(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第5044908号
(P5044908)

(45)発行日　平成24年10月10日(2012.10.10)　(24)登録日　平成24年7月27日(2012.7.27)

(51)Int.Cl.		F I	
C08L 79/04	(2006.01)	C08L 79/04	Z
G02B 1/04	(2006.01)	G02B 1/04	
C08K 3/00	(2006.01)	C08K 3/00	
C08K 5/13	(2006.01)	C08K 5/13	
C08G 73/10	(2006.01)	C08G 73/10	

請求項の数 11　(全 24 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2005-254597 (P2005-254597)
(22)出願日　平成17年9月2日 (2005.9.2)
(65)公開番号　特開2007-63502 (P2007-63502A)
(43)公開日　平成19年3月15日 (2007.3.15)
審査請求日　平成20年7月7日 (2008.7.7)

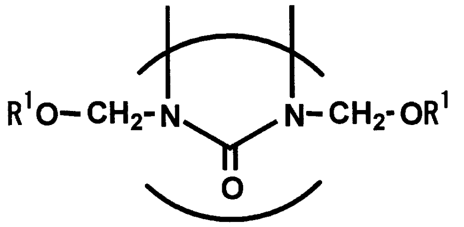
(73)特許権者　000003159
東レ株式会社
東京都中央区日本橋室町２丁目１番１号
(72)発明者　南橋　克哉
滋賀県大津市園山１丁目１番１号　東レ株式会社　滋賀事業場内
(72)発明者　諏訪　充史
滋賀県大津市園山１丁目１番１号　東レ株式会社　滋賀事業場内
(72)発明者　新井　名奈
滋賀県大津市園山１丁目１番１号　東レ株式会社　滋賀事業場内
(72)発明者　仁王　宏之
滋賀県大津市園山１丁目１番１号　東レ株式会社　滋賀事業場内
最終頁に続く

(54)【発明の名称】非感光性樹脂組成物およびそれを用いた光学素子

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
（ａ）ポリイミド、ポリベンゾオキサゾール、ポリイミドベンゾオキサゾールおよびそれらの前駆体からなる群より選ばれる１種以上のポリマーと、（ｂ）アルミニウム化合物ゾル、ケイ素化合物ゾル、スズ化合物ゾル、チタン化合物ゾル、ジルコニウム化合物ゾルより選ばれる少なくとも１種の化合物ゾルを含有する平均粒子径１～３０ｎｍの無機粒子と、（ｃ１）一般式（１）で表される基を少なくとも２つ有する熱架橋性化合物および／または（ｃ２）一般式（２）で表される尿素系有機基を有する熱架橋性化合物を含有することを特徴とする非感光性樹脂組成物。
【化１】

$$-\!\left(CH_2-OR^1\right) \quad (1)$$

【化２】



（２）

（式中、Ｒ^{1}は各々同一でも異なっていてもよく、水素原子または１価の有機基を示す。）

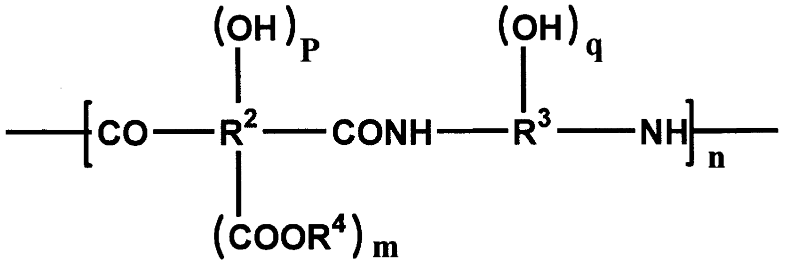
【請求項２】

（ｂ）アルミニウム化合物ゾル、ケイ素化合物ゾル、スズ化合物ゾル、チタン化合物ゾル、ジルコニウム化合物ゾルより選ばれる少なくとも１種の化合物ゾルを含有する平均粒子径１～３０ｎｍの無機粒子が、粒子径１～９ｎｍと１０～３０ｎｍのそれぞれに粒子径分布の極大を有するものであることを特徴とする請求項１記載の非感光性樹脂組成物。

【請求項３】

（ａ）成分が、一般式（３）で表される構造単位を含有するポリマーであることを特徴とする請求項１または２記載の非感光性樹脂組成物。

【化３】



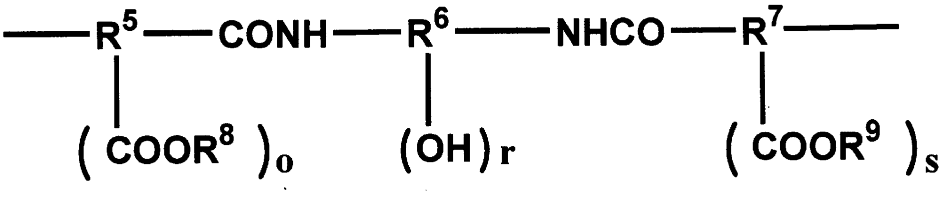
（３）

（式中、Ｒ^{2}は少なくとも２個以上の炭素原子を有する２～８価の有機基、Ｒ^{3}は少なくとも２個以上の炭素原子を有する２～６価の有機基を示す。Ｒ^{4}は水素原子または炭素数１～２０の有機基を示す。ｎは１０～１０００００の整数、ｍは０～２の整数、ｐおよびｑは０～４の整数を示す。）

【請求項４】

一般式（３）のＲ^{2}（ＣＯＯＲ^{4}）ｍ（ＯＨ）ｐが、一般式（４）で表されることを特徴とする請求項３記載の非感光性樹脂組成物。

【化４】



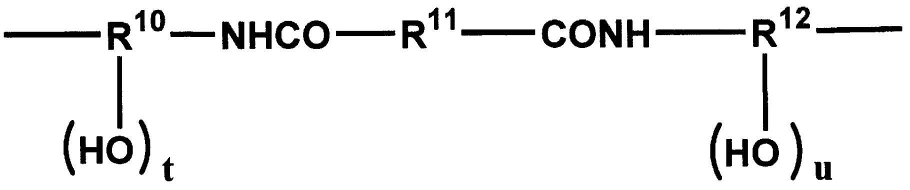
（４）

（式中、Ｒ^{5}およびＲ^{7}は炭素数２～２０の２～４価の有機基を示す。Ｒ^{6}は炭素数３～２０の３～６価の有機基を示す。Ｒ^{8}およびＲ^{9}は水素原子または炭素数１～２０の有機基を示す。ｏおよびｓはいずれも０～２であって、０≦ｏ＋ｓ≦２を満たす整数、ｒは１～４の整数を示す。）

【請求項５】

一般式（３）のＲ^{3}（ＯＨ）ｑが、一般式（５）で表されることを特徴とする請求項３記載の非感光性樹脂組成物。

【化５】



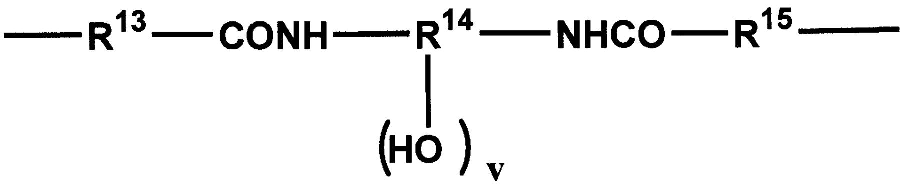
(5)

（式中、R^{10}およびR^{12}は炭素数２～２０の３～４価の有機基を示す。R^{11}は炭素数２～３０の２価の有機基を示す。ｔおよびｕは１あるいは２を示す。）

【請求項６】

一般式（３）のR^{3}（ＯＨ）ｑが、一般式（６）で表されることを特徴とする請求項３記載の非感光性樹脂組成物。

【化６】



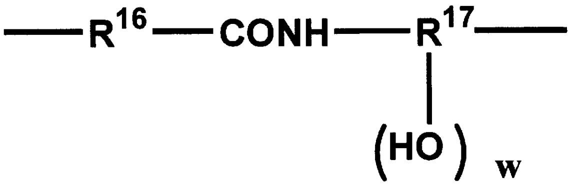
(6)

（式中、R^{13}およびR^{15}は炭素数２～２０の２価の有機基を示す。R^{14}は炭素数３～２０の３～６価の有機基を示す。ｖは１～４の整数を示す。）

【請求項７】

一般式（３）のR^{3}（ＯＨ）ｑが、一般式（７）で表されることを特徴とする請求項３記載の非感光性樹脂組成物。

【化７】



(7)

（式中、R^{16}は炭素数２～２０の２価の有機基を示す。R^{17}は炭素数３～２０の３～６価の有機基を示す。ｗは１～４の整数を示す。）

【請求項８】

（ａ)成分を１００重量部、（ｂ）成分を５０～３００重量部、（ｃ１）および（ｃ２）成分を総量で０．５～５０重量部含有することを特徴とする請求項１～７いずれか記載の非感光性樹脂組成物。

