

(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
2010年6月24日(24.06.2010)

PCT

(10) 国際公開番号

WO 2010/071134 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 292/00 (2006.01) H01L 21/027 (2006.01)
C08F 2/44 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2009/070917
- (22) 国際出願日: 2009年12月15日(15.12.2009)
- (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 2008-318895 2008年12月15日(15.12.2008) JP
特願 2009-157257 2009年7月1日(01.07.2009) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 旭硝子株式会社(ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区有楽町一丁目12番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 野本 英男(NOMOTO, Hideo) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区有楽町一丁目12番1号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 川口 泰秀(KAWAGUCHI, Yasuhide) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区有楽町一丁目12番1号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 笹倉 英史(SASAKURA, Hideshi) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区有楽町一丁目12番1号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 泉名 謙治, 外(SENMYO, Kenji et al.); 〒1010035 東京都千代田区神田紺屋町17番地 S I A 神田スクエア4階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, 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, IS, JP, KE, KG, KM, 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, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, 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: PHOTO-CURING MATERIAL MANUFACTURING METHOD, AND PHOTO-CURING MATERIAL AND ARTICLE

(54) 発明の名称: 光硬化性材料の製造方法、光硬化性材料および物品

(57) Abstract: Disclosed are a photo-curing material capable of forming a hardened material with high transparency and a high refractive index, a method for easily manufacturing the material, and an article with high transparency and a high refractive index. The photo-curing material is obtained with a manufacturing method comprising: a step (i) wherein a polymerizable component (A) comprised of one or more types of a compound (a) having a (meth)acryloyloxy group, and a compound (B) having a mercapto group and a carboxy group are made to react, obtaining a surface modifier (C) which has a carboxy group derived from the compound (B) at a terminal; a step (ii) wherein the surface of an inorganic particulate (D) is modified with the surface modifier (C), obtaining a surface-modified inorganic particulate (E); and a step (iii) wherein a photo-curing material, which contains the surface-modified inorganic particulate (E), a polymerizable component (F) comprised of one or more types of a compound (f) having a (meth)acryloyloxy group, and a photopolymerization initiator (G), is obtained.

(57) 要約: 透明性の高い高屈折率の硬化物を形成できる光硬化性材料、該材料を簡便に製造できる方法および透明性の高い高屈折率の物品を提供する。(i) (メタ)アクリロイルオキシ基を有する化合物(a)の1種以上からなる重合性成分(A)と、メルカプト基およびカルボキシ基を有する化合物(B)とを反応させ、前記化合物(B)に由来するカルボキシ基を末端に有する表面修飾剤(C)を得る工程と、(ii) 無機微粒子(D)の表面を前記表面修飾剤(C)で修飾して、表面修飾無機微粒子(E)を得る工程と、(iii) 前記表面修飾無機微粒子(E)と、(メタ)アクリロイルオキシ基を有する化合物(f)の1種以上からなる重合性成分(F)と、光重合開始剤(G)とを含む光硬化性材料を得る工程を有する製造方法で得られた光硬化性材料を用いる。

WO 2010/071134 A1

明 細 書

発明の名称：光硬化性材料の製造方法、光硬化性材料および物品 技術分野

[0001] 本発明は、光硬化性材料の製造方法、該製造方法で得られた光硬化性材料および該光硬化性材料を用いて得られた物品に関する。

背景技術

[0002] 光学部材、記録メディア、半導体装置等の製造において微細パターンを短時間で形成する方法として、該微細パターンの反転パターンを表面に有するモールドを、基材の表面に配置された光硬化性材料に押しつけ、該光硬化性材料に光を照射し、該光硬化性材料を硬化させて、基材の表面に微細パターンを形成する方法（光ナノインプリント法）が知られている（特許文献1、2参照）。

[0003] ところで、光学部材（レンズアレイ、フォトニック結晶等）の用途では、屈折率が1.54以上であることが必要とされる場合がある。そのため、光硬化性材料の硬化物にも高い屈折率が求められる場合がある。

高屈折率化の手段としては、有機材料よりも屈折率が高い無機微粒子を、光硬化性材料中に分散させることが検討されている。

[0004] 無機微粒子を光硬化性材料中に分散させる方法としては、無機微粒子の表面を光硬化性材料と親和性の高い化合物によって修飾する方法が知られている（特許文献3）。

しかし、該方法で得られた無機微粒子は、硬化前の光硬化性材料への分散性はよいものの、光硬化性材料の硬化時に架橋に伴って押し出され、押し出された無機微粒子が析出または凝集し、硬化物の透明性を損なうことになる。

[0005] 光硬化性材料の硬化時にも無機微粒子の分散を保つ方法としては、親和性の高い化合物によって修飾された無機微粒子を、さらに、光硬化性材料と同じ反応点を有する化合物で修飾する方法が知られている（特許文献4）。

該方法で修飾された無機微粒子は、光硬化性材料と同じ反応点を有するため、光硬化性材料の硬化時に分散状態のまま硬化物中に固定される。しかし、該方法では、無機微粒子を修飾する化合物が嵩高くなり、設計通りの屈折率が得られない、屈折率が低下する等の問題が生ずる。

[0006] 光硬化性材料との反応点を導入する目的で、無機微粒子をアクリル酸で修飾する方法が提案されている（非特許文献1）。

アクリル酸の分子量は小さいため、無機微粒子を修飾する化合物が嵩高くなり、一見よい方法のように見える。しかし、アクリル酸だけでは、無機微粒子の表面の極性を十分に覆いきれないため、アクリル酸で修飾された無機微粒子は、極性が比較的高い。そのため、下記のような問題が生ずる。

[0007] (1) 無機微粒子は、通常、水系ゾルとして提供されるため、アクリル酸で修飾された無機微粒子を光硬化性材料に添加する前に、水系ゾルから有機溶媒で抽出する必要がある。しかし、アクリル酸で修飾された無機微粒子は、極性が比較的高い有機溶媒（メタノール等）にしか分散できない。そのため、抽出の前に、ろ過、溶媒置換等が必要となり、工程が増える。

(2) また、分散させる対象の光硬化性材料も、比較的極性の高いもの（非フッ素系の（メタ）アクリレート類等）に限られてしまう。

[0008] 疎水性の高い、フルオロ（メタ）アクリレート類、フッ素系界面活性剤等を含む光硬化性材料へ、無機微粒子を分散させる場合、無機微粒子を修飾する化合物の嵩を極力抑えつつ、光硬化性材料への親和性を無機微粒子に付与し、かつ光硬化性材料との反応点をも導入する必要がある。しかし、上述するように、従来の方法では、無機微粒子を修飾する化合物の嵩を極力抑えつつ、光硬化性材料への親和性を無機微粒子に付与し、かつ光硬化性材料との反応点をも導入することは困難である。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：米国特許第6696220号明細書

特許文献2：特開2004-071934号公報

特許文献3：特開2007-314773号公報

特許文献4：特開2008-201853号公報

非特許文献

- [0010] 非特許文献1：「高屈折率チオアクリレート樹脂／TiO₂-ZrO₂超微粒子ナノコンポジットの調製とそのキャラクタリゼーション」、Polymer Preprints, Japan、第57巻、第2号、2008年、p. 3480-3481

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0011] 本発明は、透明性の高い高屈折率の硬化物を形成できる光硬化性材料、該材料を簡便に製造できる方法および透明性の高い高屈折率の物品を提供する。

課題を解決するための手段

- [0012] 本発明の光硬化性材料の製造方法は、下記の工程(i)～(iii)を有する。

(i) (メタ)アクリロイルオキシ基を有する化合物(a)の1種以上からなる重合性成分(A)と、メルカプト基およびカルボキシ基を有する化合物(B)とを反応させ、前記化合物(B)に由来するカルボキシ基を末端に有する表面修飾剤(C)を得る工程。

(ii) 無機微粒子(D)の表面を前記表面修飾剤(C)で修飾して、表面修飾無機微粒子(E)を得る工程。

(iii) 前記表面修飾無機微粒子(E)と、(メタ)アクリロイルオキシ基を有する化合物(f)の1種以上からなる重合性成分(F)と、光重合開始剤(G)とを含む光硬化性材料を得る工程。

- [0013] 前記工程(i)における前記重合性成分(A)のモル数が、前記化合物(B)のモル数の0.5～10倍であることが好ましい。

前記工程(ii)における無機微粒子(D)の質量が、前記工程(i)で用

いた化合物（B）の質量の0.2～10倍であることが好ましい。

また、原料の仕込み割合の表示で、前記重合性成分（A）、前記化合物（B）、前記無機微粒子（D）、前記重合性成分（F）および前記光重合開始剤（G）の合計（100質量%）のうち、前記重合性成分（A）および前記重合性成分（F）の合計が、10～98.8質量%であり、前記化合物（B）が、0.01～28質量%であり、前記無機微粒子（D）が、0.1～75質量%であり、前記光重合開始剤（G）が、0.1～9質量%であることが好ましい。

[0014] 前記化合物（B）のpKaが、4.4以下であることが好ましい。

前記化合物（B）が、下記の条件（1）～（3）を満足することが好ましい。

条件（1）：メルカプト基を1つ以上有する。

条件（2）：カルボキシ基を1つ以上有する。

条件（3）：1級アミノ基を有していない。

[0015] 前記化合物（B）が、炭素数2～20の脂肪族カルボン酸であって、少なくともカルボキシル基の α 位、 β 位、 γ 位のいずれかにメルカプト基を有し、1級アミノ基を有しない化合物であることが好ましい。

前記化合物（B）の分子量が、600以下であることが好ましい。

[0016] 前記無機微粒子（D）が、金属酸化物の微粒子であることが好ましい。

前記金属酸化物が、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化アルミニウム、チタン酸バリウム、酸化セリウム、酸化スズ、酸化亜鉛、酸化タンタル、酸化マンガン、酸化ニッケル、酸化鉄、酸化ケイ素、酸化ニオブ、酸化ランタンおよび酸化ガドリニウムからなる群から選ばれる1種以上であることが好ましい。

前記無機微粒子（D）の平均一次粒子径が、2～100nmであることが好ましい。

[0017] 前記重合性成分（F）が、フッ素原子を有し、かつ（メタ）アクリロイルオキシ基を1つ以上有する化合物（f2）を含むことが好ましい。

前記重合性成分（F）が、（メタ）アクリロイルオキシ基を2つ以上有する化合物（f1）（ただし、化合物（f2）を除く。）、フッ素原子を有し、かつ（メタ）アクリロイルオキシ基を1つ以上有する化合物（f2）および（メタ）アクリロイルオキシ基を1つ有する化合物（f3）（ただし、化合物（f2）を除く。）からなり、前記化合物（f1）、前記化合物（f2）および前記化合物（f3）の合計（100質量%）のうち、前記化合物（f1）が、15～70質量%であり、前記化合物（f2）が、5～45質量%であり、前記化合物（f3）が、10～65質量%であることが好ましい。

[0018] 前記重合性成分（A）が、前記重合性成分（F）を構成する前記化合物（f）のうちの1種以上からなることが好ましい。

前記重合性成分（A）が、前記重合性成分（F）と同一の重合性成分であることが好ましい。

[0019] 本発明の光硬化性材料は、本発明の製造方法で得られたものであることを特徴とする。

本発明の光硬化性材料は、実質的に溶媒を含まないことが好ましい。

本発明の物品は、本発明の光硬化性材料を硬化してなるもの、または、基材の表面に、本発明の光硬化性材料を硬化してなる硬化膜を有するものであることを特徴とする。

発明の効果

[0020] 本発明の光硬化性材料の製造方法によれば、透明性の高い高屈折率の硬化物を形成できる光硬化性材料を簡便に製造できる。

本発明の光硬化性材料は、透明性の高い高屈折率の硬化物を形成できる。

本発明の物品は、透明性および屈折率が高い。

図面の簡単な説明

[0021] [図1] 表面に微細パターンを有する成形体の製造方法の一例を示す断面図である。

[図2] 表面に微細パターンを有する成形体の製造方法の他の例を示す断面図で

ある。

[図3] 表面に微細パターンを有する成形体の一例を示す断面図である。

[図4] 表面に微細パターンを有する成形体の他の例を示す断面図である。

発明を実施するための形態

[0022] 本明細書においては、式 (f 2 1) で表される化合物を化合物 (f 2 1) と記す。他の式で表される化合物も同様に記す。また、本明細書においては、(メタ)アクリロイルオキシ基は、アクリロイルオキシ基またはメタクリロイルオキシ基を意味する。また、本明細書においては、(メタ)アクリレートは、アクリレートまたはメタクリレートを意味する。

[0023] <光硬化性材料の製造方法>

本発明の光硬化性材料の製造方法は、下記の工程 (i) ~ (iii) を有する方法である。

(i) (メタ)アクリロイルオキシ基を有する化合物 (a) の 1 種以上からなる重合性成分 (A) と、メルカプト基およびカルボキシ基を有する化合物 (B) とを反応させ、化合物 (B) に由来するカルボキシ基を末端に有する表面修飾剤 (C) を得る工程。

(ii) 無機微粒子 (D) の表面を表面修飾剤 (C) で修飾して、表面修飾無機微粒子 (E) を得る工程。

(iii) 表面修飾無機微粒子 (E) と、(メタ)アクリロイルオキシ基を有する化合物 (f) の 1 種以上からなる重合性成分 (F) と、光重合開始剤 (G) とを含む光硬化性材料を得る工程。

[0024] 工程 (i) :

工程 (i) は、重合性成分 (A) と化合物 (B) とを反応させ、化合物 (B) に由来するカルボキシ基を末端に有する表面修飾剤 (C) を得る工程である。

[0025] (重合性成分 (A))

重合性成分 (A) は、化合物 (a) の 1 種以上からなる重合性成分である。

。

化合物（a）は、（メタ）アクリロイルオキシ基を有する化合物であり、後述する化合物（f）として例示するものと同様のものが挙げられる。

[0026] 重合性成分（A）としては、表面修飾無機微粒子（E）の重合性成分（F）への分散性の点から、後述する重合性成分（F）を構成する化合物（f）のうちの1種以上からなる重合性成分が好ましく、重合性成分（F）と同一の重合性成分がより好ましい。同一の重合性成分とは、化合物の種類および割合が同一であることを意味する。

