

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5922013号  
(P5922013)

(45) 発行日 平成28年5月24日 (2016. 5. 24)

(24) 登録日 平成28年4月22日 (2016. 4. 22)

(51) Int. Cl.

F I

GO 2 B 1/04 (2006. 01)  
 GO 2 B 1/111 (2015. 01)  
 HO 1 L 27/14 (2006. 01)  
 GO 2 B 3/00 (2006. 01)

GO 2 B 1/04  
 GO 2 B 1/111  
 HO 1 L 27/14 D  
 GO 2 B 3/00 A

請求項の数 28 (全 102 頁)

(21) 出願番号 特願2012-280332 (P2012-280332)  
 (22) 出願日 平成24年12月21日 (2012. 12. 21)  
 (65) 公開番号 特開2014-74874 (P2014-74874A)  
 (43) 公開日 平成26年4月24日 (2014. 4. 24)  
 審査請求日 平成26年6月6日 (2014. 6. 6)  
 (31) 優先権主張番号 特願2011-288123 (P2011-288123)  
 (32) 優先日 平成23年12月28日 (2011. 12. 28)  
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)  
 (31) 優先権主張番号 特願2012-200532 (P2012-200532)  
 (32) 優先日 平成24年9月12日 (2012. 9. 12)  
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 306037311  
 富士フイルム株式会社  
 東京都港区西麻布2丁目26番30号  
 (74) 代理人 100076439  
 弁理士 飯田 敏三  
 (74) 代理人 100131288  
 弁理士 宮前 尚祐  
 (72) 発明者 高桑 英希  
 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  
 (72) 発明者 山本 啓之  
 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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光学部材セット及びこれを用いた固体撮像素子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

硬化性樹脂組成物を硬化させてなる第1の光学部材と、これに被覆された第2の光学部材とを有してなる光学部材セットであって、

前記第2の光学部材が、一次粒子径1nm～100nmの金属酸化物粒子および水素原子を除いた原子数が40～10,000の範囲であるグラフト鎖を有し、炭素数1～5のアルキレンイミンの繰り返し単位を含むグラフト共重合体を含み、かつ、

前記第1の光学部材は屈折率1.35～1.45であり、前記第2の光学部材は屈折率1.85～1.95である光学部材セット。

【請求項 2】

前記グラフト共重合体のグラフト鎖が、ポリエステル構造を有する請求項1に記載の光学部材セット。

【請求項 3】

前記グラフト共重合体が、pKa14以下の官能基を有する基を有する繰り返し単位と、原子数40～10,000の側鎖とを有し、かつ塩基性窒素原子を含有する請求項1または2に記載の光学部材セット。

【請求項 4】

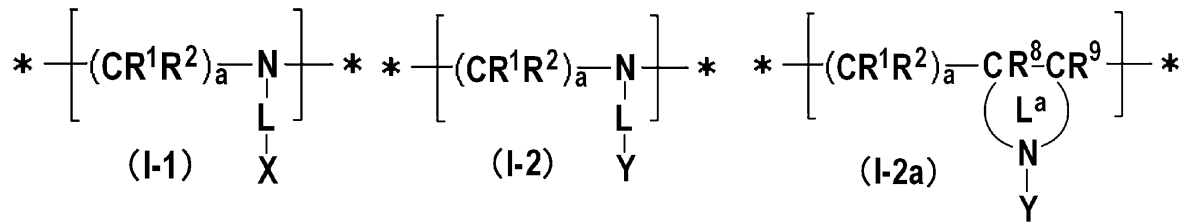
前記グラフト共重合体が、下記式(I-1)で表される繰り返し単位および下記式(I-2)で表される繰り返し単位、または、下記式(I-1)で表される繰り返し単位および下記式(I-2a)で表される繰り返し単位を含む請求項1～3のいずれか1項に記載

10

20

の光学部材セット。

【化 1】



( $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^8$ 、及び $R^9$ は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子又はアルキル基を表す。 $a$ は、1～5の整数を表す。 $*$ は繰り返し単位間の連結部を表す。 $X$ 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。 $L$ は単結合、アルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基、ヘテロアリーレン基、イミノ基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、またはこれらの組合せに係る連結基である。 $L^a$ は $CR^8CR^9$ と $N$ (窒素原子)とともに環構造を形成する原子群である。)

10

【請求項 5】

前記グラフト共重合体を、前記第2の光学部材中に10～50質量%含有する請求項1～4のいずれか1項に記載の光学部材セット。

【請求項 6】

前記第1の光学部材の屈折率と前記第2の光学部材の屈折率との差が0.45～0.56である請求項1～5のいずれか1項に記載の光学部材セット。

20

【請求項 7】

前記金属酸化物粒子が、酸化チタンもしくは酸化ジルコニウム粒子である請求項1～6のいずれか1項に記載の光学部材セット。

【請求項 8】

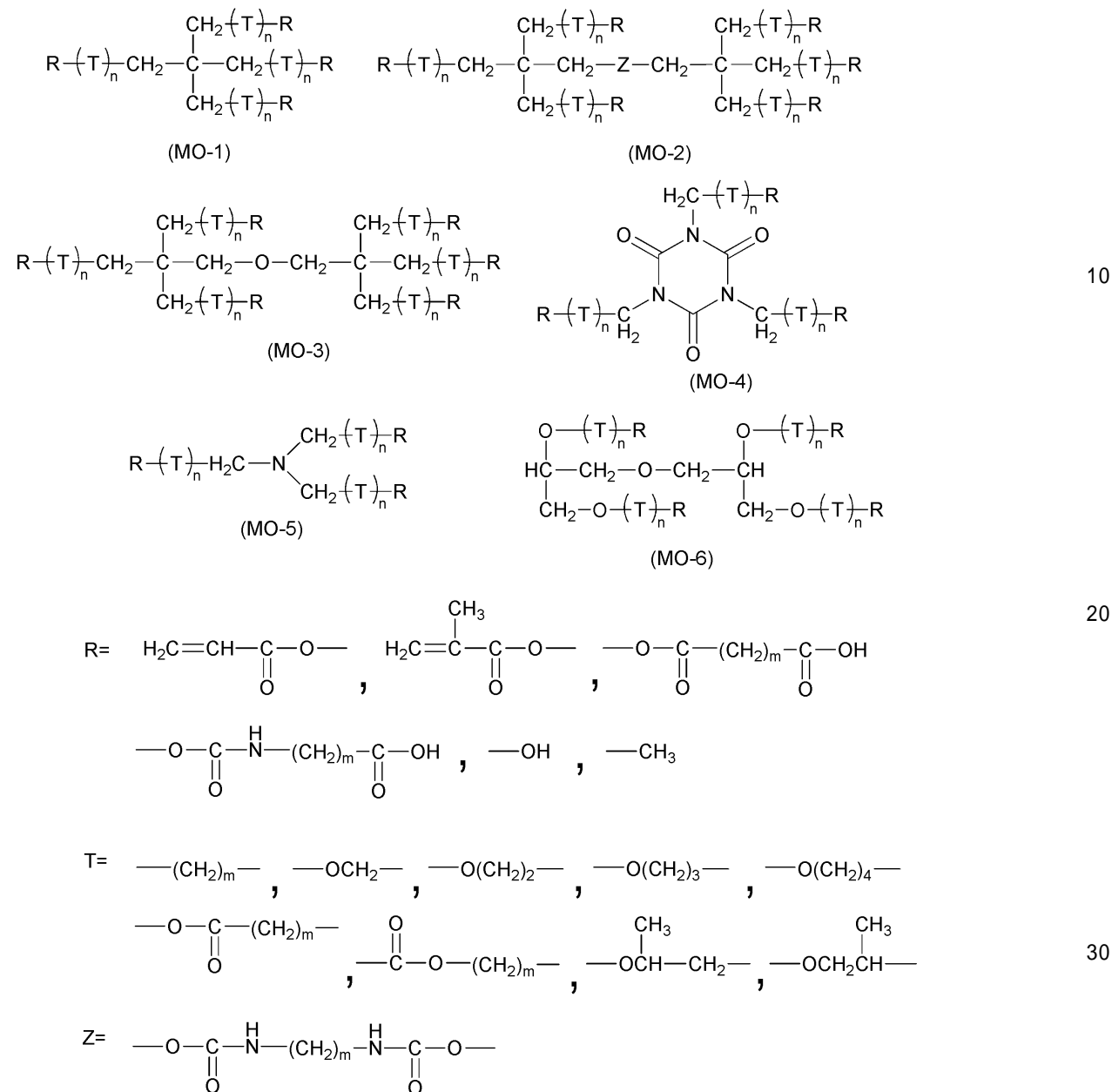
前記金属酸化物粒子を、前記第2の光学部材中に10～90質量%含有する請求項1～7のいずれか1項に記載の光学部材セット。

【請求項 9】

前記第2の光学部材が、下記一般式(MO-1)～(MO-6)のいずれかで表される重合性モノマー、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または脂肪族エポキシ樹脂から得られる硬化樹脂を含有する請求項1～8のいずれか1項に記載の光学部材セット。

30

## 【化 2】



(式中、nは、それぞれ、0～14であり、mは、それぞれ、1～8である。一分子内に複数存在するR、TおよびZは、それぞれ、同一であっても、異なってもよい。Tがオキシアルキレン基の場合には、炭素原子側の末端がRに結合する。Rのうち少なくとも1つは、重合性基である。)

## 【請求項10】

前記硬化樹脂を、前記第2の光学部材中に1～50質量%含有する請求項9に記載の光学部材セット。

## 【請求項11】

前記第2の光学部材が、フッ素系界面活性剤を含有する請求項1～10のいずれか1項に記載の光学部材セット。

## 【請求項12】

前記第2の光学部材が、さらに、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樹脂を含有する請

10

20

30

40

50

求項 1 ~ 1 1 のいずれか 1 項に記載の光学部材セット。

【請求項 1 3】

前記樹脂を、前記第 2 の光学部材中に 1 ~ 4 0 質量 % 含有する請求項 1 2 に記載の光学部材セット。

【請求項 1 4】

前記第 1 の光学部材が、シロキサン樹脂およびフッ素系樹脂の少なくともいずれかを含有する請求項 1 ~ 1 3 のいずれか 1 項に記載の光学部材セット。

【請求項 1 5】

前記第 1 の光学部材が、アクリル酸もしくはメタクリル酸とアルキルアクリレートもしくはアルキルメタクリレートとの共重合体を含有する請求項 1 ~ 1 3 のいずれか 1 項に記載の光学部材セット。

10

【請求項 1 6】

前記第 1 の光学部材が、さらに中空粒子を含有する請求項 1 ~ 1 5 のいずれか 1 項に記載の光学部材セット。

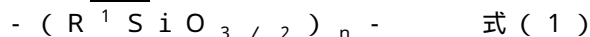
【請求項 1 7】

前記第 1 の光学部材が、さらに界面活性剤を含有する請求項 1 ~ 1 6 のいずれか 1 項に記載の光学部材セット。

【請求項 1 8】

前記第 1 の光学部材が、シロキサン樹脂を含有し、該シロキサン樹脂の 6 5 質量 % 以上 1 0 0 質量 % 以下が下記式 ( 1 ) で表されるシルセスキオキサン構造で構成されている請求項 1 ~ 1 7 のいずれか 1 項に記載の光学部材セット。

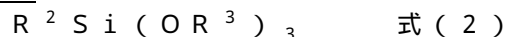
20



( 上記式 ( 1 ) 中、 $R^1$  は炭素数 1 ~ 3 のアルキル基を表す。n は 2 0 ~ 1 0 0 0 の整数を表す。 )

【請求項 1 9】

前記第 1 の光学部材が、シロキサン樹脂を含有し、該シロキサン樹脂が、下記式 ( 2 ) で表されるアルキルトリアルコキシシランを加水分解縮合し得られた樹脂である請求項 1 ~ 1 7 のいずれか 1 項に記載の光学部材セット。



(  $R^2$  は炭素数 1 ~ 3 のアルキル基を表し、 $R^3$  はアルキル基を表す。 )

30

【請求項 2 0】

前記第 1 の光学部材が膜状であり、その膜厚が 0 . 5  $\mu m$  ~ 3 . 0  $\mu m$  である請求項 1 ~ 1 9 のいずれか 1 項に記載の光学部材セット。

【請求項 2 1】

前記第 1 の光学部材の厚さが 5 0 0 nm ~ 2 8 0 0 nm であり、前記第 2 の光学部材の厚さが 2 0 0 nm ~ 1 5 0 0 nm である請求項 1 ~ 2 0 のいずれか 1 項に記載の光学部材セット。

【請求項 2 2】

前記第 1 の光学部材の厚さが 5 0 0 nm ~ 2 8 0 0 nm であり、前記第 2 の光学部材の厚さが 2 0 0 nm ~ 1 0 0 0 nm である請求項 1 ~ 2 1 のいずれか 1 項に記載の光学部材セット。

40

【請求項 2 3】

前記第 2 の光学部材が、前記金属酸化物粒子、前記グラフト共重合体および溶媒をそれぞれ含有する分散組成物の光硬化物である請求項 1 ~ 2 2 のいずれか 1 項に記載の光学部材セット。

【請求項 2 4】

前記分散組成物が、重合性化合物を含有する請求項 2 3 に記載の光学部材セット。

【請求項 2 5】

前記分散組成物が、重合開始剤としてオキシムエステル化合物を含有する請求項 2 3 または 2 4 に記載の光学部材セット。

50

**【請求項 26】**

前記第2の光学部材が、マイクロレンズ体である請求項1～25のいずれか1項に記載の光学部材セット。

**【請求項 27】**

前記第2の光学部材として複数の凸レンズが採用され、該複数の凸レンズはその膨出方向を実質的に同一方向にむけて配列されており、かつ該複数の凸レンズはその膨出方向から光透過性硬化膜をなす前記第1の光学部材により被覆されており、前記複数の凸レンズ間に形成された凹部には実質的に隙間無く前記光透過性硬化膜が充填され、一方、該光透過性硬化膜において前記凸レンズの反対側は平坦面とされている請求項1～26のいずれか1項に記載の光学部材セット。

10

**【請求項 28】**

請求項1～27のいずれか1項に記載の光学部材セットと、半導体受光ユニットとを備えた固体撮像素子。

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

本発明は、光学部材セット及びこれを用いた固体撮像素子に関する。

**【背景技術】****【0002】**

20

昨今、光学デバイスの種類は多岐にわたり、その多くは光学機構の表面に反射防止性の低屈折率膜を形成した構造を有する。光学機構として、表面形状が平坦なものに限らず、液晶用バックライトの輝度向上レンズや拡散レンズ、ビデオプロジェクションテレビのスクリーンに用いられるフレネルレンズやレンチキュラーレンズ、またはマイクロレンズなどが挙げられる。こうしたデバイスでは主に樹脂材料により微細構造を形成することで所望の幾何光学的な性能を得ており、通常、さらに反射防止性を付与するために、これらの微細構造体表面に適合したかたちで低屈折率膜が形成される。

**【0003】**

なかでも、固体撮像素子に用いられるマイクロレンズユニットの素材や構造等に関する研究開発は精力的に進められている（例えば特許文献1～3参照）。その背景には、固体撮像素子の微細化が進むとともに、効率的な集光を実現するための高性能化が求められていることが挙げられる。特に近年、高画素化に伴い1画素のサイズが極めて小さくなっている。また、1回の製造でより多くのデバイスを作成するため、使用されるウエハーサイズも大きくなっている。こうした背景を受け、マイクロレンズユニットの製造品質及び製品品質の向上は一層重要性を増している。

30

**【先行技術文献】****【特許文献】****【0004】**

【特許文献1】特開2006-186295号公報

【特許文献2】特開2006-98985号公報

40

【特許文献3】特開2007-119744号公報

**【発明の概要】****【発明が解決しようとする課題】****【0005】**

ところで、本発明者は、近時開発の進められている厚みのある光透過性硬化膜（第1の光学部材）を具備したマイクロレンズユニット（光学部材セット）ないしその固体撮像素子においては、その厚みに起因して撮像感度が低くなる傾向（平均色濃度の低下とノイズが増加する傾向）があることに着目した。

**【0006】**

50

本発明は、上記厚みのある光透過性硬化膜（第１の光学部材）を有するマイクロレンズユニット（光学部材セット）における特有の課題にも対応し、良好な受光感度を実現することができるマイクロレンズユニット（光学部材セット）及びこれを用いた固体撮像素子の提供を目的とする。

【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〕硬化性樹脂組成物を硬化させてなる第１の光学部材と、これに被覆された第２の光学部材とを有してなる光学部材セットであって、

前記第２の光学部材が、一次粒子径１ｎｍ～１００ｎｍの金属酸化物粒子および水素原子を除いた原子数が４０～１０，０００の範囲であるグラフト鎖を有し、ポリ（炭素数１～５のアルキレンイミン）の繰り返し単位を含むグラフト共重合体を含み、かつ、

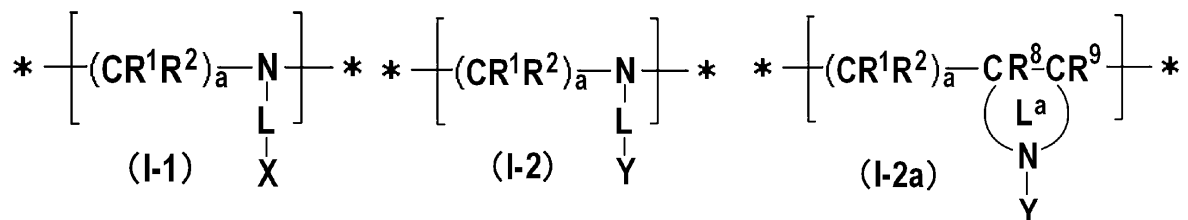
前記第１の光学部材は屈折率１．３５～１．４５であり、前記第２の光学部材は屈折率１．８５～１．９５である光学部材セット。

〔２〕グラフト共重合体のグラフト鎖が、ポリエステル構造を有する〔１〕に記載の光学部材セット。

〔３〕グラフト共重合体が、ｐＫａ１４以下の官能基を有する基を有する繰り返し単位と、原子数４０～１０，０００の側鎖とを有し、かつ塩基性窒素原子を含有する〔１〕または〔２〕に記載の光学部材セット。

〔４〕グラフト共重合体が、下記式（Ⅰ－１）で表される繰り返し単位および下記式（Ⅰ－２）で表される繰り返し単位、または、下記式（Ⅰ－１）で表される繰り返し単位および下記式（Ⅰ－２ａ）で表される繰り返し単位を含む〔１〕～〔３〕のいずれか１項に記載の光学部材セット。

【化１－１】



（ $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^8$ 、及び $\text{R}^9$ は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子又はアルキル基を表す。 $a$ は、１～５の整数を表す。 $*$ は繰り返し単位間の連結部を表す。 $\text{X}$ はｐＫａ１４以下の官能基を有する基を表す。 $\text{Y}$ は原子数４０～１０，０００の側鎖を表す。 $\text{L}$ は単結合、アルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基、ヘテロアリーレン基、イミノ基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、またはこれらの組合せに係る連結基である。 $\text{L}^a$ は $\text{CR}^8\text{CR}^9$ と $\text{N}$ （窒素原子）とともに環構造を形成する原子群である。）

〔５〕グラフト共重合体を、第２の光学部材中に１０～５０質量％含有する〔１〕～〔４〕のいずれか１項に記載の光学部材セット。

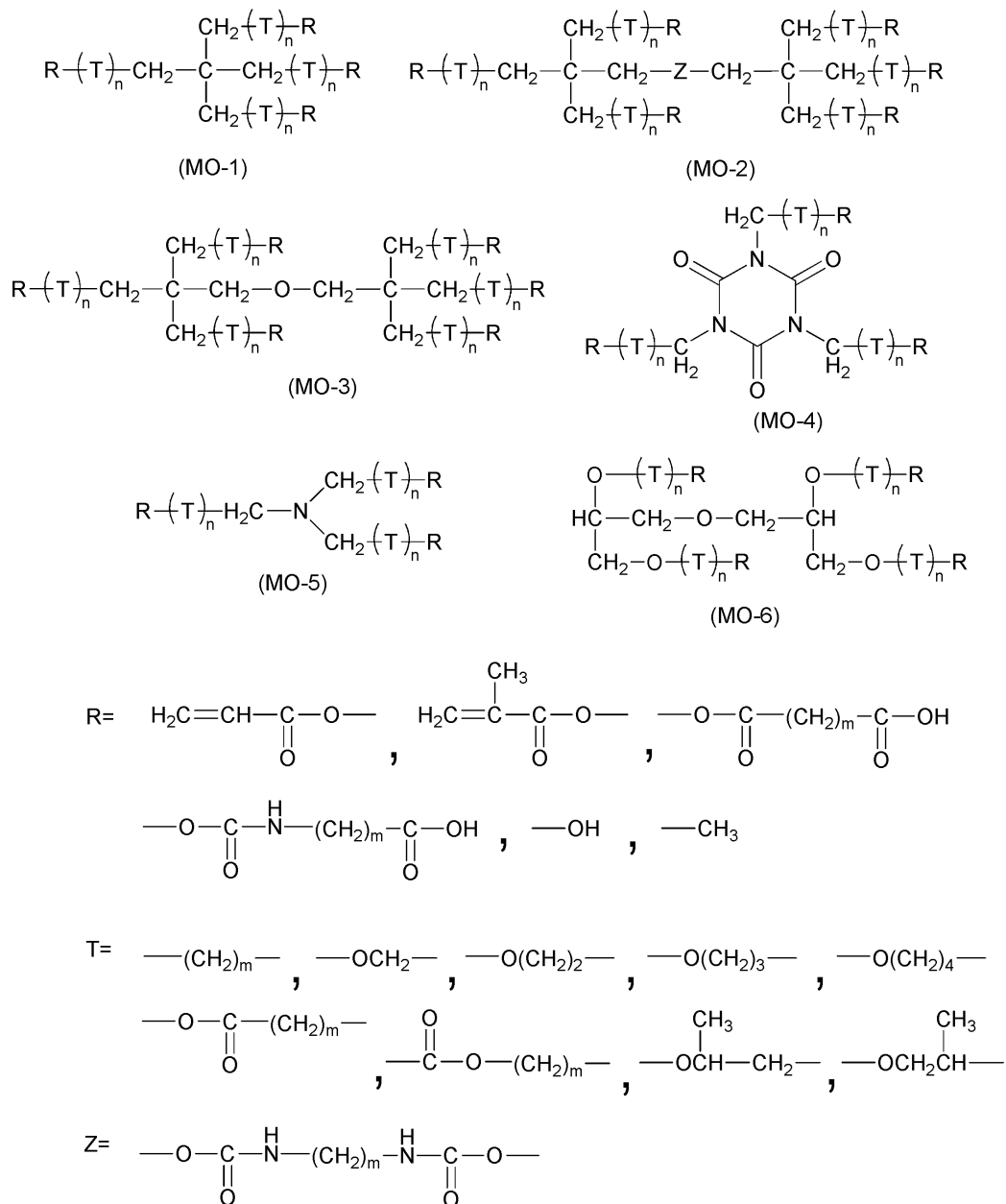
〔６〕第１の光学部材の屈折率と第２の光学部材の屈折率との差が０．４５～０．５６である〔１〕～〔５〕のいずれか１項に記載の光学部材セット。

〔７〕金属酸化物粒子が、酸化チタンもしくは酸化ジルコニウム粒子である〔１〕～〔６〕のいずれか１項に記載の光学部材セット。

〔８〕金属酸化物粒子を、第２の光学部材中に１０～９０質量％含有する〔１〕～〔７〕のいずれか１項に記載の光学部材セット。

〔９〕第２の光学部材が、下記一般式（ $\text{MO}-1$ ）～（ $\text{MO}-6$ ）のいずれかで表される重合性モノマー、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または脂肪族エポキシ樹脂から得られる硬化樹脂を含有する〔１〕～〔８〕のいずれか１項に記載の光学部材セット。

## 【化 1 - 2】



(式中、nは、それぞれ、0～14であり、mは、それぞれ、1～8である。一分子内に複数存在するR、TおよびZは、それぞれ、同一であっても、異なってもよい。Tがオキシアリレン基の場合には、炭素原子側の末端がRに結合する。Rのうち少なくとも1つは、重合性基である。)

〔10〕上記硬化樹脂を、第2の光学部材中に1～50質量%含有する〔9〕に記載の光学部材セット。

〔11〕第2の光学部材が、フッ素系界面活性剤を含有する〔1〕～〔10〕のいずれか1項に記載の光学部材セット。

〔12〕第2の光学部材が、さらに、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シアクリレート樹脂を含有する〔1〕～〔11〕のいずれか1項に記載の光学部材セット。

〔13〕上記樹脂を、第2の光学部材中に1～40質量%含有する〔12〕に記載の光学部材セット。

10

20

30

40

50

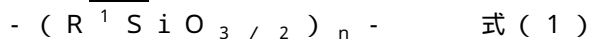
〔14〕第1の光学部材が、シロキサン樹脂およびフッ素系樹脂の少なくともいずれかを含有する〔1〕～〔13〕のいずれか1項に記載の光学部材セット。

〔15〕第1の光学部材が、アクリル酸もしくはメタクリル酸とアルキルアクリレートもしくはアルキルメタクリレートとの共重合体を含有する〔1〕～〔13〕のいずれか1項に記載の光学部材セット。

〔16〕第1の光学部材が、さらに中空粒子を含有する〔1〕～〔15〕のいずれか1項に記載の光学部材セット。

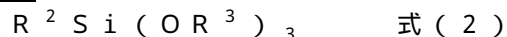
〔17〕第1の光学部材が、さらに界面活性剤を含有する〔1〕～〔16〕のいずれか1項に記載の光学部材セット。

〔18〕第1の光学部材が、シロキサン樹脂を含有し、シロキサン樹脂の65質量%以上100質量%以下が下記式(1)で表されるシルセスキオキサン構造で構成されている〔1〕～〔17〕のいずれか1項に記載の光学部材セット。



(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。)

〔19〕第1の光学部材が、シロキサン樹脂を含有し、シロキサン樹脂が、下記式(2)で表されるアルキルトリアルコキシシランを加水分解縮合し得られた樹脂である〔1〕～〔17〕のいずれか1項に記載の光学部材セット。



( $R^2$ は炭素数1～3のアルキル基を表し、 $R^3$ はアルキル基を表す。)

〔20〕第1の光学部材が膜状であり、その膜厚が0.5μm～3.0μmである〔1〕～〔19〕のいずれか1項に記載の光学部材セット。

〔21〕第1の光学部材の厚さが500nm～2800nmであり、第2の光学部材の厚さが200nm～1500nmである〔1〕～〔20〕のいずれか1項に記載の光学部材セット。

〔22〕第1の光学部材の厚さが500nm～2800nmであり、第2の光学部材の厚さが200nm～1000nmである〔1〕～〔21〕のいずれか1項に記載の光学部材セット。

〔23〕第2の光学部材が、金属酸化物粒子、グラフト共重合体および溶媒をそれぞれ含有する分散組成物の光硬化物である〔1〕～〔22〕のいずれか1項に記載の光学部材セット。

〔24〕上記分散組成物が、重合性化合物を含有する〔23〕に記載の光学部材セット。

〔25〕上記分散組成物が、重合開始剤としてオキシムエステル化合物を含有する〔23〕または〔24〕に記載の光学部材セット。

〔26〕第2の光学部材が、マイクロレンズ体である〔1〕～〔25〕のいずれか1項に記載の光学部材セット。

〔27〕第2の光学部材として複数の凸レンズが採用され、複数の凸レンズはその膨出方向を実質的に同一方向にむけて配列されており、かつ複数の凸レンズはその膨出方向から光透過性硬化膜をなす第1の光学部材により被覆されており、複数の凸レンズ間に形成された凹部には実質的に隙間無く光透過性硬化膜が充填され、一方、光透過性硬化膜において凸レンズの反対側は平坦面とされている〔1〕～〔26〕のいずれか1項に記載の光学部材セット。

〔28〕〔1〕～〔27〕のいずれか1項に記載の光学部材セットと、半導体受光ユニットとを備えた固体撮像素子。

## 【発明の効果】

### 【0008】

本発明におけるマイクロレンズユニット(光学部材セット)及びこれを用いた固体撮像素子は、厚みのある光透過性硬化膜(第1の光学部材)を有するものであっても、良好な受光感度(高い平均色濃度とノイズの低減)を実現することができる。