【請求項９】

請求項１～８いずれか記載の非感光性樹脂組成物を硬化してなる屈折率１．７８以上の硬化膜。

【請求項１０】

基板上に、請求項９記載の屈折率１．７８以上の硬化膜と、屈折率１．４５以下の硬化膜を形成して成る積層体。

【請求項１１】

請求項９記載の硬化膜を有する光学素子。

【発明の詳細な説明】

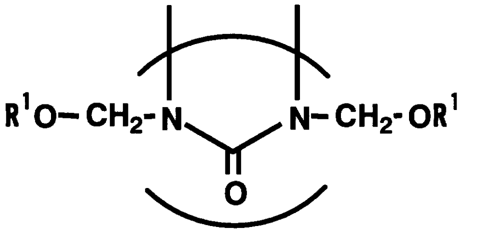
【技術分野】

【０００１】
本発明は、非感光性樹脂組成物およびそれを用いた光学素子に関する。より詳しくは、固体撮像素子などに用いられる集光レンズ、および該集光レンズを形成するための非感光性樹脂組成物に関する。
【背景技術】
【０００２】
近年、デジタルカメラやカメラ付携帯電話等の急速な発展に伴って、固体撮像素子の小型化、高画素化が要求されている。固体撮像素子の小型化は感度低下を招くため、受光部とカラーフィルターの間やカラーフィルター上部に集光レンズを配置することで、光を効率的に集光し感度の低下を防いでいる。この集光レンズの一般的な作製方法としては、ＣＶＤ法などにより形成した無機膜をドライエッチングで加工する方法や、樹脂を塗布し加工する方法が挙げられる。前者の方法は、レンズに最適な１．７８～１．９０の屈折率を得ることが難しいことから、現在後者の方法が注目されている。
【０００３】
例えば、ポリビニルブチナール樹脂等の水酸基含有樹脂と酸化チタン粒子、硬化性化合物および硬化触媒を含有する硬化性組成物が開示されている（例えば、特許文献１参照）。高屈折率の硬化膜が得られるものの、粘度が十分に高くないためレンズに最適な１μｍ以上の膜厚を得ることが難しい。また、粘度を上昇させると、粒子と樹脂の分散性が十分でない場合は粒子が凝集し異物となることや、１μｍ以上の膜厚とした場合に透過率が低下する課題があった。
【０００４】
また、感光性樹脂と金属粒子を含有するポジ型感光性樹脂組成物が開示されている（例えば、特許文献２参照）。この方法では、特に膜厚が１μｍを超えると透過率が低下し、光学素子に使用するのに十分なものは得られなかった。
【特許文献１】特開２００４－１６９０１８号公報
【特許文献２】特開２００３－７５９９７号公報
【発明の開示】
【発明が解決しようとする課題】
【０００５】
本発明は、屈折率が適度に高く、透過率が高く、ヒートサイクル後にもクラックが発生しない硬化膜を形成する非感光性樹脂組成物を提供することを目的とする。
【課題を解決するための手段】
【０００６】
上記課題を解決するため、本発明は主として次の構成を有する。すなわち、（ａ）ポリイミド、ポリベンゾオキサゾール、ポリイミドベンゾオキサゾールおよびそれらの前駆体からなる群より選ばれる１種以上のポリマーと、（ｂ）アルミニウム化合物ゾル、ケイ素化合物ゾル、スズ化合物ゾル、チタン化合物ゾル、ジルコニウム化合物ゾルより選ばれる少なくとも１種の化合物ゾルを含有する平均粒子径が１～３０ｎｍの無機粒子と、（ｃ１）一般式（１）で表される基を少なくとも２つ有する熱架橋性化合物および／または（ｃ２）一般式（２）で表される尿素系有機基を有する熱架橋性化合物を含有することを特徴とする非感光性樹脂組成物である。
【０００７】
【化１】

$$-\!\left(CH_2-OR^1\right) \quad (1)$$

【０００８】

【化２】



(2)

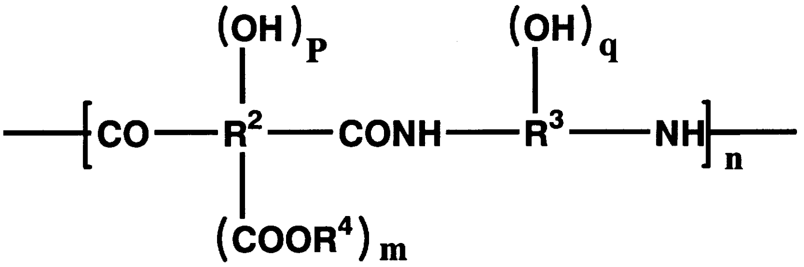
【０００９】
（式中、Ｒ１は各々同一でも異なっていてもよく、水素原子または１価の有機基を示す。）

【発明の効果】
【００１０】
本発明の非感光性樹脂組成物は屈折率および透過率が高く、ヒートサイクル後にもクラックが発生しない良好な硬化膜を形成することができる。本硬化膜は、固体撮像素子用マイクロレンズなどに好適に用いることができる。

【発明を実施するための最良の形態】
【００１１】
本発明の非感光性樹脂組成物は、（ａ）ポリマー、（ｂ）無機粒子および（ｃ）熱架橋性化合物を含有する。

【００１２】
本発明に使用される（ａ）ポリマーは、ポリイミドまたはその前駆体、ポリベンゾオキサゾールまたはその前駆体、ポリイミドベンゾオキサゾールまたはその前駆体より選ばれ、下記一般式（３）で表される構造単位を有することが好ましい。

【００１３】
【化３】



(3)

【００１４】
式中、Ｒ２は少なくとも２個以上の炭素原子を有する２～８価の有機基、Ｒ３は少なくとも２個以上の炭素原子を有する２～６価の有機基を示す。Ｒ４ は水素原子または炭素数１～２０の有機基を示す。ｎは１０～１０００００の整数、ｍは０～２の整数、ｐおよびｑは０～４の整数を示す。

【００１５】
上記一般式（３）のＲ２は酸二無水物の構造成分を表している。Ｒ２は芳香族環を含有することが好ましく、炭素数６～３０の３価または４価の有機基であることがより好ましい。ｐは１～４が好ましい。

【００１６】
具体的には、一般式（３）のＲ２（ＣＯＯＲ４）ｍ（ＯＨ）ｐが一般式（４）に示されるような構造のものが好ましい。この場合、Ｒ５およびＲ７は炭素数２～２０の２～４価の有機基を示しているが、得られるポリマーの耐熱性の観点から芳香族環を含んだものが

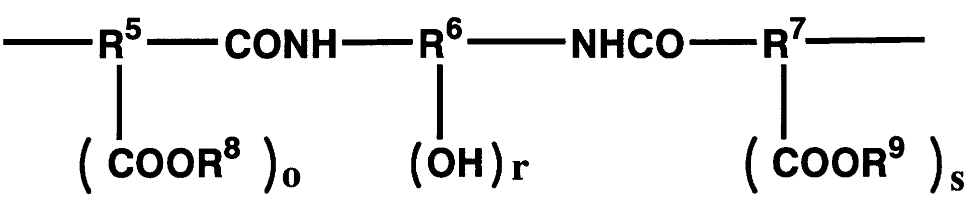
好ましく、その中でも特に好ましい構造としてトリメリット酸、トリメシン酸、ナフタレントリカルボン酸残基を挙げることができる。また、R^{6}は炭素数３～２０の３～６価の有機基を示す。さらに、水酸基はアミド結合と隣り合った位置にあることが好ましい。このような構造を有する酸二無水物の例として、フッ素原子を含んだ、ビス（３－アミノ－４－ヒドロキシフェニル）ヘキサフルオロプロパン、ビス（３－ヒドロキシ－４－アミノフェニル）ヘキサフルオロプロパン、フッ素原子を含まない、ビス（３－アミノ－４－ヒドロキシフェニル）プロパン、ビス（３－ヒドロキシ－４－アミノフェニル）プロパン、３，３’－ジアミノ－４，４’－ジヒドロキシビフェニル、３，３’－ジアミノ－４，４’－ジヒドロキシビフェニル、２，４－ジアミノ－フェノール、２，５－ジアミノフェノール、１，４－ジアミノ－２，５－ジヒドロキシベンゼンのアミノ基が結合したものなどを挙げることができる。

【００１７】

また、一般式（４）のR^{8}およびR^{9}は水素原子または炭素数１～２０の有機基を示す。一般式（４）のｏおよびｓは０～２の整数を表しており、０≦ｏ＋ｓ≦２である。ｒは１～４の整数を表している。

【００１８】

【化４】



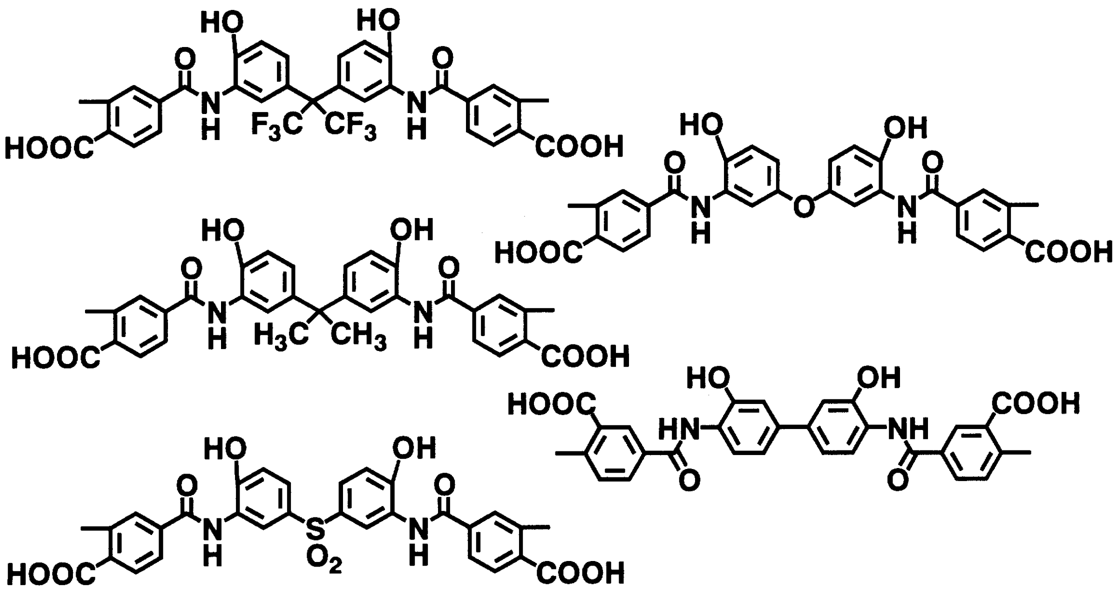
(4)

【００１９】

一般式（４）で表される構造の中で、好ましい構造を例示すると下記に示したようなものが挙げられるが、これらに限定されない。

【００２０】

【化５】



【００２１】

また、水酸基を有していないテトラカルボン酸、ジカルボン酸を共重合成分として加えることもできる。この例としては、ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸、ビフェニルテトラカルボン酸、ジフェニルエーテルテトラカルボン酸、ジフェニルスルホ