[0027] （化合物（B））

化合物（B）は、メルカプト基およびカルボキシ基を有する化合物である。

メルカプト基は、重合性成分（A）の（メタ）アクリロイルオキシ基の炭素-炭素不飽和二重結合と反応する。これにより、無機微粒子（D）と結合できる化合物（B）に由来するカルボキシ基と、重合性成分（F）との親和性が高く、かつ重合性成分（F）との反応点となる重合性成分（A）に由来する構造とを有する表面修飾剤（C）が得られる。また、工程（i）において未反応のメルカプト基であっても、重合性成分（F）との反応点となる。

[0028] メルカプト基は、保護基によって保護されていてもよい。該場合、保護基を外してから重合性成分（A）と反応させてもよく、脱保護条件下で重合性成分（A）と反応させてもよい。保護基としては、トリチル基、ベンジル基、ジスルフィド結合等の既知の保護基が挙げられる。

[0029] 化合物（B）中のカルボキシ基の数は、1つであってもよく、複数であってもよい。複数の場合は、2であることが好ましい。

[0030] 化合物（B）は、その pK_a が4.4以下であることが好ましい。本発明においては、化合物（B）に由来するカルボキシ基を末端に有する表面修飾剤（C）を用いて無機微粒子（D）を修飾し、表面修飾無機微粒子（E）を得る。このとき、表面修飾剤（C）のカルボキシ基が十分に解離していることが好ましい。化合物（B）の pK_a が4.4以下であれば、表面修飾剤（C）のカルボキシ基が十分に解離し、無機微粒子（D）の修飾が円滑に進行

する。化合物（B）の pK_a の下限値は、特に限定されるものではないが、通常入手しうる化合物の種類や、本発明によって得られる光硬化性材料の硬化物の耐久性等の理由から、 -2 が好ましく、 0 が特に好ましい。よって、化合物（B）の pK_a の範囲は、 $-2 \sim 4$ 、 4 が好ましく、 $0 \sim 4$ 、 3 が特に好ましい。

なお、本発明における化合物（B）の pK_a は、 20°C において、化合物（B）の水溶液の pH を測定し、該測定値から算出した値である。

[0031] 化合物（B）としては、表面修飾剤（C）の無機微粒子（D）への結合性、表面修飾無機微粒子（E）の重合性成分（F）への分散性の点から、下記の条件（1）～（3）を満足する化合物が好ましい。

条件（1）：メルカプト基を1つ以上有する。

条件（2）：カルボキシ基を1つ以上有する。

条件（3）：1級アミノ基を有していない。

[0032] 化合物（B）に由来するカルボキシ基は、無機微粒子（D）の表面と結合する。カルボキシ基が十分に解離していると、無機微粒子（D）の表面と結合しやすい。よって、化合物（B）は、カルボキシ基の酸性度を調整するように、置換基を有していてもよい。

[0033] 化合物（B）における置換基の種類、数や置換する位置は、化合物（B）全体として、化合物（B）中のカルボキシ基（ひいては、表面修飾剤（C）中のカルボキシ基）が無機微粒子（D）の表面と結合できるような酸性度を持つように調整されればよい。

[0034] 置換基としては、たとえば、以下の官能基または該官能基を有するものが挙げられる。

N-アセチルアミノ基等のN-アシルアミノ基、2級アミノ基、3級アミノ基、4級アンモニウム基、イミノ基、ハロゲン原子、アルコキシ基、水酸基、ホルミル基、ケト基、カルボキシ基、酸塩化物、エステル基、アミド基、シアノ基、ニトロソ基、ニトロ基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、フェニル基、シクロアルキル基、複素環基、チオエーテル基、メルカ

プト基、スルホニル基、Fmoc（9-フルオレニルメチルオキシカルボニル）基等。

これらのうち、ハロゲン原子、ケト基、カルボキシ基、シアノ基、ニトロ基など、一般的に電子吸引的な性質を有すると解される置換基が好ましいが、他の置換基と、N-アシルアミノ基の組合せや置換位置等により、化合物（B）のカルボキシル基が、無機微粒子（D）の修飾のために適切な解離状態を取れる範囲において、一般的に電子供与的な性質を有すると解される基も適宜組み合わせることができる。

なお、置換基がメルカプト基の場合、該メルカプト基をもって条件（1）も同時に満たしているとしてもよい。

[0035] また、化合物（B）は、1級アミノ基を有していないことが好ましい。1級アミノ基を有する場合、工程（ii）において無機微粒子（D）が凝集しやすい。また、経時的にカルボキシ基と反応して着色の原因になる。

[0036] さらに、化合物（B）は、炭素数2～20の脂肪族カルボン酸であって、少なくともカルボキシル基の α 位、 β 位、 γ 位のいずれかにメルカプト基を有し、1級アミノ基を有していない化合物であることが好ましい。ここでの「炭素数」とは、カルボキシル基（-COOH）中の炭素原子も含めた数である。

該脂肪族カルボン酸の、カルボキシル基を除いた部位構造は、直鎖構造であっても分岐構造であってもよい。また、不飽和結合を含んでいてもよい。該部位としては、直鎖または分岐構造の脂肪族飽和炭化水素基であることが好ましい。また、該脂肪族カルボン酸は、前記のように置換基を有していてもよい。化合物（B）としては、アミノ基がアシル基で置換されたシステイン誘導体も好ましい。

[0037] 化合物（B）の分子量は、600以下が好ましく、400以下がより好ましい。分子量が600を超えると、長鎖アルキル基等により、重合性成分（A）、重合性成分（F）および有機溶媒に対する親和性は高まるものの、分子が高くなるために、重合性成分（A）および重合性成分（F）の光学物

性と無機微粒子（D）の光学物性とから得ようとする光学物性が、設計通りの結果をもたらさなかったり、目標とする屈折率から下がってしまったりする。また、無機微粒子（D）への結合性および重合性成分（F）への親和性に寄与しない部分の肥大化により、工程（ii）で得られる表面修飾無機微粒子（E）の抽出液における分散安定性、光硬化性材料を光硬化させる際の凝集抑制作用を損なってしまう。

[0038] 化合物（B）としては、下記の化合物が挙げられる。各化合物の括弧内は分子量である。該化合物のメルカプト基が保護基で保護されていてもよいし、該化合物同士がジスルフィド結合したものであってもよい、さらに置換基を有するものであってもよい。

[0039] N-アセチルシステイン（163.2）、
N-プロピオニルシステイン（177.2）、
N-ブタノイルシステイン（191.3）、
N-ヘキサノイルシステイン（219.3）、
N-オクタノイルシステイン（247.4）、
N-デカノイルシステイン（275.4）、
N-ドデカノイルシステイン（303.5）、
N-テトラデカノイルシステイン（331.5）、
N-ヘキサデカノイルシステイン（359.6）、
N-オクタデカノイルシステイン（387.6）、
N-アセチルホモシステイン（177.2）、
アセチルアミノメルカプト酢酸（149.2）、
Fmoc-システイン（343.4）、
Fmoc-S-トリチルシステイン（585.7）、
Fmoc-S-ベンジルシステイン（433.5）、
N-メチルシステイン（135.2）、
N,N-ジメチルシステイン（149.2）、
2-エチルアミノ-3-メルカプトプロピオン酸（149.2）、

2-プロピルアミノ-3-メルカプトプロピオン酸 (163. 2)、
チオグリコール酸 (92. 1)、
2-メルカプトプロピオン酸 (106. 1)、
2-メルカプト酪酸 (120. 2)、
2-メルカプト-3-メチル酪酸 (134. 2)、
2-メルカプトペンタン酸 (134. 2)、
2-メルカプト-3-メチルペンタン酸 (148. 2)、
2-メルカプト-4-メチルペンタン酸 (148. 2)、
2-メルカプトヘキサン酸 (148. 2)、
2-メルカプト-3-メチルヘキサン酸 (162. 3)、
2-メルカプトヘプタン酸 (162. 3)、
2-メルカプトオクタン酸 (176. 3)、
2-メルカプトノナン酸 (190. 3)、
2-メルカプトデカン酸 (204. 3)、
2-メルカプトウンデカン酸 (218. 4)、
2-メルカプトドデカン酸 (232. 4)、
2-メルカプトテトラデカン酸 (260. 4)、
2-メルカプトヘキサデカン酸 (288. 5)、
2-メルカプトオクタデカン酸 (316. 5)、
2, 3-ジメルカプトプロピオン酸 (138. 2)、
2, 3-ジメルカプトコハク酸 (188. 2)、
2-フルオロ-3-メルカプトプロピオン酸 (124. 1)、
2-クロロ-3-メルカプトプロピオン酸 (140. 6)、
2-ブロモ-3-メルカプトプロピオン酸 (185. 0)、
2-アイオド-3-メルカプトプロピオン酸 (232)、
2-ヒドロキシ-3-メルカプトプロピオン酸 (122. 1)、
2-ヒドロキシ-4-メルカプト酪酸 (136. 2)、
2-フェニル-3-メルカプトプロピオン酸 (182. 2)、

3-アセチルアミノ-3-メルカプトプロピオン酸 (163. 2)、
N-メトキシカルボニルシステイン (179. 2)、
N-エトキシカルボニルシステイン (193. 2)、
N-カルボキシシステイン (165. 2)、
3-メルカプトプロピオン酸 (106. 1)、
3-メルカプト酪酸 (120. 2)、
3-メルカプト-2-メチル酪酸 (134. 2)、
3-メルカプトペンタン酸 (134. 2)、
3-メルカプト-4-メチルペンタン酸 (148. 2)、
3-メルカプトヘキサン酸 (148. 2)、
3-メルカプトノナン酸 (190. 3)、
3-メルカプトデカン酸 (204. 3)、
2-メルカプトコハク酸 (150. 2)、
2-メルカプトメチルコハク酸 (164. 2)、
2-メルカプトマロン酸 (136. 1)、
3-ヒドロキシー-4-メルカプト酪酸 (136. 2)、
2-メルカプト安息香酸 (154. 2)、
3-メルカプト安息香酸 (154. 2)、
4-メルカプト安息香酸 (154. 2)、
テトラフルオロ-4-メルカプト安息香酸 (226. 15)、
2-メルカプトメチル安息香酸 (168. 2)、
3-メルカプトメチル安息香酸 (168. 2)、
4-メルカプトメチル安息香酸 (168. 2)、
2-メルカプトフェニル酢酸 (168. 2)、
3-メルカプトフェニル酢酸 (168. 2)、
4-メルカプトフェニル酢酸 (168. 2)、
2-メルカプトメチルフェニル酢酸 (182. 2)、
3-メルカプトメチルフェニル酢酸 (182. 2)、

4-メルカプトメチルフェニル酢酸（182.2）、
 α -メルカプトメチルフェニル酢酸（182.2）等。

[0040] （表面修飾剤（C））

表面修飾剤（C）は、重合性成分（A）と化合物（B）とを反応させて得られる。

該反応は、重合性成分（A）の有する（メタ）アクリロイルオキシ基の炭素-炭素不飽和二重結合と化合物（B）の有するメルカプト基との反応、すなわちエン-チオール反応である。

重合性成分（A）と化合物（B）とを反応させる理由は、下記の通りである。

[0041] 有機物に対して親和性のない無機物を、有機物中に安定して分散させるためには、該有機物で無機物の表面を修飾することが理想的である。工程（i）においては、該理想的な状態に近づけるべく、無機微粒子（D）を分散させる重合性成分（F）と同種の重合性成分（A）に、化合物（B）を反応させることによって、無機微粒子（D）と結合できるカルボキシ基を導入する。これにより、工程（ii）において、重合性成分（F）と親和性が高い重合性成分（A）に由来する構造を、重合性成分（A）および無機微粒子（D）以外の第3成分の存在を極力減らした状態で、無機微粒子（D）の表面に導入できる。

[0042] 該反応は、たとえば、化合物（B）を有機溶媒に溶解し、これに重合性成分（A）、光重合開始剤を加え、光を照射することによって行われる。

該反応は、完全に行う必要はなく、未反応物が残存していてもよい。また、重合性成分（A）の一部が重合して得られた重合物の末端に化合物（B）が反応してもよい。

[0043] 重合性成分（A）のモル数は、化合物（B）のモル数の0.5～10倍が好ましく、0.9～5倍がより好ましい。重合性成分（A）のモル数が化合物（B）のモル数の0.5倍未満では、表面修飾剤（C）中に、未反応の化合物（B）、すなわち重合性成分（A）および重合性成分（F）との親和性

が充分ではない表面修飾剤が増えることになり、工程 (ii) において無機微粒子 (D) が凝集しやすくなる。重合性成分 (A) のモル数が化合物 (B) のモル数の 10 倍を超えると、表面修飾剤 (C) 中のカルボキシ基が相対的に少なくなるため、工程 (ii) において無機微粒子 (D) を十分に抽出できない。

[0044] 有機溶媒は、重合性成分 (A)、化合物 (B) および光重合開始剤を溶解でき、かつこれらと反応しないものであればよく、水への溶解度が低い有機溶媒が好ましい。有機溶媒には、化合物 (B) を 10~200 mg/mL の範囲で溶解することが好ましい。

[0045] 光重合開始剤としては、後述する光重合開始剤 (G) として例示するものと同様のものが挙げられる。

光重合開始剤の添加量は、重合性成分 (A) および化合物 (B) の合計 100 質量部に対して、0.1~5 質量部が好ましい。

[0046] 光の種類は、光重合開始剤に応じて適宜選択すればよく、たとえば、365 nm に主波長を有する紫外線が挙げられる。

光の照射時間は、たとえば、10 mW の照射密度であれば、1 分~3 時間である。

工程 (i) における反応は、2 段階以上に分けて行ってもよい。

[0047] 工程 (ii) :

工程 (ii) は、無機微粒子 (D) の表面を表面修飾剤 (C) で修飾して、表面修飾無機微粒子 (E) を得る工程である。

[0048] (無機微粒子 (D))

無機微粒子 (D) としては、金属酸化物の微粒子が好ましい。

金属酸化物としては、周期表 4 族に属する金属、周期表 13 族に属する金属、および周期表 14 族に属する金属からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の金属の酸化物が挙げられる。