## 【発明を実施するための形態】

## 【0009】

本発明の好ましい実施形態であるマイクロレンズユニットは、光透過性硬化膜とこれに被覆されたマイクロレンズ体とを具備した積層構造を有する。このレンズユニットの実施例を挙げると、固体撮像素子（光学デバイス）に組み込まれ、複数の凸レンズとその膨出方向から被覆する光透過性硬化膜からなるものが挙げられる。本発明においては、上記光透過性硬化膜において、下層のマイクロレンズ体より低い特定の屈折率を付与したことにより、厚みのある低屈折率層を適用した利点を維持しつつ高い受光感度を実現することができる。以下、本発明について、その好ましい実施形態を中心に説明する。なお、光学部材セットについてはマイクロレンズユニットを例に、第1の光学部材については光透過性硬化膜を例に、第2の光学部材についてはマイクロレンズ体を例に説明する。

10

## 【0010】

<光透過性硬化膜（第1の光学部材）>

（上層）

本発明における光透過性硬化膜（上層）は下層となるマイクロレンズ体より低い屈折率を有し、その屈折率が1.35以上であり、1.39以上が好ましい。この下限値以上とすることで、カメラモジュールの感度を向上することができる。同様の観点から、当該屈折率は、1.45以下であり、1.43以下であることが好ましい。なお、本発明において屈折率は特に断らない限り、実施例で採用した方法によるものとする。

20

## 【0011】

前記光透過性硬化膜（上層）は、硬化性樹脂組成物の硬化膜で構成されている。本実施形態の光透過性硬化膜は、シロキサン樹脂等の硬化性樹脂を溶媒に含有させた光透過性硬化膜形成用樹脂組成物により形成することができる。上層の構成成分としてシロキサン樹脂もしくはフッ素系樹脂を選択することにより、画素間のバラツキが小さくなり好ましい。あるいは、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。

## 【0012】

前記光透過性硬化膜（第1の光学部材）の膜厚は、特に限定されないが、0.5 μm以上であることが好ましく、0.6 μm以上であることがより好ましい。上限は特にないが、3.0 μm以下であることが好ましく、2.8 μm以下であることがより好ましく、2.2 μm以下であることがさらに好ましく、1.5 μm以下であることが特に好ましい。膜厚をこの範囲とすることで、マイクロレンズユニットとしての耐久性に優れ、後述の固体撮像素子として用いた際もカバーガラスとの密着性に優れるため好ましい。特に厚塗りにする場合には1 μm超であってもよい。なお、光透過性硬化膜は2層以上で構成されていてもよい。ここで言う膜厚とは、レンズ体の最長点の高さからの厚みをさす。

30

## 【0013】

<シロキサン樹脂組成物>

本発明における光透過性硬化膜を構成する材料として、上記のとおり、シロキサン樹脂が挙げられる。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、加水分解反応およ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また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Si-O-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。

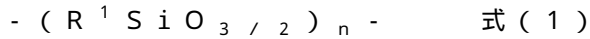
40

## 【0014】

（シルセスキオキサン構造）

本実施形態の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。

50



(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。

#### 【0015】

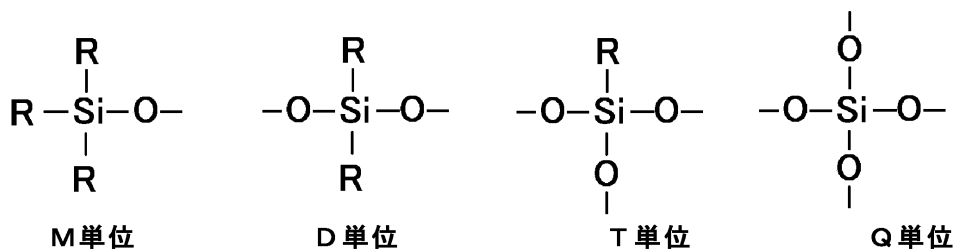
$R^1$ が示すアルキル基が有してもよい置換基としては、ハロゲン原子、及びエチレン性不飽和結合を有する基ではないことが好ましく、アミノ基(好ましくは炭素原子数0～20のアミノ基、例えば、アミノ、 $N,N$ -ジメチルアミノ、 $N,N$ -ジエチルアミノ、 $N$ -エチルアミノ、アニリノ等)、スルホンアミド基(好ましくは炭素原子数0～20のスルホンアミド基、例えば、 $N,N$ -ジメチルスルホンアミド、 $N$ -フェニルスルホンアミド等)、アシルオキシ基(好ましくは炭素原子数1～20のアシルオキシ基、例えば、アセチルオキシ、ベンゾイルオキシ等)、カルバモイル基(好ましくは炭素原子数1～20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。

#### 【0016】

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。

#### 【0017】

##### 【化2】



#### 【0018】

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 $RSiO_{3/2}$ となる(2分の3を示すラテン語は「セスキ(SESQUI)」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 $R^1$ 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。

#### 【0019】

本実施形態のシロキサン樹脂は、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、本実施形態のシロキサン樹脂は、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。

## 【 0 0 2 0 】

本実施形態のシロキサン樹脂は、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。

## 【 0 0 2 1 】

(アルキルトリアルコキシシラン)

本実施形態において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、さら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。

10

## 【 0 0 2 2 】

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。

式(2):  $R^2 Si(OR^3)_3$

( $R^2$  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。)

## 【 0 0 2 3 】

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、 $\gamma$ -グリシドキシメチル基、 $\gamma$ -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、 $\gamma$ -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。

20

## 【 0 0 2 4 】

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 の直鎖状また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。

30

## 【 0 0 2 5 】

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、 $\gamma$ -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。

40

## 【 0 0 2 6 】

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。

## 【 0 0 2 7 】

(テトラアルコキシシラン)

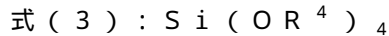
アルコキシシラン原料としては上記のトリアルコキシシラン以外に、他のアルコキシシ

50

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。

【0028】

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。



( $\text{R}^4$  は、それぞれ独立にアルキル基を表す。)

【0029】

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 $\text{R}^4$ としては、炭素数1~20の直鎖状また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 $\text{R}^4$ がエチル基である、エトキシ基が好ましい。

【0030】

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。

【0031】

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。

【0032】

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。

【0033】

置換基Tとしては、下記のものが挙げられる。

アルキル基(好ましくは炭素原子数1~20のアルキル基、例えばメチル、エチル、イソプロピル、t-ブチル、ペンチル、ヘプチル、1-エチルペンチル、ベンジル、2-エトキシエチル、1-カルボキシメチル等)、アルケニル基(好ましくは炭素原子数2~20のアルケニル基、例えば、ビニル、アリル、オレイル等)、アルキニル基(好ましくは炭素原子数2~20のアルキニル基、例えば、エチニル、ブタジニル、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

10

20

30

40

50

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。

10

#### 【0034】

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。またアリール基、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。

20

#### 【0035】

(シロキサン樹脂の製造)

本実施形態の光透過性硬化膜形成用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、加水分解反応および縮合反応を介して得ることができる。

加水分解反応およ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、酸また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。

30

#### 【0036】

加水分解反応およ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およ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。

40

#### 【0037】

加水分解反応および縮合反応の条件(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。

#### 【0038】

本実施形態で使用される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

50

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および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）および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。

#### 【0039】

本実施形態の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、10

#### 【0040】

（界面活性剤）

本実施形態の光透過性硬化膜形成用樹脂は、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。20

#### 【0041】

本実施形態の光透過性硬化膜形成用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。

#### 【0042】

フッ素系界面活性剤としては、例えば、メガファックF171、同F172、同F173、同F176、同F177、同F141、同F142、同F143、同F144、同R30、同F437、同F479、同F482、同F554、同F780、同F781（以上、DIC（株）製）、フロラードFC430、同FC431、同FC171（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SC1068、同SC-381、同SC-383、同S393、同KH-40（以上、旭硝子（株）製）、エフトップEF301、同EF303、同EF351、同EF352（以上、ジェムコ（株）製）、PF636、PF656、PF6320、PF6520、PF7002（OMNOVA社製）等が挙げられる。30

#### 【0043】

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 404等）、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレート、青木油脂工業（株）製のELEBASE BUB-3等が挙げられる。40

#### 【0044】

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、EMUL 50

SOGEN 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。

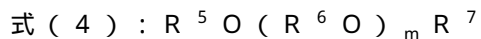
【0045】

シリコン系界面活性剤としては、例えば、東レ・ダウコーニング（株）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。

【0046】

また、本実施形態の好ましい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、 $\text{R}^5$  は炭素数 1～20 のアルキル基を表し、 $\text{R}^6$  は炭素数 1～4 のアルキレン基を表し、 $\text{R}^7$  は水素原子、カルボキシル基、又は  $-\text{PO}_3\text{H}_2$  を表す。 $m$  は 1～8 の整数を表す。）

【0047】

より具体的には、式（4）中の  $\text{R}^5$  としては、直鎖状また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  $\text{R}^6$  としては、直鎖状また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  $\text{R}^7$  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。

【0048】

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。

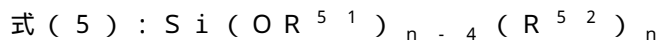
【0049】

本実施形態の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。好ましいシリコン系界面活性剤としては、有機基を側鎖または末端、も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、カルピノール基、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、カルピノール基、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、フェノール基、シラノール基、ジオール基などが挙げられる。

【0050】

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」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。

#### 【0051】

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。

10

#### 【0052】

(中空粒子)

前記硬化性樹脂組成物ないしそれを硬化した硬化膜は、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。

20

#### 【0053】

特定粒子の空隙率は、好ましくは 10 ~ 80 %、さらに好ましくは 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。

#### 【0054】

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。

30

#### 【0055】

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

40

#### 【0056】

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 633 nm)。

#### 【0057】

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

50



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、 $1\text{ nm} \sim 100\text{ nm}$ であることが好ましく、 $1\text{ nm} \sim 60\text{ nm}$ 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。

#### 【0058】

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、 $20\text{ m}^2/\text{g} \sim 1800\text{ m}^2/\text{g}$ であることがさらに好ましく、 $50\text{ m}^2/\text{g} \sim 1500\text{ m}^2/\text{g}$ であることが最も好ましい。

10

#### 【0059】

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。

20

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、塗布液調製時にさら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。

#### 【0060】

特定粒子のより好適な態様はシリカ粒子である。

30

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-2L-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。

40

#### 【0061】

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%がさらに好ましい。

#### 【0062】

50

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。

#### 【0063】

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、 $1\text{ mg/m}^2 \sim 100\text{ mg/m}^2$ が好ましく、より好ましくは $5\text{ mg/m}^2 \sim 80\text{ mg/m}^2$ 、更に好ましくは $10\text{ mg/m}^2 \sim 60\text{ mg/m}^2$ である。 $1\text{ mg/m}^2$ 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、 $100\text{ mg/m}^2$ 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。

#### 【0064】

(フッ素系樹脂)

前記硬化性樹脂組成物ないしそれを硬化した硬化膜は、フッ素系樹脂を含むことが好ましい。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。

#### 【0065】

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ととくに効果がある。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。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 6 6 】

さらに、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またはメタクリレートを含有する共重合オリゴマー、フッ素系コーティング剤、フッ素系界面活性剤、電子線または紫外線硬化成分を含有するフッ素系表面処理剤、熱硬化成分を含有する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またはメタクリレートを含有する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またはアルキルメタクリレートが好ましい。

## 【 0 0 6 7 】

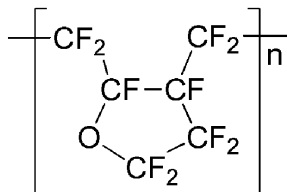
以下に具体的な例を示す。アモルファスフッ素樹脂としては、旭硝子社製ルミフロン、同サイトップ (CYTOP) などが挙げられる。パーフルオロアルキル基含有 (メタ) アクリレートとアルキル (メタ) アクリレートとを主成分とする共重合オリゴマーとしては、日本油脂社製モディパーFシリーズ、ダイキン工業社製ユニダイン、大日本インキ化学工業社製メガファックF 470シリーズ、同F 480シリーズ、同F 110シリーズなどが挙げられ、共重合はブロック共重合がより好ましい。フッ素系コーティング剤としては、住友3M社製EGC 1700が挙げられる。フッ素系界面活性剤としては、大日本インキ化学工業社製メガファックF 114、同F 410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。電子線また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EGC 1720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EGC 1720、大日本インキ化学工業社製NH - 10、NH - 15などが挙げられる。

## 【 0 0 6 8 】

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。

## 【 0 0 6 9 】

## 【 化 3 】



## 【 0 0 7 0 】

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。

## 【 0 0 7 1 】

## (硬化剤)

本実施形態の光透過性硬化膜形成用樹脂組成物は、さら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。

## 【 0 0 7 2 】

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。

## 【 0 0 7 3 】

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

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ナート、ジルコニウムトリブトキシアセチルアセトナート、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）、マンガニ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。

10

#### 【0074】

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。

#### 【0075】

（溶媒）

本実施形態の光透過性硬化膜形成用樹脂組成物（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、本実施形態における光透過性硬化膜形成用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。

20

#### 【0076】

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）、ピルピン酸メチル、ピルピン酸エチル、ピルピン酸プロピル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、2-オキシプロパン酸メチル、2-オキシプロパン酸エチル等、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

30

40

50

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。

10

#### 【0077】

本実施形態の光透過性硬化膜形成用樹脂組成物において、適用される溶媒は、光透過性硬化膜形成用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。

#### 【0078】

(粘度)

本実施形態の光透過性硬化膜形成用樹脂組成物は、厚みのある良好な透過膜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。

20

・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。

#### 【0079】

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。さらに、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。

30

#### 【0080】

<マイクロレンズユニット(光学部材セット)>

本発明の好ましい実施形態に係るマイクロレンズユニットは、固体撮像素子に組み込まれ、マイクロレンズ体とこれを被覆する光透過性硬化膜とを有する。なお、マイクロレンズ体の語は、マイクロレンズアレイの意味を含み、単にレンズ体(lens member、lens members)と総称して言うことがある。マイクロレンズアレイがマイクロレンズ体として用いられる場合、マイクロレンズ体同士の間隙である溝部は光透過性硬化膜に隙間なく埋め込まれ、空隙(ボイド)等が全く発生していないことが理想的である。このような態様では、マイクロレンズユニットは該ユニットを通過する光にボイド由来のノイズを発生させることがなく、良好な品質性能を奏する。

40

#### 【0081】

本実施形態に係るマイクロレンズ体の形状としては特に限定されないが、凸レンズが好ましく用いられる。本発明において凸レンズとは、特に断らない限り、平凸レンズ、両凸レンズ、凸メニスカスレンズ等を含み、少なくとも一方向に膨出した部位を有するレンズを指す。具体的な凸レンズの形状としては多面体状、球面状、及び非球面状(自由曲面で形成される球面収差のない形状)などが挙げられる。前記多面体の形状には、正多面体状、半正多面体状、円柱状、及びシリンドリカル形状などがあげられる。また、集光効果が

50

あればフレネルレンズ等も本発明における凸レンズに含まれる。

【0082】

<マイクロレンズ体（第2の光学部材）>

（下層）

前記硬化膜の下層をなすマイクロレンズ体の屈折率は1.85以上であり、1.89以上が特に好ましい。この下限値以上とすることで、カメラモジュールの感度を向上することができる。同様の観点で、当該屈折率は、さらに1.95以下であり、1.93以下であることが好ましい。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。

10

【0083】

前記光透過性硬化膜と当該マイクロレンズ体との屈折率との差は特に限定されないが、0.42以上であることが好ましく、0.45以上であることがより好ましい。上限としては、0.58以下であることが好ましく、0.55以下であることがより好ましい。

【0084】

前記下層がTiO<sub>2</sub>またはジルコニアを含有してなることが好ましく、その粒子ないし中空粒子を有することが好ましい。下層としてこれを選択することにより、画素間のバラツキが小さくなり好ましい。前記粒子の粒子径は特に限定されないが、平均粒子径で1nm~100nmであるが、1nm~80nmであることが好ましく、1nm~50nmであることが特に好ましい。本明細書において金属酸化物微粒子の平均粒子径とは、特に断らない限り、後記実施例で採用した測定方法により測定した値をいう。前記粒子の具体的な構成は特に限定されないが、この種の製品に一般に適用されるものを適宜選定して使用することができる。

20

なお、本発明では、上記下層である第2の光学部材は、一次粒子径1nm~100nmの金属酸化物粒子および水素原子を除いた原子数が40~10,000の範囲であるグラフト鎖を有し、ポリ（炭素数1~5のアルキレンイミン）の繰り返し単位を含むグラフト共重合体を含有する。

【0085】

本実施形態のように、マイクロレンズ体がマイクロレンズアレイとして用いられる形態としては、その膨出方向を実質的に同一方向にむけて配列されるのが好ましい。ここで配列とは2つ以上が所定の間隔で並んで設置されたことをいい、その間隔は均一であっても、異なっていてよい。好ましくは、1つの平面状に二次元配列されていることであり、等間隔で二次元配列されていることがより好ましい。また、レンズ間の間隔としては通常10~1,000nmの範囲であり、緻密に配列する場合には100~300nmであることがより好ましい。レンズ間には凹部が形成されていることが殆どであり、その形状としては、膨出した凸レンズの形状により定まる。断面において弓形（円弧と弦とで定義される面）の凸レンズであれば、V字の2つの線が逆円弧で構成された断面を持つ凹部が形成されることとなる。

30

レンズ体の高さ（厚さ）は特に限定されないが、200~1500nmが好ましく、200~1000nmであることがより好ましい。レンズ体の幅は特に限定されないが、下に形成されている画素のサイズに対して70~90%（具体的には、1画素が1.4μmのイメージセンサーの場合は、0.98μm~1.26μm）であることが实际的である。ここで言うレンズ体の高さとは、レンズ体の最長点の高さをさす。

40

【0086】

<マイクロレンズユニットの製造方法>

本発明におけるマイクロレンズユニットが取り得る実施態様としては特に制限はなく、マイクロレンズユニットの用途、目的に応じて適宜選択することができる。具体的な態様として下記があげられるが、本発明はこれらの構成に限定されるものではない。なお、本明細書で「被覆」というときには、対象物に直接当接して被覆する場合のみならず、他の層を介して被覆することを包含するものとする。

50

第一の態様：マイクロレンズ体が光透過性硬化膜で直接被覆されてなる態様

第二の態様：マイクロレンズ体がオーバーコート層で被覆されてなり、更に光透過性硬化膜で被覆されてなる態様

第三の態様：マイクロレンズ体と半導体受光ユニットの間に光透過性硬化膜の層が形成される態様

上記の中でも、第一の態様が好ましい。以下、第一の態様についてその製造方法を詳しく説明する。

#### 【0087】

(組成物の塗布)

本実施形態の光透過性硬化膜形成用樹脂組成物は、反射防止膜や低屈折率膜の形成材料として用いることが好ましい。硬化膜を形成するためにレンズ体等の被加工物に塗布する方法は特に限定されないが、適宜の公知の塗布方法を適用することができる。例えば、スピコート法、ディップコート法、ローラーブレード法、スプレー法などを適用することができる。必要に応じて、塗布された塗膜には加熱処理などを施し、塗膜中に含まれる溶媒を除去することが好ましい。

10

#### 【0088】

(硬化膜の形成)

光透過性硬化膜形成用樹脂組成物を被加工物上に適用し、その後に、溶媒除去して硬化膜を形成することが好ましい。そのために、塗布後の塗膜を好ましくは60～200、より好ましくは100～150の条件下に、好ましくは1～10分、より好ましくは1～5分静置することにより行う。なお、該溶媒除去は、異なる条件で2回以上にわたって実施してもよい。

20

#### 【0089】

本実施形態において、上記塗布された光透過性硬化膜形成用樹脂組成物は、加熱し、さらに硬化を促進させることが好ましい。このようにすることで、より安定な形態を実現し、耐現像性を高めることができる。その加熱温度は塗膜が硬化すれば特に制限されないが、通常、150～400であることが好ましい。なかでも、150～280が好ましく、150～240がより好ましい。上記加熱条件であれば、塗膜が十分に硬化し、優れた膜とすることができる。加熱時間としては特に制限されないが、1～60分であることが好ましく、1～30分であることがより好ましい。加熱の方法としては特に制限されず、ホットプレート、オープン、ファーンネス等による加熱を適用することができる。

30

#### 【0090】

加熱の際の雰囲気としては特に制限されず、不活性雰囲気、酸化性雰囲気などを適用することができる。不活性雰囲気は、窒素、ヘリウム、アルゴンなどの不活性ガスにより実現できる。酸化性雰囲気は、これら不活性ガスと酸化性ガスの混合ガスにより実現することができる他、空気を利用してもよい。酸化性ガスとしては、例えば、酸素、一酸化炭素、二酸化炭素などを挙げることができる。加熱工程は、加圧下、常圧下、減圧下または真空中のいずれの圧力でも実施することができる。

#### 【0091】

上記加熱処理により得られる硬化膜は、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、被加工物や硬化膜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。

40

#### 【0092】

(反射防止膜)

本発明における硬化膜の好適な使用態様として、反射防止膜が挙げられる。特に、固体撮像素子等を用いた光学デバイス、例えば、イメージセンサ用マイクロレンズ、プラズマディスプレイパネル、液晶ディスプレイ、有機エレクトロルミネッセンスなど用の反射防止膜として好適である。反射防止膜として使用した場合の反射率は低いほど好ましい。具体的には、450～650nmの波長領域での鏡面平均反射率が3%以下であることが好

50

ましく、２％以下であることがさらに好ましく、１％以下であることが最も好ましい。なお、反射率は小さければ小さいほど好ましく、最も好ましくは０である。

反射防止膜のヘイズは、３％以下であることが好ましく、１％以下であることがさらに好ましく、０．５％以下であることが最も好ましい。なお、反射率は小さければ小さいほど好ましく、最も好ましくは実質的に０である。

#### 【００９３】

##### < 固体撮像素子 >

本発明の好ましい実施形態に係る固体撮像素子は、半導体受光ユニット上にマイクロレンズユニットを有し、マイクロレンズ体とカラーフィルタが接するように組み込まれる。受光素子は光透過性硬化膜、レンズ体、及びカラーフィルタの順に通過する光を受光し、イメージセンサーとして機能する。具体的には、光透過性硬化膜が反射防止膜として機能し、レンズ体の集光効率を向上させ、レンズ体によって効率的に集められた光がカラーフィルタを介して受光素子に検知される。これらがＲＧＢそれぞれに対応する光を検知する素子の全般に渡って機能するため、受光素子とレンズ体とが高密度に配列されている場合でも、極めて鮮明な画像を得ることができる。

なお、素子ないしユニットの上方・下方は特に限定されないが、特に断らない限り、光透過性硬化膜の側を上方ないし外方とし、受光素子の側を下方ないし内方とする。

#### 【００９４】

マイクロレンズアレイを適用した固体撮像素子の例として、特開２００７－１１９７４４号公報に記載のものが挙げられる。具体的には、半導体基板の表面に形成されたＣＣＤ領域や光電変換部の間に転送電極を有しており、その上には層間膜を介して遮光膜が形成されている。遮光膜の上には、ＢＰＳＧ（Ｂoro-P h o s p h o - S i l i c a t e G r a s s）等による層間絶縁膜、パッシベーション膜及びアクリル系樹脂等による低屈折率の透明平坦化膜が積層され、その上に、Ｒ．Ｇ．Ｂ．が組み合わせられたカラーフィルタが形成されている。さらに保護膜を介して、受光領域である光電変換部の上方に位置するようにマイクロレンズが多数配列して形成されてなる。

#### 【００９５】

本発明の好ましい実施形態に係るマイクロレンズユニットは、下記の構成であることが好ましい。すなわち、前記マイクロレンズ体として複数の凸レンズが適用され、該複数の凸レンズはその膨出方向を実質的に同一方向にむけて配列されており、かつ該複数の凸レンズはその膨出方向から覆われて前記光透過性硬化膜により被覆されており、前記複数の凸レンズ間に形成された凹部には実質的に隙間無く前記光透過性硬化膜が充填されており、一方、該光透過性硬化膜において前記レンズ体の反対側は平坦面とされている。

#### 【００９６】

本発明においてマイクロレンズユニットは固体撮像素子用以外の他の用途にも好適に使用される。他の用途としては、例えば、各種のＯＡ機器、液晶テレビ、携帯電話、プロジェクター等の液晶表示素子、ファクシミリ、電子複写機、固体撮像素子等のオンチップカラーフィルターの結像光学系等が挙げられ、これら種々の用途に利用することができる。

#### 【００９７】

以下、本発明における下層（高屈折率層）の好ましい実施形態について詳細に説明する。以下に記載する構成要件の説明は、本発明の代表的な実施態様に基づいてなされることがあるが、本発明はそのような実施態様に限定されるものではない。

なお、本発明においては、後記実施形態の樹脂組成物のほか、市販の硬化性樹脂を好適に用いることができる。以下にその商品名（製品番号）を列記しておく。

（１）超高屈折率、高耐熱コーティング材料：ＵＲ－１０８、ＵＲ－２０２、ＵＲ－５０１、ＨＲ－１０２（日産化学工業社製）

（２）厚膜用高屈折率コーティング材料：ＵＲ－１０８、ＵＲ－２０４、ＨＲ－２０１（日産化学工業社製）

（３）チオエポキシ樹脂ＬＰＨ１１０１（三菱ガス化学社製）

（４）エビスルフィド樹脂ＭＲ－１７４（三井化学社製）



(5) チオウレタン樹脂MR-7(三井化学社製)

【0098】

(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(TiO<sub>2</sub>)粒子、二酸化ジルコニウム(ZrO<sub>2</sub>)粒子又は二酸化珪素(SiO<sub>2</sub>)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TiO<sub>2</sub>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<sub>n</sub>O<sub>2n-1</sub>(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。

前記金属酸化物粒子の一次粒子径は1nm~100nmが好ましいが、1nm~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。

このため、本発明で使用する金属酸化物粒子の一次粒子径は1nm~100nmである。

。

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。

【0099】

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前記中空粒子と同じである。

また金属酸化物粒子の比表面積は、10m<sup>2</sup>/g~400m<sup>2</sup>/gであることが好ましく、20m<sup>2</sup>/g~200m<sup>2</sup>/gであることが更に好ましく、30m<sup>2</sup>/g~150m<sup>2</sup>/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。

【0100】

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。中でもシランカップリング剤が好ましい。

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る実施してもよい。

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覆われていることもまた好ましい。これにより、より耐候性が向上する。

【0101】

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)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)などを挙げることができる。

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)などを挙げることができる。

。

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(Cla

10

20

30

40

50

riant Co.) 製などを挙げることができる。

【0102】

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。

【0103】

また本実施形態の分散組成物(I)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、分散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。

一方、特に、高屈折率のマイクロレンズ用としては、分散組成物の全固形分に対して50質量%~90質量%であり、より好ましくは52質量%~85質量%であり、最も好ましくは55質量%~80質量%である。

上記したように、近年では高画素化に伴い1画素のサイズが極めて小さく、より効率よく光を集めるべく、更に高い屈折率を有するマイクロレンズが要求されているが、金属酸化物粒子の含有量が、分散組成物の全固形分に対して50質量%未満であると、そのようなマイクロレンズを得難い。

また、金属酸化物粒子の含有量が、分散組成物(I)の全固形分に対して90質量%を超えると、十分な量のグラフト共重合体(B)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、分散組成物(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。

【0104】

(B)グラフト共重合体

本実施形態の分散組成物は、グラフト共重合体(以下、「特定樹脂」ともいう)を含むものである。本実施形態の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。

【0105】

(B)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。

【0106】

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。

【0107】

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。

#### 【0108】

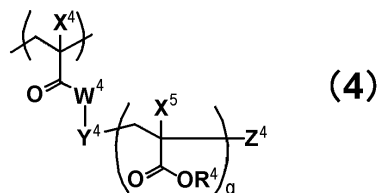
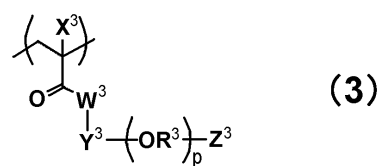
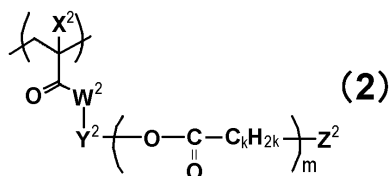
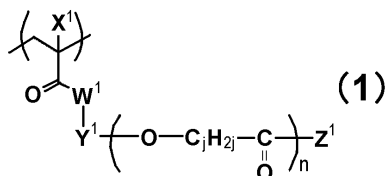
特定樹脂の合成に好適に用いられる市販マクロモノマーとしては、AA-6（東亜合成社製）、AA-10（東亜合成社製）、AB-6（東亜合成社製）、AS-6（東亜合成社製）、AN-6（東亜合成社製）、AW-6（東亜合成社製）、AA-714（東亜合成社製）、AY-707（東亜合成社製）、AY-714（東亜合成社製）、AK-5（東亜合成社製）、AK-30（東亜合成社製）、AK-32（東亜合成社製）、プレナーPP-100（日油社製）、プレナーPP-500（日油社製）、プレナーPP-800（日油社製）、プレナーPP-1000（日油社製）、プレナー55-PET-800（日油社製）、プレナーPME-4000（日油社製）、プレナーPSE-400（日油社製）、プレナーPSE-1300（日油社製）、プレナー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）、プレナーPME-4000（日油社製）などが挙げられる。

