロシアニン系色素、アミニウム系

色素、イミニウム系色素、アゾ系色素、アンスラキノン系色素、ジイモニウム系色素、スクアリリウム系色素、ポルフィリン系色素及び銅錯体からなる群から選択される少なくとも1種である、請求項16に記載の赤外線カットフィルタ。

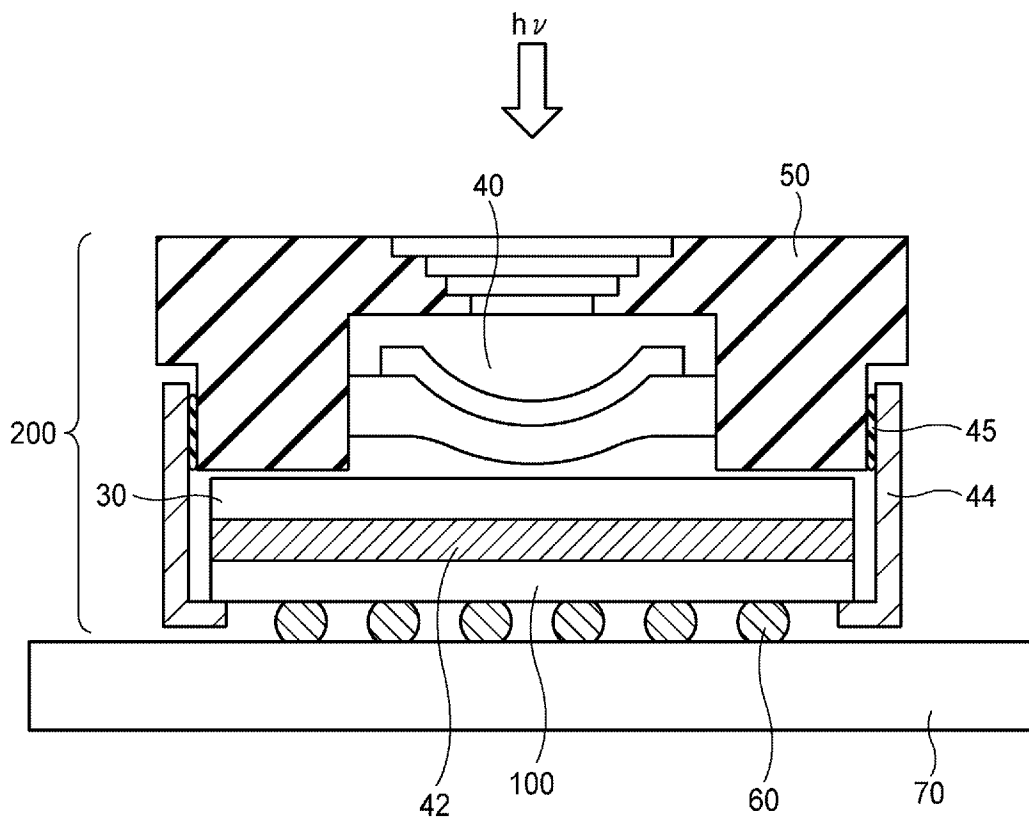
[請求項18] 基板上に、請求項16又は17に記載の赤外線カットフィルタを有する固体撮像素子。

[請求項19] 上記基板がカラーフィルタ層を有する、請求項18に記載の固体撮像素子。

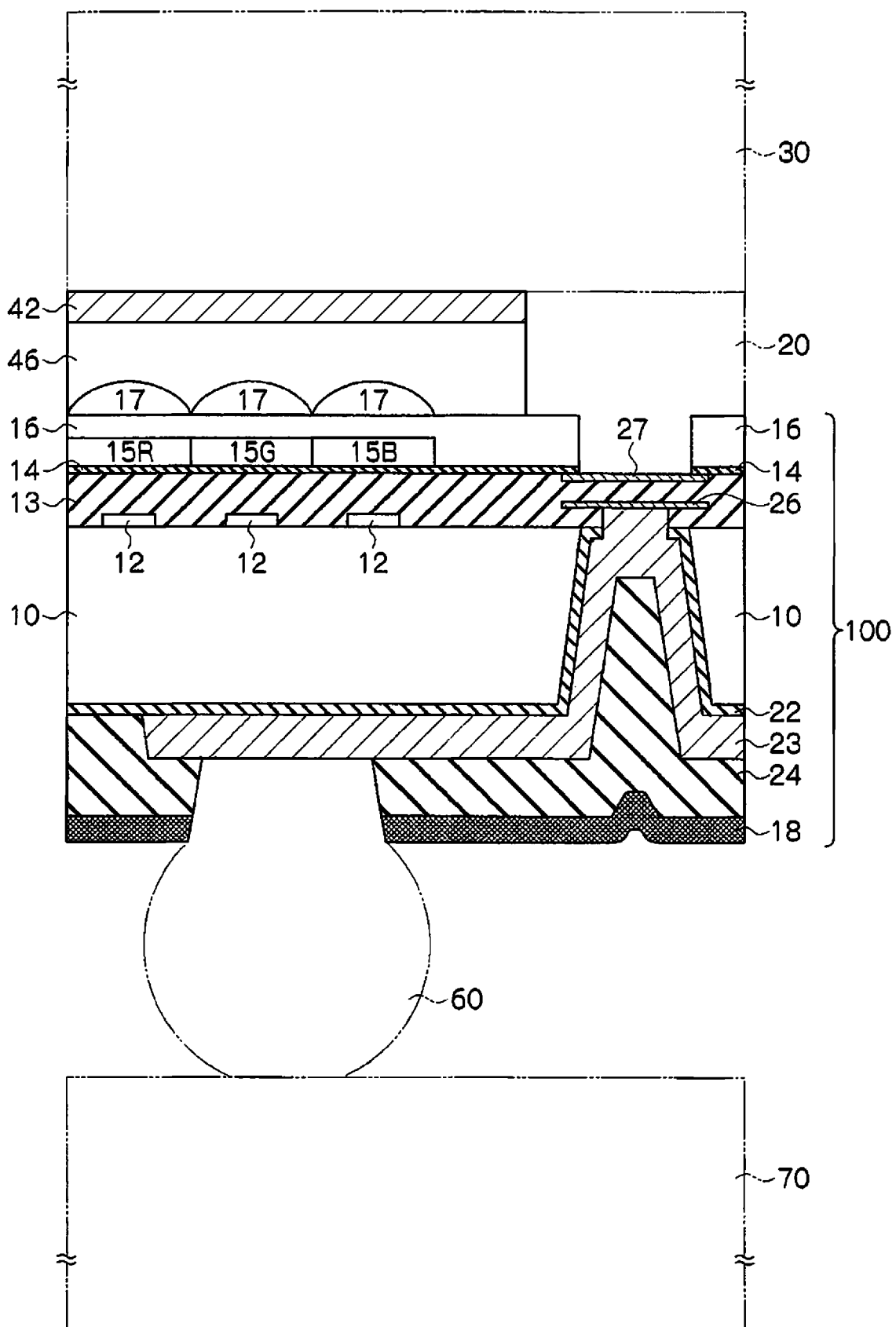
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/084755