周期表 4 族に属する金属としては、Ti、Zr、Hf 等が挙げられる。

周期表 13 族に属する金属としては、Al、Ga、In 等が挙げられる。

周期表 14 族に属する金属としては、Si、Ge、Sn、Pb 等が挙げられる。

[0049] 金属酸化物としては、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化アルミニウム、チタン酸バリウム、酸化セリウム、酸化スズ、酸化亜鉛、酸化タンタル、酸化マンガン、酸化ニッケル、酸化鉄、酸化ケイ素、酸化ニオブ、酸化ランタン、酸化ガドリニウムが好ましい。

[0050] 無機微粒子 (D) の平均一次粒子径は、2 nm~100 nm が好ましく、4 nm~60 nm がより好ましい。平均一次粒子径が 100 nm 以下であれば、可視光領域における硬化物の透明性を維持できる。平均一次粒子径が 2 nm 以上であれば、微粒子の総比表面積の肥大に伴う、化合物 (B) の必要量の増大が避けられる。

無機微粒子 (D) の平均一次粒子径は、分散液の状態にて動的散乱法で測定される。

[0051] 金属酸化物の微粒子は、その界面において結晶構造が崩れていることから、金属酸化物の微粒子の一部または全部が水酸化物となってもよい。

無機微粒子 (D) は、1 種を単独で用いてもよく、2 種以上を併用してもよく、2 種以上から構成される複合金属酸化物の微粒子であってもよい。

[0052] 無機微粒子 (D) の形態は、粉体、溶媒 (分散媒) に分散した分散液 (ゾル) 等が挙げられ、硬化物の透明性の点から、分散液が好ましく、該溶媒の主成分が水である水系分散液がより好ましい。

水系分散液中の無機微粒子 (D) の濃度は、1~35 質量% が好ましく、2~20 質量% がより好ましい。濃度が薄すぎると、水系分散液からの表面修飾無機微粒子 (E) の抽出効率が悪くなる。濃度が濃すぎると、水系分散液から表面修飾無機微粒子 (E) を抽出する際にかかる機械的ストレスにより、水系分散液中で無機微粒子 (D) が凝集を起こしてしまう。

[0053] (表面修飾無機微粒子 (E))

表面修飾無機微粒子 (E) は、無機微粒子 (D) の表面を表面修飾剤 (C) で修飾して得られる。該修飾は、たとえば、水への溶解度の低い有機溶媒

に表面修飾剤（C）を溶解した溶液と、無機微粒子（D）の水系ゾルとを混合し、表面修飾無機微粒子（E）を有機溶媒に抽出することによって行われる。

[0054] 無機微粒子（D）の質量は、工程（i）で用いた化合物（B）の質量の0.2～10倍が好ましく、0.67～10倍がより好ましい。無機微粒子（D）の質量が工程（i）で用いた化合物（B）の質量の10倍を超えると、無機微粒子（D）を十分に抽出できず、また、抽出しきれなかった無機微粒子（D）が凝集してしまう。無機微粒子（D）の質量が工程（i）で用いた化合物（B）の質量の0.2倍未満では、余った表面修飾剤（C）の界面活性作用により、表面修飾剤（C）の溶液と無機微粒子（D）の水系分散媒とが乳化してしまう。また、重合性成分（A）および重合性成分（F）に対して、最小限の表面修飾剤（C）で無機微粒子（D）を取り込もうとする目的に反する。

[0055] 無機微粒子（D）を抽出した後、水系溶媒を、デカンテーション、分液漏斗等の既知の方法により取り除くことにより、表面修飾無機微粒子（E）の抽出液を得る。

該抽出液が水を含む場合、ヘキサン等の疎水性の高い有機溶媒を、該抽出液に添加することで、該抽出液に溶け込んだ水をさらに除去できる。

[0056] 該抽出液は、後述の工程（iii）の前に、減圧留去等の既知の方法によって濃縮する、または、実質的に溶媒を含まない状態にすることが好ましい。該理由は、下記の通りである。

重合性成分（F）と親和性の高い重合性成分（A）に由来する構造を無機微粒子（D）の表面に導入したわけであるから、多少なりとも親和性の劣る溶媒は、できるだけ残存していないほうが、表面修飾無機微粒子（E）の抽出液の一時保管する際、または、工程（iii）にて重合性成分（F）を混合する際に、相分離や表面修飾無機微粒子（E）の凝集を抑制できる。減圧留去の際に、メタノール、エタノール等のアルコールを少量添加すると水が共沸するため、さらに好ましい。

[0057] 工程 (iii) :

工程 (iii) は、表面修飾無機微粒子 (E) と重合性成分 (F) と光重合開始剤 (G) とを含む光硬化性材料を得る工程である。

[0058] (重合性成分 (F))

重合性成分 (F) は、(メタ) アクリロイルオキシ基を有する化合物 (f) の1種以上からなる重合性成分である。化合物 (f) は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

重合性成分 (F) としては、硬化物の離型性、機械的強度、透明性の点から、化合物 (f 1)、化合物 (f 2) および化合物 (f 3) の3種の組み合わせが好ましい。

[0059] 化合物 (f 1) は、(メタ) アクリロイルオキシ基を2つ以上有する化合物(ただし、化合物 (f 2) を除く。)である。化合物 (f 1) 中の(メタ) アクリロイルオキシ基の数は2~10が好ましく、2~6が特に好ましい。

化合物 (f 1) としては、ビスフェノール類の(メタ) アクリレート、フルオレン骨格を有する(メタ) アクリレート、ナフタレン骨格を有する(メタ) アクリレート、グリコール類等のジオールの(メタ) アクリレート、グリセロールやトリメチロール等のトリオール類の(メタ) アクリレート、およびペンタエリスリトール等のテトラオールの(メタ) アクリレートが挙げられ、ジオールの(メタ) アクリレート、トリオール類の(メタ) アクリレート、およびテトラオールの(メタ) アクリレートが好ましい。

[0060] 化合物 (f 1) としては、下記化合物等が挙げられる。

ビスフェノールAジ(メタ) アクリレート、変性ビスフェノールAジ(メタ) アクリレート(エトキシ化ビスフェノールAジ(メタ) アクリレート、プロポキシ化ビスフェノールAジ(メタ) アクリレート、プロポキシ化エトキシ化ビスフェノールAジ(メタ) アクリレート、ビスフェノールAグリセロールジ(メタ) アクリレート、ビスフェノールAプロポキシレートグリセロールジ(メタ) アクリレート等。)、エトキシ化ビスフェノールFジ

(メタ) アクリレート、フルオレンジ (メタ) アクリレート、トリシクロデカンジメタノールジ (メタ) アクリレート、エチレングリコールジ (メタ) アクリレート、ジプロピレングリコールジ (メタ) アクリレート、1, 3-ブタンジオールジ (メタ) アクリレート、1, 4-ブタンジオールジ (メタ) アクリレート、グリセロール1, 3-ジグリセロレートジ (メタ) アクリレート、1, 6-ヘキサジオールエトキシレートジ (メタ) アクリレート、1, 6-ヘキサジオールプロポキシレートジ (メタ) アクリレート、1, 6-ヘキサジオールジ (メタ) アクリレート、3-ヒドロキシ-2, 2-ジメチルプロピオネートジ (メタ) アクリレート、1, 9-ノナンジオールジ (メタ) アクリレート、1, 10-デカンジオールジ (メタ) アクリレート、ジエチレングリコールジ (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、ネオペンチルグリコールプロポキシレートジ (メタ) アクリレート、ポリエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、プロピレングリコールジ (メタ) アクリレート、グリセロールジ (メタ) アクリレート、プロピレングリコールグリセロレートジ (メタ) アクリレート、ポリプロピレングリコールジ (メタ) アクリレート、ポリオキシエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、トリプロピレングリコールジ (メタ) アクリレート、トリエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、テトラエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、トリプロピレングリコールグリセロレートジ (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシ-3-アクリロイルオキシプロピル (メタ) アクリレート、2-メチル-1, 3-プロパンジオールジアクリレート、トリメチロールプロパンベンゾエートジ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールジ (メタ) アクリレートモノステアリル酸、トリメチロールプロパンエトキシレートメチルエーテルジ (メタ) アクリレート。

また、ジウレタンジ (メタ) アクリレート、ウレタン結合を二つ以上有する質量平均分子量400以上1600未満かつ25°Cにおける粘度が20 Pa・s以下である (メタ) アクリロイルオキシ基を2つ以上有するウレタン

モノマーもしくはオリゴマー等のウレタン結合を有するモノマーや、1, 3-ビス(3-メタクリロイロキシプロピル)-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサンのような、ケイ素原子を含むモノマーも採用できる。

[0061] トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンエトキシトリ(メタ)アクリレート、ポリエーテルトリ(メタ)アクリレート、グリセリンプロポキシトリ(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、エトキシ化イソシアヌル酸トリアクリレート、エトキシ化トリメチロールプロパントリアクリレート、プロポキシ化トリメチロールプロパントリアクリレート。

[0062] ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールエトキシテトラ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ(メタ)アクリレート、プロポキシ化ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、芳香族ウレタントリ(メタ)アクリレート、芳香族ウレタンテトラ(メタ)アクリレート、芳香族ウレタンヘキサ(メタ)アクリレート等。

[0063] 化合物(f1)は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。化合物(f1)の割合は、化合物(f1)、化合物(f2)および化合物(f3)の合計(100質量%)のうち、15~70質量%であり、25~60質量%が好ましい。化合物(f1)の量が15質量%以上であれば、硬化物の機械的強度が良好となる。化合物(f1)の量が70質量%以下であれば、硬化物が相分離することがない。

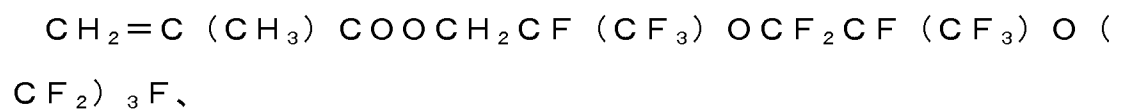
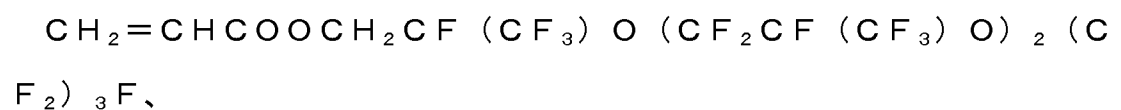
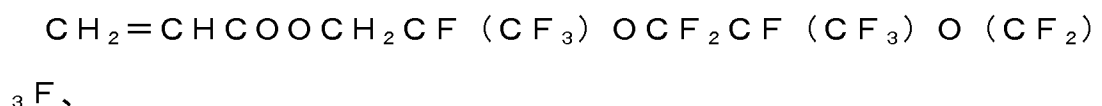
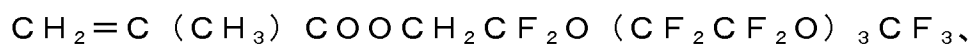
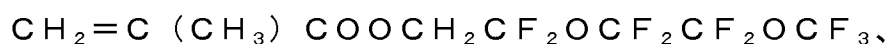
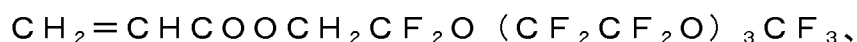
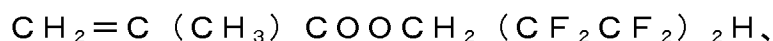
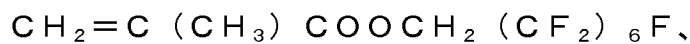
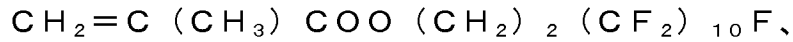
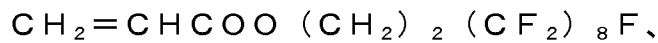
[0064] 化合物(f2)は、フッ素原子を有し、かつ(メタ)アクリロイルオキシ基を1つ以上有する化合物である。

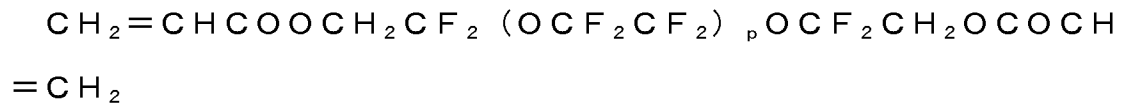
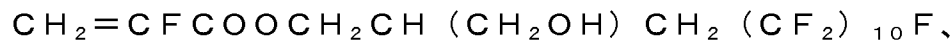
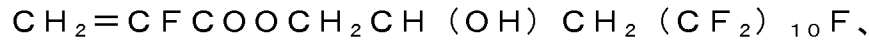
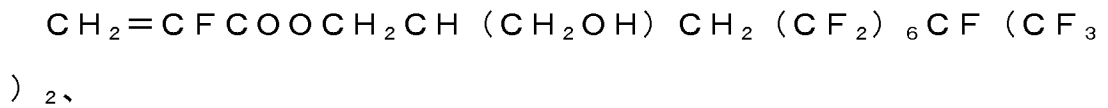
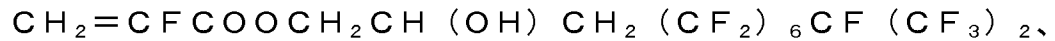
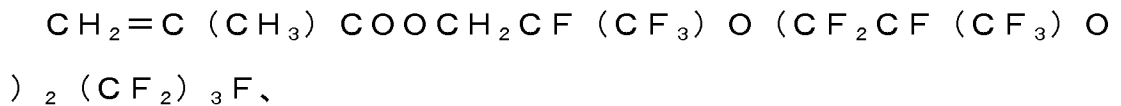
化合物(f2)としては、フルオロ(メタ)アクリレート類等が挙げられる。フルオロ(メタ)アクリレート類は、相溶性の点で好ましい。

[0065] フルオロ(メタ)アクリレート類としては、下記の化合物が挙げられる。

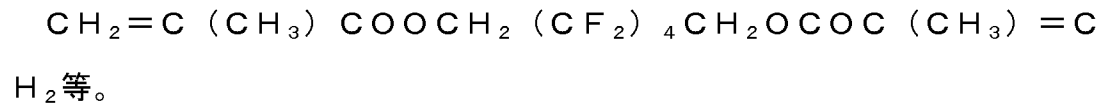
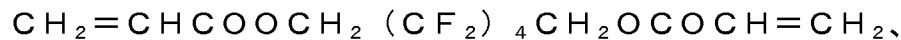
3-(パーフルオロ-3-メチルブチル)-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、