#### 【0109】

本実施形態に使用される特定樹脂は、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。

#### 【0110】

##### 【化3】



#### 【0111】

X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>、X<sup>3</sup>、X<sup>4</sup>、及び、X<sup>5</sup>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。

W<sup>1</sup>、W<sup>2</sup>、W<sup>3</sup>、及び、W<sup>4</sup>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。

#### 【0112】

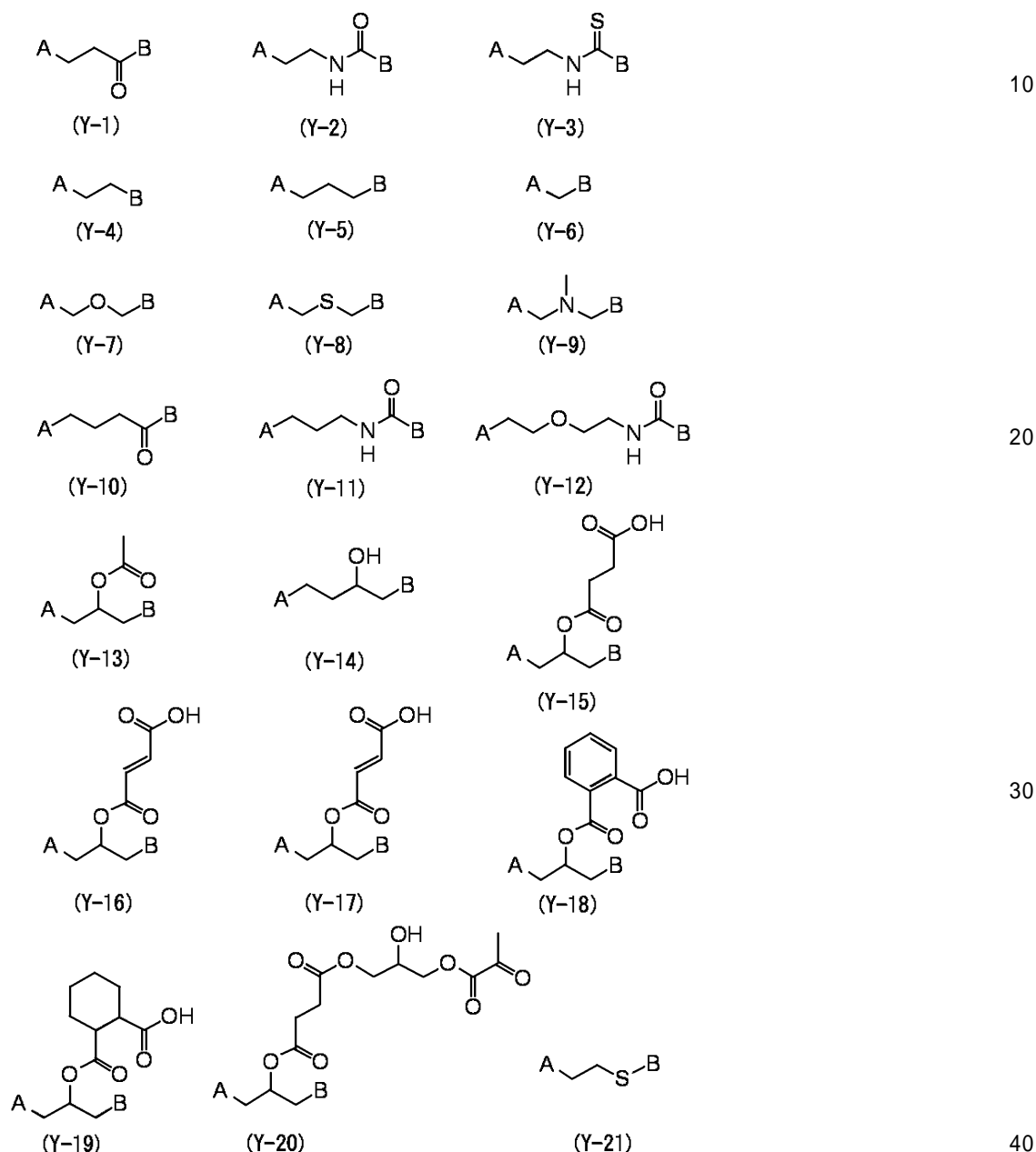
R<sup>3</sup>は、分岐若しくは直鎖のアルキレン基（炭素数は1～10が好ましく、2又は3であることがより好ましい）を表し、分散安定性の観点から、-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-で表される基、又は、-CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-で表される基が好ましい。特定樹脂中に構造の異なるR<sup>3</sup>を2種以上混合して用いても良い。

#### 【0113】

$Y^1$ 、 $Y^2$ 、 $Y^3$ 、及び、 $Y^4$  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。

【0114】

【化4】



【0115】

$Z^1$ 、 $Z^2$ 、 $Z^3$ 、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、 $Z^1$  ~  $Z^3$  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。

#### 【0116】

R<sup>4</sup> 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<sup>4</sup> 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<sup>4</sup> を 2 種以上混合して用いても良い。

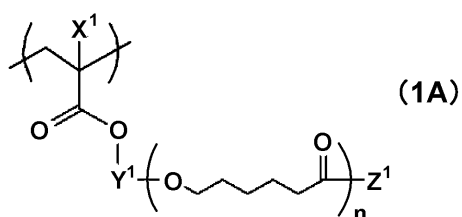
10

#### 【0117】

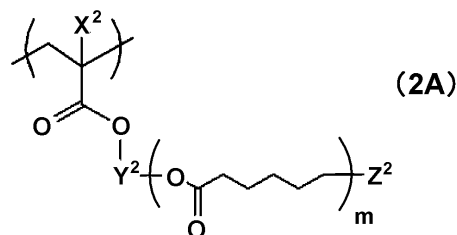
前記式 (1) で表される構造単位としては、分散安定性の観点から、下記式 (1A) 又は (2A) で表される構造単位であることがより好ましい。

#### 【0118】

#### 【化5】



(1A)



(2A)

20

#### 【0119】

式 (1A) 中、X<sup>1</sup>、Y<sup>1</sup>、Z<sup>1</sup> 及び n は、式 (1) における X<sup>1</sup>、Y<sup>1</sup>、Z<sup>1</sup> 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<sup>2</sup>、Y<sup>2</sup>、Z<sup>2</sup> 及び m は、式 (2) における X<sup>2</sup>、Y<sup>2</sup>、Z<sup>2</sup> 及び m と同義であり、好ましい範囲も同様である。

30

#### 【0120】

特定樹脂としては、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。

#### 【0121】

特定樹脂において、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。

40

#### 【0122】

また、特定樹脂は、酸基を有する構造単位 (繰返し単位) を、特定樹脂の総質量に対し 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。酸基を有する構造単位の含有量が、特定樹脂の総質量に対し 25 質量% 未満であると、特定樹脂の金属酸化物粒子への吸着性が不十分となって分散安定性が悪くなり、分散組成物 (硬化性組成物) を大サイズ (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。

酸基を有する構造単位の含有量が、特定樹脂の総質量に対し 90 質量% 超過であると、

50

上記グラフト鎖の特定樹脂への導入量が不十分となって分散安定性が悪くなり、同様に、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。

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。

【0123】

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。

【0124】

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。

10

【0125】

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。

【0126】

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る用いることができる。

【0127】

上記特定樹脂の酸価は、70 mg KOH / g 以上 350 mg KOH / g 以下の範囲であることが好ましく、より好ましくは80 mg KOH / g 以上 300 mg KOH / g 以下の範囲、更に好ましくは100 mg KOH / g 以上 250 mg 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。

20

【0128】

特定樹脂の酸価は、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。

【0129】

30

特定樹脂は、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。

【0130】

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る用いることができる。

40

特定樹脂は、塩基性基を有する構造単位（繰返し単位）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。

【0131】

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

50

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。

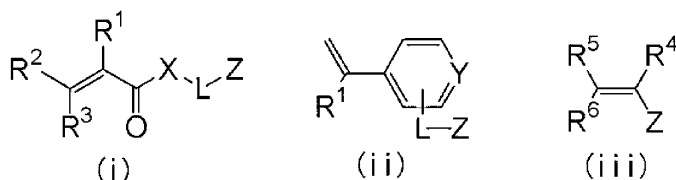
特定樹脂は、配位性基又は反応性を有する基を有する構造単位（繰り返し単位）を含有してもしなくても良いが、含有する場合、配位性基又は反応性を有する基を有する構造単位の含有量は、特定樹脂の総質量に対し0.1質量%以上50質量%以下であり、特に好ましくは、0.1質量%以上30質量%以下である。

【0132】

また、特定樹脂は、上記グラフト鎖を有する構造単位及び上記酸基を有する構造単位とは異なる、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として、下記一般式(i)～(iii)のいずれかで表される単量体から得られる繰り返し単位の少なくとも1種を有していても良い。

【0133】

【化6】



【0134】

上記式(i)～(iii)中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、及びR<sup>3</sup>は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子（例えば、フッ素、塩素、臭素等）、又は炭素原子数が1～6のアルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基等）を表す。

R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、及びR<sup>3</sup>は、より好ましくは水素原子、又は炭素原子数が1～3のアルキル基であり、最も好ましくは、水素原子又はメチル基である。R<sup>2</sup>、及びR<sup>3</sup>は、水素原子であることが特に好ましい。

Xは、酸素原子(-O-)又はイミノ基(-NH-)を表し、酸素原子であることが好ましい。

【0135】

Lは、単結合又は2価の連結基である。2価の連結基としては、2価の脂肪族基（例えば、アルキレン基、置換アルキレン基、アルケニレン基、置換アルケニレン基、アルキニレン基、置換アルキニレン基）、2価の芳香族基（例えば、アリーレン基、置換アリーレン基）、2価の複素環基及びそれらと酸素原子(-O-)、硫黄原子(-S-)、イミノ基(-NH-)、置換イミノ基(-NR<sup>31</sup>-、ここでR<sup>31</sup>は脂肪族基、芳香族基又は複素環基)又はカルボニル基(-CO-)との組み合わせ等が挙げられる。

【0136】

前記2価の脂肪族基は、環状構造又は分岐構造を有していてもよい。前記脂肪族基の炭素原子数は、1～20が好ましく、1～15がより好ましく、1～10が更に好ましい。

脂肪族基は不飽和脂肪族基よりも飽和脂肪族基の方が好ましい。また、脂肪族基は、置換基を有していてもよい。置換基の例は、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、芳香族基及び複素環基が挙げられる。

【0137】

前記2価の芳香族基の炭素原子数は、6～20が好ましく、6～15が更に好ましく、6～10が最も好ましい。また、前記芳香族基は置換基を有していてもよい。置換基の例は、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、脂肪族基、芳香族基及び複素環基が挙げられる。

【0138】

前記2価の複素環基は、複素環として5員環又は6員環を有することが好ましい。複素環に他の複素環、脂肪族環又は芳香族環が縮合していてもよい。また、複素環基は置換基を有していてもよい。置換基の例としては、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、オキソ基(=O)、チオキソ基(=S)、イミノ基(=NH)、置換イミノ基(=N-R<sup>32</sup>、ここでR<sup>32</sup>は脂肪族基、芳香族基又は複素環基)、脂肪族基、芳香族基及び複素環基が挙げられる。

10

20

30

40

50

## 【 0 1 3 9 】

L は、単結合、アルキレン基又はオキシアルキレン構造を含む 2 価の連結基であることが好ましい。オキシアルキレン構造は、オキシエチレン構造又はオキシプロピレン構造であることがより好ましい。また、L はオキシアルキレン構造を 2 以上繰り返して含むポリオキシアルキレン構造を含んでいてもよい。ポリオキシアルキレン構造としてはポリオキシエチレン構造又はポリオキシプロピレン構造が好ましい。ポリオキシエチレン構造は、 $-(OCH_2CH_2)_n-$  で表され、n は、2 以上の整数が好ましく、2 ~ 10 の整数であることがより好ましい。

## 【 0 1 4 0 】

上記式 ( i ) ~ ( i i i ) 中、Z は、金属酸化物粒子と相互作用を形成しうる官能基を表し、上記した酸基、塩基性基、又は反応性を有する基であることが好ましく、カルボン酸基、又は第三級アミノ基であることがより好ましく、カルボン酸基であることが更に好ましい。また、Y は、メチン基又は窒素原子を表す。

## 【 0 1 4 1 】

上記式 ( i i i ) 中、 $R^4$ 、 $R^5$ 、及び  $R^6$  は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子（例えば、フッ素、塩素、臭素等）、炭素原子数が 1 ~ 6 のアルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基等）、Z、又は  $-L-Z$  を表す。ここで L 及び Z は、上記におけるものと同義である。 $R^4$ 、 $R^5$ 、及び  $R^6$  としては、水素原子、又は炭素数が 1 ~ 3 のアルキル基が好ましく、水素原子がより好ましい。

## 【 0 1 4 2 】

上記一般式 ( i ) で表される単量体として、 $R^1$ 、 $R^2$ 、及び  $R^3$  が水素原子又はメチル基であって、L がアルキレン基又はオキシアルキレン構造を含む 2 価の連結基であって、X が酸素原子又はイミノ基であって、Z がカルボン酸基である化合物が好ましい。

また、上記一般式 ( i i ) で表される単量体として、 $R^1$  が水素原子又はメチル基であって、L がアルキレン基であって、Z がカルボン酸基であって、Y がメチン基である化合物が好ましい。また、上記一般式 ( i i i ) で表される単量体として、 $R^4$ 、 $R^5$ 、及び  $R^6$  が水素原子又はメチル基であって、Z がカルボン酸基である化合物が好ましい。

## 【 0 1 4 3 】

式 ( i ) ~ ( i i i ) で表される代表的な化合物の例としては、メタクリル酸、クロトン酸、イソクロトン酸、分子内に付加重合性二重結合と水酸基を有する化合物（例えば、メタクリル酸 2 - ヒドロキシエチル）とコハク酸無水物の反応物、分子内に付加重合性二重結合と水酸基を有する化合物とフタル酸無水物の反応物、分子内に付加重合性二重結合と水酸基を有する化合物とテトラヒドロキシフタル酸無水物の反応物、分子内に付加重合性二重結合と水酸基を有する化合物と無水トリメリット酸の反応物、分子内に付加重合性二重結合及び水酸基を有する化合物とピロメリット酸無水物との反応物、アクリル酸、アクリル酸ダイマー、アクリル酸オリゴマー、マレイン酸、イタコン酸、フマル酸、4 - ビニル安息香酸、ビニルフェノール、4 - ヒドロキシフェニルメタクリルアミドなどが挙げられる。

## 【 0 1 4 4 】

更に、金属酸化物粒子の分散組成物に含まれる前記特定樹脂は、画像強度などの諸性能を向上する目的で、本発明の効果を損なわない限りにおいて、前記グラフト鎖を有する構造単位、前記酸基を有する構造単位、及び、これらの構造単位とは異なる、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に加えて、更に種々の機能を有する他の構造単位、例えば、分散物に用いられる分散媒との親和性を有する官能基、などを有する構造単位を共重合成分に由来する構造単位として含むことができる。

## 【 0 1 4 5 】

特定樹脂に共重合可能な共重合成分としては、例えば、アクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、スチレン類、アクリロニトリル類、メタクリロニトリル類、アクリルアミド類、メタクリルアミド類などから選ばれるラジカル重合性化合物が挙げられる。

## 【 0 1 4 6 】



具体的には、例えば、アルキルアクリレート（該アルキル基の炭素原子数は1～20のものが好ましい）等のアクリル酸エステル類、（具体的には、例えば、ベンジルアクリレート、4-ビフェニルアクリレート、ブチルアクリレート、sec-ブチルアクリレート、t-ブチルアクリレート、4-t-ブチルフェニルアクリレート、4-クロロフェニルアクリレート、ペンタクロロフェニルアクリレート、4-シアノベンジルアクリレート、シアノメチルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、2-エトキシエチルアクリレート、エチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、ヘプチルアクリレート、ヘキシルアクリレート、イソボルニルアクリレート、イソプロピルアクリレート、メチルアクリレート、3,5-ジメチルアダマンチルアクリレート、2-ナフチルアクリレート、ネオペンチルアクリレート、オクチルアクリレート、フェネチルアクリレート、フェニルアクリレート、プロピルアクリレート、トリルアクリレート、アミルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、3-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-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、5-ヒドロキシペンチルアクリレート、アリルアクリレート、2-アリロキシエチルアクリレート、プロパギルアクリレートなど）、

10

#### 【0147】

アルキルメタクリレート（該アルキル基の炭素原子は1～20のものが好ましい）等のメタクリル酸エステル類（例えば、ベンジルメタクリレート、4-ビフェニルメタクリレート、ブチルメタクリレート、sec-ブチルメタクリレート、t-ブチルメタクリレート、4-t-ブチルフェニルメタクリレート、4-クロロフェニルメタクリレート、ペンタクロロフェニルメタクリレート、4-シアノフェニルメタクリレート、シアノメチルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、2-エトキシエチルメタクリレート、エチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、ヘプチルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、イソボルニルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、メチルメタクリレート、3,5-ジメチルアダマンチルメタクリレート、2-ナフチルメタクリレート、ネオペンチルメタクリレート、オクチルメタクリレート、フェネチルメタクリレート、フェニルメタクリレート、プロピルメタクリレート、トリルメタクリレート、アミルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、3-ヒドロキシプロピルメタクリレート、2-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、5-ヒドロキシペンチルメタクリレート、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、プロパギルメタクリレート、2-ジエチルアミノエチルメタクリレート、2-ジメチルアミノメタクリレートなど）、

20

30

#### 【0148】

スチレン、アルキルスチレン等のスチレン類（例えば、メチルスチレン、ジメチルスチレン、トリメチルスチレン、エチルスチレン、ジエチルスチレン、イソプロピルスチレン、ブチルスチレン、ヘキシルスチレン、シクロヘキシルスチレン、デシルスチレン、ベンジルスチレン、クロロメチルスチレン、トリフルオロメチルスチレン、エトキシメチルスチレン、アセトキシメチルスチレンなど）、アルコキシスチレン（例えばメトキシスチレン、4-メトキシ-3-メチルスチレン、ジメトキシスチレンなど）、ハロゲンスチレン（例えばクロロスチレン、ジクロロスチレン、トリクロロスチレン、テトラクロロスチレン、ペンタクロロスチレン、プロモスチレン、ジプロモスチレン、ヨードスチレン、フルオロスチレン、トリフルオロスチレン、2-プロモ-4-トリフルオロメチルスチレン、4-フルオロ-3-トリフルオロメチルスチレンなど）、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等が挙げられる。

40

#### 【0149】

これらラジカル重合性化合物のうち、好適に使用されるのは、メタクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリルアミド類、スチレン類であり、特に好適に使用されるのは、ベンジルメタクリレート、t-ブチルメタクリレート、4-t-ブチルフェニルメタクリレート、ペンタクロロフェニルメタクリレート、4-シアノフェニルメタクリレート

50

、シクロヘキシルメタクリレート、エチルメタクリレート、2 - エチルヘキシルメタクリレート、イソボルニルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、メチルメタクリレート、3, 5 - ジメチルアダマンチルメタクリレート、2 - ナフチルメタクリレート、ネオペンチルメタクリレート、フェニルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、2 - ヒドロキシエチルメタクリレート、3 - ヒドロキシプロピルメタクリレート、2 - ヒドロキシプロピルメタクリレート、アリルメタクリレート、

【0150】

アクリルアミド、N - メチルアクリルアミド、N - イソプロピルアクリルアミド、モルホリルアクリルアミド、ピペリジルアクリルアミド、N - t - ブチルアクリルアミド、N - シクロヘキシルアクリルアミド、N - フェニルアクリルアミド、N - ナフチルアクリルアミド、N - ヒドロキシメチルアクリルアミド、N - ヒドロキシエチルアクリルアミド、N - アリルアクリルアミド、4 - ヒドロキシフェニルアクリルアミド、2 - ヒドロキシフェニルアクリルアミド、N, N - ジメチルアクリルアミド、N, N - ジイソプロピルアクリルアミド、N, N - ジ - t - ブチルアクリルアミド、N, N - ジシクロヘキシルアクリルアミド、N, N - フェニルアクリルアミド、N, N - ジヒドロキシエチルアクリルアミド、N, N - ジアリルアクリルアミド、

【0151】

メタクリルアミド、N - メチルメタクリルアミド、N - イソプロピルメタクリルアミド、モルホリルメタクリルアミド、ピペリジルメタクリルアミド、N - t - ブチルメタクリルアミド、N - シクロヘキシルメタクリルアミド、N - フェニルメタクリルアミド、N - ナフチルメタクリルアミド、N - ヒドロキシメチルメタクリルアミド、N - ヒドロキシエチルメタクリルアミド、N - アリルメタクリルアミド、4 - ヒドロキシフェニルメタクリルアミド、2 - ヒドロキシフェニルメタクリルアミド、N, N - ジメチルメタクリルアミド、N, N - ジイソプロピルメタクリルアミド、N, N - ジ - t - ブチルメタクリルアミド、N, N - ジシクロヘキシルメタクリルアミド、N, N - フェニルメタクリルアミド、N, N - ジヒドロキシエチルメタクリルアミド、N, N - ジアリルメタクリルアミド、

【0152】

スチレン、メチルスチレン、ジメチルスチレン、トリメチルスチレン、イソプロピルスチレン、ブチルスチレン、シクロヘキシルスチレン、クロロメチルスチレン、トリフルオロメチルスチレン、エトキシメチルスチレン、アセトキシメチルスチレン、メトキシスチレン、4 - メトキシ - 3 - メチルスチレン、クロロスチレン、ジクロロスチレン、トリクロロスチレン、テトラクロロスチレン、ペンタクロロスチレン、プロモスチレン、ジプロモスチレン、ヨードスチレン、フルオロスチレン、トリフルオロスチレン、2 - プロモ - 4 - トリフルオロメチルスチレン、4 - フルオロ - 3 - トリフルオロメチルスチレンである。

【0153】

これらのラジカル重合性化合物は、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。特定樹脂は、上記のラジカル重合性化合物を含有してもしなくても良いが、含有する場合、これらのラジカル重合性化合物に対応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。

【0154】

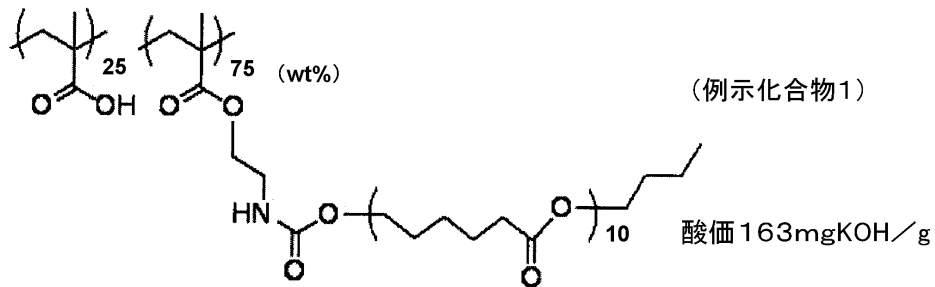
特定樹脂は、従来公知の方法により合成することができる。合成する際に用いられる溶媒としては、例えば、エチレンジクロリド、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、アセトン、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、2 - メトキシエチルアセテート、1 - メトキシ - 2 - プロパノール、1 - メトキシ - 2 - プロピルアセテート、N, N - ジメチルホルムアミド、N, N - ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、トルエン、酢酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチルなどが挙げられる。これらの溶媒は単独あるい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

## 【 0 1 5 5 】

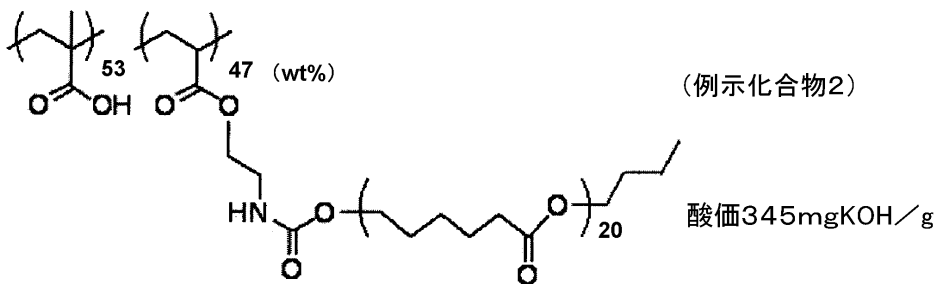
前記特定樹脂の具体例としては、以下の例示化合物 1 ~ 3 2 が挙げられるが、本発明はこれらに限定されない。下記例示化合物中、各構造単位に併記される数値（主鎖繰り返し単位に併記される数値）は、当該構造単位の含有量〔質量％：（w t ％）と記載〕を表す。側鎖の繰り返し部位に併記される数値は、当該繰り返し部位の繰り返し数を示す。

## 【 0 1 5 6 】

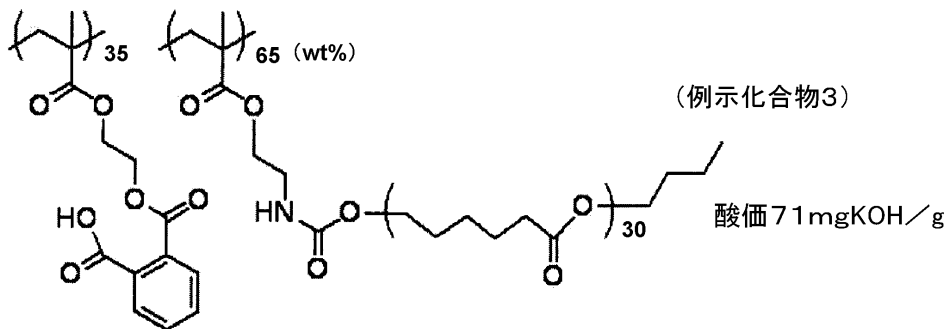
## 【 化 7 】



10



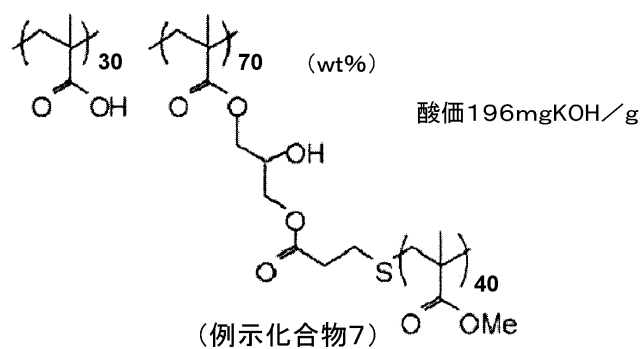
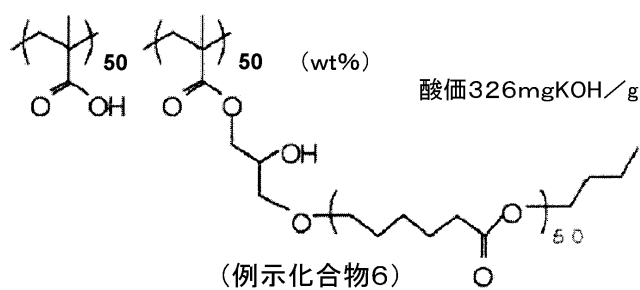
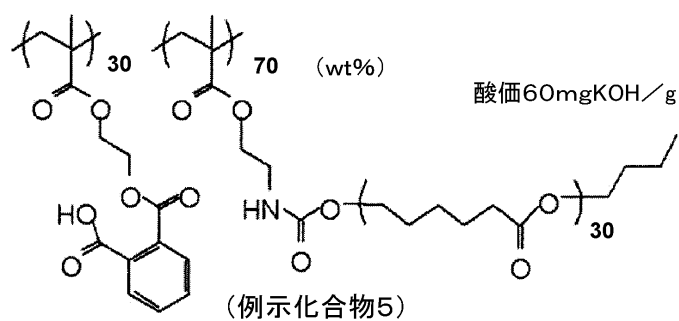
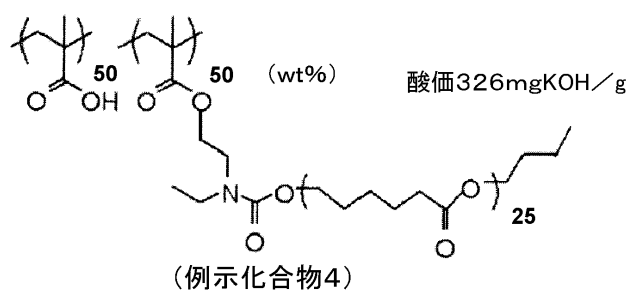
20