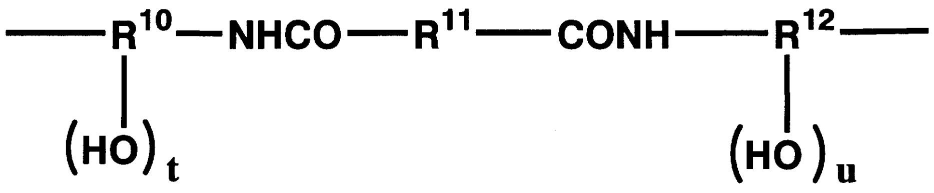
ンテトラカルボン酸などの芳香族テトラカルボン酸やそのカルボキシル基２個をメチル基やエチル基にしたジエステル化合物、ブタンテトラカルボン酸、シクロペンタンテトラカルボン酸などの脂肪族のテトラカルボン酸やそのカルボキシル基２個をメチル基やエチル基にしたジエステル化合物、テレフタル酸、イソフタル酸、ジフェニルエーテルジカルボン酸、ナフタレンジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸、アジピン酸などの脂肪族ジカルボン酸などを挙げることができる。

【００２２】

上記一般式（３）のR^{3}は、ジアミンの構造成分を表している。ジアミンの好ましい例としては、得られるポリマーの耐熱性の観点から芳香族環を有し、かつ水酸基を有するものが好ましく、具体的な例としてはフッ素原子を有した、ビス（アミノーヒドロキシーフェニル）ヘキサフルオロプロパン、フッ素原子を有さない、ジアミノジヒドロキシピリミジン、ジアミノジヒドロキシピリジン、ヒドロキシージアミノーピリミジン、ジアミノフェノール、ジヒドロキシベンチジンなどの化合物が挙げられる。また、一般式（３）のR^{3}（ＯＨ）ｑが一般式（５）、（６）、（７）に示す構造のものをあげることができる。

【００２３】

【化６】



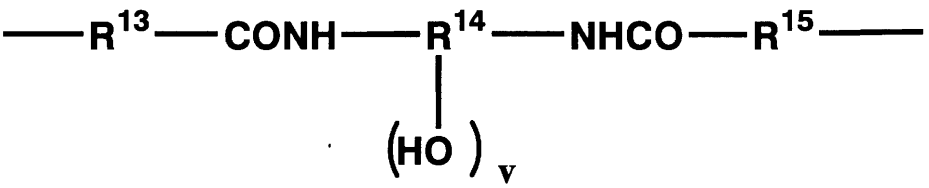
(5)

【００２４】

式中、R^{10}およびR^{12}は炭素数２～２０の３～４価の有機基を示す。R^{11}は炭素数２～３０の２価の有機基を示す。ｔおよびｕは１あるいは２を示す。

【００２５】

【化７】



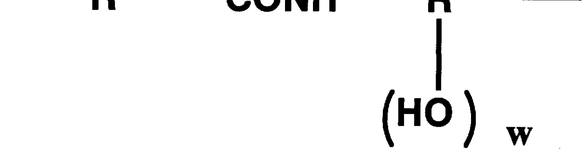
(6)

【００２６】

式中、R^{13}およびR^{15}は炭素数２～２０の２価の有機基を示す。R^{14}は炭素数３～２０の３～６価の有機基を示す。ｖは１～４の整数を示す。

【００２７】

【化８】



(7)

【００２８】

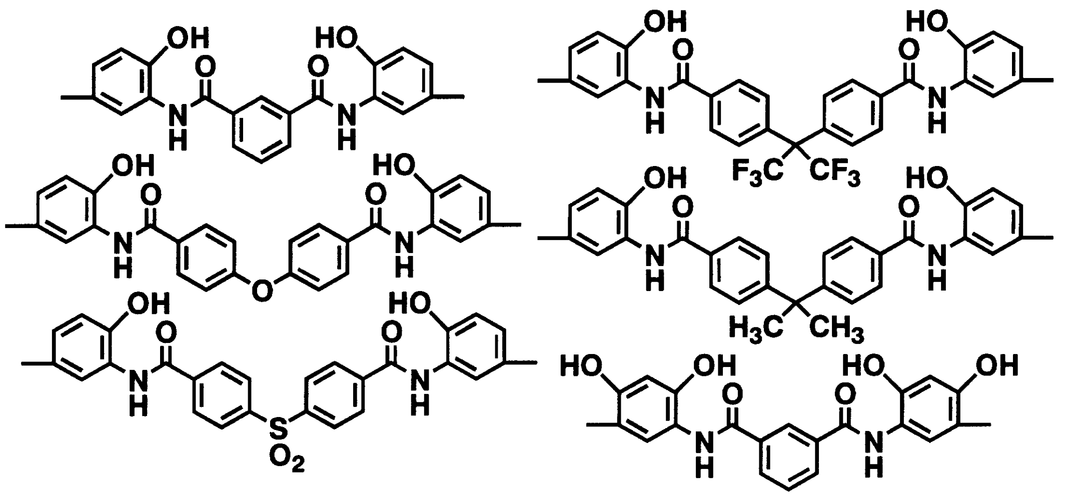
式中、Ｒ[16]は炭素数２～２０の２価の有機基を示す。Ｒ[17]は炭素数３～２０の３～６価の有機基を示す。ｗは１～４の整数を示す。

【００２９】

一般式（５）で表される構造の具体例を下記に示す。

【００３０】

【化９】

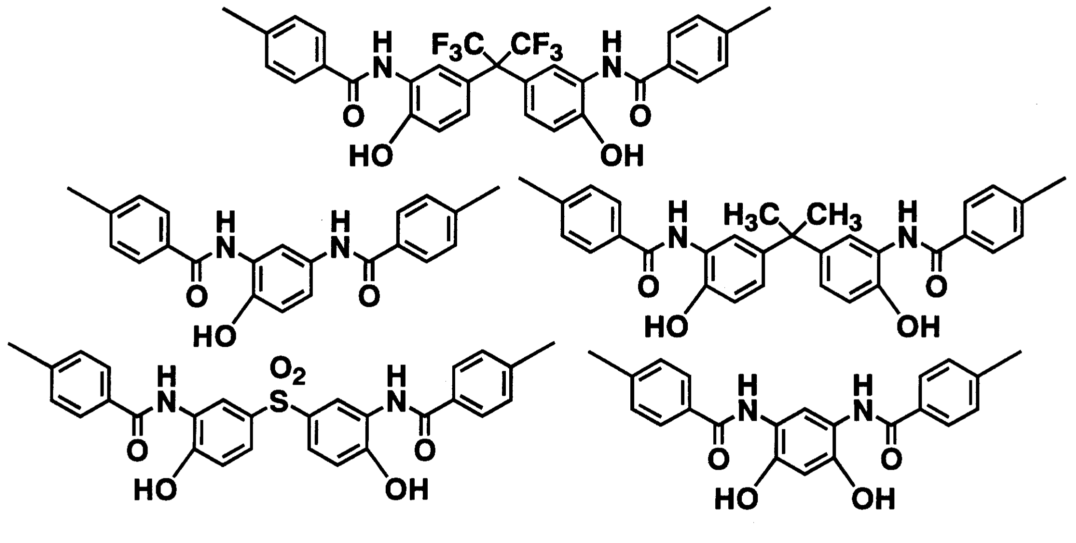


【００３１】

一般式（６）で表される構造の具体例を下記に示す。

【００３２】

【化１０】

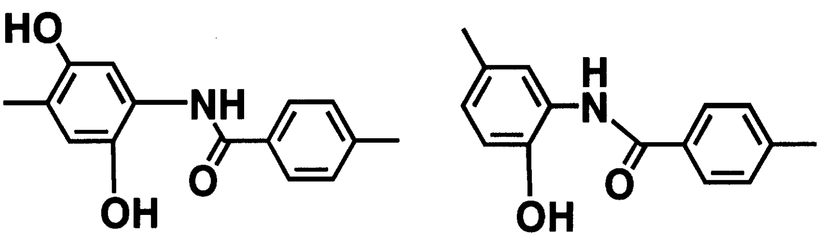


【００３３】

一般式（７）で表される構造の具体例を下記に示す。

【００３４】

【化１１】



【００３５】

一般式（５）において、Ｒ^{１０}およびＲ^{１２}は炭素数２～２０の３～４価の有機基を示しており、得られるポリマーの耐熱性の観点から芳香族環を有したものが好ましい。Ｒ^{１０}－（ＯＨ）ｔ、Ｒ^{１２}－（ＯＨ）ｕの具体例としては、ヒドロキシフェニル基、ジヒドロキシフェニル基、ヒドロキシナフチル基、ジヒドロキシナフチル基、ヒドロキシビフェニル基、ジヒドロキシビフェニル基、ビス（ヒドロキシフェニル）ヘキサフルオロプロパン基、ビス（ヒドロキシフェニル）プロパン基、ビス（ヒドロキシフェニル）スルホン基、ヒドロキシジフェニルエーテル基、ジヒドロキシジフェニルエーテル基などが挙げられる。また、ヒドロキシシクロヘキシル基、ジヒドロキシシクロヘキシル基などの脂肪族の基も使用することができる。Ｒ^{１１}は炭素数２～３０の２価の有機基を表している。得られるポリマーの耐熱性の観点から芳香族環を有した２価の基がよく、このような例としてはフェニル基、ビフェニル基、ジフェニルエーテル基、ジフェニルヘキサフルオロプロパン基、ジフェニルプロパン基、ジフェニルスルホン基などをあげることができるが、これ以外にも脂肪族のシクロヘキシル基なども使用することができる。

【００３６】

一般式（６）において、Ｒ^{１３}およびＲ^{１５}は炭素数２～２０の２価の有機基を表している。得られるポリマーの耐熱性の観点から芳香族環を有した２価の基がよく、このような例としてはフェニル基、ビフェニル基、ジフェニルエーテル基、ジフェニルヘキサフルオロプロパン基、ジフェニルプロパン基、ジフェニルスルホン基などをあげることができるが、これ以外にも脂肪族のシクロヘキシル基なども使用することができる。Ｒ^{１４}は、炭素数３～２０の３～６価の有機基を示しており、得られるポリマーの耐熱性の観点から芳香族環を有したものが好ましい。Ｒ^{１４}－（ＯＨ）ｖの具体例としては、ヒロドキシフェニル基、ジヒドロキシフェニル基、ヒドロキシナフチル基、ジヒドロキシナフチル基、ヒドロキシビフェニル基、ジヒドロキシビフェニル基、ビス（ヒドロキシフェニル）ヘキサフルオロプロパン基、ビス（ヒドロキシフェニル）プロパン基、ビス（ヒドロキシフェニル）スルホン基、ヒドロキシジフェニルエーテル基、ジヒドロキシジフェニルエーテル基などが挙げられる。また、ヒドロキシシクロヘキシル基、ジヒドロキシシクロヘキシル基などの脂肪族の基も使用することができる。