2, 2, 2-トリフルオロ-1-(トリフルオロメチル)エチル(メタ)アクリレート、



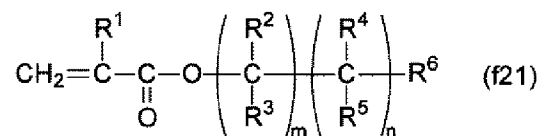


(ただし、 p は4~20の整数である。)、



[0066] フルオロ(メタ)アクリレート類としては、相溶性および環境特性の点から、化合物(f21)が好ましい。

[0067] [化1]



[0068] ただし、 R^1 は、水素原子またはメチル基であり、 R^2 および R^3 は、それぞれ水素原子または炭素数が1~4のアルキル基であり、 R^4 および R^5 は、それぞれフッ素原子、炭素数が1~4のパーフルオロアルキル基または炭素数が1~4のパーフルオロアルコキシ基であり、 R^6 は、水素原子またはフッ素原子であり、 m は、1~4の整数であり、 n は、1~16の整数である。 n は、相溶性の点から、1~10の整数が好ましく、環境特性の点から、3~6の整数がより好ましい。

[0069] 化合物(f2)は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよ

い。

化合物（f 2）の量は、化合物（f 1）、化合物（f 2）および化合物（f 3）の合計（100質量%）のうち、5～45質量%であり、15～35質量%が好ましい。化合物（f 2）の量が5質量%以上であれば、離型性に優れる硬化物を得ることができ、さらに光硬化性材料の泡立ちが抑えられる。光硬化性材料の泡立ちを抑制できることから、調製時にろ過がしやすくなり、さらにナノインプリントする時に泡の混入によるパターン形状の欠陥をなくすことができる。化合物（f 2）の量が45質量%以下であれば、均一に混合することができることから機械的強度の優れた硬化物を得ることができる。

[0070] 化合物（f 3）は、（メタ）アクリロイルオキシ基を1つ有する化合物（ただし、化合物（f 2）を除く。）である。

化合物（f 3）は、他の成分を溶解させる成分であり、かつ化合物（f 1）と化合物（f 2）との相溶性を向上させる成分である。化合物（f 1）と化合物（f 2）との相溶性がよければ、光硬化性材料の調製時の泡立ちが抑えられ、フィルターを通しやすくなる等、光硬化性材料の調製が容易となり、また、均一な光硬化性材料が得られる。さらに、均質な硬化物が得られることによって、離型性、機械的強度が充分に発揮できる。

[0071] 化合物（f 3）としては、下記の化合物が挙げられる。これらの化合物においては、エステル構造（COO-）の酸素原子には、炭素数1～30の有機基が結合していることが好ましい。有機基の炭素数は4～20が特に好ましく、4～12がとりわけ好ましい。

該有機基としては、直鎖アルキル基、分岐アルキル基、シクロアルキル基、アリール基で置換されたアルキル基、アリル基、橋かけ炭化水素基、オキシアルキレン鎖の繰り返し構造を有する基、芳香族基、複素環基等が挙げられる。これらの基は、窒素原子や酸素原子のようなヘテロ原子やケイ素原子で置換されていてもよく、水酸基やアミノ基等の官能基で置換されていてもよく、不飽和結合や遊離カルボキシル基を有していてもよい。

有機基としては、これらのうち、直鎖アルキル基、分岐アルキル基、シクロアルキル基、橋かけ炭化水素基が好ましい。

化合物（f3）としては、たとえば以下の化合物が挙げられる。

フェノキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル（メタ）アクリレート、フェノキシエチレングリコール（メタ）アクリレート、フェノキシジエチレングリコール（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、メトキシトリエチレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、2-（メタ）アクリロイロキシエチルヘキサヒドロフタル酸、ベヘニル（メタ）アクリレート、2-（メタ）アクリロイロキシエチルコハク酸、ステアリル（メタ）アクリレート、イソステアリル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、3-（トリメトキシシリル）プロピル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、エトキシエチル（メタ）アクリレート、メトキシエチル（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレート、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、アリル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、N,N-ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N,N-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、2-メチル-2-アダマンチル（メタ）アクリレート、2-エチル-2-アダマンチル（メタ）アクリレート、3-ヒドロキシ-1-アダマンチル（メタ）アクリレート、1-アダマンチル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、 β -カルボキシエチル（メタ）アクリレート、オクチル（メタ）アクリレート、デシル（メタ）アクリレート、（2-（tert-ブチルアミノ）エチル（メタ）アクリレート、1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル（メタ）アクリレート、n-ブチル（メタ）アクリレート、tert-ブチル（メタ）アクリレート、4-tert-ブチルシクロヘキシル（メタ）アクリレート等。

[0072] 化合物 (f 3) は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

化合物 (f 3) の量は、化合物 (f 1)、化合物 (f 2) および化合物 (f 3) の合計 (100質量%) のうち、10~65質量%であり、15~50質量%が好ましい。化合物 (f 3) の量が10質量%以上であれば、化合物 (f 1) と化合物 (f 2) との相溶性が良好となる。化合物 (f 3) の量が65質量%以下であれば、感度が1000mJ/cm²以下の値となり、光硬化性材料が良好な感度を示す。

[0073] (光重合開始剤 (G))

光重合開始剤 (G) としては、アセトフェノン系光重合開始剤、ベンゾイン系光重合開始剤、ベンゾフェノン系光重合開始剤、チオキサントン系光重合開始剤、 α -アミノケトン系光重合開始剤、 α -ヒドロキシケトン系光重合開始剤、 α -アシルオキシムエステル、ベンジル- α -エトキシカルボニル)- α -モノオキシム、アシルホスフィンオキサイド、グリオキシエステル、3-ケトクマリン、2-エチルアンスラキノン、カンファーキノン、テトラメチルチウラムスルフィド、アゾビスイソブチロニトリル、ベンゾイルペルオキシド、ジアルキルペルオキシド、tert-ブチルパーオキシピバレート等が挙げられ、感度および相溶性の点から、アセトフェノン系光重合開始剤、ベンゾイン系光重合開始剤、 α -アミノケトン系光重合開始剤またはベンゾフェノン系光重合開始剤が好ましい。

[0074] アセトフェノン系光重合開始剤としては、下記の化合物が挙げられる。

アセトフェノン、p-(tert-ブチル)1', 1', 1'-トリクロロアセトフェノン、クロロアセトフェノン、2', 2'-ジエトキシアセトフェノン、ヒドロキシアセトフェノン、2, 2'-ジメトキシ-2'-フェニルアセトフェノン、2-アミノアセトフェノン、ジアルキルアミノアセトフェノン等。

[0075] ベンゾイン系光重合開始剤としては、下記の化合物が挙げられる。

ベンジル、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエ

ーテル、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、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-2-メチルプロパン-1-オン、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、ベンジルジメチルケタール等。

[0076] α -アミノケトン系光重合開始剤としては、下記の化合物が挙げられる。
2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタノン-1、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン等。

[0077] ベンゾフェノン系光重合開始剤としては、下記の化合物が挙げられる。
ベンゾフェノン、ベンゾイル安息香酸、ベンゾイル安息香酸メチル、メチル- α -ベンゾイルベンゾエート、4-フェニルベンゾフェノン、ヒドロキシベンゾフェノン、ヒドロキシプロピルベンゾフェノン、アクリルベンゾフェノン、4, 4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン等。

光重合開始剤(G)は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0078] (添加剤(H))

光硬化性材料は、表面修飾無機微粒子(E)、重合性成分(F)および光重合開始剤(G)を除く、添加剤(H)を含んでいてもよい。

添加剤(H)としては、界面活性剤、光増感剤、他の樹脂、炭素化合物、金属微粒子、他の有機化合物等が挙げられる。

[0079] 界面活性剤としては、含フッ素界面活性剤が好ましい。含フッ素界面活性剤を用いた場合には、硬化物の離型性を向上させる作用も発現する。

含フッ素界面活性剤としては、フッ素含有量が10~70質量%の含フッ素界面活性剤が好ましく、フッ素含有量が10~40質量%の含フッ素界面活性剤がより好ましい。含フッ素界面活性剤は、水溶性であってもよく、脂溶性であってもよく、光硬化性材料における相溶性および硬化物における分散性の点から、脂溶性が好ましい。

[0080] 含フッ素界面活性剤としては、アニオン性含フッ素界面活性剤、カチオン性含フッ素界面活性剤、両性含フッ素界面活性剤、またはノニオン性含フッ素界面活性剤が好ましく、光硬化性材料における相溶性、および硬化物における分散性の点から、ノニオン性含フッ素界面活性剤がより好ましい。

[0081] アニオン性含フッ素界面活性剤としては、ポリフルオロアルキルカルボン酸塩、ポリフルオロアルキル燐酸エステル、またはポリフルオロアルキルスルホン酸塩が好ましい。

アニオン性含フッ素界面活性剤の具体例としては、サーフロンS-111（商品名、AGCセイミケミカル社製）、フロラードFC-143（商品名、住友スリーエム社製）、メガファックF-120（商品名、DIC社製）等が挙げられる。

[0082] カチオン性含フッ素界面活性剤としては、ポリフルオロアルキルカルボン酸のトリメチルアンモニウム塩、またはポリフルオロアルキルスルホン酸アミドのトリメチルアンモニウム塩が好ましい。

カチオン性含フッ素界面活性剤の具体例としては、サーフロンS-121（商品名、AGCセイミケミカル社製）、フロラードFC-134（商品名、住友スリーエム社製）、メガファックF-150（商品名、DIC社製）等が挙げられる。

[0083] 両性含フッ素界面活性剤としては、ポリフルオロアルキルベタインが好ましい。

両性含フッ素界面活性剤の具体例としては、サーフロンS-132（商品名、AGCセイミケミカル社製）、フロラードFX-172（商品名、住友スリーエム社製）、メガファックF-120（商品名、DIC社製）等が挙げられる。

[0084] ノニオン性含フッ素界面活性剤としては、ポリフルオロアルキルアミノキサイド、またはポリフルオロアルキル・アルキレンオキシサイド付加物が好ましい。

ノニオン性含フッ素界面活性剤の具体例としては、サーフロンS-145

(商品名、AGCセイミケミカル社製)、サーフロンS-393 (商品名、AGCセイミケミカル社製)、サーフロンKH-20 (商品名、AGCセイミケミカル社製)、サーフロンKH-40 (商品名、AGCセイミケミカル社製)、フロラードFC-170 (商品名、住友スリーエム社製)、フロラードFC-430 (商品名、住友スリーエム社製)、メガファックF-141 (商品名、DIC社製) 等が挙げられる。

[0085] 光増感剤としては、*n*-ブチルアミン、ジ-*n*-ブチルアミン、トリ-*n*-ブチルホスフィン、アリルチオ尿素、*s*-ベンジスイソチウロニウム-*p*-トールエンスルフィネート、トリエチルアミン、ジエチルアミノエチルメタクリレート、トリエチレンテトラミン、4, 4'-ビス(ジアルキルアミノ)ベンゾフェノン等のアミン化合物が挙げられる。

[0086] 他の樹脂としては、ポリスチレン、ポリチオフェン、ポリエステルオリゴマー、ポリカーボネート、ポリ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

炭素化合物としては、カーボンナノチューブ、フラーレン等が挙げられる。

金属微粒子としては、銅、白金等が挙げられる。

他の有機化合物としては、ポルフィリン、金属内包ポルフィリン等が挙げられる。

[0087] 添加剤(H)の総量は、光硬化性材料(100質量%)中、10質量%以下が好ましい。添加剤(H)の総量が10質量%以下であれば、光硬化性材料に均一に混合でき、均質な光硬化性材料が得られる。

添加剤(H)を添加するタイミングは、工程(i)~工程(iii)、または工程(iii)の後のいずれであってもよく、工程(iii)の後が好ましい。

[0088] (光硬化性材料の調製)

光硬化性材料の調製は、たとえば、表面修飾無機微粒子(E)に重合性成分(F)を加え、よく攪拌し、ついで光重合開始剤(G)を加え、よく攪拌することによって行われる。

表面修飾無機微粒子(E)は、抽出液の状態であってもよく、該抽出液を

濃縮した状態であってもよく、実質的に溶媒を含まない状態であってもよい。表面修飾無機微粒子（E）が、実質的に溶媒を含まない状態になり得ないときには、工程（iii）において、減圧留去等の既知の方法によって、光硬化性材料を実質的に溶媒を含まない状態にする。

[0089] 工程（i）において、重合性成分（A）は化合物（B）とともに表面修飾剤（C）へと変化する。そのため、光硬化性材料中において、表面修飾剤（C）の使用量をミニマムにするという思想と、それから、表面修飾剤（C）はもはや重合性成分（A）や重合性成分（F）と等価な光硬化特性を有していないので、光硬化特性を付与するという考え方とから、工程（iii）を行う。

[0090] したがって、工程（iii）において、工程（i）における重合性成分（A）の質量に対する、重合性成分（F）の質量比は、最終的に得ようとする光硬化性材料の無機微粒子（D）の含量によって変化する。最終的に得ようとする光硬化性材料の無機微粒子（D）の含量が低いときは、工程（i）における重合性成分（A）の質量に対する、重合性成分（F）の質量比は大きく、逆に、最終的に得ようとする光硬化性材料の無機微粒子（D）の含量が高いときは、工程（i）における重合性成分（A）の質量に対する、重合性成分（F）の質量比は小さくなる。該質量比（A/F）は、0.01～100が好ましく、0.1～10がより好ましい。質量比（A/F）が0.01未満であると、得られる光硬化性材料が、実質的に表面修飾無機微粒子（E）のみとなるため、光硬化性材料として設計した、重合性成分（A）および重合性成分（F）の硬化性、粘性等が、最終的に大きく異なったり、チキソ性によって光硬化性材料の取扱性が損なわれたりする。質量比（A/F）が100超であると、すなわち工程（ii）において、ごく微量の表面修飾剤（C）によって、無機微粒子（D）を抽出しようとするということであり、本発明の製造方法がうまく機能しなくなる。