30

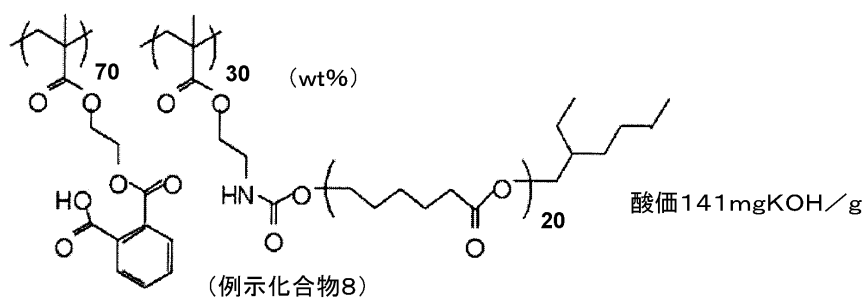
## 【 0 1 5 7 】

【化 8】

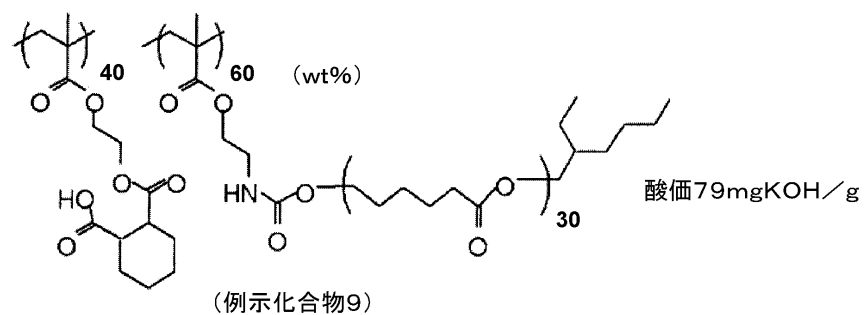


【 0 1 5 8 】

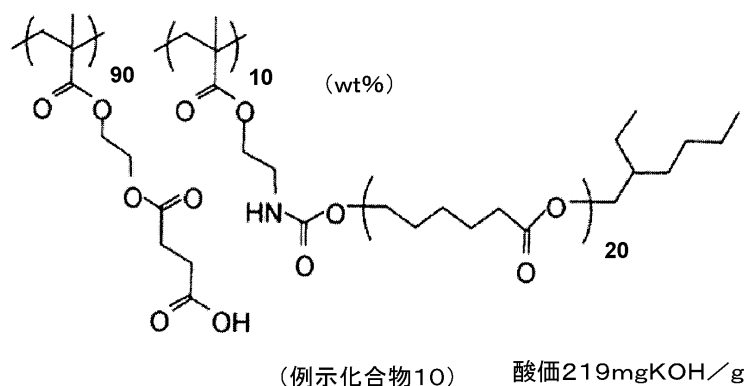
## 【化 9】



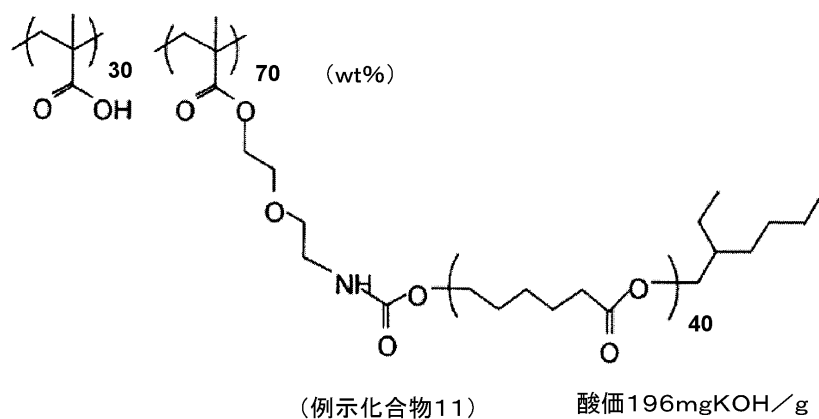
10



20



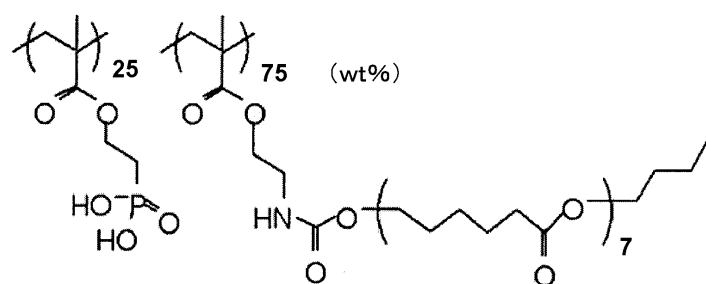
30



40

## 【 0 1 5 9 】

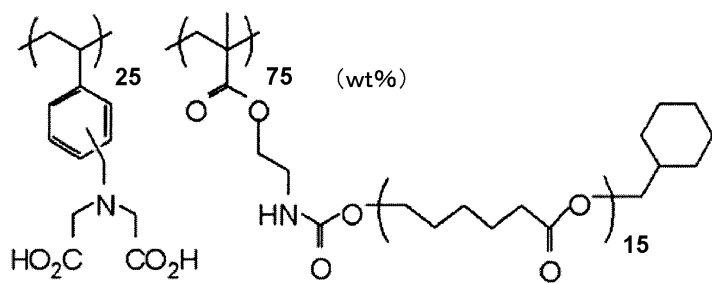
【化 1 0】



(例示化合物12)

酸価144mgKOH/g

10



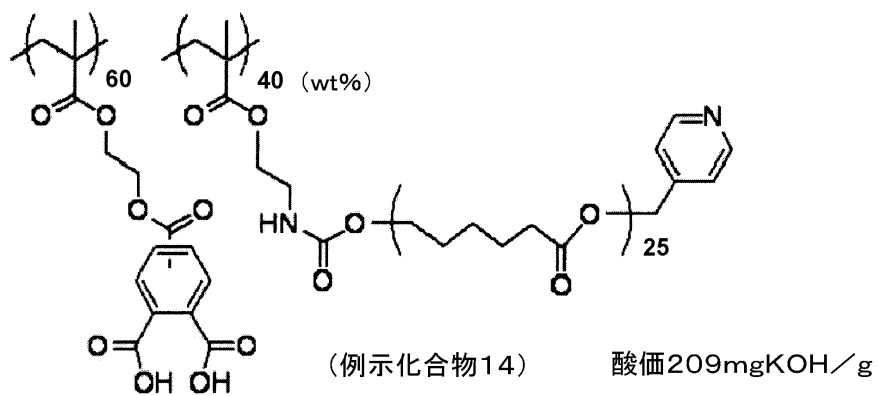
(例示化合物13)

酸価113mgKOH/g

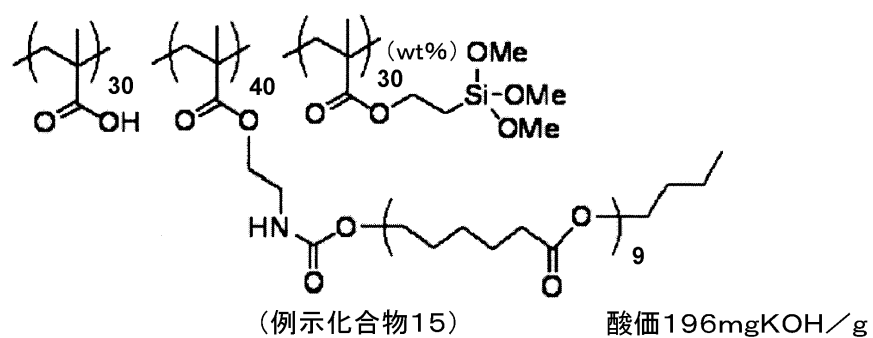
20

【 0 1 6 0】

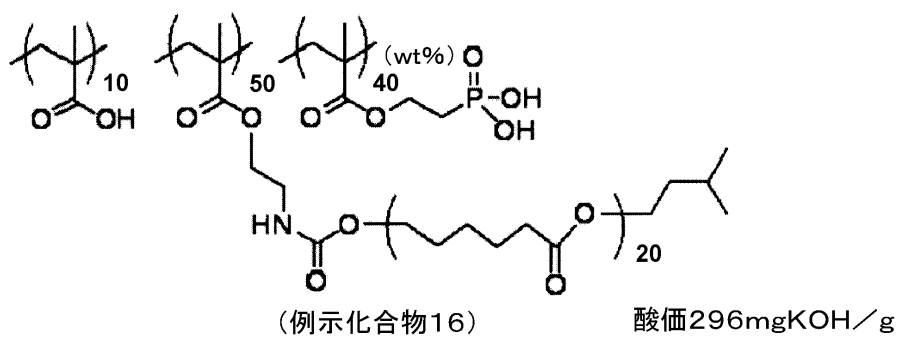
## 【化 1 1】



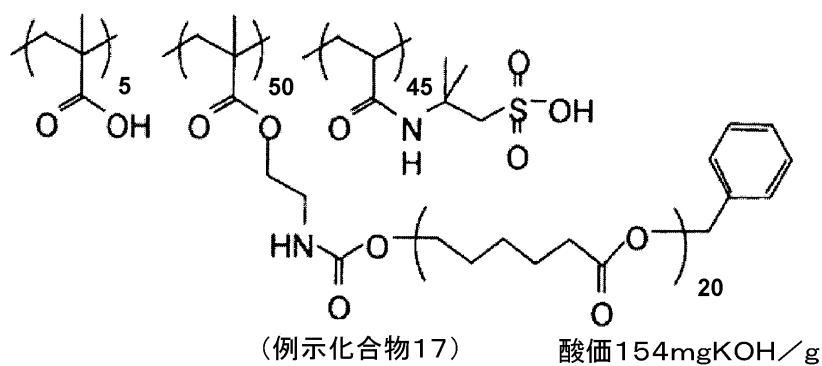
10



20



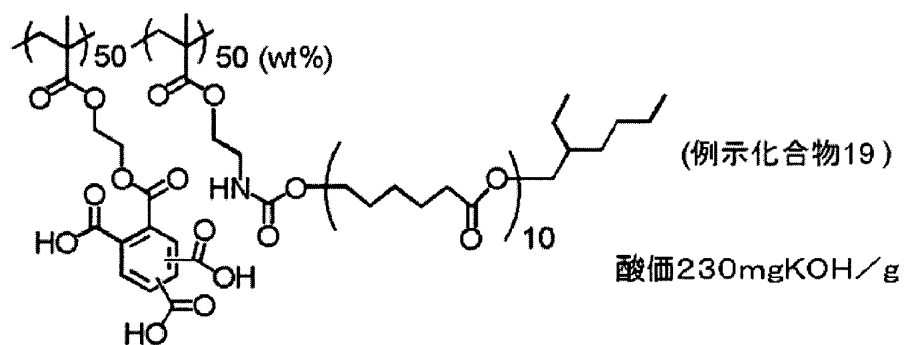
30



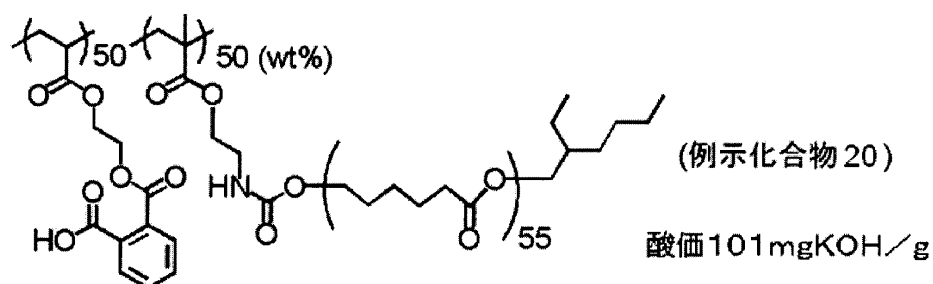
40

## 【 0 1 6 1 】

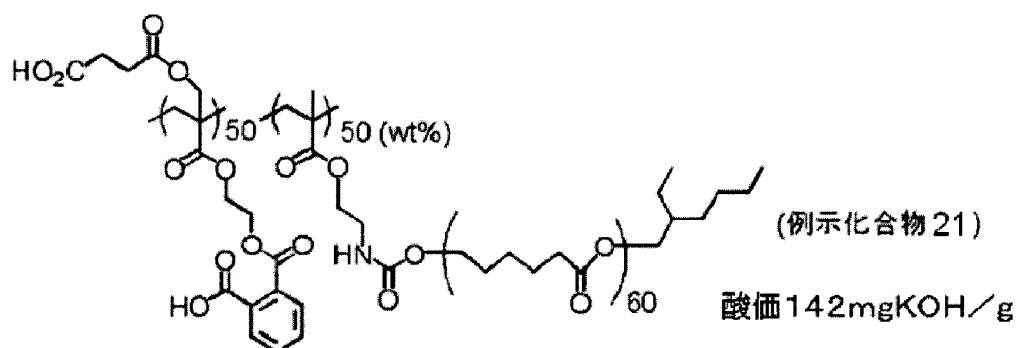
10



20



30

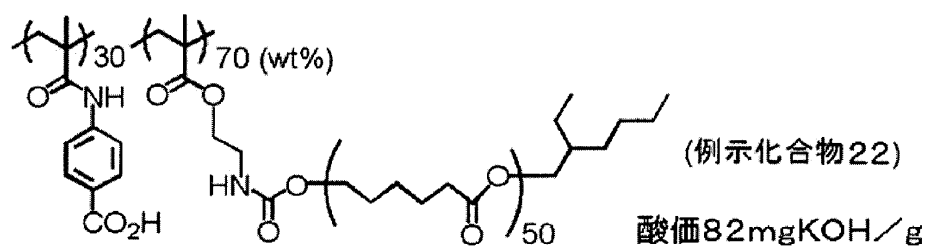


40

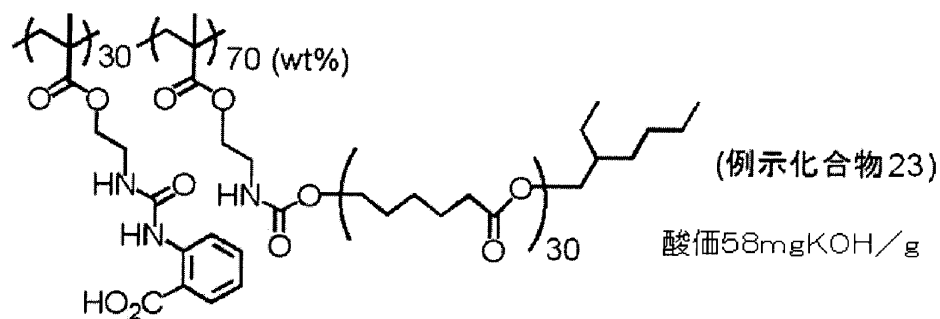
【 0 1 6 2 】



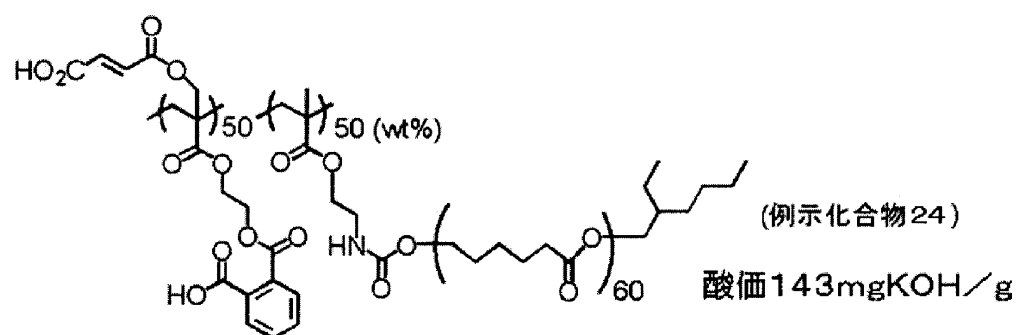
【化 1 3】



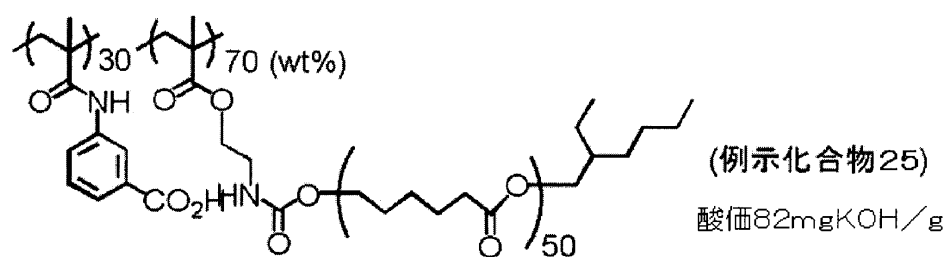
10



20



30





【 0 1 6 3】

40

(例示化合物27)

酸価101mgKOH/g


  
 (例示化合物 28)
   
 酸価96mgKOH/g

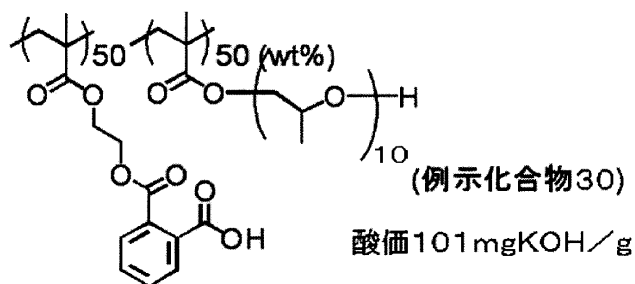

  
 (例示化合物29)

酸価77mgKOH/g

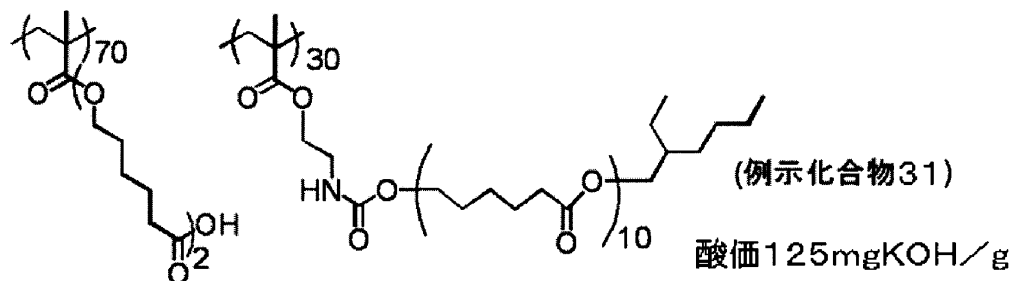
40

【 0 1 6 4 】

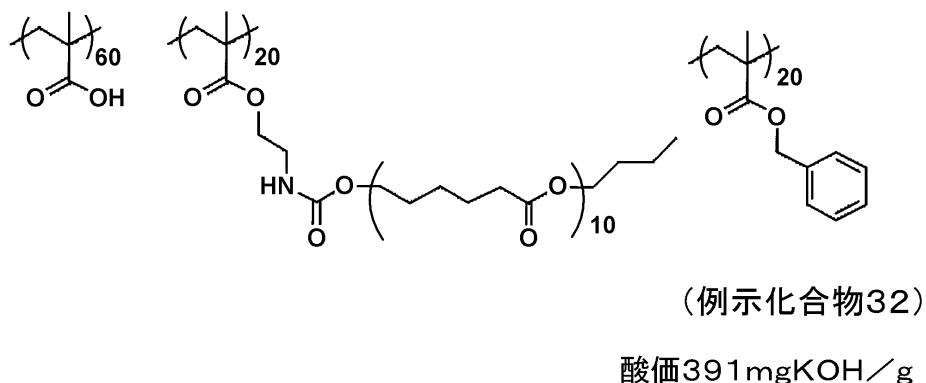
## 【化 1 5】



10



20



30

## 【0165】

特定樹脂の重量平均分子量（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。

## 【0166】

分散組成物（I）において、特定樹脂は、1種単独で、あるいは2種以上を組み合わせで用いることができる。

40

## 【0167】

分散組成物（I）の全固形分に対する特定樹脂の含有量は、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。

## 【0168】

- その他の分散樹脂 -

分散組成物（I）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

50

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。

#### 【0169】

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「フローレントG-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ノ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「ソルスパース5000 (フタロシアニン誘導体)、22000 (アゾ顔料誘導体)、13240 (ポリエステルアミン)、3000、17000、27000 (末端部に機能部を有する高分子)、24000、28000、32000、38500 (グラフト型高分子)」、日光ケミカル者製「ニッコールT106 (ポリオキシエチレンソルビタンモノオレート)、MYS-IEX (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使用してもよい。

#### 【0170】

分散組成物(I)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、分散組成物(I)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。

#### 【0171】

##### (C) 溶媒

分散組成物(I)は溶媒を含むが、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、 $\gamma$ -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。分散組成物(I)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。

#### 【0172】

分散組成物(I)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、グラフト共重合体、及び溶媒を混合し、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製造することができる。

10

#### 【0173】

<硬化性組成物>

本実施形態の分散性組成物(I)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によって構成される高屈折率層形成用硬化性組成物であることが好ましい。

このように、本実施形態において、「硬化性組成物」は、「分散組成物」の一形態であるため、上記したように、高屈折率層形成用硬化性組成物の全固形分に対する金属酸化物粒子の含有量は、50質量%~90質量%であり、より好ましくは52質量%~85質量%であり、最も好ましくは55質量%~80質量%である。

20

前記分散組成物が、高屈折率層形成用硬化性組成物とされることにより、分散性及び分散安定性に優れるとともに、屈折率が非常に高く、かつ大サイズのウエハーに塗布された場合でも、中心部と周辺部での膜厚差が小さい膜(代表的には透明膜)を形成できる。

また、本発明は、本実施形態の高屈折率層形成用硬化性組成物を用いて形成された透明膜にも関する。

#### 【0174】

また、本実施形態の組成物(I)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 $\mu$ mの硬化膜を形成した時、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。

30

すなわち、本実施形態の透明膜は、膜厚1.0 $\mu$ mにおいて、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%以上となるような膜を言う。

このような光透過率の物性は、硬化性組成物が、本実施形態の分散組成物(I)、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ポリマー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、グラフト共重合体(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。

本実施形態の高屈折率層形成用硬化性組成物及び透明膜に関し、上記光透過率が、400~700nmの波長領域全域に渡って90%以上であることは、特にマイクロレンズが、その求められる特性を発現するために重要な要素である。

40

#### 【0175】

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

#### 【0176】

以上に鑑み、本実施形態の高屈折率層形成用硬化性組成物は、実質的には、着色剤を含有しない(着色剤の含有量は、組成物の全固形分に対して、0質量%であることが好ましい)。

50

## 【 0 1 7 7 】

## ( 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、オキセ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 2 0 0 9 - 2 8 8 7 0 5 号公報の段落番号 0 0 9 5 ~ 段落番号 0 1 0 8 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。

## 【 0 1 7 8 】

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）また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。

## 【 0 1 7 9 】

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 1 0 0 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（アクリロイルオキシエチル）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 4 8 - 4 1 7 0 8 号、特公昭 5 0 - 6 0 3 4 号、特開昭 5 1 - 3 7 1 9 3 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 4 8 - 6 4 1 8 3 号、特公昭 4 9 - 4 3 1 9 1 号、特公昭 5 2 - 3 0 4 9 0 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ことができる。

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

また、その他の好ましい重合性モノマー等として、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。

【0180】

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。

10

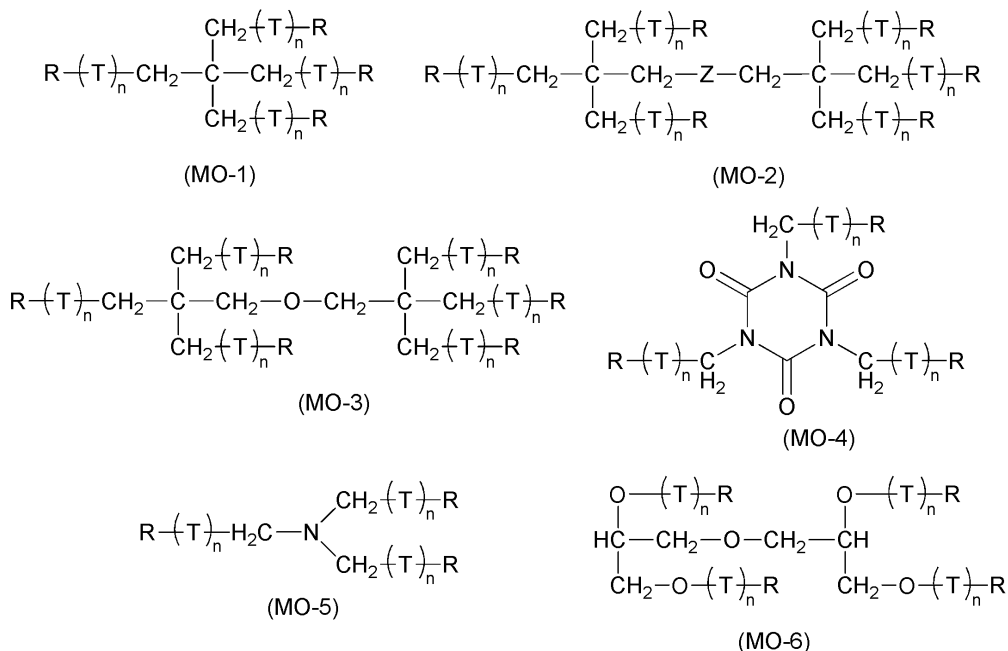
【0181】

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。

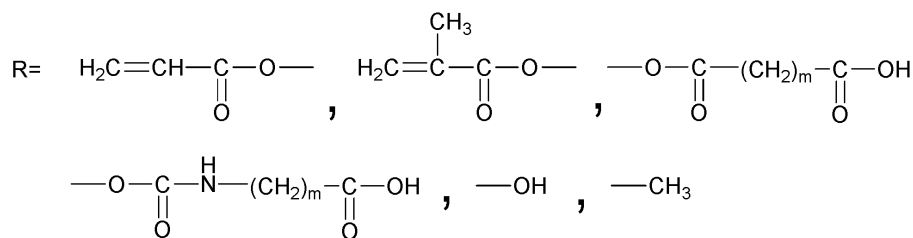
【0182】

本発明で用いる重合性モノマーは、さらに、下記一般式(MO-1)～(MO-6)で表される重合性モノマーであることが好ましい。

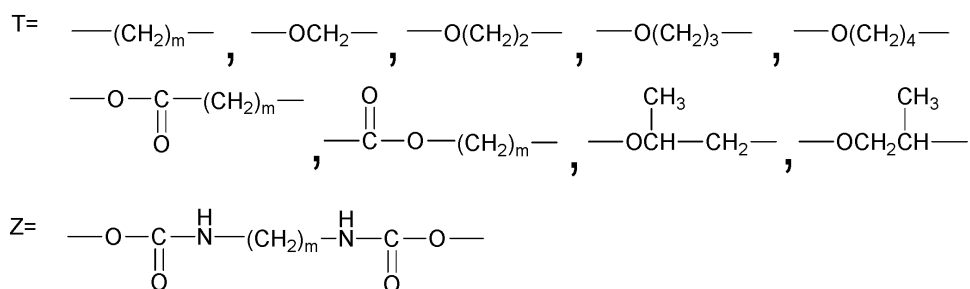
## 【化 1 6】



10



20



30

(式中、nは、それぞれ、0～14であり、mは、それぞれ、1～8である。一分子内に複数存在するR、TおよびZは、それぞれ、同一であっても、異なってもよい。Tがオキシアルキレン基の場合には、炭素原子側の末端がRに結合する。Rのうち少なくとも1つは、重合性基である。)