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C09D201/00(2006.01)i, B32B7/02(2006.01)i, B32B27/00(2006.01)i, C08L101/00(2006.01)i, C09D7/12(2006.01)i, G02B5/20(2006.01)i, G02B5/22(2006.01)i, G02B5/26(2006.01)i, G02B5/28(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) C09D201/00, B32B7/02, B32B27/00, C08L101/00, C09D7/12, G02B5/20, G02B5/22, G02B5/26, G02B5/28, H01L27/14		
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 1996-2014 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2014 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2014		
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 2012-139948 A (Konica Minolta Holdings, Inc.), 26 July 2012 (26.07.2012), claims 1 to 4; paragraphs [0089], [0148], [0182]; examples (Family: none)	1-17 18, 19
Y	JP 2012-28620 A (Sharp Corp.), 09 February 2012 (09.02.2012), paragraph [0058]; fig. 1 (Family: none)	18, 19
A	JP 2012-256041 A (Fujifilm Corp.), 27 December 2012 (27.12.2012), claims 1 to 16; examples 1, 2 & WO 2012/157655 A1	1-19
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> 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 27 March, 2014 (27.03.14)		Date of mailing of the international search report 08 April, 2014 (08.04.14)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/084755

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2012-32454 A (Fujifilm Corp.), 16 February 2012 (16.02.2012), claims 1 to 12; examples 1 to 9 & US 2012/0026580 A1	1-19
A	WO 2007/020792 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 22 February 2007 (22.02.2007), claims 1 to 15; examples 1 to 8 & US 2008/0199670 A1 & EP 1923362 A1	1-19

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））
 Int.Cl. C09D201/00(2006.01)i, B32B7/02(2006.01)i, B32B27/00(2006.01)i, C08L101/00(2006.01)i, C09D7/12(2006.01)i, G02B5/20(2006.01)i, G02B5/22(2006.01)i, G02B5/26(2006.01)i, G02B5/28(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（IPC））
 Int.Cl. C09D201/00, B32B7/02, B32B27/00, C08L101/00, C09D7/12, G02B5/20, G02B5/22, G02B5/26, G02B5/28, H01L27/14

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 1971-2014年
 日本国実用新案登録公報 1996-2014年
 日本国登録実用新案公報 1994-2014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 Y	JP 2012-139948 A (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2012.07.26, 請求項1-4、段落【0089】、【0148】、【0182】、実施例（ファミリーなし）	1-17 18, 19
Y	JP 2012-28620 A (シャープ株式会社) 2012.02.09, 段落【0058】、図1（ファミリーなし）	18, 19
A	JP 2012-256041 A (富士フイルム株式会社) 2012.12.27, 請求項1-16、実施例1、2 & WO 2012/157655 A1	1-19

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	の日の後に公表された文献
「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 27.03.2014	国際調査報告の発送日 08.04.2014
--------------------------	--------------------------

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） 増永 淳司 電話番号 03-3581-1101 内線 3483	4V	4511
------------------------------------------------------------------------	-------------------------------------------------------	----	------

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	JP 2012-32454 A (富士フイルム株式会社) 2012.02.16, 請求項1-12、実施例1-9 & US 2012/0026580 A1	1-19
A	WO 2007/020792 A1 (旭硝子株式会社) 2007.02.22, 請求項1-15、例1-8 & US 2008/0199670 A1 & EP 1923362 A1	1-19