工程（i）～（iii）における各原料の割合は、下記の通りである。

重合性成分（A）および重合性成分（F）の合計の割合は、重合性成分（

A)、化合物(B)、無機微粒子(D)、重合性成分(F)および光重合開始剤(G)の合計(100質量%)のうち、10~98.8質量%が好ましく、15~98質量%がより好ましい。重合性成分(A)および重合性成分(F)の合計の割合が10質量%以上であれば、光硬化性材料として、その光硬化性を充分有していただける。重合性成分(A)および重合性成分(F)の合計の割合が98.8質量%以下であれば、各原料を均一に混合しやすくなる。

[0091] 化合物(B)の割合は、重合性成分(A)、化合物(B)、無機微粒子(D)、重合性成分(F)および光重合開始剤(G)の合計(100質量%)のうち、0.01~28質量%が好ましく、0.1~15質量%がより好ましい。化合物(B)の割合が0.01質量%以上であれば、表面修飾無機微粒子(E)の分散が安定する。化合物(B)の割合が28質量%以下であれば、光硬化性材料が試算どおりの光学特性を発揮しやすくなる。

[0092] 無機微粒子(D)の割合は、重合性成分(A)、化合物(B)、無機微粒子(D)、重合性成分(F)および光重合開始剤(G)の合計(100質量%)のうち、0.1~75質量%が好ましく、2~57質量%がより好ましい。無機微粒子(D)の割合が0.1質量%以上であれば、無機微粒子(D)との複合材料化による物性改変の効果が現われる。無機微粒子(D)の割合が75質量%以下であれば、無機微粒子(D)が凝集することなく分散できる。

[0093] 光重合開始剤(G)の含有量は、重合性成分(A)、化合物(B)、重合性成分(F)および光重合開始剤(G)の合計(100質量%)のうち、0.1~9質量%が好ましく、0.5~6質量%がより好ましい。光重合開始剤(G)の割合が0.1質量%以上であれば、加熱等の操作を行うことなく、容易に硬化物を得ることができる。光重合開始剤(G)の割合が9質量%以下であれば、均一に混合することができることから、硬化物に残存する光重合開始剤(G)が少なくなり、硬化物の物性の低下が抑えられる。

[0094] 以上説明した本発明の光硬化性材料の製造方法にあつては、下記の理由か

ら、透明性の高い高屈折率の硬化物を形成できる光硬化性材料を簡便に製造できる。

工程 (i) にて重合性成分 (A) と化合物 (B) とを反応させて表面修飾剤 (C) を得て、ついで工程 (ii) にて無機微粒子 (D) の表面を表面修飾剤 (C) で修飾して表面修飾無機微粒子 (E) を得ているため、重合性成分 (F) と親和性が高く、かつ重合性基となる重合性成分 (A) に由来する構造を、重合性成分 (A) および無機微粒子 (D) 以外の第3成分の存在を極力減らした状態で、無機微粒子 (D) の表面に簡便に導入できる。該表面修飾無機微粒子 (E) は、重合性成分 (F) との親和性および重合性基の両方を持ち合わせているため、工程 (iii) にて得られる光硬化性材料およびその硬化時において表面修飾無機微粒子 (E) の分散性が保たれる。また、無機微粒子 (D) を修飾する化合物が嵩高くない。その結果、透明性の高い高屈折率の硬化物を形成できる。

[0095] <光硬化性材料>

本発明の光硬化性材料は、本発明の製造方法で得られた組成物であり、表面修飾無機微粒子 (E) と重合性成分 (F) と光重合開始剤 (G) とを含む。

[0096] 本発明の光硬化性材料は、実質的に溶媒を含まないことが好ましい。光硬化性材料が実質的に溶媒を含まなければ、光の照射を除く特別な操作（たとえば、光硬化性材料を高温に加熱して溶媒を除去する操作等）を行うことなく、光硬化性材料の硬化を容易に行える。

溶媒とは、表面修飾無機微粒子 (E)、重合性成分 (F)、光重合開始剤 (G) のいずれかを溶解または分散させる能力を有する化合物である。

実質的に溶媒を含まないとは、溶媒を全く含まない、または光硬化性材料を調製する際に用いた溶媒を残存溶媒として含んでいてもよいことを意味する。ただし、残存溶媒は、極力除去されていることが好ましく、光硬化性材料 (100質量%) 中、10質量%以下がより好ましい。

[0097] 本発明の光硬化性材料の感度は、厚さ約 1.5 μm の光硬化性材料に、高

圧水銀灯（1.5～2.0kHzにおいて254、315、および365nmに主波長を有する光源）からの光を照射し、光硬化性材料が完全に硬化するまでの積算光量で表すことができる。該積算光量は、1000mJ/cm²以下が好ましく、150mJ/cm²～750mJ/cm²がより好ましい。該積算光量が1000mJ/cm²を超えると、光硬化性材料を硬化させるのに20秒以上時間を要してしまい生産効率が落ちてしまう。

[0098] 本発明の光硬化性材料は、硬化後の波長589nmにおける屈折率が1.54以上であることが好ましく、1.54～1.62であることがより好ましい。該屈折率が1.54未満では、大幅に焦点距離を縮めることができないことからマイクロレンズアレイ等の光学素子の大きさを小さくできない。硬化後の光硬化性材料の波長589nmにおける屈折率は、アッペ屈折率計を用い23℃にて測定する。

[0099] 本発明の光硬化性材料の硬化後の水に対する接触角は、硬化物の離型性の目安となる。該接触角は、75度以上が好ましく、80～116度がよりに好ましい。該接触角が75度未満では、離型しにくくなり、モールドに光硬化性材料が付着してしまい、モールドを破損するおそれがある。該接触角はJIS R3257に則って測定する。

[0100] 以上説明した本発明の光硬化性材料にあつては、重合性成分（F）との親和性および重合性基の両方を持ち合わせ、かつ無機微粒子（D）を修飾する化合物が嵩高くない表面修飾無機微粒子（E）を含んでいるため、透明性の高い高屈折率の硬化物を形成できる。

[0101] <物品>

本発明の物品は、本発明の光硬化性材料を硬化してなるもの、または、基材の表面に、本発明の光硬化性材料を硬化してなる硬化膜を有するものである。

以下、本発明の物品の一例として、表面に微細パターンを有する成形体の製造方法について説明する。

[0102] （表面に微細パターンを有する成形体の製造方法）

表面に微細パターンを有する成形体の製造方法は、下記の（１）～（３）の工程を有する。

（１）本発明の光硬化性材料を、微細パターンの反転パターンを表面に有するモールドの該反転パターンを有する表面に接触させる工程。

（２）モールドの表面に光硬化性材料を接触させた状態で、光硬化性材料に光を照射し、光硬化性材料を硬化させて硬化物とする工程。

（３）硬化物からモールドを分離して、表面に微細パターンを有する成形体を得る工程。

[0103] 表面に微細パターンを有する成形体の製造方法としては、より具体的には、下記の（Ⅰ）～（Ⅲ）の方法が挙げられる。

[0104] （Ⅰ）の方法：

下記の工程（Ⅰ－１）～（Ⅰ－４）を有する方法。

（Ⅰ－１）図１に示すように、光硬化性材料２０を基材３０の表面に塗布する工程。

（Ⅰ－２）図１に示すように、モールド１０を、該モールド１０の反転パターン１２が光硬化性材料２０に接するように、光硬化性材料２０に押しつける工程。

（Ⅰ－３）モールド１０を光硬化性材料２０に押しつけた状態で、光硬化性材料２０に光を照射し、光硬化性材料２０を硬化させて硬化物とする工程。

（Ⅰ－４）硬化物からモールド１０、または基材３０およびモールド１０を分離して、表面に微細パターンを有する成形体を得る工程。

[0105] （Ⅱ）の方法：

下記の工程（Ⅱ－１）～（Ⅱ－４）を有する方法。

（Ⅱ－１）図２に示すように、光硬化性材料２０をモールド１０の反転パターン１２の表面に塗布する工程。

（Ⅱ－２）図２に示すように、基材３０をモールド１０の表面の光硬化性材料２０に押しつける工程。

(II-3) 基材30を光硬化性材料20に押しつけた状態で、光硬化性材料20に光を照射し、光硬化性材料20を硬化させて硬化物とする工程。

(II-4) 硬化物からモールド10、または基材30およびモールド10を分離して、表面に微細パターンを有する成形体を得る工程。

[0106] (III) の方法：

下記の工程(III-1)～(III-4)を有する方法。

(III-1) 図1に示すように、基材30とモールド10とを、モールド10の反転パターン12が基材30側になるように接近または接触させる工程。

(III-2) 図1に示すように、光硬化性材料20を基材30とモールド10との間に充填する工程。

(III-3) 基材30とモールド10とが接近または接触した状態で、光硬化性材料20に光を照射し、光硬化性材料20を硬化させて硬化物とする工程。

(III-4) 硬化物からモールド10、または基材30およびモールド10を分離して、表面に微細パターンを有する成形体を得る工程。

[0107] 基材としては、無機材料製基材または有機材料製基材が挙げられる。

無機材料としては、シリコンウェハ、ガラス、石英ガラス、金属（アルミニウム、ニッケル、銅等。）、金属酸化物（アルミナ等。）、窒化珪素、窒化アルミニウム、ニオブ酸リチウム等が挙げられる。

有機材料としては、フッ素樹脂、シリコーン樹脂、アクリル樹脂、ポリカーボネート、ポリエステル（ポリエチレンテレフタレート等。）、ポリイミド、ポリプロピレン、ポリエチレン、ナイロン樹脂、ポリフェニレンサルファイド、環状ポリオレフィン等が挙げられる。

[0108] 基材としては、光硬化性材料との密着性に優れる点から、表面処理された基材を用いてもよい。表面処理としては、プライマー塗布処理、オゾン処理、プラズマエッチング処理等が挙げられる。プライマーとしては、シランカップリング剤、シラザン等が挙げられる。

[0109] モールドとしては、非透光材料製モールドまたは透光材料製モールドが挙げられる。

非透光材料としては、シリコンウェハ、ニッケル、銅、ステンレス、チタン、SiC、マイカ等が挙げられる。

透光材料としては、石英、ガラス、ポリジメチルシロキサン、環状ポリオレフィン、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、透明フッ素樹脂等が挙げられる。

[0110] 基材およびモールドのうち少なくとも一方は、光重合開始剤（G）が作用する波長の光を40%以上透過する材料とする。

[0111] モールドは、表面に反転パターンを有する。反転パターンは、成形体の表面の微細パターンに対応した反転パターンである。

[0112] 反転パターンは、微細な凸部および／または凹部を有する。

凸部としては、モールドの表面に延在する長尺の凸条、表面に点在する突起等が挙げられる。

凹部としては、モールドの表面に延在する長尺の溝、表面に点在する孔等が挙げられる。

[0113] 凸条または溝の形状としては、直線、曲線、折れ曲がり形状等が挙げられる。凸条または溝は、複数が平行に存在して縞状をなしていてもよい。

凸条または溝の、長手方向に直交する方向の断面形状としては、長方形、台形、三角形、半円形等が挙げられる。

突起または孔の形状としては、三角柱、四角柱、六角柱、円柱、三角錐、四角錐、六角錐、円錐、半球、多面体等が挙げられる。

[0114] 凸条または溝の幅は、平均で1nm~500μmが好ましく、10nm~100μmがより好ましく、15nm~10μmがさらに好ましい。凸条の幅とは、長手方向に直交する方向の断面における底辺の長さを意味する。溝の幅とは、長手方向に直交する方向の断面における上辺の長さを意味する。

突起または孔の幅は、平均で1nm~500μmが好ましく、10nm~100μmがより好ましく、15nm~10μmがさらに好ましい。突起の

幅とは、底面が細長い場合、長手方向に直交する方向の断面における底辺の長さを意味し、そうでない場合、突起の底面における最大長さを意味する。孔の幅とは、開口部が細長い場合、長手方向に直交する方向の断面における上辺の長さを意味し、そうでない場合、孔の開口部における最大長さを意味する。

[0115] 凸部の高さは、平均で $1\text{ nm}\sim 500\text{ }\mu\text{ m}$ が好ましく、 $10\text{ nm}\sim 100\text{ }\mu\text{ m}$ がより好ましく、 $15\text{ nm}\sim 10\text{ }\mu\text{ m}$ がさらに好ましい。

凹部の深さは、平均で $1\text{ nm}\sim 500\text{ }\mu\text{ m}$ が好ましく、 $10\text{ nm}\sim 100\text{ }\mu\text{ m}$ がより好ましく、 $15\text{ nm}\sim 10\text{ }\mu\text{ m}$ がさらに好ましい。

[0116] 反転パターンが密集している領域において、隣接する凸部（または凹部）間の間隔は、平均で $1\text{ nm}\sim 500\text{ }\mu\text{ m}$ が好ましく、 $1\text{ nm}\sim 50\text{ }\mu\text{ m}$ がより好ましい。隣接する凸部間の間隔とは、凸部の断面の底辺の終端から、隣接する凸部の断面の底辺の始端までの距離を意味する。隣接する凹部間の間隔とは、凹部の断面の上辺の終端から、隣接する凹部の断面の上辺の始端までの距離を意味する。

[0117] 凸部の最小寸法は、 $1\text{ nm}\sim 300\text{ }\mu\text{ m}$ が好ましく、 $1\text{ nm}\sim 500\text{ nm}$ がより好ましく、 $1\text{ nm}\sim 100\text{ nm}$ がさらに好ましい。最小寸法とは、凸部の幅、長さおよび高さのうち最小の寸法を意味する。

凹部の最小寸法は、 $1\text{ nm}\sim 300\text{ }\mu\text{ m}$ が好ましく、 $1\text{ nm}\sim 500\text{ nm}$ がより好ましく、 $1\text{ nm}\sim 100\text{ nm}$ がさらに好ましい。最小寸法とは、凹部の幅、長さおよび深さのうち最小の寸法を意味する。

[0118] 工程（I-1）：

光硬化性材料の塗布方法としては、インクジェット法、ポッティング法、スピンコート法、ロールコート法、キャスト法、ディップコート法、ダイコート法、ラングミュラープロジェクト法、真空蒸着法等が挙げられる。