## 【0183】

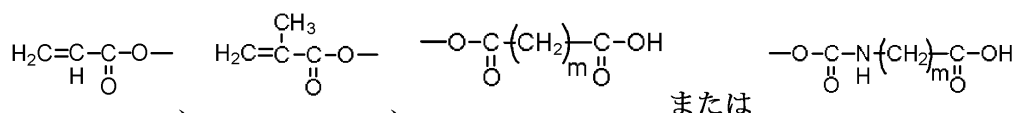
40

nは0～5が好ましく、1～3がより好ましい。

mは1～5が好ましく、1～3がより好ましい。

Rは、

## 【化 1 7】

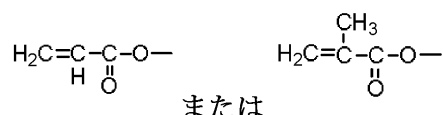


が好ましく、

50



## 【化 18】



がより好ましい。

上記一般式 (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を本発明においても好適に用いることができる。

10

## 【0184】

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。

20

例えば、RP-1040 (日本化薬株式会社製) などが挙げられる。

## 【0185】

重合性モノマー等としては、多官能モノマーであって、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基等の酸基を有していても良い。従って、エチレン性化合物が、上記のように混合物である場合のように未反応のカルボキシル基を有するものであれば、これをそのまま利用することができるが、必要において、上述のエチレン性化合物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導入しても良い。この場合、使用される非芳香族カルボン酸無水物の具体例としては、無水テトラヒドロフタル酸、アルキル化無水テトラヒドロフタル酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、アルキル化無水ヘキサヒドロフタル酸、無水コハク酸、無水マレイン酸が挙げられる。

30

## 【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 ~ 40 mg-KOH/g であり、特に好ましくは 5 ~ 30 mg-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。

40

## 【0187】

また、重合性モノマー等として、カプロラクトン変性構造を有する多官能性単量体を含むことが好ましい。

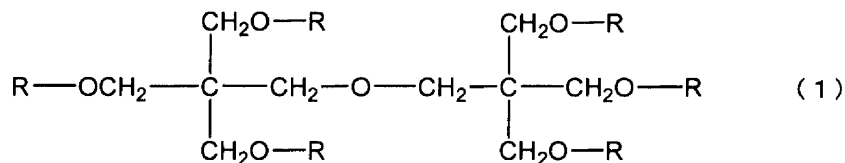
カプロラクトン変性構造を有する多官能性単量体としては、その分子内にカプロラクトン変性構造を有する限り特に限定されるものではないが、例えば、トリメチロールエタン、ジトリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ジトリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、グリセリン、

50

ジグリセロール、トリメチロールメラミン等の多価アルコールと、(メタ)アクリル酸およびε-カプロラク톤をエステル化することにより得られる、ε-カプロラク톤変性多官能(メタ)アクリレートを挙げるができる。なかでも下記式(1)で表されるカプロラク톤変性構造を有する多官能性単量体が好ましい。

【0188】

【化19】

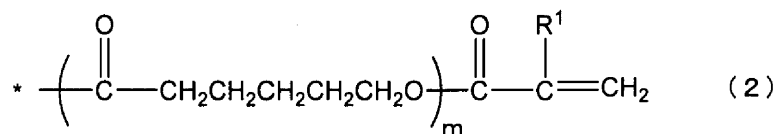


10

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

【0189】

【化20】

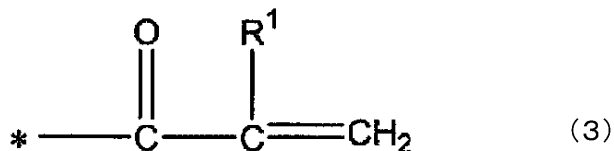


20

(式中、R<sup>1</sup>は水素原子またはメチル基を示し、mは1または2の数値を示し、「\*」は結合手であることを示す。)

【0190】

【化21】



30

(式中、R<sup>1</sup>は水素原子またはメチル基を示し、「\*」は結合手であることを示す。)

【0191】

このようなカプロラク톤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、R<sup>1</sup>が全て水素原子である化合物)、DPCA-30(同式、m=1、式(2)で表される基の数=3、R<sup>1</sup>が全て水素原子である化合物)、DPCA-60(同式、m=1、式(2)で表される基の数=6、R<sup>1</sup>が全て水素原子である化合物)、DPCA-120(同式においてm=2、式(2)で表される基の数=6、R<sup>1</sup>が全て水素原子である化合物)等を挙げるができる。

40

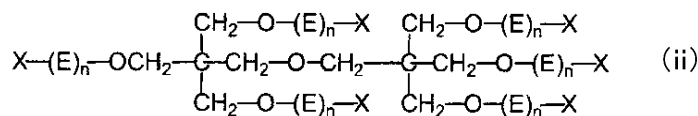
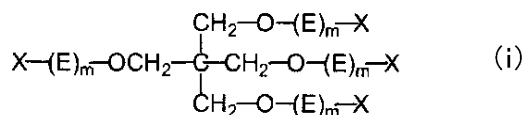
本発明において、カプロラク톤変性構造を有する多官能性単量体は、単独で又は2種以上を混合して使用することができる。

【0192】

また、本発明における重合性モノマー等としては、下記一般式(i)又は(ii)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。

【0193】

## 【化 2 2】



10

## 【0 1 9 4】

前記一般式 ( i ) 及び ( i i ) 中、E は、各々独立に、 $-(\text{CH}_2)_y\text{CH}_2\text{O}-$ 、又は  $-(\text{CH}_2)_y\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}-$  を表し、y は、各々独立に 0 ~ 10 の整数を表し、X は、各々独立に、アクリロイル基、メタクリロイル基、水素原子、又はカルボキシル基を表す。

前記一般式 ( i ) 中、アクリロイル基及びメタクリロイル基の合計は 3 個又は 4 個であり、m は各々独立に 0 ~ 10 の整数を表し、各 m の合計は 0 ~ 40 の整数である。但し、各 m の合計が 0 の場合、X のうちいずれか 1 つはカルボキシル基である。

前記一般式 ( i i ) 中、アクリロイル基及びメタクリロイル基の合計は 5 個又は 6 個であり、n は各々独立に 0 ~ 10 の整数を表し、各 n の合計は 0 ~ 60 の整数である。但し、各 n の合計が 0 の場合、X のうちいずれか 1 つはカルボキシル基である。

20

## 【0 1 9 5】

前記一般式 ( i ) 中、m は、0 ~ 6 の整数が好ましく、0 ~ 4 の整数がより好ましい。また、各 m の合計は、2 ~ 40 の整数が好ましく、2 ~ 16 の整数がより好ましく、4 ~ 8 の整数が特に好ましい。

前記一般式 ( i i ) 中、n は、0 ~ 6 の整数が好ましく、0 ~ 4 の整数がより好ましい。また、各 n の合計は、3 ~ 60 の整数が好ましく、3 ~ 24 の整数がより好ましく、6 ~ 12 の整数が特に好ましい。

また、一般式 ( i ) 又は一般式 ( i i ) 中の  $-(\text{CH}_2)_y\text{CH}_2\text{O}-$  又は  $-(\text{CH}_2)_y\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}-$  は、酸素原子側の末端が X に結合する形態が好ましい。

30

## 【0 1 9 6】

前記一般式 ( i ) 又は ( i i ) で表される化合物は 1 種単独で用いてもよいし、2 種以上併用してもよい。特に、一般式 ( i i ) において、6 個の X 全てがアクリロイル基である形態が好ましい。

## 【0 1 9 7】

前記一般式 ( i ) 又は ( i i ) で表される化合物は、従来公知の工程である、ペンタエリスリトール又はジペンタエリスリトールにエチレンオキシド又はプロピレンオキシドを開環付加反応により開環骨格を結合する工程と、開環骨格の末端水酸基に、例えば (メタ) アクリロイルクロライドを反応させて (メタ) アクリロイル基を導入する工程と、から合成することができる。各工程は良く知られた工程であり、当業者は容易に一般式 ( i ) 又は ( i i ) で表される化合物を合成することができる。

40

## 【0 1 9 8】

前記一般式 ( i ) 又は ( i i ) で表される化合物の中でも、ペンタエリスリトール誘導体及び / 又はジペンタエリスリトール誘導体がより好ましい。

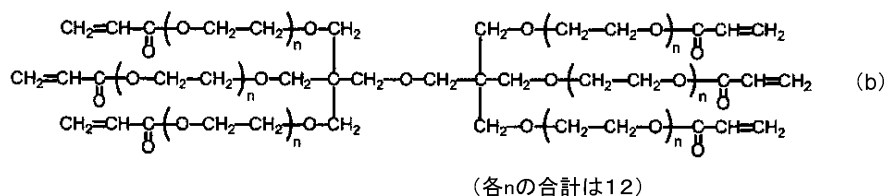
具体的には、下記式 ( a ) ~ ( f ) で表される化合物 ( 以下、「例示化合物 ( a ) ~ ( f ) 」ともいう。 ) が挙げられ、中でも、例示化合物 ( a )、( b )、( e )、( f ) が好ましい。

## 【0 1 9 9】

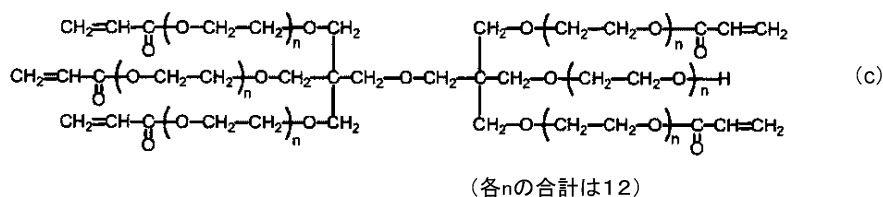
$$\begin{array}{c}
 \text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-\text{O}-\text{CH}_2 \\
 \text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2)-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2)-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}=\text{CH}_2 \\
 \text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-\text{O}-\text{CH}_2
 \end{array}
 \quad (a)$$

(各nの合計は6)

(各nの合計は6)

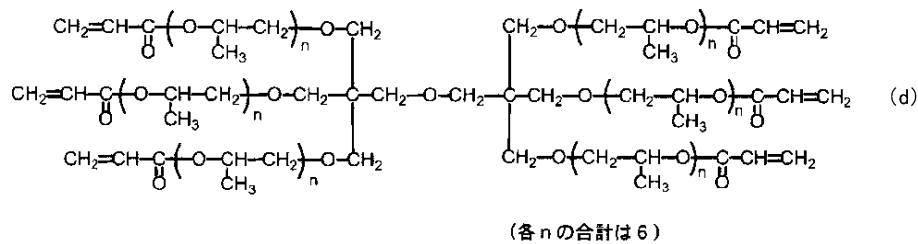


(各nの合計は12)

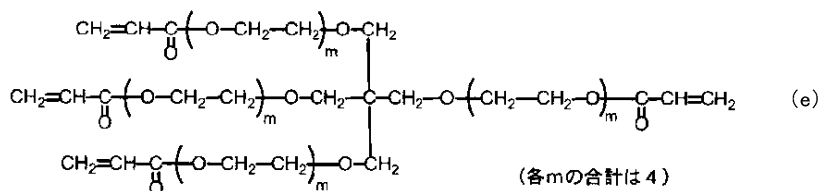


(各nの合計は12)

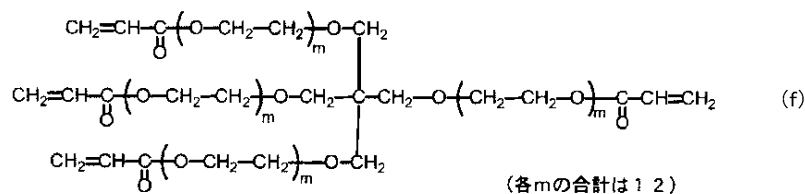
【化 2 4】



(各  $n$  の合計は 6)



(各mの合計は4)



(各mの合計は12)

## 【 0 2 0 1 】

一般式 ( i )、( i i ) 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 S R - 4 9 4、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 D P C A - 6 0、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 T P A - 3 3 0 などが挙げられる。

## 【 0 2 0 2 】

また、重合性モノマー等としては、特公昭 4 8 - 4 1 7 0 8 号、特開昭 5 1 - 3 7 1 9 3 号、特公平 2 - 3 2 2 9 3 号、特公平 2 - 1 6 7 6 5 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 5 8 - 4 9 8 6 0 号、特公昭 5 6 - 1 7 6 5 4 号、特公昭 6 2 - 3 9 4 1 7 号、特公昭 6 2 - 3 9 4 1 8 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 6 3 - 2 7 7 6 5 3 号、特開昭 6 3 - 2 6 0 9 0 9 号、特開平 1 - 1 0 5 2 3 8 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。

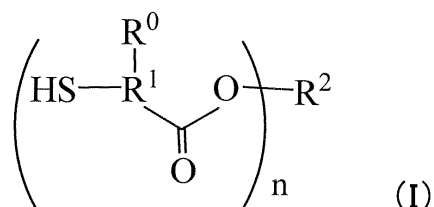
重合性モノマー等の市販品としては、ウレタンオリゴマー U A S - 1 0、U A B - 1 4 0 ( 山陽国策パルプ社製 )、U A - 7 2 0 0 ( 新中村化学社製、D P H A - 4 0 H ( 日本化薬社製 )、U A - 3 0 6 H、U A - 3 0 6 T、U A - 3 0 6 I、A H - 6 0 0、T - 6 0 0、A I - 6 0 0 ( 共栄社製 ) などが挙げられる。

## 【 0 2 0 3 】

重合性モノマー等としては、同一分子内に 2 個以上のメルカプト ( S H ) 基を有する多官能チオール化合物も好適である。特に、下記一般式 ( I ) で表すものが好ましい。

## 【 0 2 0 4 】

## 【 化 2 5 】



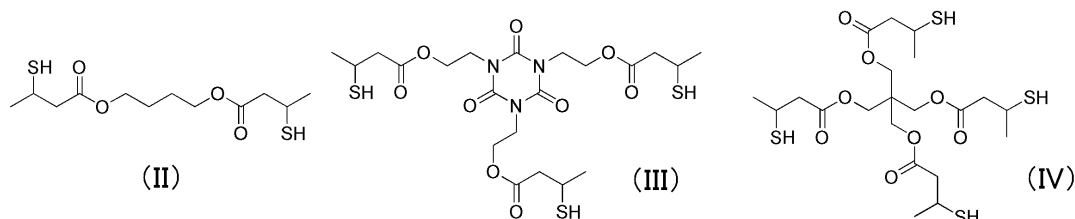
( 式中、R<sup>1</sup> はアルキル基、R<sup>2</sup> は炭素以外の原子を含んでもよい n 価の脂肪族基、R<sup>0</sup> は H ではないアルキル基、n は 2 ~ 4 を表す。 )

## 【 0 2 0 5 】

上記一般式 ( I ) で表される多官能チオール化合物を具体的に例示するならば、下記の構造式を有する 1, 4 - ビス ( 3 - メルカプトブチルオキシ ) ブタン [ 式 ( I I ) ]、1, 3, 5 - トリス ( 3 - メルカプトブチルオキシエチル ) - 1, 3, 5 - トリアジアン - 2, 4, 6 ( 1 H, 3 H 5 H ) - トリオン [ 式 ( I I I ) ]、及びペンタエリスリトール テトラキス ( 3 - メルカプトブチレート ) [ 式 ( I V ) ] 等が挙げられる。これらの多官能チオールは 1 種または複数組み合わせ使用することが可能である。

## 【 0 2 0 6 】

## 【 化 2 6 】



## 【 0 2 0 7 】

10

20

30

40

50

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シタニル基を有する重合性モノマーまたはオリゴマーを用いることも好ましい。

【0208】

<<C：エポキシ基またはオキシタニル基を有する化合物>>

本発明の第三の好ましい態様は、重合性化合物として、エポキシ基またはオキシタニル基を有する化合物を用いてもよい。エポキシ基またはオキシ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、および分子内に2個以上のエポキシ基を有する重合性モノマーまた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。

10

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。

【0209】

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）、EPICLON860、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-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-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。

20

30

40

【0210】

側鎖にオキシタニル基を有するポリマー、および上述の分子内に2個以上のオキシタニル基を有する重合性モノマーまた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。

【0211】

ポリマー側鎖へ導入して合成する場合、導入反応は、例えばトリエチルアミン、ベンジルメチルアミン等の3級アミン、ドデシルトリメチルアンモニウムクロライド、テトラメチルアンモニウムクロライド、テトラエチルアンモニウムクロライド、等の4級アンモニウム塩、ピリジン、トリフェニルフォスフィン等を触媒として有機溶剤中、反応温度50

50

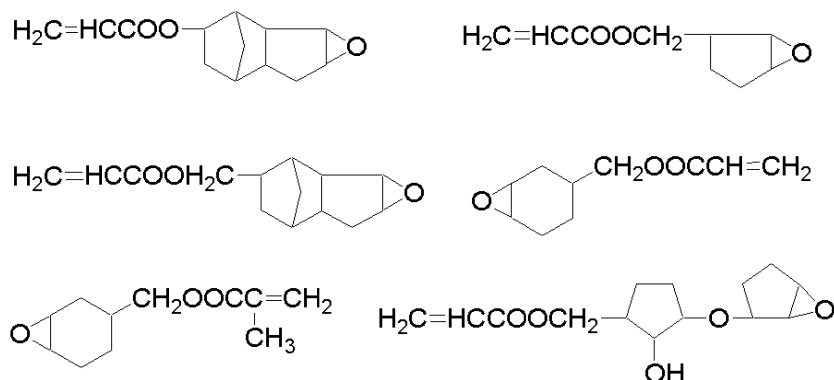
～ 150 で数～数十時間反応させることにより行える。脂環式エポキシ不飽和化合物の導入量は得られるポリマーの酸価が5～200 KOH・mg/gを満たす範囲になるように制御すると好ましい。また、分子量は重量平均で500～5000000、更には1000～5000000の範囲が好ましい。

エポキシ不飽和化合物としてはグリシジル(メタ)アクリレートやアリルグリシジルエーテル等のエポキシ基としてグリシジル基を有するものも使用可能であるが、好ましいものは脂環式エポキシ基を有する不飽和化合物である。このようなものとしては例えば以下の化合物を例示することができる。

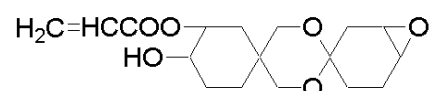
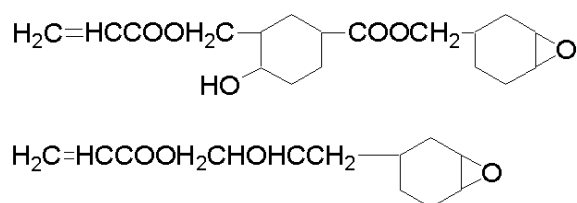
【0212】

【化27】

10



20



30



【0213】

また、脂肪族多価アミン化合物と不飽和カルボン酸とのアミドのモノマーの具体例としては、メチレンビス-アクリルアミド、メチレンビス-メタクリルアミド、1,6-ヘキサメチレンビス-アクリルアミド、1,6-ヘキサメチレンビス-メタクリルアミド、ジエチレントリアミントリスアクリルアミド、キシリレンビスアクリルアミド、キシリレンビスメタクリルアミド等がある。

40

その他の好ましいアミド系モノマーの例としては、特公昭54-21726号公報記載のシクロヘキシレン構造を有するものを挙げることができる。

【0214】

また、イソシアネートと水酸基の付加反応を用いて製造されるウレタン系付加重合性化合物も好適であり、そのような具体例としては、例えば、特公昭48-41708号公報中に記載されている1分子に2個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物に、下記式(V)で表され、水酸基を有するビニルモノマーを付加させた1分子中に2個以上の重合性ビニル基を含有するビニルウレタン化合物等が挙げられる。

下記式(V)中、R<sup>7</sup>及びR<sup>8</sup>はそれぞれ独立して、水素原子又はメチル基を示す。

50

## 【0215】



## 【0216】

また、特開昭51-37193号公報、特公平2-32293号公報、特公平2-16765号公報に記載されているようなウレタンアクリレート類や、特公昭58-49860号公報、特公昭56-17654号公報、特公昭62-39417号公報、特公昭62-39418号公報記載のエチレンオキサイド系骨格を有するウレタン化合物類も好適である。更に、特開昭63-277653号公報、特開昭63-260909号公報、特開平1-105238号公報に記載される、分子内にアミノ構造やスルフィド構造を有する重合性化合物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。

10

## 【0217】

その他の例としては、特開昭48-64183号、特公昭49-43191号、特公昭52-30490号、各公報に記載されているようなポリエステルアクリレート類、エポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸を反応させて得られたた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クリレートを挙げることができる。また、特公昭46-43946号公報、特公平1-40337号公報、特公平1-40336号公報記載の特定の不飽和化合物や、特開平2-25493号公報記載のビニルホスホン酸系化合物等も挙げることができる。また、ある場合には、特開昭61-22048号公報記載のペルフルオロアルキル基を含有する構造が好適に使用される。更に、日本接着協会誌vol.20、No.7、300~308ページ(1984年)に記載されている光硬化性モノマー及びオリゴマーも使用することができる。

20

## 【0218】

これらの重合性化合物について、その構造、単独使用か併用か、添加量等の使用方法の詳細は、硬化性組成物の最終的な性能設計にあわせて任意に設定できる。例えば、次のような観点から選択される。

感度の点では1分子あたりの不飽和基含量が多い構造が好ましく、多くの場合、2官能以上が好ましい。また、硬化膜の強度を高くするためには、3官能以上のものがよく、更に、異なる官能数・異なる重合性基(例えばアクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、スチレン系化合物、ビニルエーテル系化合物、エポキシ系化合物、オキセタン系化合物)のものを併用することで、感度と強度の両方を調節する方法も有効である。

30

また、硬化性組成物に含有される他の成分(例えば、重合開始剤、金属酸化物粒子等)との相溶性、分散性に対しても、重合性化合物の選択・使用法は重要な要因であり、例えば、低純度化合物の使用や、2種以上の他の成分の併用により相溶性を向上させることがある。また、基板などの硬質表面との密着性を向上させる目的で特定の構造を選択することもあり得る。

## 【0219】

高屈折率層形成用硬化性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。

40

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。

## 【0220】

## (E)重合開始剤

(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。

## 【0221】

50



(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、ヘキサアリアルピ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。

#### 【0222】

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。

10

#### 【0223】

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-( , , -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(ジブロモメチル)-s-トリアジン、2,4,6-トリス(トリブロモメチル)-s-トリアジン、2-メチル-4,6-ビス(トリブロモメチル)-s-トリアジン、2-メトキシ-4,6-ビス(トリブロモメチル)-s-トリアジン等が挙げられる。

20

30

#### 【0224】

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。

40

#### 【0225】

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-ブロモベンゾフェノン、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、 -ヒドロキシ-2-メチル

50

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。

10

## 【0226】

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 - - 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。

## 【0227】

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。

## 【0228】

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。

20

## 【0229】

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シド、アセチルアセトンパーオキシド、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ノール、1, 1 - ビス ( tert - ブチルパーオキシ ) シクロヘキサノール、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シド、クメンヒドロパーオキシド、ジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキシド、2, 5 - ジメチルヘキサノール、2, 5 - ジヒドロパーオキシド、1, 1, 3, 3 - テトラメチルブチルヒドロパーオキシド、tert - ブチルクミルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、2, 5 - ジメチル - 2, 5 - ジ ( tert - ブチルパーオキシ ) ヘキサノール、2, 5 - オキサノイルパーオキシド、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シド、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 - ブチルパーオキシ二水素二フタレート )、カルボニルジ ( t - ヘキシルパーオキシ二水素二フタレート ) 等が挙げられる。

30

40

## 【0230】

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ことができる。

## 【0231】

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こと

50

ができる。

【0232】

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。

【0233】

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-トリフルオロフェニル-1-イル、ジシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2,3,5,6-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-Ti-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-Ti-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-Ti-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-Ti-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-Ti-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。

【0234】

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)ビイミダゾール、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。

【0235】

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

10

20

30

40

50

平 7 - 1 2 8 7 8 5 号 公 報、特 開 平 7 - 1 4 0 5 8 9 号 公 報、特 開 平 7 - 3 0 6 5 2 7 号 公 報、特 開 平 7 - 2 9 2 0 1 4 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。

【 0 2 3 6 】

ジスルホン化合物の例としては、特開昭 6 1 - 1 6 6 5 4 4 号 公 報、特 開 2 0 0 2 - 3 2 8 4 6 5 号 公 報 等 に 記 載 さ れ る 化 合 物 等 が 挙 げ ら れ る。

【 0 2 3 7 】

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 1 0 - 2 9 1 9 6 9 号 公 報 に 記 載 の ア ミ ノ ア セ ト フ ェ ノ ン 系 開 始 剤、特 許 第 4 2 2 5 8 9 8 号 公 報 に 記 載 の ア シ ル ホ ス フ ィ ン オ キ シ ム 系 開 始 剤 も 用 い る こ と が で き る。

10

ヒドロキシアセトフェノン系開始剤としては、IRGACURE - 1 8 4、DAROCUR - 1 1 7 3、IRGACURE - 5 0 0、IRGACURE - 2 9 5 9、IRGACURE - 1 2 7 (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 - 9 0 7、IRGACURE - 3 6 9、及び、IRGACURE - 3 7 9 (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、3 6 5 nm または 4 0 5 nm 等の長波光源に吸収波長がマッチングされた特開 2 0 0 9 - 1 9 1 1 7 9 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 - 8 1 9 や DAROCUR - TPO (商品名：いずれも BASF 社製)を用いることができる。

20

【 0 2 3 8 】

(E) 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。

30

【 0 2 3 9 】

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 2 0 0 9 - 5 1 9 9 0 4 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 7 6 2 6 9 5 7 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 2 0 1 0 - 1 5 0 2 5 号 公 報 お よ び 米 国 特 許 公 開 2 0 0 9 - 2 9 2 0 3 9 号 記 載 の 化 合 物、国 際 公 開 特 許 2 0 0 9 - 1 3 1 1 8 9 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 7 5 5 6 9 1 0 号 公 報 に 記 載 の 化 合 物、4 0 5 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 2 0 0 9 - 2 2 1 1 1 4 号 公 報 記 載 の 化 合 物、な ど を 用 い て も よ い。

40

【 0 2 4 0 】

さらに、特開 2 0 0 7 - 2 3 1 0 0 0 号 公 報、及 び、特 開 2 0 0 7 - 3 2 2 7 4 4 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 2 0 1 0 - 3 2 9 8 5 号 公 報、特 開 2 0 1 0 - 1 8 5 0 7 2 号 公 報 に 記 載 さ れ る カ ル バ ザ 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 2 0 0 9 - 2 4 2 4 6 9 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。

【 0 2 4 1 】

50

他にも、特開 2 0 0 7 - 2 6 9 7 7 9 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 2 0 0 9 - 1 9 1 0 6 1 号公報に示されるチオアリアル基を有するオキシム化合物が挙げられる。

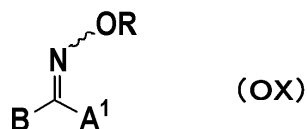
【 0 2 4 2 】

具体的には、下記式 ( O X ) で表される化合物も好ましく、( O X - 1 ) で表される化合物がより好ましい。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。

【 0 2 4 3 】

【 化 0 】

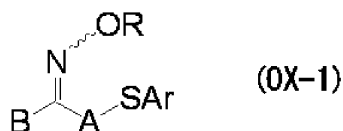
10



式 ( O X ) 中、R 及び B は後記式 ( O X - 1 ) と同義である。A<sup>1</sup> は式 ( O X - 1 ) の - A - S A r またはアルキル基であることが好ましい。アルキル基は、炭素数 1 ~ 1 2 が好ましく、1 ~ 6 であることがより好ましく、1 ~ 3 であることが特に好ましい。

【 化 2 8 】

20



【 0 2 4 4 】

式 ( O X - 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、A r はアリアル基を表す。

前記式 ( O X - 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、アリアル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリア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、アリア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、さらに他の置換基で置換されていてもよい。