【００３７】

一般式（７）においてＲ^{１６}は炭素数２～２０の２価の有機基を表している。得られるポリマーの耐熱性の観点から芳香族環を有した２価の基がよく、このような例としてはフェニル基、ビフェニル基、ジフェニルエーテル基、ジフェニルヘキサフルオロプロパン基、ジフェニルプロパン基、ジフェニルスルホン基などをあげることができるが、これ以外にも脂肪族のシクロヘキシル基なども使用することができる。Ｒ^{１７}は炭素数３～２０の３～６価の有機基を示しており、得られるポリマーの耐熱性の観点から芳香族環を有したものが好ましい。Ｒ^{１７}－（ＯＨ）ｗの具体例としては、ヒドロキシフェニル基、ジヒドロキシフェニル基、ヒドロキシナフチル基、ジヒドロキシナフチル基、ヒドロキシビフェニル基、ジヒドロキシビフェニル基、ビス（ヒドロキシフェニル）ヘキサフルオロプロパン基、ビス（ヒドロキシフェニル）プロパン基、ビス（ヒドロキシフェニル）スルホン基、ヒドロキシジフェニルエーテル基、ジヒドロキシジフェニルエーテル基などが挙げられる。また、ヒドロキシシクロヘキシル基、ジヒドロキシシクロヘキシル基などの脂肪族の

基も使用することができる。

【００３８】

また、一般式（５）～（７）以外の構造を有するジアミン成分を共重合成分として加えることもできる。このような例として、フェニレンジアミン、ジアミノジフェニルエーテル、アミノフェノキシベンゼン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン、ビス（トリフルオロメチル）ベンチジン、ビス（アミノフェノキシフェニル）プロパン、ビス（アミノフェノキシフェニル）スルホンあるいはこれらの芳香族環にアルキル基やハロゲン原子で置換した化合物など、脂肪族のシクロヘキシルジアミン、メチレンビスシクロヘキシルアミンなどが挙げられる。

【００３９】

一般式（３）のR^4は水素原子または炭素数１～２０の有機基を表している。本発明においては、水素原子とアルキル基を混在させることができ、R^4は、炭素数１～１６の炭化水素基を少なくとも１つ以上含有し、その他は水素原子であることが好ましい。

【００４０】

さらに、基板との接着性を向上させるために、耐熱性を低下させない範囲で　一般式（３）のR^2、R^3にシロキサン構造を有する脂肪族の基を共重合してもよい。具体的には、ジアミン成分として、ビス（３－アミノプロピル）テトラメチルジシロキサン、ビス（ｐ－アミノ－フェニル）オクタメチルペンタシロキサンなどを１～１０モル％共重合したものなどがあげられる。

【００４１】

本発明の一般式（３）で表される構造単位を含有するポリマーは、その構造単位のみからなるものであっても良いし、他の構造単位との共重合体であっても良い。その際、一般式（３）で表される構造単位を９０モル％以上含有していることが好ましい。共重合に用いられる構造単位の種類および量は最終加熱処理によって得られる硬化膜の屈折率、透過率、膜物性を大幅に低下させない範囲で選択することができる。

【００４２】

本発明に用いられるポリイミド、ポリベンゾオキサゾール、ポリイミドベンゾオキサゾール、それらの前駆体は、ジアミン化合物とジカルボン酸や酸二無水物を縮合することで得られる。例えば、ポリベンゾオキサゾール前駆体であるポリヒドロキシアミドの合成方法としては、ビスアミノフェノール化合物とジカルボン酸を縮合反応させる方法がある。具体的には、ジシクロヘキシルカルボジイミド（ＤＣＣ）のような脱水縮合剤と酸を反応させ、ここにビスアミノフェノール化合物を加える方法や、ピリジンなどの３級アミンを加えたビスアミノフェノール化合物の溶液にジカルボン酸ジクロリドの溶液を滴下するなどがある。

【００４３】

本発明の一般式（３）で表される構造単位を含有するポリマーは、例えば、低温中でテトラカルボン酸二無水物とジアミン化合物を反応させる方法、テトラカルボン酸二無水物とアルコールとによりジエステルを得、その後アミンと縮合剤の存在下で反応させる方法、テトラカルボン酸二無水物とアルコールとによりジエステルを得、その後残りのジカルボン酸を酸クロリド化し、アミンと反応させる方法などで合成することができる。

【００４４】

本発明に用いられる（ｂ）成分の無機粒子としては、アルミニウム化合物、ケイ素化合物、スズ化合物、チタン化合物、ジルコニウム化合物の粒子が挙げられる。より具体的には、アルミニウム錯体、酸化アルミニウム粒子、酸化スズ－酸化アルミニウム複合粒子、酸化ケイ素－酸化アルミニウム複合粒子、酸化ジルコニウム－酸化アルミニウム複合粒子、酸化スズ－酸化ケイ素複合粒子、酸化ジルコニウム－酸化ケイ素複合粒子等、スズ錯体、酸化スズ粒子、酸化ジルコニウム－酸化スズ複合粒子等、チタン錯体、酸化チタン粒子、酸化スズ－酸化チタン複合粒子、酸化ケイ素－酸化チタン複合粒子、酸化ジルコニウム－酸化チタン複合粒子等、ジルコニウム錯体、酸化ジルコニウム粒子等があげられる。これらのうち、好ましくは、酸化スズ－酸化アルミニウム複合粒子、酸化ジルコニウム－酸

化アルミニウム複合粒子、酸化ジルコニウム－酸化ケイ素複合粒子等、酸化スズ粒子、酸化ジルコニウム－酸化スズ複合粒子等、酸化チタン粒子、酸化スズ－酸化チタン複合粒子、酸化ケイ素－酸化チタン複合粒子、酸化ジルコニウム－酸化チタン複合粒子等、酸化ジルコニウム粒子等があげられる。特に好ましくは、酸化スズ－酸化チタン複合粒子、酸化ケイ素－酸化チタン複合粒子、酸化チタン粒子、酸化ジルコニウム－酸化スズ複合粒子、酸化ジルコニウム－酸化ケイ素複合粒子、酸化ジルコニウム粒子である。特に酸化チタン粒子についてはその表面を他の物質で覆うことで光触媒反応を低下させることができる。上記粒子は、ポリマーへの分散の容易さ等の点からゾル状である。

【００４５】

これらの無機粒子の平均粒子径は１～３０ｎｍであり、好ましくは１～１５ｎｍである。ここでいう平均粒子径は、個数平均を意味する。平均粒子径は、ガス吸着法や動的光散乱法、Ｘ線小角散乱法、透過型電子顕微鏡により粒子径を直接測定する方法などに測定することができる。これら測定法において得られる粒子径は、体積平均や質量平均などである場合もあるが、粒子形状を球形と仮定することで個数平均に換算することができる。平均粒子径が３０ｎｍを越えると、光が粒子により乱反射し透明性が著しく低下する。また、粒子径１～９ｎｍと１０～３０ｎｍのそれぞれに粒子径分布の極大が存在する粒子を用いることで、粒子の分散性や硬化膜の透過率を損なうことなく単位体積あたりの粒子含有量を向上させることが可能となる。この結果、より屈折率の高い良好な硬化膜を得ることができる。

【００４６】

これら無機粒子の含有量に特に制限はない。ただし、ポリマーと粒子の種類や粒子の表面処理条件にもよるが、粒子の含有量が多いと均一分散が困難となることがあるので、ポリマー１００重量部に対して５００重量部以下であることが好ましい。より好ましくは３００重量部以下である。また、粒子の含有量が少ないと高い屈折率が得られないため、ポリマー１００重量部に対して５０重量部以上であることが好ましい。

【００４７】

これらの無機粒子は、単体粒子としても、複合粒子としても利用できる。さらに、これらの無機粒子は、２種以上を混合して用いられることもできる。市販されている無機粒子としては、酸化スズ－酸化チタン複合粒子ゾルの”オプトレイクＴＲ－５０２”、”オプトレイクＴＲ－５０４”、酸化ケイ素－酸化チタン複合粒子ゾルの”オプトレイクＴＲ－５０３”、酸化チタン粒子ゾルの”オプトレイクＴＲ－５０５”（以上、商品名、触媒化成工業（株）製）、酸化ジルコニウム粒子ゾル（（株）高純度化学研究所製）、酸化スズ－酸化ジルコニウム複合粒子ゾル（触媒化成工業（株）製）、酸化スズ粒子ゾル（（株）高純度化学研究所製）等が挙げられる。