光硬化性材料は、基材の全面に配置してもよく、基材の表面の一部に配置してもよい。

[0119] 工程（I-2）：

モールドを光硬化性材料に押しつける際のプレス圧力（ゲージ圧）は、0 超～10 MPa 以下が好ましく、0.1 MPa～5 MPa がより好ましい。モールドを光硬化性材料に押しつける際の温度は、0～100℃が好ましく、10～60℃がより好ましい。

[0120] 工程（II-1）：

光硬化性材料の塗布方法としては、インクジェット法、ポッティング法、スピンコート法、ロールコート法、キャスト法、ディップコート法、ダイコート法、ラングミュラープロジェクト法、真空蒸着法等が挙げられる。

光硬化性材料は、モールドの反転パターンの全面に塗布してもよく、反転パターンの一部に配置してもよく、反転パターンの全面に塗布することが好ましい。

[0121] 工程（II-2）：

基材を光硬化性材料に押しつける際のプレス圧力（ゲージ圧）は、0 超～10 MPa 以下が好ましく、0.1 MPa～5 MPa がより好ましい。基材を光硬化性材料に押しつける際の温度は、0～100℃が好ましく、10～60℃がより好ましい。

[0122] 工程（III-2）：

光硬化性材料を基材とモールドとの間に充填する方法としては、毛細管現象により空隙に光硬化性材料を吸引する方法が挙げられる。

光硬化性材料を充填する際の温度は、0～100℃が好ましく、10～60℃がより好ましい。

[0123] 工程（I-3）、（II-3）、（III-3）：

光を照射する方法としては、透光材料製モールドを用い該モールド側から光照射する方法、透光材料製基材を用い該基材側から光照射する方法が挙げられる。光の波長は、200～500 nm が好ましい。光を照射する際には、光硬化性材料を加熱して硬化を促進してもよい。

光を照射する際の温度は、0～100℃が好ましく、10～60℃がより好ましい。

[0124] 工程（I-4）、（II-4）、（III-4）：

硬化物からモールド、または基材およびモールドを分離する際の温度は、 $0 \sim 100^{\circ}\text{C}$ が好ましく、 $10 \sim 60^{\circ}\text{C}$ がより好ましい。

[0125] 硬化物から基材およびモールドを分離した場合、図3に示すような、モールドの反転パターンが転写された表面を有する硬化物42のみからなる、表面に微細パターン44を有する成形体40が得られる。

硬化物からモールドのみを分離した場合、図4に示すような、モールドの反転パターンが転写された表面を有する硬化物42と基材30とからなる、表面に微細パターン44を有する成形体40（積層体）が得られる。

[0126] 表面に微細パターンを有する成形体としては、下記の物品が挙げられる。

光学素子：マイクロレンズアレイ、光導波路素子、光スイッチング素子（グリッド偏光素子、波長板等。）、フレネルゾーンプレート素子、バイナリー素子、ブレード素子、フォトニック結晶等。

反射防止部材：AR（Anti Reflection）コート部材等。

チップ類：バイオチップ、 μ -TAS（Micro-Total Analysis Systems）用のチップ、マイクロリアクターチップ等。

その他：記録メディア、ディスプレイ材料、触媒の担持体、フィルター、センサー部材、半導体装置の製造に用いられるレジスト、ナノインプリント用のドーターモールド等。

[0127] 以上説明した、表面に微細パターンを有する成形体の製造方法によれば、モールドの反転パターンが精密に転写された微細パターンを表面に有する、屈折率が1.54以上の透明成形体を製造できる。透明とは、可視光領域において透過率が90%以上であり、散乱（ヘイズ値）が1%以下であることをいう。

実施例

[0128] 以下に実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されない。

例1、2、6～11は実施例であり、例3～5は比較例である。

[0129] (屈折率)

硬化物の屈折率は、下記のようにして求めた。

光硬化性材料を、ドクターブレードで $100\mu\text{m}$ の厚さに展開し、 N_2 ガス雰囲気中で、これに高圧水銀灯（ $1.5\sim 2.0\text{kHz}$ において 255 、 315 、および 365nm に主波長を有する光源）からの光を、出力： 10mW で 30 分間照射し、硬化物を得た。該硬化物を慎重に剥がし、 $8\text{mm}\times 24\text{mm}$ の大きさにカッターナイフで成形したものについて、アッペ屈折率測定装置（ATAGO社製、2T型）にて 23°C にて波長 589nm における屈折率を測定した。

[0130] (透過率、ヘイズ)

硬化物の透過率およびヘイズは、下記のようにして測定した。

光硬化性材料を、厚さ $20\mu\text{m}$ のスペーサを挟んだ2枚の合成石英基材（厚さ： 1mm 、透過率： 95% ）の間に充填し、これに高圧水銀灯（ $1.5\sim 2.0\text{kHz}$ において 255 、 315 、および 365nm に主波長を有する光源）からの光を、出力： 10mW で 10 分間照射し、硬化させた。これをそのまま用い、透過率およびヘイズを下記の装置で測定した。比較対象には、スペーサを挟んだのみの2枚の合成石英基材を用いた。透過率は 400nm において 90% 以上、ヘイズは 1.0% 以下であるときに良好であると判断した。

透過率：分光計（日立製作所社製、U-4100）、

ヘイズ：ヘイズメータ（スガ試験機社製、HGM-3K）。

[0131] (感度)

光硬化性材料の感度は、下記のようにして求めた。

光硬化性材料をスピンコート法にて厚さ約 $1.5\mu\text{m}$ になるように塗布し、そこに高圧水銀灯（ $1.5\sim 2.0\text{kHz}$ において 254 、 315 、および 365nm に主波長を有する光源）からの光を照射し、完全に硬化するまでの積算光量を求め、感度とした。光硬化性材料が完全に硬化したかどうかは、IRスペクトルを測定し、アクリル部分のオレフィンの吸収の有無によ

り判断した。感度は $1000\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 以下の値の時に良好であると判断した。

[0132] (接触角)

硬化物の水に対する接触角は、下記のようにして測定した。

光硬化性材料に高圧水銀灯（ $1.5\sim 2.0\text{ kHz}$ において 254 、 315 、および 365 nm に主波長を有する光源）からの光を 15 秒間照射し、硬化物を得た。

該硬化物について、接触角計（協和界面科学社製、CA-X150型）を用い、JIS R3257に則り $4\ \mu\text{L}$ の水を硬化物の表面に着滴させて測定した。

接触角は、硬化物の離型性の目安となる。接触角は、 75 度以上の時に良好であると判断した。

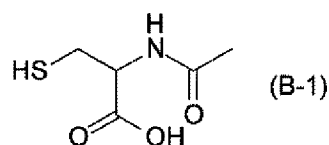
(pKa)

本発明における化合物(B)のpKaは 20°C での値であり、本例においては、化合物(B)の 0.1 mol/L 水溶液のpHを、pHメーター（AS ONE社製、C62）で測定した値から算出した。pH7の標準液はJIS Z 8802準拠の中性リン酸塩標準液を、pH4の標準液はJIS Z 8802準拠のフタル酸標準液を、用いた。測定温度は 20°C であった。

[0133] (化合物(B))

化合物(B-1)：N-アセチルシステイン、分子量： 163.2 、pKa： 3.27 。

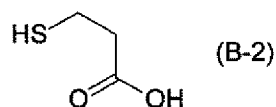
[0134] [化2]



[0135] 化合物(B-2)：3-メルカプトプロピオン酸、分子量： 106.1 、

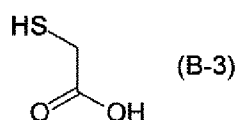
pKa : 4.05。

[0136] [化3]



[0137] 化合物 (B-3) : チオグリコール酸、分子量 : 92.1, pKa : 3.12。

[0138] [化4]



[0139] (無機微粒子 (D))

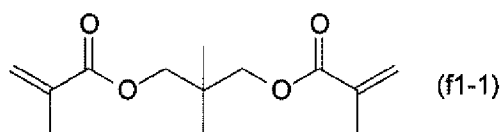
酸化チタン微粒子 (D-1) の分散液 : 石原産業製、商品名 : STS-01、平均一次粒子径 : 約 5 nm、酸化チタン含有量 : 30.1 質量%、比重 : 1.322。

酸化ジルコニウム微粒子 (D-2) の分散液 : 日産化学社製、ZR-AL、平均一次粒子径 : 約 5 nm、酸化ジルコニウム含有量 : 30.5 質量%、比重 1.36。

[0140] (化合物 (f))

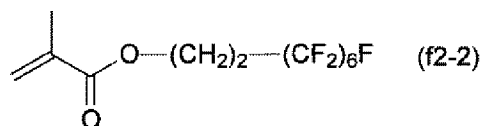
化合物 (f1-1) : 新中村化学工業社製、商品名 : NPG (ネオペンチルグリコールジメタクリレート)。

[0141] [化5]



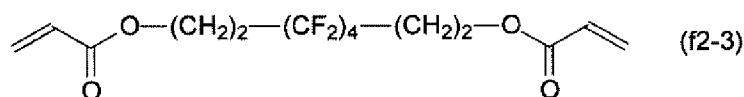
[0142] 化合物 (f2-2) : 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 8-トリデカフルオロオクチルメタクリル酸

[0143] [化6]



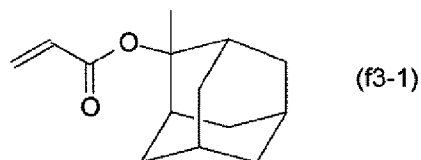
[0144] 化合物 (f 2 - 3) : 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-オクタフルオロ
- 1, 6-ヘキサンジオールジアクリレート

[0145] [化7]



[0146] 化合物 (f 3 - 1) : 2-メチル-2-アダマンチルアクリレート

[0147] [化8]



[0148] (光重合開始剤 (G))

光重合開始剤 (G - 1) : チバ・ガイギー・スペシャリティ社製、商品
名 : イルガキュア 6 5 1。

[0149] (他の化合物)

化合物 (I) : 東京化成工業社製、n-オクチルトリエトキシシラン。

化合物 (J) : 関東化学社製、1-オクテン。

[0150] [例 1]

バイアル容器 (内容積 6 mL) 内に、化合物 (f 1 - 1) の 1. 5 2 g、
化合物 (f 2 - 2) の 0. 8 8 g、化合物 (f 3 - 1) の 1. 4 4 g を入れ
、0. 2 μm のポリエチレンテレフタレート (以下、PTFE と記す。) 製
のフィルターにてろ過して、重合性成分 (F - 1) (比重 : 1. 0 5) を得
た。

酸化チタン微粒子（D-1）の分散液の1.0 mLを水9.0 mLで希釈し、酸化チタン微粒子（D-1）の水系分散液を得た。

[0151] 工程（i）：

容器内に化合物（B-1）の120 mg（0.735 mmol）を入れ、メチルエチルケトン（以下、MEKと記す。）の3 mLを加えて溶解し、重合性成分Aとしての重合性成分（F-1）の240 μ L（0.982 mmol）、光重合開始剤（G-1）の3 mgを加えた。容器内をN₂ガス置換した後、365 nmに主波長を有する紫外線を、出力：10 mWで3時間照射した。容器内にMEKを加えて10 mLとし、表面修飾剤（C-1）の溶液を得た。

[0152] 工程（ii）：

酸化チタン微粒子（D-1）の水系分散液と、表面修飾剤（C-1）の溶液とを、攪拌、混合し静置したところ、該混合液は2相に分離し、上相がMEK相、下相が水相となった。水相の一部を採取し、乾燥し乾燥質量を測定したが、残渣は認められなかった。MEK相を採取し、ヘキサンの10 mLを加えて攪拌し、容器の底に出てきた水を除去し、表面修飾無機微粒子（E-1）の抽出液を得た。

[0153] 工程（iii）：

表面修飾無機微粒子（E-1）の抽出液を減圧濃縮し、途中、重合性成分（F-1）の440 μ Lを加え、さらに減圧濃縮して脱溶媒し、半透明の粘性液体を得た。光重合開始剤（G-1）の12 mgを加え、光硬化性材料（1）を得た。光硬化性材料（1）中の酸化チタン微粒子（D-1）の質量%は、工程（ii）において、酸化チタン微粒子（D-1）の全量がMEK相に移行したとして計算すると、31.9質量%であった。

[0154] 例1における原料の仕込み比を表1に示す。

光硬化性材料（1）について、各種評価を行った。結果を表2に示す。表2の結果から、光硬化性材料（1）中に酸化チタン微粒子（D-1）が凝集せず分散していることが確認された。

[0155] [例 2]

例 1 と同様にして、重合性成分 (F-1) を得た。

酸化ジルコニウム微粒子 (D-2) の分散液の 1.2 mL を水 3.8 mL で希釈し、酸化ジルコニウム微粒子 (D-2) の水系分散液を得た。

[0156] 工程 (i) :

重合性成分 A としての重合性成分 (F-1) を用い、例 1 と同様にして、表面修飾剤 (C-1) の溶液を得た。

[0157] 工程 (ii) :

酸化ジルコニウム微粒子 (D-2) の水系分散液と、表面修飾剤 (C-1) の溶液とを、攪拌、混合し静置したところ、該混合液は 2 相に分離し、上相が MEK 相、下相が水相となった。水相の一部を採取し、乾燥し乾燥質量を測定したが、残渣は認められなかった。MEK 相を採取し、ヘキサンの 10 mL を加えて攪拌し、容器の底に出てきた水を除去し、表面修飾無機微粒子 (E-2) の抽出液を得た。

[0158] 工程 (iii) :

表面修飾無機微粒子 (E-2) の抽出液を減圧濃縮し、途中、重合性成分 (F-1) の 440 μ L を追加し、さらに減圧濃縮して脱溶媒し、黄色みのある半透明の粘性液体を得た。光重合開始剤 (G-1) の 10 mg を加え、光硬化性材料 (2) を得た。光硬化性材料 (2) 中の酸化ジルコニウム微粒子 (D-2) の質量%は、工程 (ii) において、酸化ジルコニウム微粒子 (D-2) の全量が MEK 相に移行したとして計算すると、37 質量%であった。

[0159] 例 2 における原料の仕込み比を表 1 に示す。

光硬化性材料 (2) について、各種評価を行った。結果を表 2 に示す。表 2 の結果から、光硬化性材料 (2) 中に酸化ジルコニウム微粒子 (D-2) が凝集せず分散していることが確認された。