30

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

【 0 2 4 5 】

前記式 ( O X - 1 ) 中、B で表される一価の置換基としては、アリアル基、複素環基、アリアルカルボニル基、又は、複素環カルボニル基を表す。これらの基は、連結基を介してメチレン基に結合していてもよく、その連結基としては、単結合、カルボニル基、後記置換基 Y、アルキル基、またはそれらの組合せが挙げられる。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、さらに他の置換基で置換されていてもよい。

40

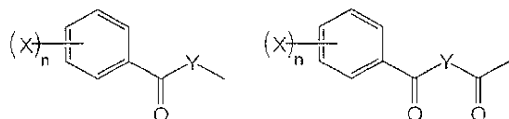
【 0 2 4 6 】

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 ( O X - 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。

【 0 2 4 7 】

## 【化 2 9】



## 【 0 2 4 8】

前記式 ( O X - 1 ) 中、A で表される二価の有機基としては、炭素数 1 ~ 1 2 のアルキレン基、炭素数 3 ~ 1 2 のシクロアルキレン基、炭素数 2 ~ 1 2 の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、さらに他の置換基で置換されていてもよい。

10

中でも、式 ( O X - 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。

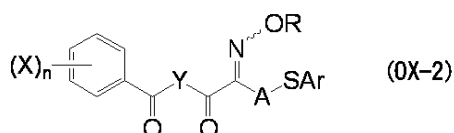
## 【 0 2 4 9】

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

20

## 【 0 2 5 0】

## 【化 3 0】



## 【 0 2 5 1】

(式 ( O X - 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、A r はアリール基を表し、n は 0 ~ 5 の整数である。)

30

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

## 【 0 2 5 2】

前記式 ( O X - 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、さらに他の置換基で置換されていてもよい。

40

## 【 0 2 5 3】

これらの中でも、式 ( O X - 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。

## 【 0 2 5 4】

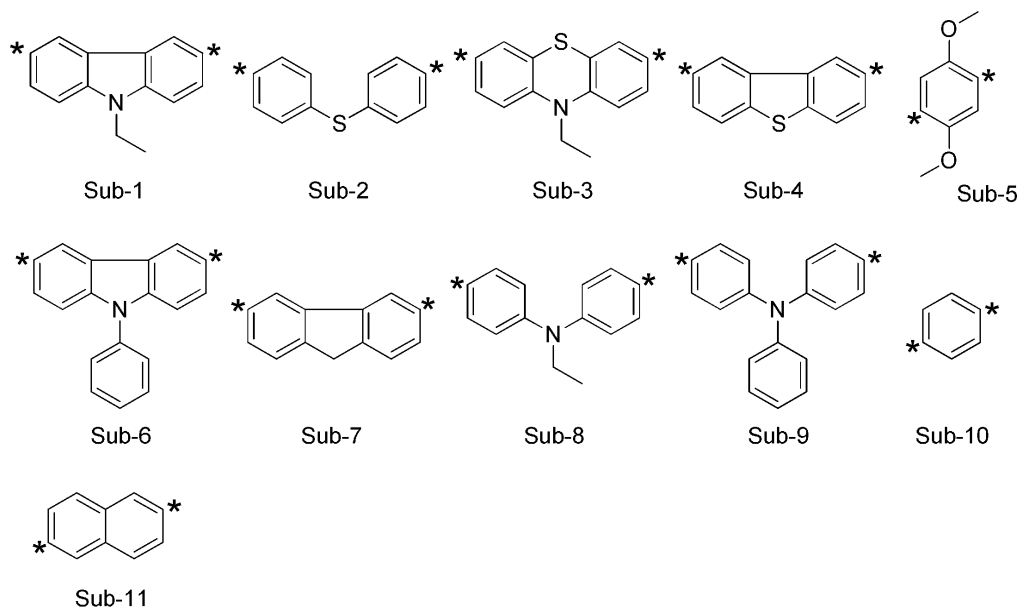
前記式 ( O X - 2 ) 中、Y で表される二価の有機基としては、以下に示す構造 S u b - 1 ~ S u b - 1 1 が挙げられる。なお、以下に示される基において、「\*」は、前記式 ( O X - 2 ) において、Y と隣接する炭素原子との結合位置を示す。

中でも、高感度化の観点から、構造 S u b - 1 および S u b - 2 が好ましい。

## 【 0 2 5 5】

50

## 【化 3 1】



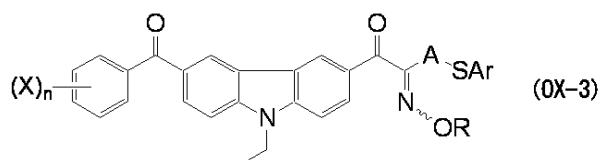
10

## 【 0 2 5 6 】

さらに前記式 ( O X - 2 ) で表されるオキシム化合物は、下記式 ( O X - 3 ) で表され 20  
る化合物であることが好ましい。

## 【 0 2 5 7 】

## 【化 3 2】



## 【 0 2 5 8 】

式 ( O X - 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 30  
し、Ar はアリール基を表し、n は 0 ~ 5 の整数である。)

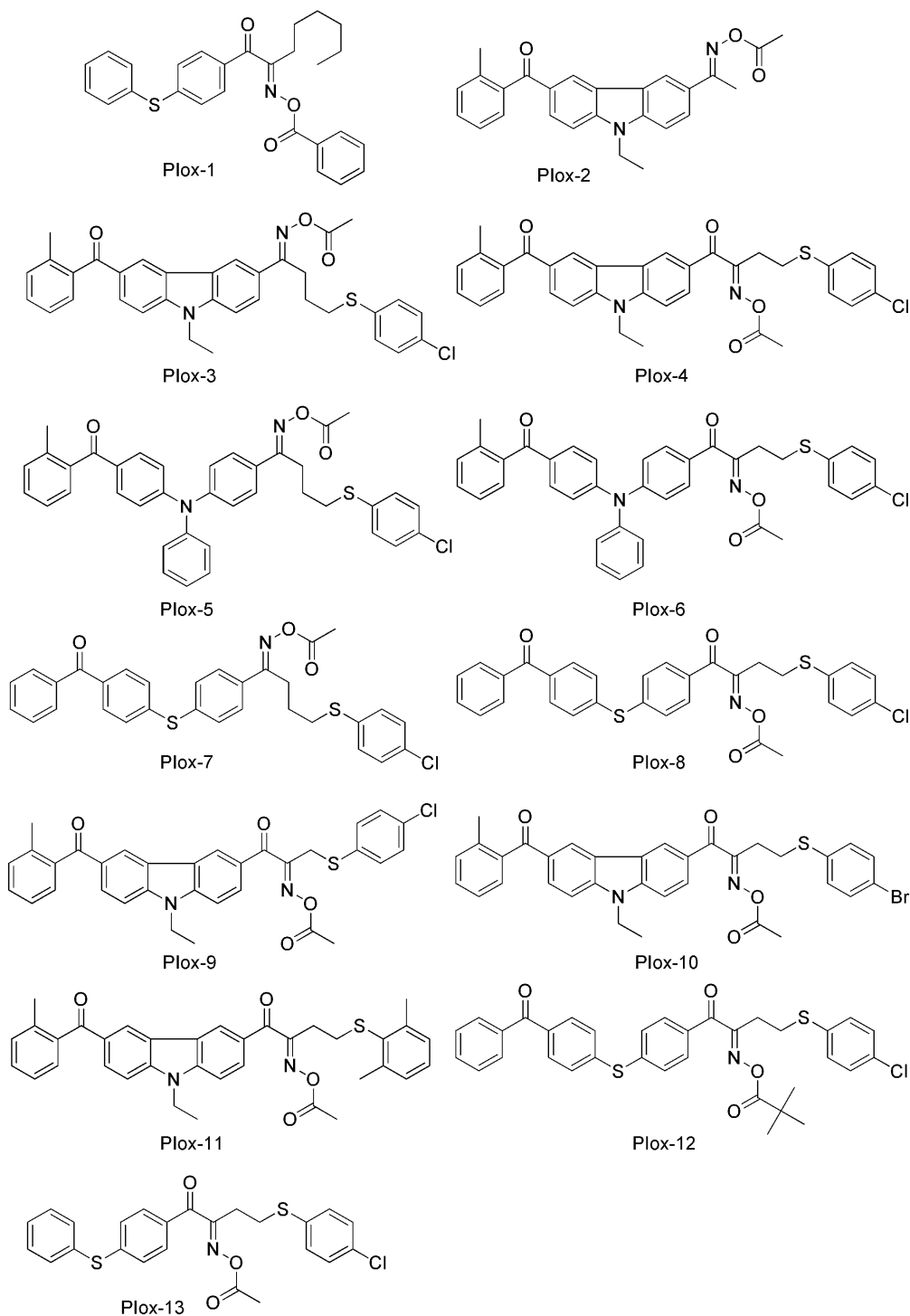
式 ( O X - 3 ) における R、X、A、Ar、及び、n は、前記式 ( O X - 2 ) における  
R、X、A、Ar、及び、n とそれぞれ同義であり、好ましい例も同様である。

## 【 0 2 5 9 】

以下好適に用いられるオキシム化合物の具体例 ( P I o x - 1 ) ~ ( P I o x - 1 3 )  
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。

## 【 0 2 6 0 】

## 【化 3 3】



10

20

30

40

## 【0261】

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。

## 【0262】

また、オキシム化合物は、350nm～500nmの波長領域に極大吸収波長を有することが好ましく、360nm～480nm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、365nm及び455nmの吸光度が高いものが特に好ましい。

オキシム化合物は、365nm又は405nm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

50



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。

【0263】

また、オキシム化合物としては、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。

【0264】

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。

【0265】

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。

【0266】

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ラキノン構造を有し、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。

【0267】

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。

【0268】

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。

【0269】

(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、 $\alpha$ -ヒドロキシケトン化合物、 $\alpha$ -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。

## 【 0 2 7 0 】

更に好ましくは、トリハロメチルトリアジン系化合物、 - 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、 - 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。

## 【 0 2 7 1 】

特に、高屈折率層形成用硬化性組成物を、固体撮像素子のカラーフィルタ上に設けてマイクロレンズとする場合には、特に、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。

10

## 【 0 2 7 2 】

高屈折率層形成用硬化性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。

## 【 0 2 7 3 】

高屈折率層形成用硬化性組成物は、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。

## 【 0 2 7 4 】

20

## [ 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、FeCl<sub>3</sub>、CuCl<sub>2</sub>等の遷移金属化合物類が挙げられる。

## 【 0 2 7 5 】

更に好ましい態様としては、以下の通りである。

30

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。

## 【 0 2 7 6 】

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。

40

## 【 0 2 7 7 】

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。

50

## 【 0 2 7 8 】

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 - オキシルフリーラジカル ) であるのが好ましい。

## 【 0 2 7 9 】

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。

## 【 0 2 8 0 】

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。

10

## 【 0 2 8 1 】

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る。

20

30

## 【 0 2 8 2 】

重合禁止剤の好ましい添加量としては、( E ) 重合開始剤 1 0 0 質量部に対して、0 . 0 1 質量部以上 1 0 質量部以下であることが好ましく、更に 0 . 0 1 質量部以上 8 質量部以下であることが好ましく、0 . 0 5 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。

40

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。

## 【 0 2 8 3 】

## [ バインダーポリマー ]

本実施形態の高屈折率層形成用硬化性組成物は、皮膜特性向上などの観点から、更にバインダーポリマーを含むことが好ましい。

50

前記バインダーポリマー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。

#### 【0284】

10

バインダーポリマーとして、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。

#### 【0285】

(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。

20

#### 【0286】

(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。

30

(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。

40

#### 【0287】

(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、 $\alpha$  - 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

50

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、イソブレン等のオレフィン類。

【 0 2 8 8 】

( 1 0 ) 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。

( 1 1 ) 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。

( 1 2 ) 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 2 0 0 2 - 3 0 9 0 5 7 号、特開 2 0 0 2 - 3 1 1 5 6 9 号等の各公報に記載の化合物を挙げる事ができる。

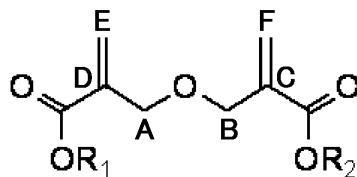
10

【 0 2 8 9 】

前記バインダーポリマーには、下記一般式 ( E D ) 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。

【 0 2 9 0 】

【 化 3 4 】



20

一般式 ( E D )

【 0 2 9 1 】

( 式 ( E D ) 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 ~ 2 5 の炭化水素基を表す。 )

【 0 2 9 2 】

これにより、本実施形態の高屈折率層形成用硬化性組成物は、耐熱性ととともに透明性にも極めて優れた硬化塗膜を形成しうる。前記エーテルダイマーを示す前記一般式 ( E D ) 中、 $R_1$  及び  $R_2$  で表される置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 2 5 の炭化水素基としては、特に制限はないが、例えば、メチル、エチル、n - プロピル、イソプロピル、n - ブチル、イソブチル、t - ブチル、t - アミル、ステアリル、ラウリル、2 - エチルヘキシル等の直鎖状又は分岐状のアルキル基；フェニル等のアリール基；シクロヘキシル、t - ブチルシクロヘキシル、ジシクロペンタジエニル、トリシクロデカニル、イソボルニル、アダマンチル、2 - メチル - 2 - アダマンチル等の脂環式基；1 - メトキシエチル、1 - エトキシエチル等のアルコキシで置換されたアルキル基；ベンジル等のアリール基で置換されたアルキル基；等が挙げられる。これらの中でも特に、メチル、エチル、シクロヘキシル、ベンジル等のような酸や熱で脱離しにくい 1 級又は 2 級炭素の置換基が耐熱性の点で好ましい。

30

40

【 0 2 9 3 】

前記エーテルダイマーの具体例としては、例えば、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、ジエチル - 2 , 2 ' - [ オキシビス ( メチレン ) ] ビス - 2 - プロペノエート、ジ ( n - プロピル ) - 2 , 2 ' - [ オキシビス ( メチレン ) ] ビス - 2 - プロペノエート、ジ ( イソプロピル ) - 2 , 2 ' - [ オキシビス ( メチレン ) ] ビス - 2 - プロペノエート、ジ ( n - ブチル ) - 2 , 2 ' - [ オキシビス ( メチレン ) ] ビス - 2 - プロペノエート、ジ ( イソブチル ) - 2 , 2 ' - [ オキシビス ( メチレン ) ] ビス - 2 - プロペノエート、ジ ( t - ブチル ) - 2 , 2 ' - [ オキシビス ( メチレン ) ] ビス - 2 - プロペノエート、ジ ( t - アミル ) - 2 , 2 ' - [ オキシビス ( メチレン ) ] ビス - 2 - プロペノエート、ジ ( ステアリル ) - 2 , 2 ' - [ オキシビス ( メ

50

チレン) ]ビス - 2 - プロペノエート、ジ(ラウリル) - 2 , 2' - [ オキシビス(メチレン) ]ビス - 2 - プロペノエート、ジ(2 - エチルヘキシル) - 2 , 2' - [ オキシビス(メチレン) ]ビス - 2 - プロペノエート、ジ(1 - メトキシエチル) - 2 , 2' - [ オキシビス(メチレン) ]ビス - 2 - プロペノエート、ジ(1 - エトキシエチル) - 2 , 2' - [ オキシビス(メチレン) ]ビス - 2 - プロペノエート、ジベンジル - 2 , 2' - [ オキシビス(メチレン) ]ビス - 2 - プロペノエート、ジフェニル - 2 , 2' - [ オキシビス(メチレン) ]ビス - 2 - プロペノエート、ジシクロヘキシル - 2 , 2' - [ オキシビス(メチレン) ]ビス - 2 - プロペノエート、ジ(t - ブチルシクロヘキシル) - 2 , 2' - [ オキシビス(メチレン) ]ビス - 2 - プロペノエート、ジ(ジシクロペンタジエニル) - 2 , 2' - [ オキシビス(メチレン) ]ビス - 2 - プロペノエート、ジ(トリシクロデカニル) - 2 , 2' - [ オキシビス(メチレン) ]ビス - 2 - プロペノエート、ジ(イソボルニル) - 2 , 2' - [ オキシビス(メチレン) ]ビス - 2 - プロペノエート、ジアダマンチル - 2 , 2' - [ オキシビス(メチレン) ]ビス - 2 - プロペノエート、ジ(2 - メチル - 2 - アダマンチル) - 2 , 2' - [ オキシビス(メチレン) ]ビス - 2 - プロペノエート等が挙げられる。これらの中でも特に、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、ジエチル - 2 , 2' - [ オキシビス(メチレン) ]ビス - 2 - プロペノエート、ジシクロヘキシル - 2 , 2' - [ オキシビス(メチレン) ]ビス - 2 - プロペノエート、ジベンジル - 2 , 2' - [ オキシビス(メチレン) ]ビス - 2 - プロペノエートが好ましい。これらエーテルダイマーは、1 種のみ使用してもよいし、2 種以上使用してもよい。また、前記一般式(ED)で示される化合物由来の構造体は、その他のモノマーを共重合させてもよい。

#### 【0294】

エーテルダイマーと共に共重合しうるその他の単量体としては、例えば、酸基を導入するための単量体、ラジカル重合性二重結合を導入するための単量体、エポキシ基を導入するための単量体、及び、これら以外の他の共重合可能な単量体が挙げられる。このような単量体は、1 種のみを用いてもよいし、2 種以上を用いてもよい。

#### 【0295】

酸基を導入するための単量体としては、例えば、(メタ)アクリル酸やイタコン酸等のカルボキシル基を有するモノマー、N - ヒドロキシフェニルマレイミド等のフェノール性水酸基を有するモノマー、無水マレイン酸、無水イタコン酸等のカルボン酸無水物基を有するモノマー等が挙げられる。これらの中でも特に、(メタ)アクリル酸が好ましい。

また、酸基を導入するための単量体は、重合後に酸基を付与しうる単量体であってもよく、例えば、2 - ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート等の水酸基を有する単量体、グリシジル(メタ)アクリレート等のエポキシ基を有する単量体、2 - イソシアネートエチル(メタ)アクリレート等のイソシアネート基を有する単量体等が挙げられる。ラジカル重合性二重結合を導入するための単量体を用いる場合、重合後に酸基を付与しうる単量体を用いる場合、重合後に酸基を付与する処理を行う必要がある。重合後に酸基を付与する処理は、単量体の種類によって異なり、例えば、次の処理が挙げられる。水酸基を有する単量体を用いる場合であれば、例えば、コハク酸無水物、テトラヒドロフタル酸無水物、マレイン酸無水物等の酸無水物を付加させる処理が挙げられる。エポキシ基を有する単量体を用いる場合であれば、例えば、N - メチルアミノ安息香酸、N - メチルアミノフェノール等のアミノ基と酸基を有する化合物を付加させか、又は、例えば(メタ)アクリル酸のような酸を付加させた後に生じた水酸基に、例えば、コハク酸無水物、テトラヒドロフタル酸無水物、マレイン酸無水物等の酸無水物を付加させる処理が挙げられる。イソシアネート基を有する単量体を用いる場合であれば、例えば、2 - ヒドロキシ酪酸等の水酸基と酸基を有する化合物を付加させる処理が挙げられる。

#### 【0296】

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、酸基を導入するための単量体を含む場合、その含有割合は、特に制限されないが、全単量体成分中、5 ~ 70 質量%が好ましく、より好ましくは10 ~ 60 質量%である。

## 【0297】

ラジカル重合性二重結合を導入するための単量体としては、例えば、例えば、(メタ)アクリル酸、イタコン酸等のカルボキシル基を有するモノマー；無水マレイン酸、無水イタコン酸等のカルボン酸無水物基を有するモノマー；グリシジル(メタ)アクリレート、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル(メタ)アクリレート、o-(またはm-、またはp-)ビニルベンジルグリシジリエーテル等のエポキシ基を有するモノマー；等が挙げられる。ラジカル重合性二重結合を導入するための単量体を用いる場合、重合後にラジカル重合性二重結合を付与するための処理を行う必要がある。重合後にラジカル重合性二重結合を付与するための処理は、用いるラジカル重合性二重結合を付与しうるモノマーの種類によって異なり、例えば、次の処理が挙げられる。(メタ)アクリル酸やイタコン酸等のカルボキシル基を有するモノマーを用いる場合であれば、グリシジル(メタ)アクリレート、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル(メタ)アクリレート、o-(またはm-、またはp-)ビニルベンジルグリシジリエーテル等のエポキシ基とラジカル重合性二重結合とを有する化合物を付加させる処理が挙げられる。無水マレイン酸や無水イタコン酸等のカルボン酸無水物基を有するモノマーを用いる場合であれば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート等の水酸基とラジカル重合性二重結合とを有する化合物を付加させる処理が挙げられる。グリシジル(メタ)アクリレート、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル(メタ)アクリレート、o-(またはm-、またはp-)ビニルベンジルグリシジリエーテル等のエポキシ基を有するモノマーを用いる場合であれば、(メタ)アクリル酸等の酸基とラジカル重合性二重結合とを有する化合物を付加させる処理が挙げられる。

10

20

## 【0298】

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、ラジカル重合性二重結合を導入するための単量体を含む場合、その含有割合は、特に制限されないが、全単量体成分中、5~70質量%が好ましく、より好ましくは10~60質量%である。

## 【0299】

エポキシ基を導入するための単量体としては、例えば、グリシジル(メタ)アクリレート、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル(メタ)アクリレート、o-(またはm-、またはp-)ビニルベンジルグリシジリエーテル等が挙げられる。

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、エポキシ基を導入するための単量体を含む場合、その含有割合は、特に制限されないが、全単量体成分中、5~70質量%が好ましく、より好ましくは10~60質量%である。

30

## 【0300】

他の共重合可能な単量体としては、例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸n-プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸t-ブチル、(メタ)アクリル酸メチル2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル等の(メタ)アクリル酸エステル類；スチレン、ビニルトルエン、-メチルスチレン等の芳香族ビニル化合物；N-フェニルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド等のN-置換マレイミド類；ブタジエン、イソプレン等のブタジエンまたは置換ブタジエン化合物；エチレン、プロピレン、塩化ビニル、アクリロニトリル等のエチレンまたは置換エチレン化合物；酢酸ビニル等のビニルエステル類；等が挙げられる。これらの中でも、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸ベンジル、スチレンが、透明性が良好で、耐熱性を損ないにくい点で好ましい。

40

## 【0301】

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。

## 【0302】

50

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2000~20000、より好ましくは5000~10000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。

#### 【0303】

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。

10

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204-300204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

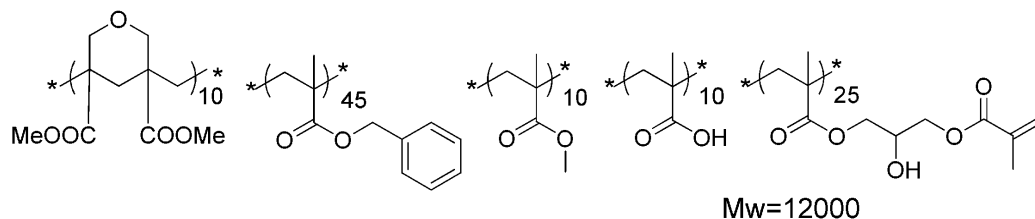
#### 【0304】

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。

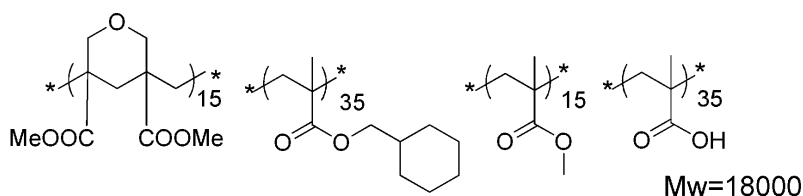
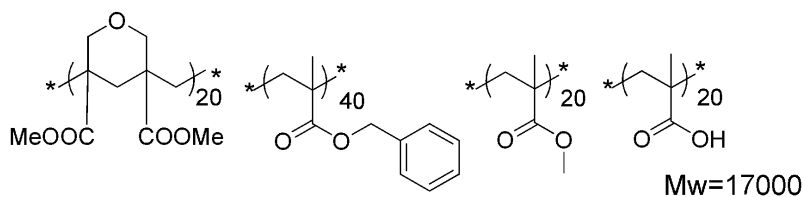
20

#### 【0305】

##### 【化35】



30

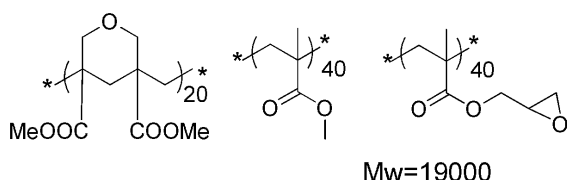
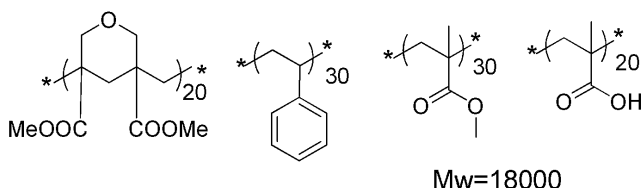
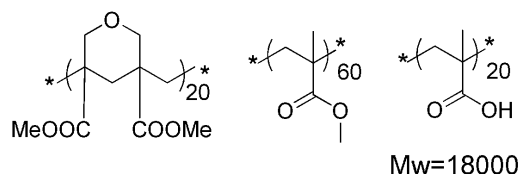


40

#### 【0306】



## 【化 3 6】



## 【 0 3 0 7 】

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 - プロポノエート (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  $1000 \sim 2 \times 10^5$  であることが好ましく、 $2000 \sim 1 \times 10^5$  であることがより好ましく、 $5000 \sim 5 \times 10^4$  であることがさらに好ましい。

## 【 0 3 0 8 】

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、ダイヤモンド 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、ブラクセル 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。

## 【 0 3 0 9 】

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

10

20

30

40

50

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。

#### 【0310】

本実施形態の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。

#### 【0311】

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、過酸化物開始剤等公知の化合物が挙げられる。

#### 【0312】

本実施形態の高屈折率層形成用硬化性組成物において、バインダーポリマーは、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。

#### 【0313】

本実施形態の高屈折率層形成用硬化性組成物は、バインダーポリマーを含有してもしなくても良いが、含有する場合、硬化性組成物の全固形分に対して、バインダーポリマーの含有量は、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。

#### 【0314】

##### [界面活性剤]

本実施形態の硬化性組成物は、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、シリコーン系界面活性剤などの各種界面活性剤を使用できる。具体的には、前掲の「光透過性硬化膜形成用樹脂組成物」における界面活性剤と同様なものを使用できる。

#### 【0315】

特に、本実施形態の高屈折率層形成用硬化性組成物は、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

10

20

30

40

50

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 $\mu$ m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。

#### 【0316】

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。

10

#### 【0317】

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。

#### 【0318】

##### [その他の添加剤]

更に、高屈折率層形成用硬化性組成物に対しては、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。

20

#### 【0319】

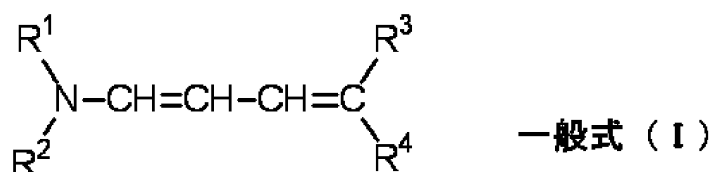
##### [紫外線吸収剤]

本実施形態の高屈折率層形成用硬化性組成物は、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(I)で表される化合物が特に好ましい。

#### 【0320】

##### [化37]

30



#### 【0321】

前記一般式(I)において、 $\text{R}^1$ 及び $\text{R}^2$ 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、 $\text{R}^1$ と $\text{R}^2$ 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。

#### 【0322】

40

前記一般式(I)において、 $\text{R}^3$ 及び $\text{R}^4$ 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  $p$  値(以下、単に「 $p$  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、 $p$  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、 $p$  値と  $m$  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、9