【００４８】

本発明で使用される一般式（１）で表される基を少なくとも２つ有する熱架橋性化合物（ｃ１）としては、たとえば、上記一般式（１）で表される基を２つ有するものとしてＤＭ－ＢＩ２５Ｘ－Ｆ、４６ＤＭＯＣ、４６ＤＭＯＩＰＰ、４６ＤＭＯＥＰ（以上、商品名、旭有機材工業（株）製）、ＤＭＬ－ＭＢＰＣ、ＤＭＬ－ＭＢＯＣ、ＤＭＬ－ＯＣＨＰ、ＤＭＬ－ＰＣ、ＤＭＬ－ＰＣＨＰ、ＤＭＬ－ＰＴＢＰ、ＤＭＬ－３４Ｘ、ＤＭＬ－ＥＰ、ＤＭＬ－ＰＯＰ、ＤＭＬ－ＯＣ、ジメチロール－Ｂｉｓ－Ｃ、ジメチロール－ＢｉｓＯＣ－Ｐ、ＤＭＬ－ＢｉｓＯＣ－Ｚ、ＤＭＬ－ＢｉｓＯＣＨＰ－Ｚ、ＤＭＬ－ＰＦＰ、ＤＭＬ－ＰＳＢＰ、ＤＭＬ－ＭＢ２５、ＤＭＬ－ＭＴｒｉｓＰＣ、ＤＭＬ－Ｂｉｓ２５Ｘ－３４ＸＬ、ＤＭＬ－Ｂｉｓ２５Ｘ－ＰＣＨＰ（以上、商品名、本州化学工業（株）製）、ニカラックＭＸ－２９０（商品名、（株）三和ケミカル製）、２，６－ジメトキシメチル－４－ｔ－ブチルフェノール、２，６－ジメトキシメチル－ｐ－クレゾール、２，６－ジアセトキシメチル－ｐ－クレゾール等、３つ有するものとしてＴｒｉＭＬ－Ｐ、ＴｒｉＭＬ－３５ＸＬ、ＴｒｉＭＬ－ＴｒｉｓＣＲ－ＨＡＰ（以上、商品名、本州化学工業（株）製）等、４つ有するものとしてＴＭ－ＢＩＰ－Ａ（商品名、旭有機材工業（株）製）、ＴＭＬ－ＢＰ、ＴＭＬ－ＨＱ、ＴＭＬ－ｐｐ－ＢＰＦ、ＴＭＬ－ＢＰＡ、ＴＭＯＭ－ＢＰ（以上

、商品名、本州化学工業（株）製）、ニカラックＭＸ－２８０、ニカラックＭＸ－２７０（以上、商品名、（株）三和ケミカル製）等、６つ有するものとしてＨＭＬ－ＴＰＰＨＢＡ、ＨＭＬ－ＴＰＨＡＰ（以上、商品名、本州化学工業（株）製）が挙げられる。

【００４９】

これらのうち、本発明では一般式（１）で表される基を２～４つ含有するものが好ましく、特に好ましくは、２つ有するものとして４６ＤＭＯＣ、４６ＤＭＯＥＰ（以上、商品名、旭有機材工業（株）製）、ＤＭＬ－ＭＢＰＣ、ＤＭＬ－ＭＢＯＣ、ＤＭＬ－ＯＣＨＰ、ＤＭＬ－ＰＣ、ＤＭＬ－ＰＣＨＰ、ＤＭＬ－ＰＴＢＰ、ＤＭＬ－３４Ｘ、ＤＭＬ－ＥＰ、ＤＭＬ－ＰＯＰ、ジメチロール－ＢｉｓＯＣ－Ｐ、ＤＭＬ－ＰＦＰ、ＤＭＬ－ＰＳＢＰ、ＤＭＬ－ＭＴｒｉｓＰＣ（以上、商品名、本州化学工業（株）製）、ニカラックＭＸ－２９０（商品名、（株）三和ケミカル製）、２，６－ジメトキシメチル－４－ｔ－ブチルフェノール、２，６－ジメトキシメチル－ｐ－クレゾール、２，６－ジアセトキシメチル－ｐ－クレゾール等、３つ有するものとしてＴｒｉＭＬ－Ｐ、ＴｒｉＭＬ－３５ＸＬ（以上、商品名、本州化学工業（株）製）、４つ有するものとしてＴＭ－ＢＩＰ－Ａ（商品名、旭有機材工業（株）製）、ＴＭＬ－ｐｐ－ＢＰＦ、ＴＭＬ－ＢＰＡ、ＴＭＯＭ－ＢＰ（以上、商品名、本州化学工業（株）製）、ニカラックＭＸ－２８０、ニカラックＭＸ－２７０（以上、商品名、（株）三和ケミカル製）がある。また、さらに好ましくは上記一般式（２）で表される基を有する化合物であるＤＭＬ－ＰＣ、ＤＭＬ－ＰＴＢＰ、ニカラックＭＸ－２７０、ニカラックＭＸ－２８０（以上、商品名、（株）三和ケミカル製）等が挙げられる。

【００５０】

これらの熱架橋性化合物を含有することで、得られる非感光性樹脂組成物は、架橋により膜と粒子が強固に結合するため、膜の物性が向上し１μｍ以上の厚膜においてもクラックが発生しない。

【００５１】

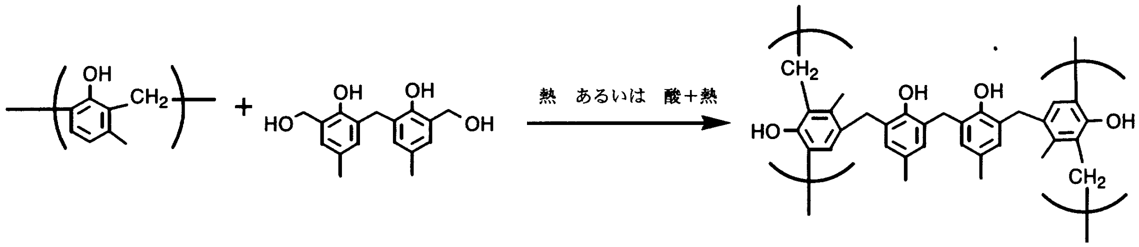
特に熱架橋性化合物が一般式（２）で表される尿素系有機基を有する熱架橋性化合物（ｃ２）の場合、芳香族の熱架橋性化合物と比較して、光に対して吸収がきわめて小さい。また、脂肪族系に比較して脂環式系であるために耐熱性に優れる。

【００５２】

これら熱架橋性化合物は、以下のように、ベンゼン環に直接付加する反応機構によって架橋する。

【００５３】

【化１２】

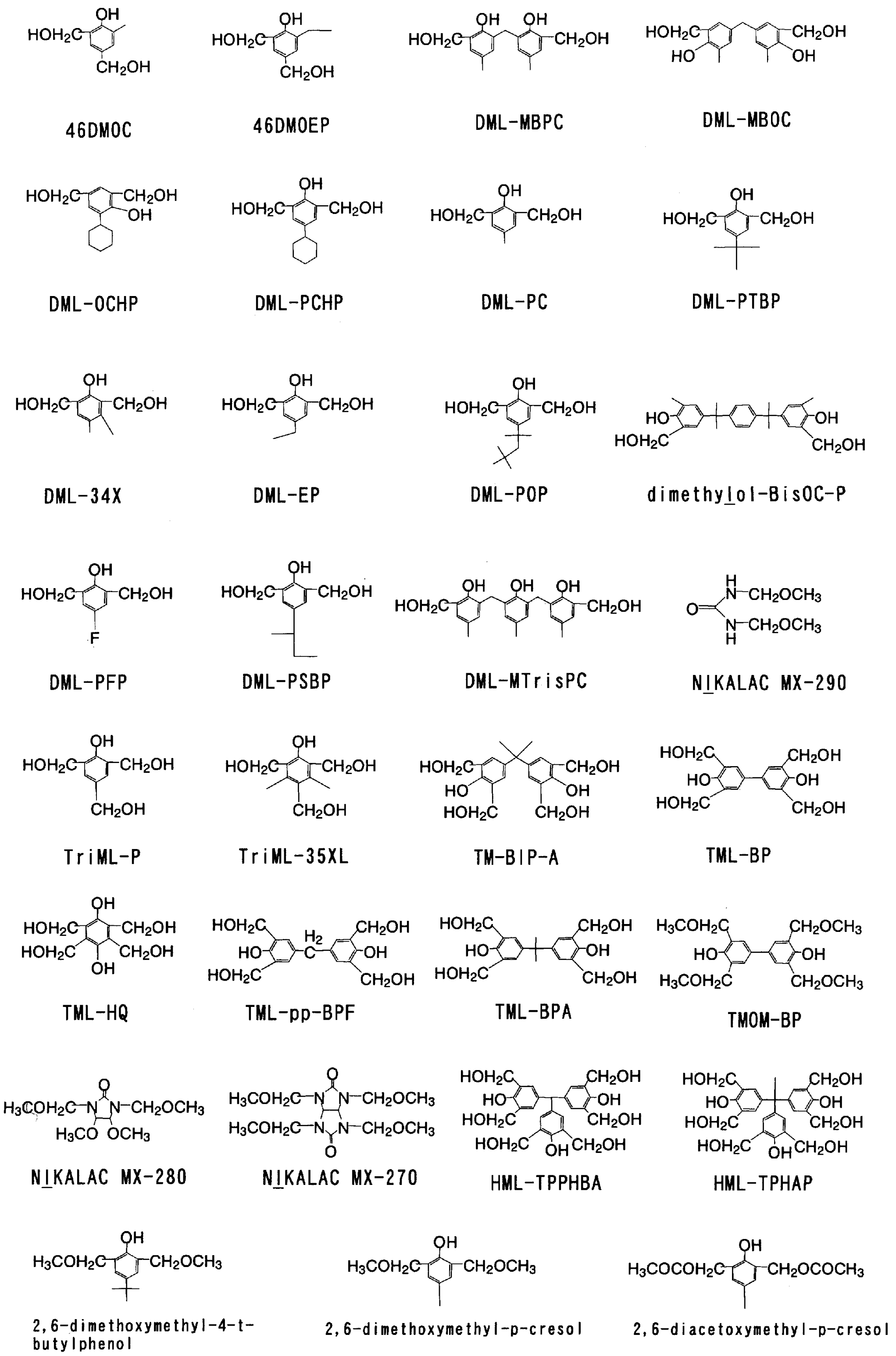


【００５４】

下記に本発明で使用するのに特に好ましい代表的な熱架橋性化合物の構造を示す。

【００５５】

【化１３】



【００５６】

本発明の非感光性樹脂組成物は、熱架橋性化合物（ｃ１）および熱架橋性化合物（ｃ２）の両方を含んでも良い。

【００５７】

また、必要に応じて非感光性樹脂組成物と基板との塗れ性を向上させる目的で界面活性剤、乳酸エチルや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、エタノールなどのアルコール類、シクロヘキサノン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル類を混合しても良い。