[0160] [例 3]

例 1 と同様にして、重合性成分 (F-1) を得た。

酸化チタン微粒子 (D-1) の分散液の 1.2 mL を水 3.8 mL で希釈し、酸化チタン微粒子 (D-1) の水系分散液を得た。

[0161] 酸化チタン微粒子 (D-1) の水系分散液に MEK の 5 mL を加え、さらに化合物 (I) の 200 μ L (176 mg) を加えて、80°C の還流下 4 時間攪拌しシランカップリング反応させた。該液を静置したところ、2 相に分離し、上相が MEK 相、下相が水相となった。水相の一部を採取し、乾燥し乾燥質量を測定したが、残渣は認められなかった。MEK 相を採取し、ヘキサンの 5 mL を加えて攪拌し、容器の底に出てきた水を除去し、表面修飾無機微粒子 (E'-3) の抽出液を得た。

[0162] 表面修飾無機微粒子 (E'-3) の抽出液を、途中、重合性成分 (F-1) の 200 μ L を加えながら減圧濃縮したが、濃縮が進むに連れ、微粒子が凝集を起し、不透明になったため中断した。該方法では微粒子を重合性成分 (F-1) に安定的に分散させることはできなかった。

[0163] [例 4]

例 1 と同様にして、酸化チタン微粒子 (D-1) の水系分散液を得た。

容器内に化合物 (B-1) の 120 mg を入れ、MEK の 3 mL を加えて溶解し、化合物 (B-1) の溶液を得た。

[0164] 酸化チタン微粒子 (D-1) の水系分散液と、化合物 (B-1) の溶液とを、攪拌、混合し静置したところ、該混合液は 2 相に分離し、上相が MEK 相、下相が水相となった。しかし、酸化チタン微粒子 (D-1) は、上相と下相の間に不透明白色の固体となって懸濁した。該方法では、分散液中の酸化チタン微粒子 (D-1) を、MEK 相に抽出できなかった。

[0165] [例 5]

例 1 と同様にして、酸化チタン微粒子 (D-1) の水系分散液を得た。

[0166] 工程 (i) :

容器内に化合物 (B-1) の 120 mg を入れ、MEK の 3 mL を加えて溶解し、化合物 (J) の 185 μ L (132 mg)、光重合開始剤 (G-1) の 3 mg を加えた。容器内を N₂ ガス置換した後、365 nm に主波長を有

する紫外線を、出力：10mWで3時間照射した。容器内にMEKを加えて10mLとし、表面修飾剤（C-5）の溶液を得た。

[0167] 工程（ii）：

酸化チタン微粒子（D-1）の水系分散液と、表面修飾剤（C-5）の溶液とを、攪拌、混合し静置したところ、該混合液は2相に分離し、上相がMEK相、下相が水相となった。水相の一部を採取し、乾燥し乾燥質量を測定したが、残渣は認められなかった。MEK相を採取し、ヘキサンの10mLを加えて攪拌し、容器の底に出てきた水を除去し、表面修飾無機微粒子（E-5）の抽出液を得た。

[0168] 工程（iii）：

表面修飾無機微粒子（E-5）の抽出液を、途中、重合性成分（F-1）の200 μ L加えながら減圧濃縮したが、濃縮が進むに連れ、微粒子が凝集を起し、不透明になったため中断した。該方法では微粒子を重合性成分（F-1）に安定的に分散させることはできなかった。

[0169] [例6]

25 $^{\circ}$ Cにて、例1の光硬化性材料（1）の1滴をシリコンウェハ上に垂らし、該材料が均一に塗布されたシリコンウェハを得た。幅：800nm、深さ：180nm、長さ：10 μ mの凹部を表面に有する石英製モールドを、シリコンウェハ上の光硬化性材料に押しつけて、そのまま0.5MPa（ゲージ圧）でプレスした。

[0170] ついで、25 $^{\circ}$ Cにて、モールド側から光硬化性材料に高圧水銀灯（1.5～2.0kHzにおいて255、315、および365nmに主波長を有する光源。）からの光を15秒間照射して、光硬化性材料の硬化物を得た。25 $^{\circ}$ Cにて、モールドをシリコンウェハから分離して、モールドの凹部が反転した凸部を表面に有する硬化物がシリコンウェハの表面に形成された成形体を得た。該凸部の底面から頂上面まで高さは、178～180nmであった。

[0171] [例7]

例 1 と同様にして、重合性成分 (F-1) を得た。

酸化チタン微粒子 (D-1) の分散液の 0.95 mL を水 9 mL で希釈し、酸化チタン微粒子 (D-1) の水系分散液を得た。

[0172] 工程 (i) :

容器内に化合物 (B-2) の 74 mg を入れ、MEK の 3 mL を加えて溶解し、重合性成分 A としての重合性成分 (F-1) の 240 μ L、光重合開始剤 (G-1) の 3 mg を加えた。容器内を N₂ ガス置換した後、365 nm に主波長を有する紫外線を、出力: 10 mW で 3 時間照射した。容器内に MEK を加えて 10 mL とし、表面修飾剤 (C-7) の溶液を得た。

[0173] 工程 (ii) :

酸化チタン微粒子 (D-1) の水系分散液と、表面修飾剤 (C-7) の溶液とを、攪拌、混合し静置したところ、該混合溶液は 2 相に分離し、上相が MEK 相、下相が水相となった。水相の一部を採取し、乾燥し乾燥質量を測定したが、残渣は認められなかった。MEK 相を採取し、ヘキサンの 10 mL を加えて攪拌し、容器の底に出てきた水を除去し、表面修飾無機微粒子 (E-7) の抽出液を得た。

[0174] 工程 (iii) :

表面修飾無機微粒子 (E-7) の抽出液を減圧濃縮し、途中、重合性成分 (F-1) の 440 μ L を加え、さらに減圧濃縮して脱溶媒し、半透明の粘性液体を得た。光重合開始剤 (G-1) の 12 mg を加え、光硬化性材料 (7) を得た。光硬化性材料 (7) 中の酸化チタン微粒子 (D-1) の質量% は、工程 (ii) において、酸化チタン微粒子 (D-1) の全量が MEK 相に移行したとして計算すると、32.0 質量%であった。

[0175] 例 7 における原料の仕込み比を表 1 に示す。

光硬化性材料 (7) について、各種評価を行った。結果を表 2 に示す。表 2 の結果から、光硬化性材料 (7) 中に酸化チタン微粒子 (D-1) が凝集せず分散していることが確認された。

[0176] [例 8]

例 1 と同様にして、重合性成分 (F-1) を得た。

酸化ジルコニウム微粒子 (D-2) の分散液の 1.13 mL を水 3.9 mL で希釈し、酸化ジルコニウム微粒子 (D-2) の水系分散液を得た。

[0177] 工程 (i) :

容器内に化合物 (B-2) の 71 mg を入れ、MEK の 3 mL を加えて溶解し、重合性成分 A としての重合性成分 (F-1) の 240 μ L、光重合開始剤 (G-1) の 3 mg を加えた。容器内を N₂ ガス置換した後、365 nm に主波長を有する紫外線を、出力: 10 mW で 3 時間照射した。容器内に MEK を加えて 10 mL とし、表面修飾剤 (C-8) の溶液を得た。

[0178] 工程 (ii) :

酸化ジルコニウム微粒子 (D-2) の水系分散液と、表面修飾剤 (C-8) の溶液とを、攪拌、混合し静置したところ、該混合溶液は 2 相に分離し、上相が MEK 相、下相が水相となった。水相の一部を採取し、乾燥し乾燥質量を測定したが、残渣は認められなかった。MEK 相を採取し、ヘキサンの 10 mL を加えて攪拌し、容器の底に出てきた水を除去し、表面修飾無機微粒子 (E-8) の抽出液を得た。

[0179] 工程 (iii)

表面修飾無機微粒子 (E-8) の抽出液を減圧濃縮し、途中、重合性成分 (F-1) の 440 μ L を加え、さらに減圧濃縮して脱溶媒し、半透明の粘性液体を得た。光重合開始剤 (G-1) の 10 mg を加え、光硬化性材料 (8) を得た。光硬化性材料 (8) 中の酸化ジルコニウム微粒子 (D-2) の質量%は、工程 (ii) において、酸化ジルコニウム微粒子 (D-2) の全量が MEK 相に移行したとして計算すると、37 質量%であった。

[0180] 例 8 における原料の仕込み比を表 1 に示す。

光硬化性材料 (8) について、各種評価を行った。結果を表 2 に示す。表 2 の結果から、光硬化性材料 (8) 中に酸化ジルコニウム微粒子 (D-2) が凝集せず分散していることが確認された。

[0181] [例 9]

例 1 と同様にして、重合性成分 (F-1) を得た。

酸化ジルコニウム微粒子 (D-2) の分散液の 9.8 mL を水 10.2 mL で希釈し、酸化ジルコニウム微粒子 (D-2) の水系分散液を得た。

[0182] 工程 (i) :

容器内に化合物 (B-3) の 532 mg を入れ、MEK の 5 mL を加えて溶解し、重合性成分 A としての重合性成分 (F-1) の 800 μ L、光重合開始剤 (G-1) の 10 mg を加えた。容器内を N₂ ガス置換した後、365 nm に主波長を有する紫外線を、出力: 10 mW で 3 時間照射した。容器内に MEK を加えて 20 mL とし、表面修飾剤 (C-9) の溶液を得た。

[0183] 工程 (ii) :

酸化ジルコニウム微粒子 (D-2) の水系分散液と、表面修飾剤 (C-9) の溶液とを、攪拌、混合し静置したところ、該混合溶液は 2 相に分離し、上相が MEK 相、下相が水相となった。水相の一部を採取し、乾燥し乾燥質量を測定したが、残渣は認められなかった。MEK 相を採取し、ヘキサンの 10 mL を加えて攪拌し、容器の底に出てきた水を除去し、表面修飾無機微粒子 (E-9) の抽出液を得た。

[0184] 工程 (iii)

表面修飾無機微粒子 (E-9) の抽出液を減圧濃縮し、途中、重合性成分 (F-1) の 100 μ L を加え、さらに減圧濃縮して脱溶媒し、半透明の粘性液体を得た。光重合開始剤 (G-1) の 15 mg を加え、光硬化性材料 (9) を得た。光硬化性材料 (9) 中の酸化ジルコニウム微粒子 (D-2) の質量%は、工程 (ii) において、酸化ジルコニウム微粒子 (D-2) の全量が MEK 相に移行したとして計算すると、73 質量%であった。

[0185] 例 9 における原料の仕込み比を表 1 に示す。

光硬化性材料 (9) について、各種評価を行った。結果を表 2 に示す。表 2 の結果から、光硬化性材料 (9) 中に酸化ジルコニウム微粒子 (D-2) が凝集せず分散していることが確認された。

[0186] [例 10]

酸化ジルコニウム微粒子（D-2）の分散液の7.23 mLを水12.7 mLで希釈し、酸化ジルコニウム微粒子（D-2）の水系分散液を得た。

[0187] 工程（i）：

容器内に化合物（B-3）の301 mgを入れ、MEKの5 mLを加えて溶解し、重合性成分Aとしての化合物（f2-2）の943 μ Lと、光重合開始剤（G-1）の17 mgとを加えた。容器内をN₂ガス置換した後、365 nmに主波長を有する紫外線を、出力：10 mWで3時間照射した。容器内にMEKを加えて20 mLとし、表面修飾剤（C-10）の溶液を得た。

[0188] 工程（ii）：

酸化ジルコニウム微粒子（D-2）の水系分散液と、表面修飾剤（C-10）の溶液とを、攪拌、混合し静置したところ、該混合溶液は2相に分離し、上相がMEK相、下相が水相となった。水相の一部を採取し、乾燥し乾燥質量を測定したが、残渣は認められなかった。MEK相を採取し、ヘキサンの10 mLを加えて攪拌し、容器の底に出てきた水を除去し、表面修飾無機微粒子（E-10）の抽出液を得た。

[0189] 工程（iii）

表面修飾無機微粒子（E-10）の抽出液を減圧濃縮し、途中、化合物（f2-2）の180 μ Lを加え、さらに減圧濃縮して脱溶媒し、半透明の粘性液体を得た。光重合開始剤（G-1）の3 mgを加え、光硬化性材料（10）を得た。光硬化性材料（10）中の酸化ジルコニウム微粒子（D-2）の質量%は、工程（ii）において、酸化ジルコニウム微粒子（D-2）の全量がMEK相に移行したとして計算すると、60質量%であった。

[0190] 例10における原料の仕込み比を表1に示す。

光硬化性材料（10）について、各種評価を行った。結果を表2に示す。表2の結果から、光硬化性材料（10）中に酸化ジルコニウム微粒子（D-2）が凝集せず分散していることが確認された。

[0191] [例11]

酸化ジルコニウム微粒子（D-2）の分散液の7.23 mLを水12.7

7 mLで希釈し、酸化ジルコニウム微粒子（D-2）の水系分散液を得た。

[0192] 工程（i）：

容器内に化合物（B-3）の301 mgを入れ、MEKの5 mLを加えて溶解し、化合物（f2-2）の861 μ L、化合物（f2-3）の86 μ L、光重合開始剤（G-1）の17 mgを加えた。容器内をN₂ガス置換した後、365 nmに主波長を有する紫外線を、出力：10 mWで3時間照射した。容器内にMEKを加えて20 mLとし、表面修飾剤（C-11）の溶液を得た。

[0193] 工程（ii）：

酸化ジルコニウム微粒子（D-2）の水系分散液と、表面修飾剤（C-11）の溶液とを、攪拌、混合し静置したところ、該混合溶液は2相に分離し、上相がMEK相、下相が水相となった。水相の一部を採取し、乾燥し乾燥質量を測定したが、残渣は認められなかった。MEK相を採取し、ヘキサンの10 mLを加えて攪拌し、容器の底に出てきた水を除去し、表面修飾無機微粒子（E-11）の抽出液を得た。