50

6 ~ 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。

【0323】

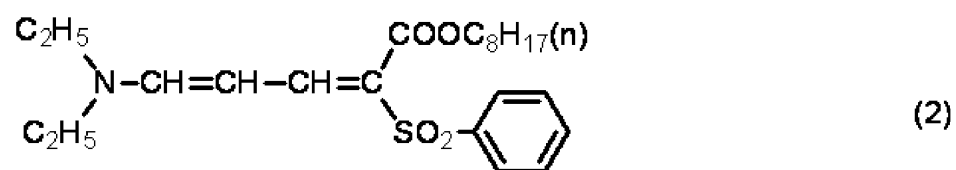
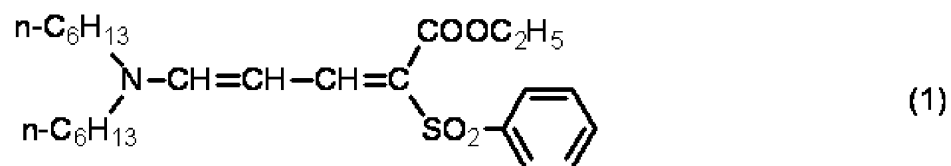
前記 p 値が、0.20 以上 1.0 以下の電子求引性基の具体例としては、アシル基、アシルオキシ基、カルバモイル基、アルキルオキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、シアノ基、ニトロ基、ジアルキルホスホノ基、ジアリールホスホノ基、ジアリールホスフィニル基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルホニルオキシ基、アシルチオ基、スルファモイ基、チオシアネート基、チオカルボニル基、少なくとも 2 つ以上のハロゲン原子で置換されたアルキル基、少なくとも 2 つ以上のハロゲン原子で置換されたアルコキシ基、少なくとも 2 つ以上のハロゲン原子で置換されたアリーロキシ基、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、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。

【0324】

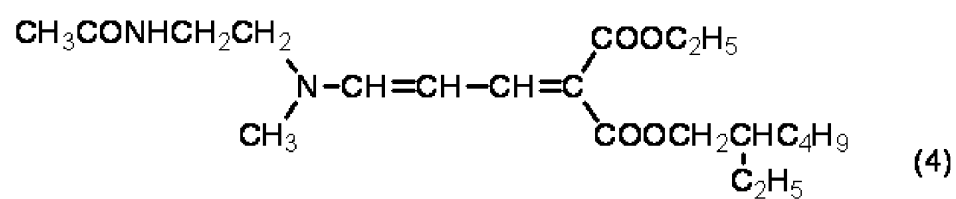
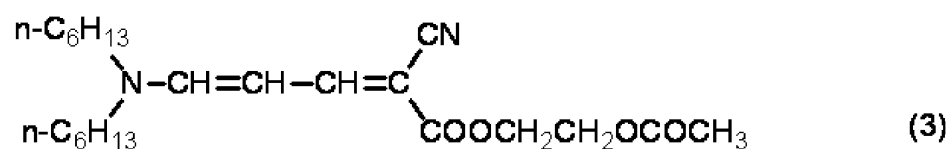
以下、前記一般式 (I) で表される化合物の好ましい具体例〔例示化合物 (1) ~ (14)〕を示す。但し、本発明においては、これらに制限されるものではない。

【0325】

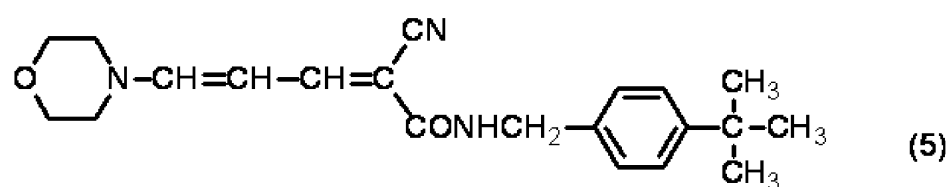
【化 3 8】



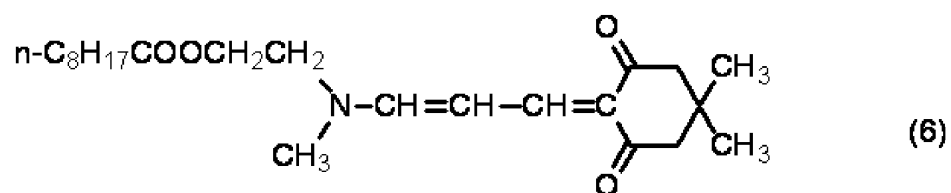
10



20

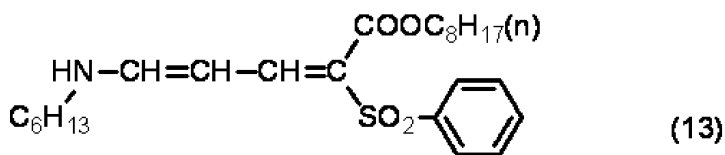
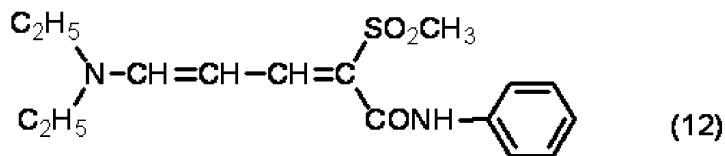
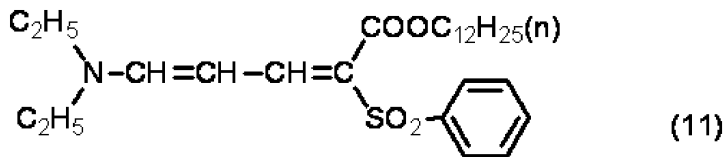
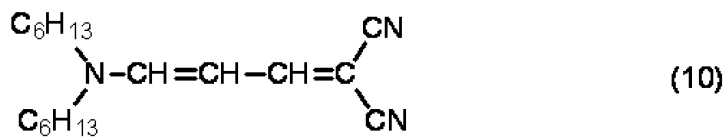
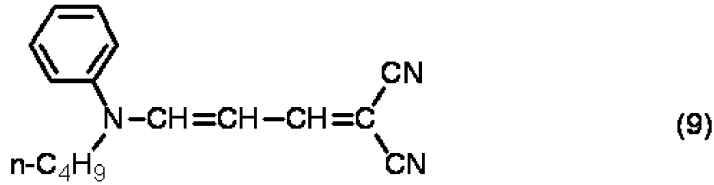
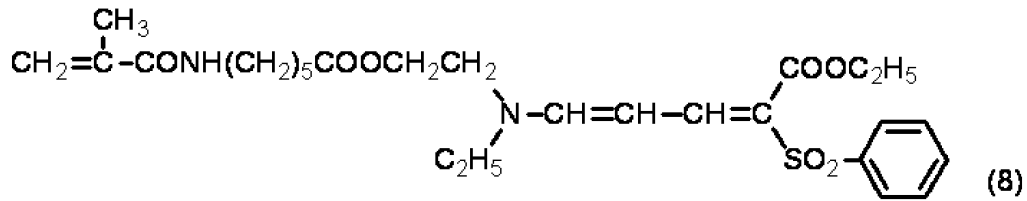
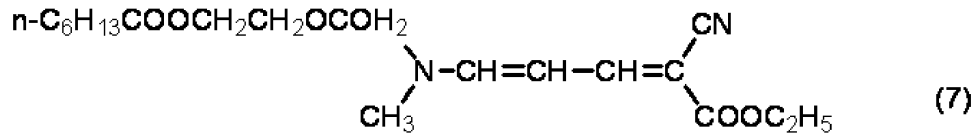


30



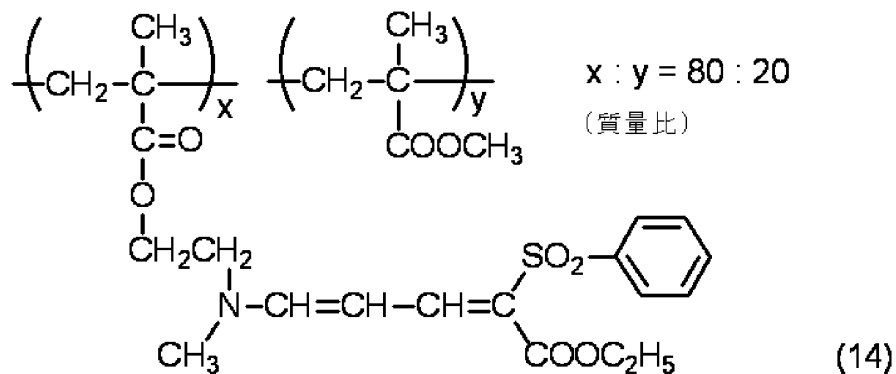
【 0 3 2 6 】

## 【化 3 9】



## 【 0 3 2 7 】

## 【化 4 0】



## 【 0 3 2 8 】

一般式 (I) で表される紫外線吸収剤は、特公昭 4 4 - 2 9 6 2 0 号、特開 5 3 - 1 2 8 3 3 3 号、特開昭 6 1 - 1 6 9 8 3 1 号、特開昭 6 3 - 5 3 5 4 3、特開昭 6 3 - 5 3

10

20

30

40

50

544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。

#### 【0329】

本実施形態の硬化性組成物は、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。

また、下層(高屈折率層)は以下説明する分散組成物IIであってもよい。

10

#### <分散組成物II>

分散組成物IIとは、一次粒子径が1nm～100nmである金属酸化物粒子(A)と、特定分散樹脂(B)と、溶媒(C)とを含有する分散組成物を指す。ここで、特定分散樹脂(B)以外の他の成分は前記分散組成物Iと同様である。

#### 【0330】

##### ・特定分散樹脂B

高屈折率粒子分散用分散剤として、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イミン系分散剤を用いることが好ましい。オリゴイ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(B)」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。

20

特定樹脂(B)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 $pK_b$  14以下の窒素原子を有する構造部であることが好ましく、 $pK_b$  10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 $pK_a$ および $pK_b$ を評価する。

30

#### 【0331】

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。

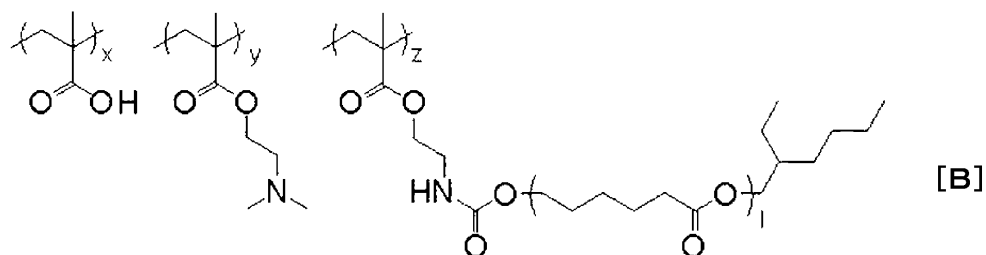
#### 【0332】

特定分散樹脂(B)の一例としては、下記式[B]で表される樹脂が挙げられる。

#### 【0333】

##### 【化41】

40



#### 【0334】

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

50

、 $y$  は 5 ～ 60、 $z$  は 10 ～ 90 であることが好ましい。1 はポリエステル鎖の連結数を示し、原子数 40 ～ 100、000 の側鎖を形成し得る整数であり、1 は、5 ～ 100、000 が好ましく、20 ～ 200、000 がより好ましく、40 ～ 200、000 であることがさらに好ましい。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。

#### 【0335】

特定分散樹脂 (B) 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  $pK_a$  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 (i) と、原子数 40 ～ 100、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。

#### 【0336】

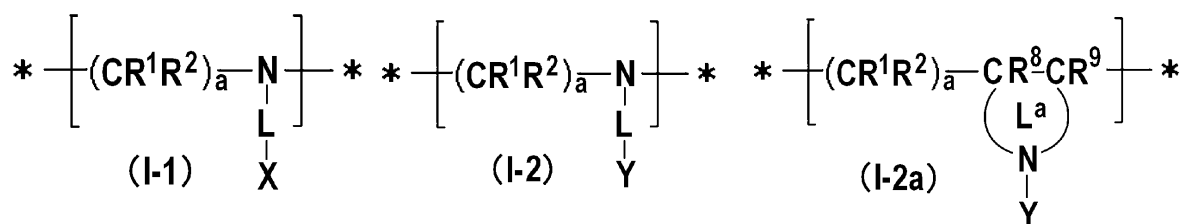
特定分散樹脂 (B1) は、前記繰り返し単位 (i) を有する。これにより、粒子表面へ分散樹脂の吸着力が向上し、且つ粒子間の相互作用が低減できる。ポリ (低級アルキレンイミン) は鎖状であっても網目状であってもよい。ここで、低級アルキレンイミンとは、炭素数 1 ～ 5 のアルキレン鎖を含むアルキレンイミンを意味する。前記繰り返し単位 (i) は、特定分散樹脂における主鎖部を形成することが好ましい。該主鎖部の数平均分子量、すなわち、特定分散樹脂 (B1) から前記側鎖 Y 部分を含む側鎖を除いた部分の数平均分子量は、100 ～ 100,000 が好ましく、200 ～ 50,000 がさらに好ましく、300 ～ 20,000 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。

#### 【0337】

特定分散樹脂 (B1) としては、下記式 (I-1) で表される繰り返し単位及び式 (I-2) で表される繰り返し単位、又は、式 (I-1) で表される繰り返し単位及び式 (I-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。

#### 【0338】

#### 【化42】



$R^1$  及び  $R^2$  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。

$R^8$  及び  $R^9$  は  $R^1$  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、またはこれらの組合せに係る連結基である。なかでも、単結合もしくは  $-CR^5R^6-NR^7-$  (イミノ基が X もしくは Y の方になる) であることが好ましい。ここで、 $R^5R^6$  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。 $R^7$  は水素原子または炭素数 1 ～ 6 のアルキル基である。

$L^a$  は  $CR^8CR^9$  と N とともに環構造形成する構造部位であり、 $CR^8CR^9$  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。さらに好ましくは  $CR^8CR^9$  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、当該構造部位はさらにアルキル基等の置換基を有していてもよい。

XはpKa14以下の官能基を有する基を表す。

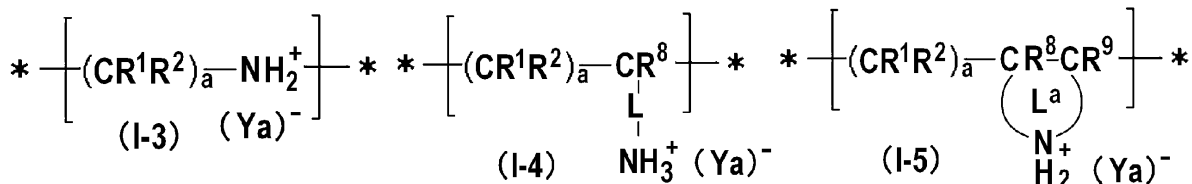
Yは原子数40～10,000の側鎖を表す。

【0339】

特定分散樹脂(B1)は、さらに式(I-3)、式(I-4)、または式(I-5)で表される繰り返し単位を共重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。

【0340】

【化43】



R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>、L、L<sup>a</sup>、及びaは式(I-1)、(I-2)、(I-2a)における規定と同義である。

【0341】

Y<sup>a</sup>はアニオン基を有する原子数40～10,000の側鎖を表す。式(I-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。Y<sup>a</sup>は後記式(III-2)であることが好ましい。

【0342】

式(I-1)～式(I-5)において、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>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。

【0343】

特定分散樹脂(B1)は、さら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、さらに、前記X、Y又はY<sup>a</sup>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。

【0344】

式(I-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(I-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(I-1)及び繰り返し単位(I-2)の含有比〔(I-1):(I-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(I-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Y<sup>a</sup>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(I-2)の共重合比に関する説明は、式(I-2a)、式(I-4)、式(I-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。

【0345】

10

20

30

40

50

## ・部分構造 X

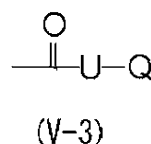
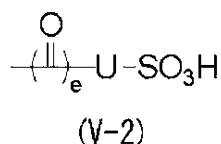
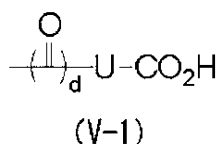
上記各式中の部分構造 X は、水温 25 での p K a が 1 4 以下の官能基を有する。ここでいう「p K a」とは、化学便覧( I I ) (改訂 4 版、1 9 9 3 年、日本化学会編、丸善株式会社)に記載されている定義のものである。「p K a 1 4 以下の官能基」は、物性がこの条件を満たすものであれば、その構造などは特に限定されず、公知の官能基で p K a が上記範囲を満たすものが挙げられるが、特に p K a が 1 2 以下である官能基が好ましく、p K a が 1 1 以下である官能基が特に好ましい。下限値は特にないが、- 5 以上であることが实际的である。部分構造 X として具体的には、例えば、カルボン酸基 ( p K a : 3 ~ 5 程度 )、スルホン酸 ( p K a : - 3 ~ - 2 程度 )、- C O C H <sub>2</sub> C O - ( p K a : 8 ~ 1 0 程度 )、- C O C H <sub>2</sub> C N ( p K a : 8 ~ 1 1 程度 )、- C O N H C O -、フェノール性水酸基、- R <sub>F</sub> C H <sub>2</sub> O H 又は - ( R <sub>F</sub> ) <sub>2</sub> C H O H ( R <sub>F</sub> はペルフルオロアルキレン基もしくはペルフルオロアルキル基を表す。p K a : 9 ~ 1 1 程度)、スルホンアミド基 ( p K a : 9 ~ 1 1 程度) 等が挙げられ、特にカルボン酸基 ( p K a : 3 ~ 5 程度)、スルホン酸基 ( p K a : - 3 ~ - 2 程度)、- C O C H <sub>2</sub> C O - ( p K a : 8 ~ 1 0 程度) が好ましい。

## 【 0 3 4 6 】

部分構造 X が有する官能基の p K a が 1 4 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。

## 【 0 3 4 7 】

## 【 化 4 4 】



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。

## 【 0 3 4 8 】

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、- C H <sub>2</sub> -、- C H <sub>2</sub> C H <sub>2</sub> -、- C H <sub>2</sub> C H M e - ( M e はメチル基 )、- ( C H <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -、- C H <sub>2</sub> C H ( n - C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> ) - 等 )、酸素を含有するアルキレン ( より具体的には、例えば、- C H <sub>2</sub> O C H <sub>2</sub> -、- C H <sub>2</sub> C H <sub>2</sub> O C H <sub>2</sub> C H <sub>2</sub> - 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 ~ 3 0 のアルキレン基又は炭素数 6 ~ 2 0 のアリーレン基が好ましく、炭素数 1 ~ 2 0 のアルキレン又は炭素数 6 ~ 1 5 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。

## 【 0 3 4 9 】

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 ~ 3 0 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<sup>a</sup> ) の入手性の観点から好ましい。

## 【 0 3 5 0 】

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。さらに、部分構造 X は、 $pK_a 1.4$  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。

#### 【0351】

部分構造 X における  $pK_a 1.4$  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) 1 g 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。

10

#### ・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。

#### 【0352】

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 =  $100 : 0 \sim 0 : 100$  であるが、 $95 : 5 \sim 5 : 95$  が好ましく、 $90 : 10 \sim 10 : 90$  が特に好ましい。

20

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。

#### 【0353】

30

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、 $50 \sim 5,000$  であることが好ましく、 $60 \sim 3,000$  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  $1,000 \sim 50,000$  が好ましく、 $1,000 \sim 30,000$  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。

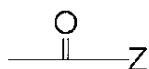
40

#### 【0354】

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。

#### 【0355】

#### 【化45】



(III-1)

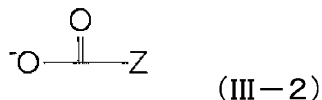
#### 【0356】

50

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(I-3)~(I-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。

【0357】

【化46】



10

【0358】

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톤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(も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。

【0359】

Zは好ましくは、 $-(L^B)_{nB}-Z^B$ 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。 $Z^B$ はさら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。

20

$L^B$ 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、また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、また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)、またはアルコキシカルボニル基(好ましい炭素数2~8)である。 $nB$ は5~100,000の整数である。 $nB$ 個の $L^B$ はそれぞれ異なる構造であってもよい。

30

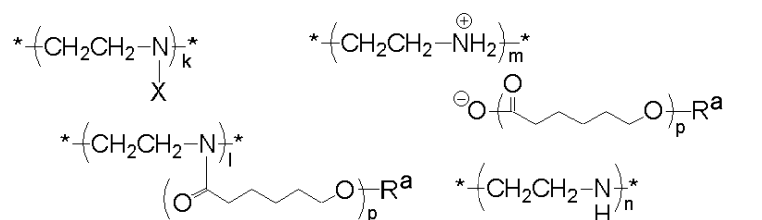
【0360】

特定分散樹脂(B)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、且つ $k+l+m+n=100$ 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コキシカルボニル基を表す。

【0361】

40

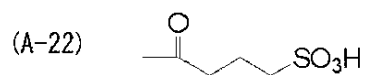
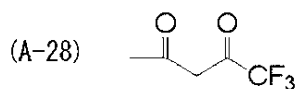
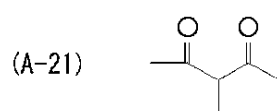
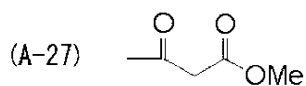
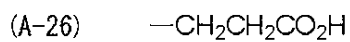
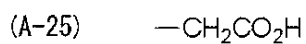
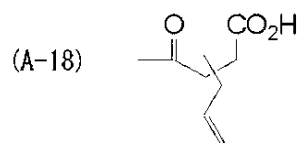
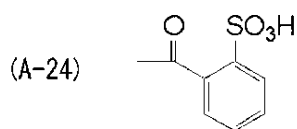
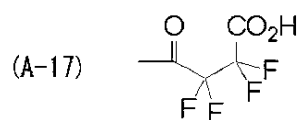
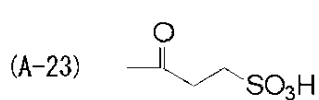
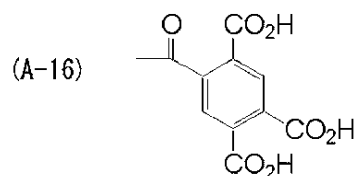
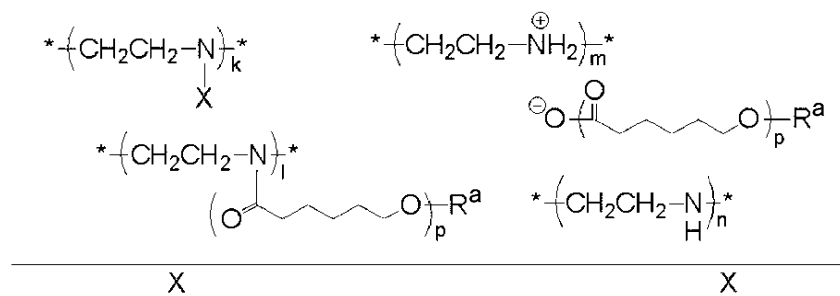
【化 4 7】



	X		X
(A-1)		(A-10)	
(A-2)		(A-11)	
(A-3)		(A-12)	
(A-4)		(A-13)	
(A-5)		(A-14)	
(A-6)		(A-15)	
(A-7)			
(A-8)			
(A-9)			

【 0 3 6 2 】

## 【化 4 8】



## 【 0 3 6 3 】

10

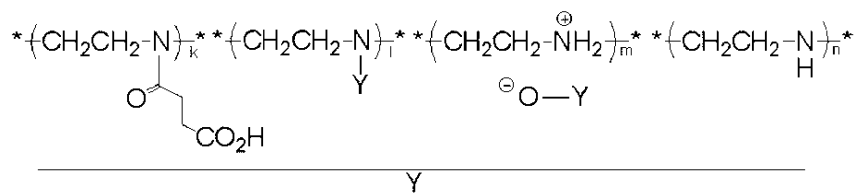
20

30

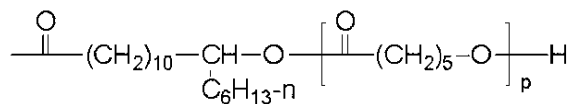
$$\begin{array}{c} * \left( \text{CH}_2\text{CH}_2-\underset{\text{O}}{\overset{\parallel}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H} \right)_k * \left( \text{CH}_2\text{CH}_2-\underset{\downarrow \text{Y}}{\text{N}} \right)_l * \left( \text{CH}_2\text{CH}_2-\overset{\oplus}{\text{NH}_2} \right)_m * \left( \text{CH}_2\text{CH}_2-\underset{\text{H}}{\text{N}} \right)_n * \\ \ominus \text{O}-\text{Y} \\ \hline \text{Y} \end{array}$$
$$\left[ \text{C}(=\text{O})-(\text{CH}_2)_5-\text{O} \right]_p - \text{C}(=\text{O})-\text{C}_7\text{H}_{15-n}$$
$$\left[ \text{C}(=\text{O})-(\text{CH}_2)_5-\text{O} \right]_p \text{C}(=\text{O})\text{C}_{15}\text{H}_{31-n}$$
$$\left[ \text{C}(=\text{O})-(\text{CH}_2)_5-\text{O} \right]_p \text{C}(=\text{O})-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$$
$$\left[ \text{C}(=\text{O})-(\text{CH}_2)_5-\text{O} \right]_p \text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_{10}$$
$$\left[ \text{C}(=\text{O})-(\text{CH}_2)_5-\text{O} \right]_p \text{H}$$
$$\text{---} \text{C}(=\text{O})\text{CH}_2\text{O} \left[ \text{C}(=\text{O})(\text{CH}_2)_4\text{O} \right]_p \text{H}$$
$$\text{---}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{---CH}_2\text{---O---}\left[\overset{\text{O}}{\parallel}\text{---(CH}_2\text{)}_5\text{---O}\right]_p\text{---H}$$

【 0 3 6 4 】

【化 5 0】

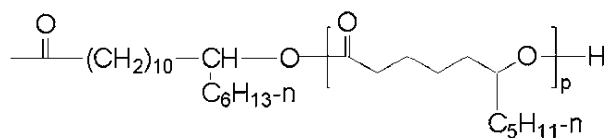


(A-36)

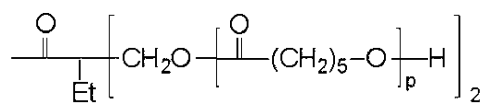


10

(A-37)

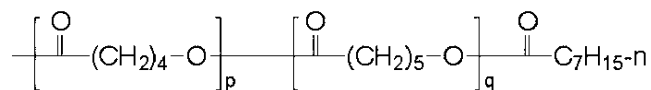


(A-38)

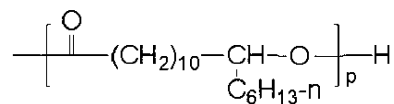


20

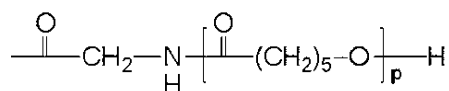
(A-39)



(A-40)

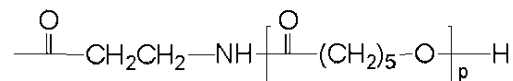


(A-41)



30

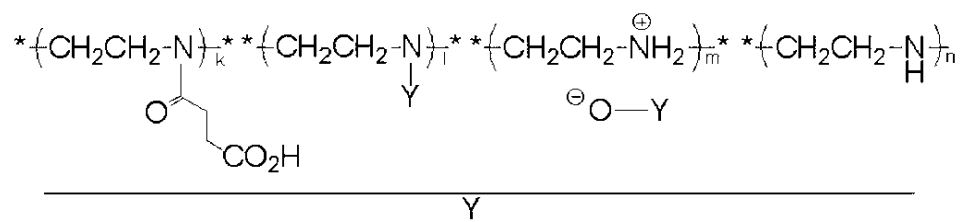
(A-42)



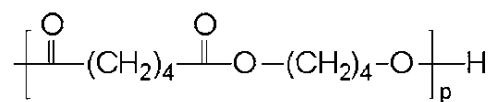
【 0 3 6 5】



【化 5 1】

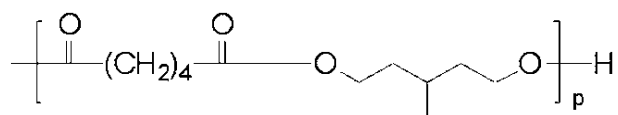


(A-43)

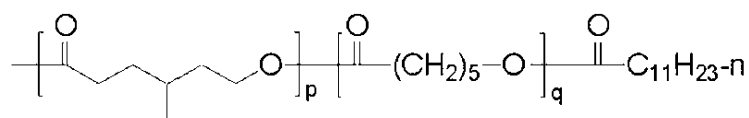


10

(A-44)

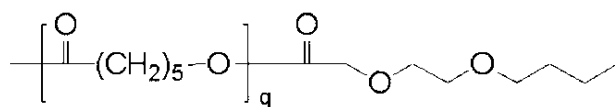


(A-45)