【００５８】
さらにシリコンウエハなどの下地基板との接着性を高めるために、シランカップリング剤などを非感光性樹脂組成物のワニスに０．５～１０重量％添加したり、下地基板をこのような薬液で前処理したりすることもできる。
【００５９】
ワニスに添加する場合、メチルメタクリロキシジメトキシシラン、３－アミノプロピルトリメトキシシランなどのシランカップリング剤、アルミキレート剤をワニス中のポリマーに対して０．５～１０重量％添加する。
【００６０】
基板を処理する場合、上記で述べたカップリング剤をイソプロパノール、エタノール、メタノール、水、テトラヒドロフラン、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メチルエーテル、乳酸エチル、アジピン酸ジエチルなどの溶媒に０．５～２０重量％溶解させた溶液をスピンコート、浸漬、スプレー塗布、蒸気処理などで表面処理をする。場合によっては、その後５０～３００℃までの温度をかけることで、基板と上記カップリング剤との反応を進行させる。
【００６１】
この非感光性樹脂組成物が高透過率を保つためには、粒子自体が凝集せず、分散安定性を保つ必要がある。非感光性樹脂組成物中の粒子の分散性は、非感光性樹脂組成物のＣａｓｓｏｎ降伏値を測定することにより評価することができる。Ｃａｓｓｏｎ降伏値は、粘度計で種々のずり速度に対するずり応力を測定し、Ｃａｓｓｏｎの式　$S^{1/2}=a\times D^{1/2}+b$（Ｓ：ずり応力（Ｐａ）、Ｄ：ずり速度（１／ｓ）、$a^2$：残留粘度（Ｐａ・ｓ）　せん断速度が無限大の時の粘度、b^2：Ｃａｓｓｏｎ降伏値（Ｐａ）　せん断速度がゼロの時の応力）から算出することができる。Ｃａｓｓｏｎ降伏値は好ましくは1×10^{-2}Ｐａ以下、より好ましくは1×10^{-3}Ｐａ以下であるのがよい。特に、膜厚１μｍ以上の樹脂膜を形成するために高粘度の非感光性樹脂組成物を用いる場合には、Ｃａｓｏｏｎ降伏値が大きくなる傾向があるが、これは粒子表面を有機物で被覆することや分散剤を添加することで改善できる。粒子の表面を有機物で被覆する方法としては、シランカップリング剤などを用いて粒子表面の修飾を行う方法などが挙げられる。
【００６２】
次に、本発明の非感光性樹脂組成物を用いて硬化膜を形成する方法について説明する。
【００６３】
非感光性樹脂組成物を基板上に塗布し塗布膜を得る。基板としてはシリコンウエハ、セラミックス類、ガリウムヒ素などが用いられるが、これらに限定されない。塗布方法としてはスピンナを用いた回転塗布、スプレー塗布、ロールコーティングなどの方法がある。また、塗布膜厚は、塗布手法、組成物の固形分濃度、粘度などによって異なるが、通常、乾燥後の膜厚が、０．１～１５０μｍになるように塗布される。また、塗布後にプリベークを行っても良い。プリベークの条件としては、ホットプレートにて９０～１２０℃で数分行うのが一般的である。
【００６４】
次に、８０～４００℃の熱を加えてキュアを行い、硬化膜に変換する。この加熱処理は温度を選び、段階的に昇温してもよく、ある温度範囲を選び連続的に昇温しながら５分から５時間行ってもよい。一例としては、１３０℃、２００℃、３５０℃で各３０分ずつ熱処理する、あるいは室温より４００℃まで２時間かけて直線的に昇温するなどの方法が挙げられる。
【００６５】
本発明の非感光性樹脂組成物により形成した硬化膜は、光学素子用の高屈折層間膜やマイクロレンズや反射防止膜などの用途に用いられる。
【００６６】
マイクロレンズの形状を作製するには、本発明の非感光性樹脂組成物を加熱処理後にフォトレジストを塗布、露光、現像してマイクロレンズパターンを形成した後、該レジスト

パターンをエッチングマスクとしてドライエッチングを行いパターンを転写する等の方法がある。

【実施例】

【００６７】

以下実施例および技術をあげて本発明を説明するが、本発明はこれらの例によって限定されるものではない。なお、実施例中の非感光性樹脂組成物の評価は以下の方法により行った。

【００６８】

硬化膜の作製

６インチシリコンウエハ上及び６インチガラス基板上に、非感光性樹脂組成物（以下ワニスと呼ぶ）をプリベーク後の膜厚が１．２μｍとなるように塗布し、ついでホットプレート（大日本スクリーン製造（株）製ＳＣＷ－６３６）を用いて、１２０℃で３分プリベークすることにより、塗布膜を得た。この塗布膜を、クリーンオーブン（光洋サーモシステム（株）製ＣＬＨ－２１ＣＤ）中の窒素雰囲気下（酸素濃度３００ｐｐｍ）で、２３０℃で６０分加熱、キュアし、硬化膜を得た。

【００６９】

硬化膜の膜厚の測定

大日本スクリーン製造（株）製ラムダエースＳＴＭ－６０２を使用し、屈折率１．７８で硬化膜の膜厚の測定を行った。

【００７０】

透過率の算出

６インチガラス基板上に作製した膜厚１．０μｍの硬化膜について、紫外－可視分光光度計ＵＶ－２６０（島津製作所（株）製）を用いて、４００ｎｍと４５０ｎｍの透過率を測定した。

【００７１】

屈折率の測定

６インチシリコンウエハ上に作製した膜厚１．５μｍの硬化膜について、プリズムカプラー（Ｍｅｔｒｉｃｏｎ（株）製）を用いて、２０℃での６３３ｎｍ（Ｈｅ－Ｎｅレーザー使用）における膜面に対して垂直方向の屈折率（ＴＭ）を測定した。

【００７２】

クラック発生の測定

６インチシリコンウエハ上に作製した膜厚１．５μｍの硬化膜について、２３０℃３分と室温（２３℃）３分で３回ヒートサイクル試験を行い、光学顕微鏡でクラックの発生の有無を確認した。

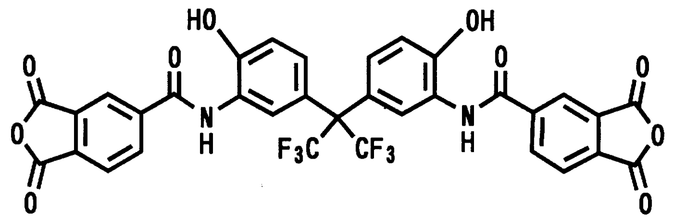
【００７３】

合成例１　ヒドロキシル基含有酸無水物（ａ）の合成

乾燥窒素気流下、２，２－ビス（３－アミノ－４－ヒドロキシフェニル）ヘキサフルオロプロパン（ＢＡＨＦ）１８．３ｇ（０．０５モル）とアリルグリシジルエーテル３４．２ｇ（０．３モル）をガンマブチロラクトン（ＧＢＬ）１００ｇに溶解させ、－１５℃に冷却した。ここにＧＢＬ５０ｇに溶解させた無水トリメリット酸クロリド２２．１ｇ（０．１１モル）を反応液の温度が０℃を越えないように滴下した。滴下終了後、０℃で４時間撹拌した。この溶液をロータリーエバポレーターで濃縮して、トルエン１ｌに投入して酸無水物（ａ）を得た。

【００７４】

【化１４】



(a)

【００７５】

合成例２　ヒドロキシル基含有ジアミン化合物（ｂ）の合成

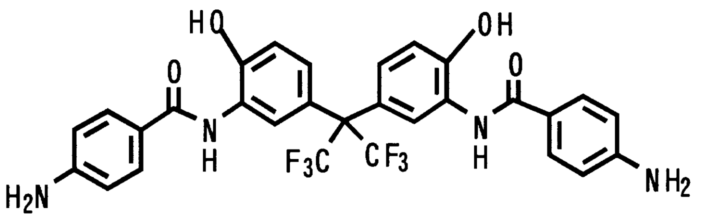
ＢＡＨＦ１８．３ｇ（０．０５モル）をアセトン１００ｍｌ、プロピレンオキシド１７．４ｇ（０．３モル）に溶解させ、－１５℃に冷却した。ここに４－ニトロベンゾイルクロリド２０．４ｇ（０．１１モル）をアセトン１００ｍｌに溶解させた溶液を滴下した。滴下終了後、－１５℃で４時間攪拌し、その後室温に戻した。析出した白色固体をろ別し、５０℃で真空乾燥した。

【００７６】

得られた固体３０ｇを３００ｍｌのステンレスオートクレーブに入れ、メチルセルソルブ２５０ｍｌに分散させ、５％パラジウム－炭素を２ｇ加えた。ここに水素を風船で導入して、還元反応を室温で行った。約２時間後、風船がこれ以上しぼまないことを確認して反応を終了させた。反応終了後、ろ過して触媒であるパラジウム化合物を除き、ロータリーエバポレーターで濃縮し、ジアミン化合物（ｂ）を得た。得られた固体をそのまま反応に使用した。

【００７７】

【化１５】



(b)

【００７８】

合成例３　ヒドロキシル基含有ジアミン化合物（ｃ）の合成

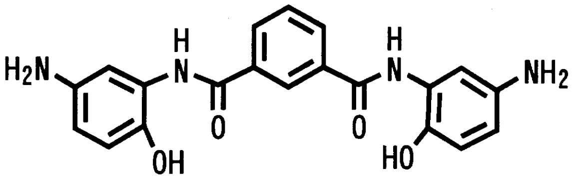
２－アミノ－４－ニトロフェノール１５．４ｇ（０．１モル）をアセトン５０ｍｌ、プロピレンオキシド３０ｇ（０．３４モル）に溶解させ、－１５℃に冷却した。ここにイソフタル酸クロリド１１．２ｇ（０．０５５モル）をアセトン６０ｍｌに溶解させた溶液を徐々に滴下した。滴下終了後、－１５℃で４時間攪拌した。その後、室温に戻して生成している沈殿をろ過で集めた。