[0194] 工程（iii）

表面修飾無機微粒子（E-11）の抽出液を減圧濃縮し、途中、化合物（f2-2）の164 μ L、化合物（f2-3）の16 μ Lを追加し、さらに減圧濃縮して脱溶媒し、半透明の粘性液体を得た。光重合開始剤（G-1）の3 mgを加え、光硬化性材料（11）を得た。光硬化性材料（11）中の酸化ジルコニウム微粒子（D-2）の質量%は、工程（ii）において、酸化ジルコニウム微粒子（D-2）の全量がMEK相に移行したとして計算すると、60質量%であった。

[0195] 例11における原料の仕込み比を表1に示す。

光硬化性材料（11）について、各種評価を行った。結果を表2に示す。表2の結果から、光硬化性材料（11）中に酸化ジルコニウム微粒子（D-2）が凝集せず分散していることが確認された。

[0196]

[表1]

	(A)/(B) モル比	(D)/(B) 質量比	(A) + (B) + (D) + (F) + (G) の 100質量%のうちの質量%				(A)/(F) 質量比
			(A)+(F)	(B)	(D)	(G)	
例 1	1. 3 4	3. 3 2	57. 3	9. 6	31. 9	1. 2	0. 5 5
例 2	1. 3 4	4. 1 5	53. 1	8. 9	37. 0	1. 0	0. 5 5
例 3	—	2. 7 1 ((D)/(I))	—	—	—	—	—
例 4	0	3. 3 2	—	—	—	—	—
例 5	1. 1 0 ((J)/(B))	3. 3 2	—	—	—	—	—
例 7	1. 4 1	4. 2 5	60. 1	6. 6	32. 0	1. 3	0. 5 5
例 8	1. 4 7	5. 6 0	56. 4	5. 6	37. 0	1. 0	0. 5 5
例 9	0. 5 7	7. 2 8	17. 0	9. 6	73. 0	0. 4	8
例 10	1. 0 0	9. 9 7	33. 6	6. 0	60. 0	0. 4	5. 2 4
例 11	1. 0 1	9. 9 7	33. 6	6. 0	60. 0	0. 4	5. 2 6

[0197] [表2]

	屈折率 (nD)	透過率 (400nm) [%]	ヘイズ [%]	感度 [mJ/cm ²]	接触角 [度]
例 1	1. 595	91	0. 4	441	78
例 2	1. 542	91	0. 6	441	81
例 3	—	—	—	—	—
例 4	—	—	—	—	—
例 5	—	—	—	—	—
例 7	1. 592	91	0. 4	720	81
例 8	1. 542	91	0. 6	441	83
例 9	1. 666	90	1. 0	680	79
例 10	1. 550	92	0. 7	590	108
例 11	1. 551	92	0. 7	590	105

産業上の利用可能性

[0198] 本発明の光硬化性材料を用いて得られた物品は、マイクロレンズアレイ、光導波路素子、光スイッチング素子（グリッド偏光素子、波長板等）、フレネルゾーンプレート素子、バイナリー素子、ブレード素子、フォトニック結晶等の光学素子や反射防止部材、生産用のレプリカモールド等として有用である。

なお、2008年12月15日に出願された日本特許出願2008-31

8895号、および2009年7月1日に出願された日本特許出願2009—157257号の明細書、特許請求の範囲、図面および要約書の全内容をここに引用し、本発明の明細書の開示として、取り入れるものである。

符号の説明

- [0199] 20 光硬化性材料
 30 基材
 40 成形体（物品）
 42 硬化物（硬化膜）

請求の範囲

- [請求項1] 下記の工程 (i) ~ (iii) を有することを特徴とする光硬化性材料の製造方法。
- (i) (メタ) アクリロイルオキシ基を有する化合物 (a) の1種以上からなる重合性成分 (A) と、メルカプト基およびカルボキシ基を有する化合物 (B) とを反応させ、前記化合物 (B) に由来するカルボキシ基を末端に有する表面修飾剤 (C) を得る工程。
- (ii) 無機微粒子 (D) の表面を前記表面修飾剤 (C) で修飾して、表面修飾無機微粒子 (E) を得る工程。
- (iii) 前記表面修飾無機微粒子 (E) と、(メタ) アクリロイルオキシ基を有する化合物 (f) の1種以上からなる重合性成分 (F) と、光重合開始剤 (G) とを含む光硬化性材料を得る工程。
- [請求項2] 前記工程 (i) における前記重合性成分 (A) のモル数が、前記化合物 (B) のモル数の0.5~10倍である、請求項1に記載の光硬化性材料の製造方法。
- [請求項3] 前記工程 (ii) における無機微粒子 (D) の質量が、前記工程 (i) で用いた化合物 (B) の質量の0.2~10倍である、請求項1または2に記載の光硬化性材料の製造方法。
- [請求項4] 原料の仕込み割合の表示で、前記重合性成分 (A)、前記化合物 (B)、前記無機微粒子 (D)、前記重合性成分 (F) および前記光重合開始剤 (G) の合計 (100質量%) のうち、
- 前記重合性成分 (A) および前記重合性成分 (F) の合計が、10~98.8質量%であり、
- 前記化合物 (B) が、0.01~28質量%であり、
- 前記無機微粒子 (D) が、0.1~75質量%であり、
- 前記光重合開始剤 (G) が、0.1~9質量%である、請求項1~3のいずれかに記載の光硬化性材料の製造方法。
- [請求項5] 前記化合物 (B) の pK_a が、4.4以下である請求項1~4のい

ずれかに記載の光硬化性材料の製造方法。

[請求項6] 前記化合物（B）が、下記の条件（1）～（3）を満足する、請求項1～5のいずれかに記載の光硬化性材料の製造方法。

条件（1）：メルカプト基を1つ以上有する。

条件（2）：カルボキシ基を1つ以上有する。

条件（3）：1級アミノ基を有していない。

[請求項7] 前記化合物（B）が、炭素数2～20の脂肪族カルボン酸であって、少なくともカルボキシ基の α 位、 β 位、 γ 位のいずれかにメルカプト基を有し、1級アミノ基を有しない化合物である請求項1～6のいずれかに記載の光硬化性材料の製造方法。

[請求項8] 前記化合物（B）の分子量が、600以下である、請求項1～7のいずれかに記載の光硬化性材料の製造方法。

[請求項9] 前記無機微粒子（D）が、金属酸化物の微粒子である、請求項1～8のいずれかに記載の光硬化性材料の製造方法。

[請求項10] 前記金属酸化物が、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化アルミニウム、チタン酸バリウム、酸化セリウム、酸化スズ、酸化亜鉛、酸化タンタル、酸化マンガン、酸化ニッケル、酸化鉄、酸化ケイ素、酸化ニオブ、酸化ランタンおよび酸化ガドリニウムからなる群から選ばれる1種以上である、請求項9に記載の光硬化性材料の製造方法。

[請求項11] 前記無機微粒子（D）の平均一次粒子径が、2～100nmである、請求項1～10のいずれかに記載の光硬化性材料の製造方法。

[請求項12] 前記重合性成分（F）が、フッ素原子を有し、かつ（メタ）アクリロイルオキシ基を1つ以上有する化合物（f2）を含む、請求項1～11のいずれかに記載の光硬化性材料の製造方法。

[請求項13] 前記重合性成分（F）が、
（メタ）アクリロイルオキシ基を2つ以上有する化合物（f1）（ただし、化合物（f2）を除く。）

フッ素原子を有し、かつ（メタ）アクリロイルオキシ基を1つ以上

有する化合物（f 2）および

（メタ）アクリロイルオキシ基を1つ有する化合物（f 3）（ただし、化合物（f 2）を除く。）を含み、

前記化合物（f 1）、前記化合物（f 2）および前記化合物（f 3）の合計（100質量%）のうち、

前記化合物（f 1）が、15～70質量%であり、

前記化合物（f 2）が、5～45質量%であり、

前記化合物（f 3）が、10～65質量%である、請求項1～12のいずれかに記載の光硬化性材料の製造方法。

[請求項14] 前記重合性成分（A）が、前記重合性成分（F）を構成する前記化合物（f）のうちの1種以上からなる、請求項1～13のいずれかに記載の光硬化性材料の製造方法。

[請求項15] 前記重合性成分（A）が、前記重合性成分（F）と同一の重合性成分である、請求項14に記載の光硬化性材料の製造方法。

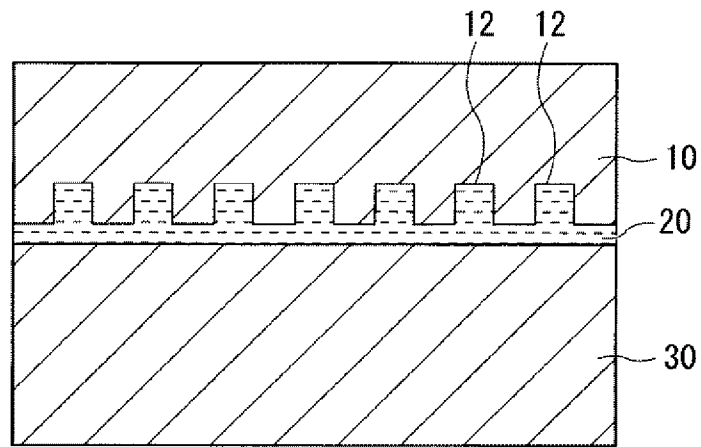
[請求項16] 請求項1～15のいずれかに記載の製造方法で得られた、光硬化性材料。

[請求項17] 実質的に溶媒を含まない、請求項16に記載の光硬化性材料。

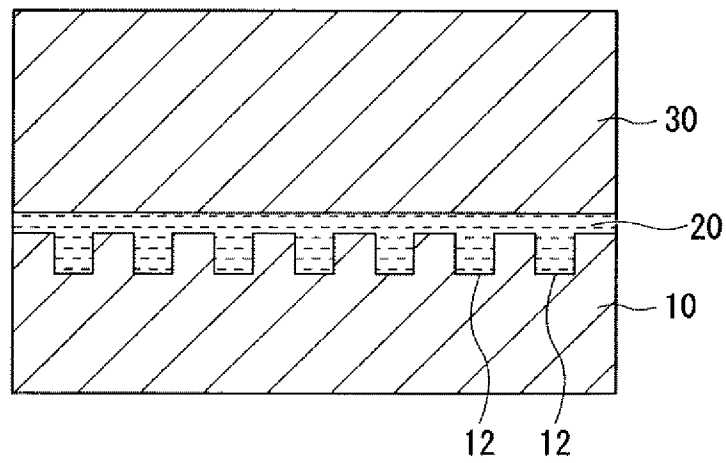
[請求項18] 請求項16または17に記載の光硬化性材料を硬化してなる、物品。

[請求項19] 基材の表面に、請求項16または17に記載の光硬化性材料を硬化してなる硬化膜を有する、物品。

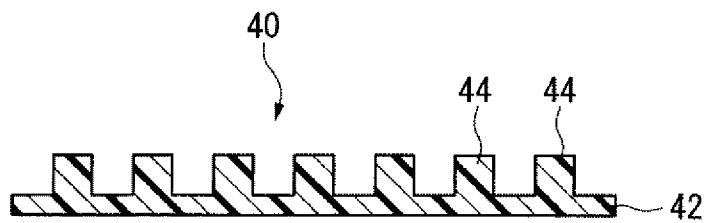
[図1]



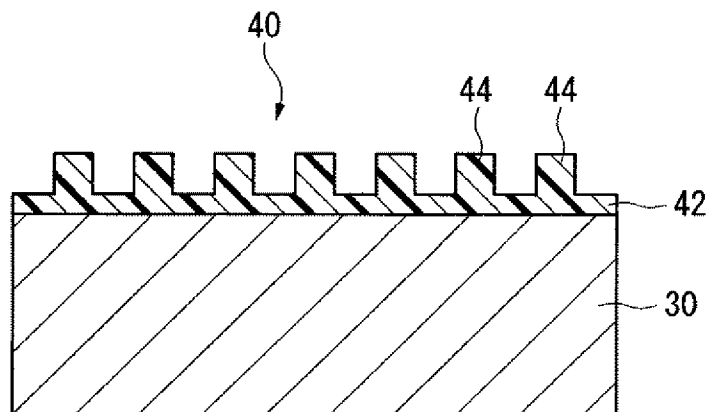
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/070917

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F292/00 (2006.01) i, *C08F2/44* (2006.01) i, *H01L21/027* (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)

C08F292/00, *C08F2/44*, *H01L21/027*

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	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2008-156479 A (Fujifilm Corp.), 10 July 2008 (10.07.2008), claims; paragraphs [0042], [0065] to [0070] (Family: none)	1-19
A	JP 2008-163252 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 17 July 2008 (17.07.2008), claims; paragraphs [0001], [0040], [0042], [0043], [0052], [0084] (Family: none)	1-19
A	JP 2006-182880 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 13 July 2006 (13.07.2006), claims; paragraphs [0001], [0018], [0031], [0032] (Family: none)	1-19

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
15 February, 2010 (15.02.10)

Date of mailing of the international search report
23 February, 2010 (23.02.10)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/070917

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 2006-273709 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 12 October 2006 (12.10.2006), claims; paragraphs [0002], [0051], [0052], [0068] (Family: none)	1-19

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. C08F292/00(2006.01)i, C08F2/44(2006.01)i, H01L21/027(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. C08F292/00, C08F2/44, H01L21/027

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 1971-2010年
 日本国実用新案登録公報 1996-2010年
 日本国登録実用新案公報 1994-2010年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2008-156479 A (富士フイルム株式会社) 2008.07.10, 【特許請求の範囲】、【0042】、【0065】 - 【0070】 (ファミリーなし)	1-19
A	JP 2008-163252 A (大日本印刷株式会社) 2008.07.17, 【特許請求の範囲】、【0001】、【0040】、【0042】、【0043】、 【0052】、【0084】 (ファミリーなし)	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。

<p>* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</p>	<p>の日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献</p>
--	---

国際調査を完了した日 15.02.2010	国際調査報告の発送日 23.02.2010
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 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) 和田 勇生 電話番号 03-3581-1101 内線 3457

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 2006-182880 A (三菱レイヨン株式会社) 2006.07.13, 【特許請求の範囲】、【0001】、【0018】、【0031】、【0032】 (ファミリーなし)	1-19
A	JP 2006-273709 A (三菱化学株式会社) 2006.10.12, 【特許請求の範囲】、【0002】、【0051】、【0052】、【0068】 (ファミリーなし)	1-19