【００７９】

この沈殿をＧＢＬ２００ｍｌに溶解させて、５％パラジウム－炭素３ｇを加えて、激しく攪拌した。ここに水素ガスを入れた風船を取り付け、室温で水素ガスの風船がこれ以上縮まない状態になるまで攪拌を続け、さらに２時間水素ガスの風船を取り付けた状態で攪拌した。攪拌終了後、ろ過でパラジウム化合物を除き、溶液をロータリーエバポレーターで半量になるまで濃縮した。ここにエタノールを加えて、再結晶を行い、目的の化合物の結晶を得た。

【００８０】

【化１６】



(c)

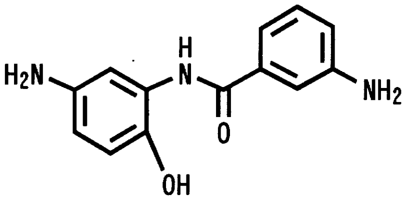
【００８１】

合成例４　ヒドロキシル基含有ジアミン化合物（ｄ）の合成

２－アミノ－４－ニトロフェノール１５．４ｇ（０．１モル）をアセトン１００ｍｌ、プロピレンオキシド１７．４ｇ（０．３モル）に溶解させ、－１５℃に冷却した。ここに４－ニトロベンゾイルクロリド２０．４ｇ（０．１１モル）をアセトン１００ｍｌに溶解させた溶液を徐々に滴下した。滴下終了後、－１５℃で４時間撹拌した。その後、室温に戻して生成している沈殿をろ過で集めた。この後、合成例２と同様にして目的の化合物の結晶を得た。

【００８２】

【化１７】



(d)

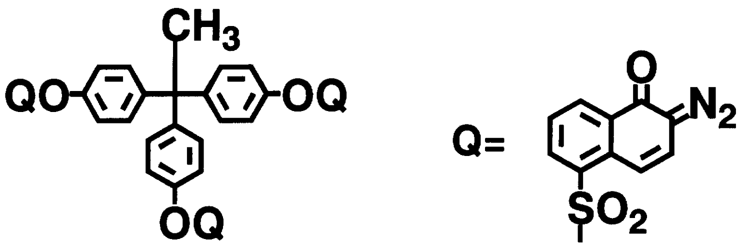
【００８３】

合成例５　キノンジアジド化合物（１）の合成

乾燥窒素気流下、ＴｒｉｓＰ－ＨＡＰ（商品名、本州化学工業（株）製）、１５．３１ｇ（０．０５モル）と５－ナフトキノンジアジドスルホニル酸クロリド４０．２８ｇ（０．１５モル）を１，４－ジオキサン４５０ｇに溶解させ、室温にした。ここに、１，４－ジオキサン５０ｇと混合させたトリエチルアミン１５．１８ｇを系内が３５℃以上にならないように滴下した。滴下後、３０℃で２時間攪拌した。トリエチルアミン塩を濾過し、ろ液を水に投入させた。その後析出した沈殿を真空乾燥機で乾燥させ、キノンジアジド化合物（１）を得た。

【００８４】

【化１８】



(1)

【００８５】

実施例１

乾燥窒素気流下、４，４’－ジアミノジフェニルエーテル４．１ｇ（０．０２０５モル

）、１，３－ビス（３－アミノプロピル）テトラメチルジシロキサン１．２４ｇ（０．００５モル）をＮ－メチル－２－ピロリドン（ＮＭＰ）５０ｇに溶解させた。ここに合成例１で得られたヒドロキシル基含有酸無水物（ａ）２１．４ｇ（０．０３モル）をＮＭＰ１４ｇとともに加えて、２０℃で１時間反応させ、次いで５０℃で４時間反応させた。その後、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミドジメチルアセタール７．１４ｇ（０．０６モル）をＮＭＰ５ｇで希釈した溶液を１０分かけて滴下した。滴下後、５０℃で３時間攪拌した。

【００８６】

得られた溶液４０．０ｇに粒子径５ｎｍの”オプトレイクＴＲ－５０２”（商品名、触媒化成工業（株）製）７０ｇとＤＭＬ－ＰＣ（本州化学工業（株）製）５ｇを加えてワニスＡを得た。得られたワニスを前記手順にてシリコンウエハ上及びガラス基板上に塗布、熱硬化し、硬化膜の透過率、屈折率及びクラックの発生について評価を行った。

【００８７】

実施例２

乾燥窒素気流下、合成例２で得られたジアミン（ｂ）１３．６ｇ（０．０２２５モル）、末端封止剤として、４－エチニルアニリン（商品名：Ｐ－ＡＰＡＣ、富士写真フイルム（株）製）０．２９ｇ（０．００２５モル）をＮ－メチル－２－ピロリドン（ＮＭＰ）５０ｇに溶解させた。ここにヒドロキシル基含有酸無水物（ａ）１７．５ｇ（０．０２５モル）をピリジン３０ｇとともに加えて、６０℃で６時間反応させた。反応終了後、溶液を水２ｌに投入して、ポリマー固体の沈殿をろ過で集めた。ポリマー固体を８０℃の真空乾燥機で２０時間乾燥した。

【００８８】

このようにして得たポリマーの固体１５ｇを計り、粒子径５ｎｍの”オプトレイクＴＲ－５０２”（商品名、触媒化成工業（株）製）５０ｇとＤＭＬ－ＰＴＢＰ（本州化学工業（株）製）２ｇ、ビニルトリメトキシシラン１ｇをガンマブチロラクトン３０ｇに溶解させてワニスＢを得た。得られたワニスを前記手順にてシリコンウエハ上及びガラス基板上に塗布、熱硬化し、硬化膜の透過率、屈折率及びクラックの発生について評価を行った。

【００８９】

実施例３

乾燥窒素気流下、合成例３で得られたジアミン化合物（ｃ）２０．７８ｇ（０．０５５モル）、１、３－ビス（３－アミノプロピル）テトラメチルジシロキサン１．２４ｇ（０．００５モル）をＮＭＰ５０ｇに溶解させた。ここに３，３’，４，４’－ジフェニルエーテルテトラカルボン酸無水物１３．９５ｇ（０．０４５モル）をＮＭＰ２１ｇとともに加えて、２０℃で１時間反応させ、次いで５０℃で２時間反応させた。５０℃で２時間攪拌後、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミドジエチルアセタール１４．７ｇ（０．１モル）をＮＭＰ５ｇで希釈した溶液を１０分かけて滴下した。滴下後、５０℃で３時間攪拌した。

【００９０】

得られた溶液３０ｇに粒子径１０ｎｍの”オプトレイクＴＲ－５０５”（商品名、触媒化成工業（株）製）８５ｇ、ニカラック　ＭＸ－２７０（（株）三和ケミカル製）３ｇを溶解させてワニスＣを得た。得られたワニスを前記手順にてシリコンウエハ上及びガラス基板上に塗布、熱硬化し、硬化膜の透過率、屈折率及びクラックの発生について評価を行った。

【００９１】

実施例４

乾燥窒素気流下、合成例４で得られたジアミン化合物（ｄ）６．０８ｇ（０．０２５モル）と４，４’－ジアミノジフェニルエーテル４．２１ｇ（０．０２１モル）、１，３－ビス（３－アミノプロピル）テトラメチルジシロキサン０．８０６ｇ（０．００３２５モル）をＮＭＰ７０ｇに溶解させた。ヒドロキシル基含有酸無水物（ａ）２４．９９ｇ（０．０３５モル）、３，３’，４，４’－ビフェニルテトラカルボン酸２無水物４．４１ｇ（０．０１５モル）を室温でＮＭＰ２５ｇとともに加え、そのまま室温で１時間、その後５０℃で２時間攪拌した。ついで、グリシジルメチルエーテル１７．６ｇ（０．２モル）

をＮＭＰ１０ｇで希釈した溶液を加え、７０℃で６時間攪拌した。
【００９２】
　このポリマー溶液４０ｇに粒子径８ｎｍの”オプトレイクＴＲ－５０３”（商品名、触媒化成工業（株）製）１５０ｇ、ＴＭＯＭ－ＢＰ（本州化学工業（株）製）５ｇを溶解させてワニスＤを得た。得られたワニスを前記手順にてシリコンウエハ上及びガラス基板上に塗布、熱硬化し、硬化膜の透過率、屈折率及びクラックの発生について評価を行った。
【００９３】
　実施例５
　乾燥窒素気流下、２，２－ビス（３－アミノ－４－ヒドロキシフェニル）ヘキサフルオロプロパン１６．９３ｇ（０．０４６２５モル）をＮ－メチル－２－ピロリドン（ＮＭＰ）５０ｇ、グリシジルメチルエーテル２６．４ｇ（０．３モル）に溶解させ、溶液の温度を－１５℃まで冷却した。ここにジフェニルエーテルジカルボン酸ジクロリド７．３８ｇ（０．０２５モル）、イソフタル酸ジクロリド５．０８ｇ（０．０２５モル）をガンマブチロラクトン２５ｇに溶解させた溶液を内部の温度が０℃を越えないように滴下した。滴下終了後、６時間－１５℃で攪拌を続けた。
【００９４】
　反応終了後、溶液を水３ｌに投入して白色の沈殿を集めた。この沈殿をろ過で集めて、水で３回洗浄した後、８０℃の真空乾燥機で２０時間乾燥した。
【００９５】
　このようにして得られたポリマー粉体１０ｇに粒子径５ｎｍの”オプトレイクＴＲ－５０４”（商品名、触媒化成工業（株）製）１４０ｇ、ＴＭＯＭ－ＢＰ（本州化学工業（株）製）０．１ｇをＮＭＰ３０ｇに溶解させてワニスＥを得た。得られたワニスを前記手順にてシリコンウエハ上及びガラス基板上に塗布、熱硬化し、硬化膜の透過率、屈折率及びクラックの発生について評価を行った。
【００９６】
　実施例６
　乾燥窒素気流下、合成例２で得られたジアミン（ｂ）１３．６ｇ（０．０２２５モル）、末端封止剤として、４－（３－アミノフェニル）－２－メチル－３－ブチン－２－オール（商品名：Ｍ－ＡＰＡＣＢ、富士写真フイルム（株）製）０．４４ｇ（０．００２５モル）をＮ－メチル－２－ピロリドン（ＮＭＰ）５０ｇに溶解させた。ここにヒドロキシル基含有酸無水物（ａ）１７．５ｇ（０．０２５モル）をピリジン３０ｇとともに加えて、６０℃で６時間反応させた。反応終了後、溶液を水２ｌに投入して、ポリマー固体の沈殿をろ過で集めた。ポリマー固体を８０℃の真空乾燥機で２０時間乾燥した。
【００９７】
　このようにして得たポリマーの固体１０ｇを計り、ビニルトリメトキシシラン１ｇと、粒子径５ｎｍの”オプトレイクＴＲ－５０４”（商品名、触媒化成工業（株）製）１４０ｇ、ニカラック　ＭＸ－２８０（（株）三和ケミカル製）０．５ｇをガンマブチロラクトン３０ｇに溶解させてワニスＦを得た。得られたワニスを前記手順にてシリコンウエハ上及びガラス基板上に塗布、熱硬化し、硬化膜の透過率、屈折率及びクラックの発生について評価を行った。
【００９８】
　実施例７
　実施例２の粒子径５ｎｍの”オプトレイクＴＲ－５０２”（商品名、触媒化成工業（株）製）の添加量を５０ｇから１４０ｇに変更し、他は実施例２と同様に行い、ワニスＧを得た。得られたワニスを用いて前記のように、シリコンウエハ上及びガラス基板上に樹脂膜を塗布、熱硬化し、硬化膜の透過率、屈折率及びクラックの発生について評価を行った。
【００９９】
　実施例８
　実施例２の粒子径５ｎｍの”オプトレイクＴＲ－５０２”（商品名、触媒化成工業（株

）製）の添加量を４０ｇに変更し、他は実施例２と同様に行い、のワニスＨを得た。得られたワニスを前記手順にてシリコンウエハ上及びガラス基板上に塗布、熱硬化し、硬化膜の透過率、屈折率及びクラックの発生について評価を行った。

【０１００】

実施例９

実施例１の粒子径５ｎｍの”オプトレイクＴＲ－５０２”（商品名、触媒化成工業（株）製）を粒子径５ｎｍの酸化ジルコニウム粒子（（株）高純度化学研究所製）１０ｇに変更し、他は実施例１と同様に行い、ワニスＩを得た。得られたワニスを前記手順にてシリコンウエハ上及びガラス基板上に塗布、熱硬化し、硬化膜の透過率、屈折率及びクラックの発生について評価を行った。

【０１０１】

実施例１０

実施例３の粒子径１０ｎｍの”オプトレイクＴＲ－５０５”（商品名、触媒化成工業（株）製）を粒子径２５ｎｍの酸化スズ－酸化ジルコニウム複合粒子ゾル（触媒化成工業（株）製）に変更し、他は実施例３と同様に行い、ワニスＪを得た。得られたワニスを前記手順にてシリコンウエハ上及びガラス基板上に塗布、熱硬化し、硬化膜の透過率、屈折率及びクラックの発生について評価を行った。

【０１０２】

実施例１１

実施例２の粒子径５ｎｍの”オプトレイクＴＲ－５０２”（商品名、触媒化成工業（株）製）を粒子径１５ｎｍの酸化アルミニウム－酸化チタン複合粒子ゾルに変更し、ワニスＫを得た。得られたワニスを前記手順にてシリコンウエハ上及びガラス基板上に塗布、熱硬化し、硬化膜の透過率、屈折率及びクラックの発生について評価を行った。

【０１０３】

実施例１２

実施例５の２，２－ビス（３－アミノ－４－ヒドロキシフェニル）ヘキサフルオロプロパン１６．９３ｇを１８．３ｇ（０．０５モル）に変更し、さらに粒子径５ｎｍの”オプトレイクＴＲ－５０４”（商品名、触媒化成工業（株）製）を、粒子径１０ｎｍの酸化スズ粒子（（株）高純度化学研究所製）２０ｇに変更し、他は、実施例５と同様に行い、ワニスＬを得た。得られたワニスを前記手順にてシリコンウエハ上及びガラス基板上に塗布、熱硬化し、硬化膜の透過率、屈折率及びクラックの発生について評価を行った。

【０１０４】

実施例１３

実施例２にさらに粒子径２５ｎｍの酸化アルミニウム－酸化ジルコニウムゾルを１００ｇ添加し、他は、実施例２と同様に行い、ワニスＭを得た。得られたワニスを前記手順にてシリコンウエハ上及びガラス基板上に塗布、熱硬化し、硬化膜の透過率、屈折率及びクラックの発生について評価を行った。

【０１０５】

実施例１４

実施例３にさらに粒子径１５ｎｍの酸化アルミニウム－酸化チタンゾルを５０ｇ添加し、他は、実施例２と同様に行い、ワニスＮを得た。得られたワニスを前記手順にてシリコンウエハ上及びガラス基板上に塗布、熱硬化し、硬化膜の透過率、屈折率及びクラックの発生について評価を行った。

【０１０６】

実施例１５

実施例１の粒子径５ｎｍの”オプトレイクＴＲ－５０２”（商品名、触媒化成工業（株）製）を３００ｇに変更する他は、実施例１と同様に行い、ワニスＯを得た。得られたワニスを前記手順にて用いて前記のように、シリコンウエハ上及びガラス基板上に樹脂膜を塗布、熱硬化し、硬化膜の透過率、屈折率及びクラックの発生について評価を行った。

【０１０７】

実施例１６
実施例３のＭＸ－２７０の添加量を１０ｇに変更する他は、実施例３と同様に行い、ワニスＰを得た。得られたワニスを前記手順にて用いて前記のように、シリコンウエハ上及びガラス基板上に樹脂膜を塗布、熱硬化し、硬化膜高屈折率樹脂の透過率、屈折率及びクラックの発生について評価を行った。
【０１０８】
比較例１
実施例１の粒子径５ｎｍの”オプトレイクＴＲ－５０２”（商品名、触媒化成工業（株）製）を用いない他は、実施例１と同様に行い、ワニスＱを得た。得られたワニスを前記手順にてシリコンウエハ上及びガラス基板上に塗布、熱硬化し、硬化膜の透過率、屈折率及びクラックの発生について評価を行った。
【０１０９】
比較例２
実施例２の粒子径５ｎｍの”オプトレイクＴＲ－５０２”（商品名、触媒化成工業（株）製）を粒子径６０ｎｍの”オプトレイクＴＲ－５０６”（商品名、触媒化成工業（株）製）に変更し、他は実施例２と同様に行い、ワニスＲを得た。得られたワニスを前記手順にてシリコンウエハ上及びガラス基板上に塗布、熱硬化し、硬化膜の透過率、屈折率及びクラックの発生について評価を行った。
【０１１０】
比較例３
実施例３の粒子径１０ｎｍの”オプトレイクＴＲ－５０５”（商品名、触媒化成工業（株）製）を粒子径３５ｎｍの”オプトレイクＴＲ－５０９”（商品名、触媒化成工業（株）製）に変更し、他は実施例３と同様に行い、ワニスＳを得た。得られたワニスを前記手順にてシリコンウエハ上及びガラス基板上に塗布、熱硬化し、硬化膜の透過率、屈折率及びクラックの発生について評価を行った。
【０１１１】
比較例４
実施例３のＭＸ－２７０を添加しない他は、実施例３と同様に行い、ワニスＴを得た。得られたワニスを前記手順にてシリコンウエハ上及びガラス基板上に塗布、熱硬化し、硬化膜の透過率、屈折率及びクラックの発生について評価を行った。
【０１１２】
比較例５
実施例２に合成例５で得られたキノンジアジド化合物（１）２ｇを添加する他は、実施例２と同様に行い、感光性樹脂組成物を得た。得られた感光性樹脂組成物を前記手順にてシリコンウエハ上及びガラス基板上に塗布、熱硬化し、硬化膜の透過率、屈折率及びクラックの発生について評価を行った。
【０１１３】
実施例１～１６、比較例１～５の評価結果を表１～表２に示す。
【０１１４】

【表１】

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10
透過率	400nm	95.2%	96.2%	94.2%	91.3%	92.2%	92.3%	95.1%	93.0%	92.1%	93.5%
	450nm	98.1%	98.2%	97.7%	95.5%	96.0%	94.2%	97.2%	95.5%	98.0%	96.9%
屈折率		1.80	1.80	1.79	1.89	1.83	1.81	1.82	1.80	1.78	1.79
クラック		無	無	無	無	無	無	無	無	無	無

【０１１５】

【表２】

		実施例１１	実施例１２	実施例１３	実施例１４	実施例１５	実施例１６	比較例１	比較例２	比較例３	比較例４	比較例5
透過率	400nm	94.0%	93.7%	91.9%	92.3%	90.1%	90.7%	95.2%	65.3%	77.2%	94.4%	78.2%
	450nm	97.1%	94.4%	98.2%	95.6%	93.0%	94.3%	97.0%	78.9%	80.5%	97.7%	82.5%
屈折率		1.81	1.82	1.89	1.86	1.82	1.78	1.72	測定できず	1.78	測定できず	1.79
クラック		無	無	無	無	無	無	無	有	無	有	無

フロントページの続き

(51)Int.Cl.　　　　　　　　　　F I

Ｃ０８Ｇ　73/22	***(2006.01)***	Ｃ０８Ｇ	73/22
Ｃ０８Ｋ　5/21	***(2006.01)***	Ｃ０８Ｋ	5/21

審査官　松岡　弘子

(56)参考文献　特開２００５－０４１９３６（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－３３１０６９（ＪＰ，Ａ）
特開平１１－０１２４６５（ＪＰ，Ａ）
特開２００１－３５４８５３（ＪＰ，Ａ）
特開２００１－２３５８６０（ＪＰ，Ａ）
特開平０４－０１３７６３（ＪＰ，Ａ）
１０８８９の化学商品，日本，化学工業日報社，１９８９年　1月２５日，９１７頁

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ０８Ｌ　７９／０４
Ｃ０８Ｇ　７３／１０
Ｃ０８Ｇ　７３／２２
Ｃ０８Ｋ　３／００
Ｃ０８Ｋ　５／１３
Ｃ０８Ｋ　５／２１
Ｇ０２Ｂ　１／０４