20

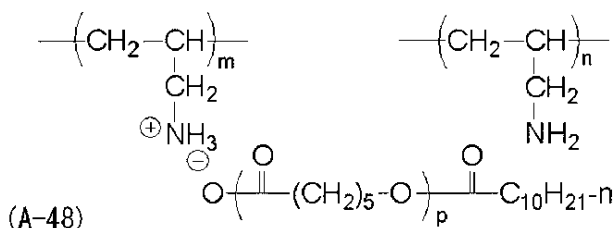
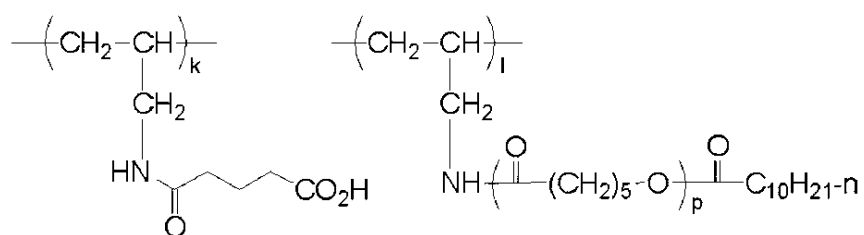
(A-46)



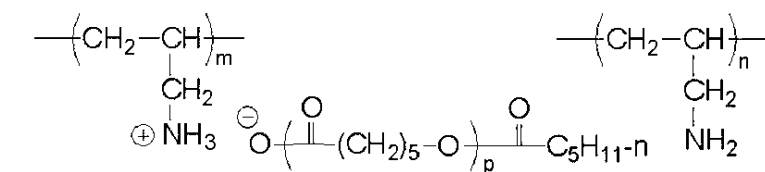
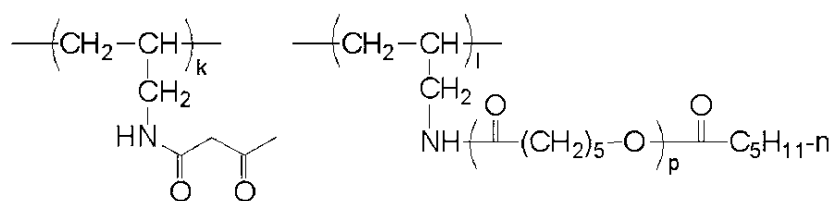
【 0 3 6 6 】

【化 5 2】

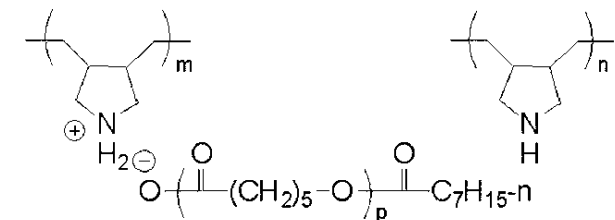
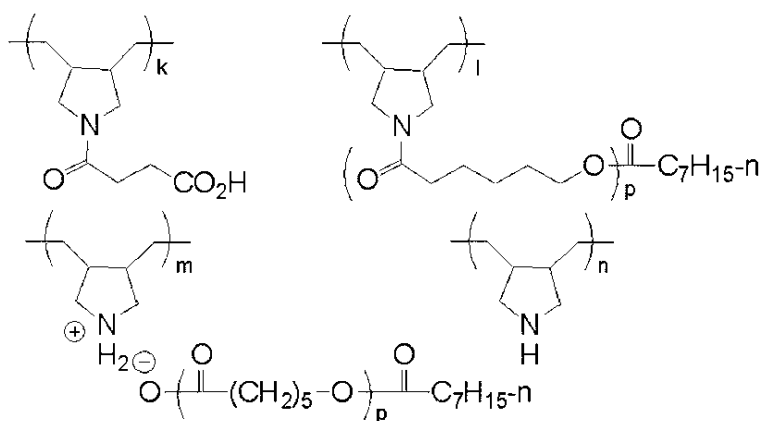
(A-47)



(A-48)



(A-49)



【 0 3 6 7 】

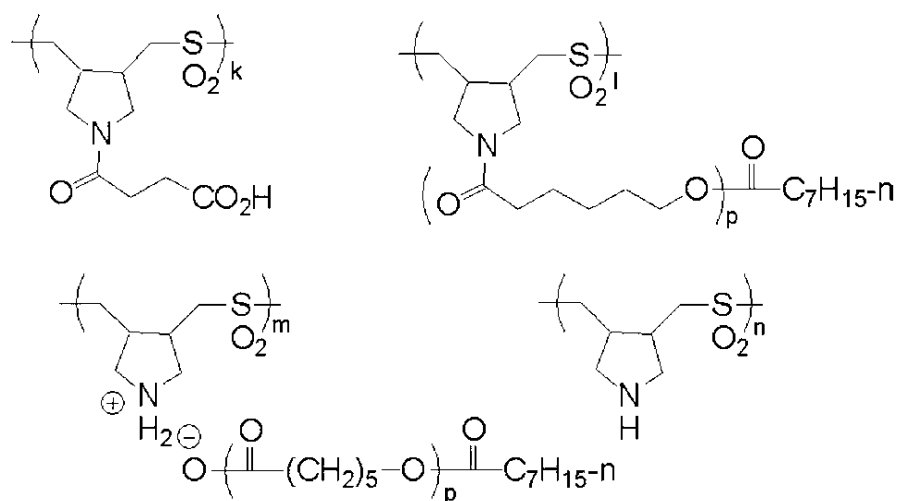
10

20

30

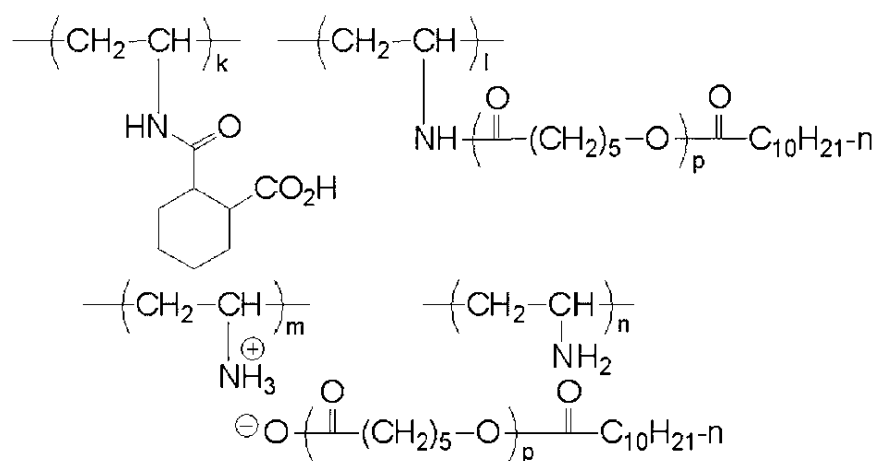
【化 5 3】

(A-50)



10

(A-51)

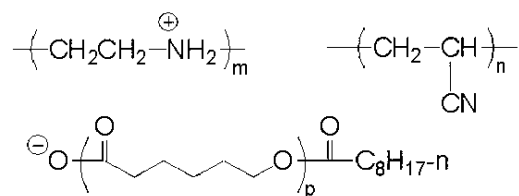


20

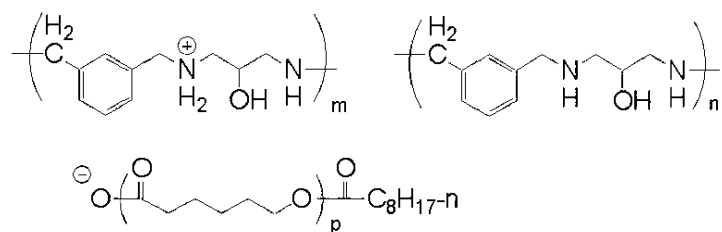
30

【 0 3 6 8 】

(A-52)



(A-53)

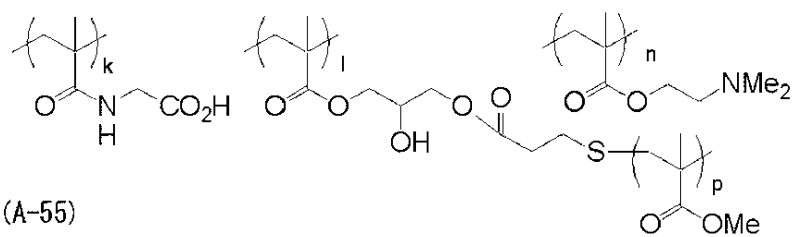


30

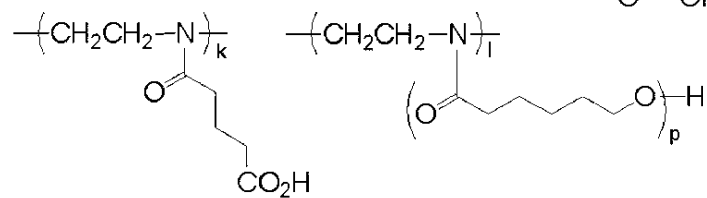
【 0 3 6 9 】

【化 5 5】

(A-54)

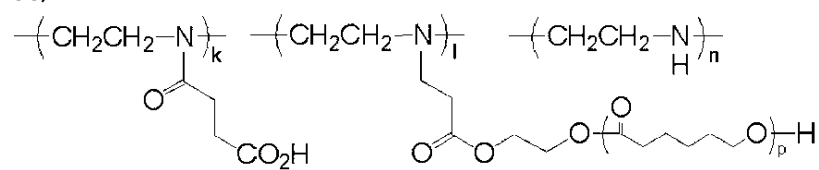


(A-55)



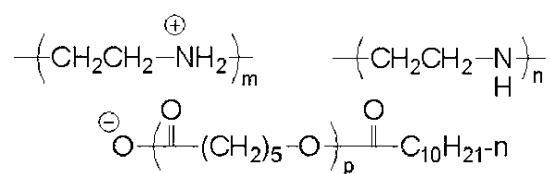
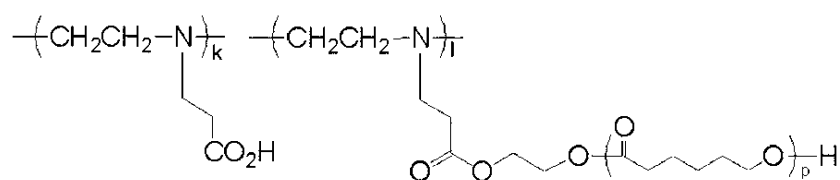
10

(A-56)



20

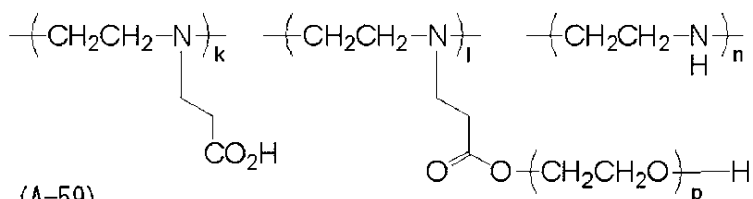
(A-57)



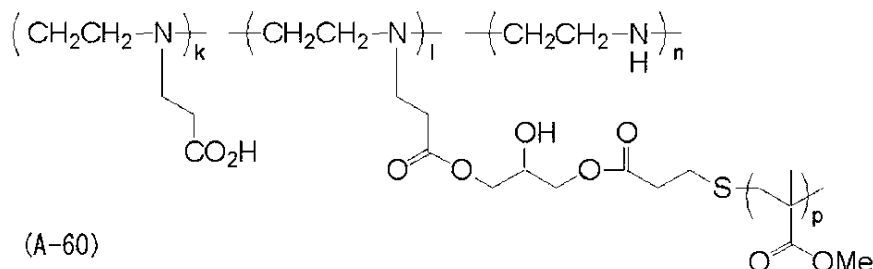
30

【 0 3 7 0 】

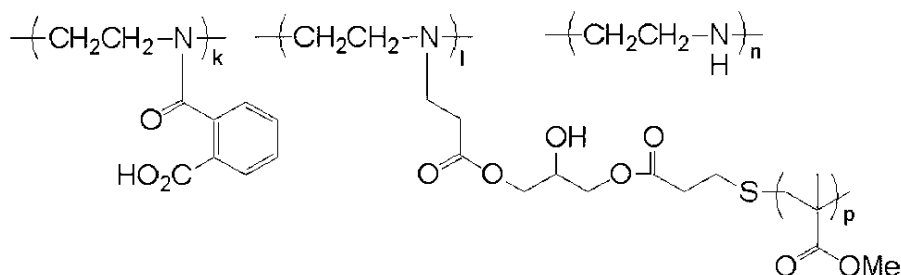
(A-58)



(A-59)



(A-60)



特定分散樹脂（Ｂ１）を合成するには、（１）一級又は二級アミノ基を有する樹脂と、部分構造Ⅹの前駆体ｘ、及びⅣの前駆体ｙとを反応させる方法、（２）部分構造Ⅹに対応する構造を含有するモノマーとⅣを含有するマクロモノマーとの重合による方法などにより製造することが可能である。まず、一級又は二級アミノ基を主鎖に有する樹脂を合成し、その後、該樹脂に、Ⅹの前駆体ｘ及びⅣの先駆体ｙを反応させて、主鎖に存在する窒素原子に高分子反応により導入することで製造することが好ましい。当該製造方法の詳細は、特開２００９－２０３４６２等を参照することができる。

前記特定分散樹脂 B 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TSK gel SuperHZM-H、TSK gel SuperHZ4000、TSK gel 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。

本発明の感光性組成物において、高屈折率粒子用分散剤は、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。

分散組成物（ⅠⅠ）の全固形分に対する特定樹脂（Ｂ）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％の範囲がさらに好ましい。

本実施形態の硬化性組成物は、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、0.01～7.0μm程度が適しており、好ましくは0.01～2.5μm程度、さらに好ましくは0.01～1.5μm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てもよい。ここでの孔径は、フィルタメーカーの公称値を参照することができる。市販のフィルタとしては、例えば、日本ボール株式会社、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、0.5～7.0μm程度が適しており、好ましくは2.5～7.0μm程度、さらに好ましくは4.5～6.0μm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。

#### 【実施例】

#### 【0375】

以下に実施例を挙げて本発明をさら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。

#### 【0376】

<低屈折率層形成用組成物>

#### [シロキサン調製の]

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。

#### 【表S】

	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%

#### 【0377】

#### [シロキサン硬化性組成物の調製]

以下の成分を配合して、シロキサン硬化性組成物A-1を調製した。また、下記表Aの成分を配合して、シロキサン硬化性組成物A-2、A-c1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  
( P G M E A ) . . . 6 2 部
- ・ 溶剤：3 - エトキシプロピオン酸エチル ( E E P ) . . . 1 6 部
- ・ 界面活性剤：E M U L S O G E N - C O L - 0 2 0  
( クラリアントジャパン製 ) . . . 2 部

## 【 0 3 7 8 】

このシロキサン硬化性組成物 A - 1 を 4 インチシリコンウエハー上に塗布後、プリベーク ( 1 0 0 2 m i n ) 、ポストベーク ( 2 3 0 1 0 m i n ) を実施して硬化膜を作成した。

## 【 0 3 7 9 】

10

< 屈折率の測定 >

前記硬化膜の屈折率を、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 A に示した。

樹脂組成物 A - 2 , A - c 1 は下表のと通りの組成とし、上記と同様にして屈折率の測定を行った

## 【 0 3 8 0 】

[ 中空粒子硬化性組成物の調製 ]

以下の成分を配合して、中空粒子含有シロキサン硬化性組成物 A - 3 を調製した。また、下記表 A の成分を配合して、硬化性組成物 A - 4 , A - 5 、 A - c 2 を調製した。

20

- ・ 中空粒子：スルーリア 2 3 2 0 ( 日揮触媒化成 ( 株 ) 製 ) . . . 5 5 部
- ・ 硬化性樹脂：サイクロマー P A C A 2 3 0 A A ( 略称：230AA )  
( ダイセル化学 ( 株 ) 製 ) . . . 1 8 部
- ・ 重合開始剤：I R G A C U R E O X E - 0 1 ( B A S F 製 ) . . . 0 . 0 5 部
- ・ 界面活性剤：メガファック F - 7 8 1  
( D I C ( 株 ) 製 ) . . . 0 . 0 1 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  
( P G M E A ) . . . 2 6 . 9 4 部

## 【 0 3 8 1 】

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。また、上記の硬化性樹脂 ( サイクロマー P A C A 2 3 0 A A ) 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 = 1 4 0 0 0 、酸価 3 7 ) である。

30

## 【 0 3 8 2 】

この中空粒子を含有する硬化性組成物についても A - 1 等と同様に硬化膜を作製し、さらに前記と同様にしてその屈折率を測定した。

## 【 0 3 8 3 】



【表 A】

No	上層				中空 粒子*	OXE- 01*	界面 活性剤*	溶剤		屈折率
	加水分解 縮合物	量*	硬化性 樹脂	量*				溶剤 1*	溶剤 2*	
A-1	S-1	20	-	-	-	-	2	PGMEA 62	EEP 16	1.41
A-2	S-2	20	-	-	-	-	2	PGMEA 62	EEP 16	1.45
A-3	-	-	230AA	18	55	0.05	0.01	PGMEA 26.94	-	1.41
A-4	-	-	230AA	10	75	0.05	0.01	PGMEA 14.94	-	1.35
A-5	-	-	230AA	24	40	0.05	0.01	PGMEA 35.94	-	1.45
A-6	S-1	19.6	-	-	-	-	1.96	PGMEA 62.76	EEP 15.68	1.41
A-7	S-1	19.6	-	-	-	-	1.96	PNB 78.44	-	1.41
A-8	S-1	19.6	-	-	-	-	1.96	PTB 78.44	-	1.41
A-9	S-1	19.6	-	-	-	-	1.96	DMM 78.44	-	1.41
A-10	S-1	19.6	-	-	-	-	1.96	2-Hep 78.44	-	1.41
A-c1	S-c1	20	-	-	-	-	2	PGMEA 62	EEP 16	<u>1.46</u>
A-c2	-	-	230AA	26	35	0.05	0.01	PGMEA 38.94	-	<u>1.46</u>

\* 質量%

【0384】

&lt;略称の意味&gt;

PNB・・・プロピレングリコールモノn-ブチルエーテル

PTB・・・プロピレングリコールモノtert-ブチルエーテル

DMM・・・ジプロピレングリコールジメチルエーテル

2-Hep・・・2-ヘプタノン

【0385】

&lt;レンズ体形成用組成物&gt;

[二酸化チタン分散液(分散組成物)の調製]

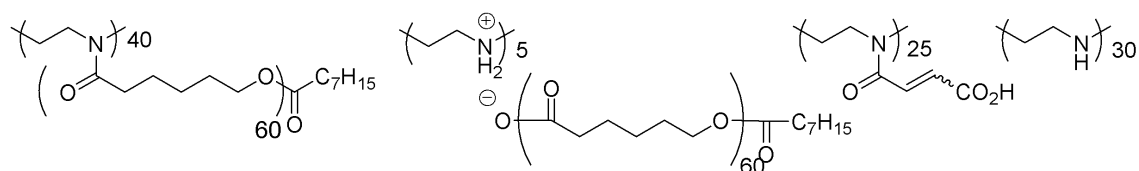
下記組成の混合液に対し、循環型分散装置(ビーズミル)として、シンマルエンタープライゼス株式会社製NPMを用いて、以下のようにして分散処理を行い、分散組成物として二酸化チタン分散液を得た。

~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
- ・下記分散樹脂1(固形分20%PGMEA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 : 1 4 2 . 5 部

【0386】

【化64】



分散樹脂 1

【0387】

また分散装置は以下の条件で運転した。

- ・ビーズ径 : 0 . 0 5 m m
- ・ビーズ充填率 : 6 0 体積%
- ・周速 : 1 0 m / s e c
- ・ポンプ供給量 : 3 0 K g / h o u r
- ・冷却水 : 水道水
- ・ビーズミル環状通路内容積 : 1 . 0 L

・分散処理する混合液量：10kg

【0388】

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きた。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。尚、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。

【0389】

尚、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。

【0390】

[二酸化チタン含有硬化性組成物B-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）・・・80.5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・・・15部

・重合性化合物：KAYARAD DPHA

（日本化薬（株）製）・・・3.6部

・重合開始剤：IRGACURE OXE-01（BASF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（wt%）、重量平均分子量：12,000）

（FFFC社製）・・・0.5部

・界面活性剤：メガファックF-781（DIC（株）製）・・・0.30部

【0391】

[硬化膜の形成]

前記二酸化チタン含有硬化性組成物をシリコンウエハー上に塗布後、プリベーク（100℃2min）、ポストベーク（230℃10min）を実施して硬化膜B-1を作成した。

【0392】

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、二酸化チタン含有硬化性組成物B-1と同様の工程により各種二酸化チタン含有硬化性組成物を調製した。なお、各硬化膜の屈折率測定結果も合わせて記す。屈折率の測定方法は、低屈折率層（表A）の測定方法と同じである。

【0393】

【表B】

No	分散液 <sup>*1*2</sup>	重合性 化合物 <sup>*2</sup>	重合 開始剤 <sup>*2</sup>	ポリマー <sup>*2</sup>	界面 活性剤 <sup>*2</sup>	溶剤 <sup>*2</sup>	屈折率
B-1	80(TiO <sub>2</sub> )	DPHA 3.6	OXE-01 0.10	A 1.0	0.3	15	1.91
B-2	67(TiO <sub>2</sub> )	DPHA 6.3	OXE-01 0.15	A 1.25	0.3	25	1.85
B-3	86.5(TiO <sub>2</sub> )	DPHA 2.23	OXE-01 0.07	A 0.1	0.3	10.8	1.95
B-4	86.5(ZrO <sub>2</sub> )	DPHA 2.23	OXE-01 0.07	A 0.1	0.3	10.8	1.87
B-5	72(TiO <sub>2</sub> )	1031S 10.78	-	B 1.28	0.11	15.83	1.90
B-6	82.8(TiO <sub>2</sub> )	157S65 3.72	-	B 0.97	3.45	9.06	1.91
B-c1	88(TiO <sub>2</sub> )	DPHA 2.0	OXE-01 0.07	-	0.2	9.73	<u>1.96</u>

\* 1 : TiO<sub>2</sub>・・・二酸化チタン組成物

ZrO<sub>2</sub>・・・酸化ジルコニウム組成物

\* 2 : 質量%

## 【 0 3 9 4 】

< 略称の意味 >

( 重合性化合物 )

1 0 3 1 S . . . . J E R 1 0 3 1 S ( ジャパンエポキシレジン ( 株 ) 製 )

1 5 7 S 6 5 . . . . J E R 1 5 7 S 6 5 ( ジャパンエポキシレジン ( 株 ) 製 )

( ポリマー )

・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 )

## 【 0 3 9 5 】

上記試料 B - 4 については、前記 B - 1 組成物に対して、酸化チタンを酸化ジルコニウム ( 日本電工 ( 株 ) 製 P C S ) に変えた以外同様にして調製したものをを用いた。

## 【 0 3 9 6 】

[ 評価用イメージセンサーの作成 ]

フォトダイオード及び転送電極が形成されたシリコンウエハー上に、フォトダイオードの受光部のみ開口したタンゲステンからなる遮光膜を形成し、形成された遮光膜全面及びフォトダイオード受光部 ( 遮光膜中の開口部 ) を覆うようにして窒化シリコンからなるデバイス保護層を形成する。

## 【 0 3 9 7 】

次に、形成されたデバイス保護層上に、特開 2 0 1 0 - 2 1 0 7 0 2 号公報の実施例 1 6 に記載された方法にて、緑色硬化性組成物のみを使用することにより、1 辺の長さが 1 . 4  $\mu\text{m}$  の緑色画素のみのカラーフィルタを作成した。

この上に、上記のようにして調製した本発明の実施例記載の硬化性組成物 B - 1 ~ B - 6、B - c 1 を、乾燥膜厚 1 . 5  $\mu\text{m}$  となるように塗布後、1 0 0 で 2 分間、ホットプレートで加熱後、2 3 0 で 1 0 分間、ホットプレートで加熱し、硬化させた。

## 【 0 3 9 8 】

さらに、この上に H P R - 2 0 4 E S Z - 9 - 5 m P a . s ( 富士フイルムエレクトロニクスマテリアルズ ( 株 ) F F E M 社製レジスト液 ) を乾燥膜厚 0 . 5  $\mu\text{m}$  となるよう塗布し、9 0 で 1 分間、ホットプレートで加熱した。この塗布膜を、1 辺 1 . 1 5  $\mu\text{m}$ 、パターン間ギャップが 0 . 3 5  $\mu\text{m}$  の正方パターンを多数有する用マスクを介して i 線ステッパー ( 製品名 : F P A - 3 0 0 0 i 5 +、キャノン ( 株 ) 製 ) により 3 0 0 m J / c m<sup>2</sup> で露光した。ここで、マスクは、マスクにおける多数の正方パターンが、それぞれ、上記カラーフィルタの緑色画素に対応する位置となるように配置した。

## 【 0 3 9 9 】

これをアルカリ性現像液 H P R D - 4 2 9 E ( 富士フイルムエレクトロニクスマテリアルズ ( 株 ) 製 ) を用いて、室温にて 6 0 秒間、パドル現像した後、さらに 2 0 秒間純水を用いたスピンシャワーにてリンスを行った。その後更に、純水にて水洗を行い、その後、高速回転にて基板を乾燥させ、レジストパターンを形成した。2 0 0 で 3 0 0 秒間、ホットプレートでポストバーク処理し、レジストをレンズ状の形状に整形した。このレンズの高さ ( 厚さ ) h は約 3 5 0 n m であった。

## 【 0 4 0 0 】

以上のようにして得られた基板を、ドライエッチング装置 ( 日立ハイテクノロジーズ製 : U - 6 2 1 ) を使用し、下記条件にてドライエッチング処理を実施し、高屈折率である透明膜塗膜をマイクロレンズとして使用できるように加工した。

・ R F パワー : 8 0 0 W

・ アンテナバイアス : 1 0 0 W

・ ウエハバイアス : 5 0 0 W

・ チャンバー内圧 : 0 . 5 P a

・ 基板温度 : 5 0

・ 混合ガス種および流量 : C F<sub>4</sub> / C<sub>4</sub> F<sub>6</sub> / O<sub>2</sub> / A r =

175 / 25 / 50 / 200 ml / 分

・フォトリソストエッチングレート：140 nm / 分

【0401】

この上に、上記硬化性組成物 A - 1 ~ A - 10、A - c1、A - c2 を膜厚 0.7 μm となるように塗布後、230 ~ 10 分間ホットプレートで加熱し、得られたセンサーをカメラモジュールとして組み立て、イメージセンサーを作製した。

【0402】

<色濃度の評価>

得られたイメージセンサーを用いて、200ルクスの照度条件下にて白色版を撮影し、この画像を画像取り込みソフト（photograph-300 [商品名]、富士フイルム（株）製）を用いて、8ビットのビットマップ形式でパソコンに取り込んだ。この評価により得られた平均色濃度が本デバイスの感度に相当し、数値が高いほど高感度であることを表す。また、相対色濃度が - 10 % 以下の割合が大きいくほど、ノイズが多いことを表す。

なお、相対色濃度は下記式にて算出される。

相対色濃度 = (各画素の色濃度 - 平均色濃度) / 平均色濃度 × 100 %

この結果を、下記表に示す。

【0403】

【表1】

試験体	A 層	B 層	平均色濃度	相対色濃度-10%以下の 度数の割合
101	A-1	B-1	224	0.17%
102	A-1	B-2	259	0.19%
103	A-1	B-3	168	0.17%
104	A-1	B-4	153	0.32%
105	A-2	B-1	165	0.18%
106	A-3	B-1	212	0.27%
107	A-4	B-1	164	0.31%
108	A-5	B-1	156	0.29%
109	A-3	B-4	159	0.37%
110	A-2	B-2	152	0.21%
111	A-2	B-3	153	0.21%
112	A-4	B-2	157	0.32%
113	A-4	B-3	158	0.32%
114	A-6	B-1	230	0.19%
115	A-7	B-1	271	0.23%
116	A-8	B-1	266	0.22%
117	A-9	B-1	255	0.18%
118	A-10	B-1	289	0.19%
119	A-6	B-5	227	0.26%
120	A-6	B-6	204	0.29%
c11	A-c1	B-1	141	0.42%
c12	A-c2	B-1	142	0.48%
c13	A-1	B-c1	148	0.41%

A 層：光透過性硬化膜（低屈折率層）

B 層：マイクロレンズ体（高屈折率層）

【0404】

上記の結果より、本発明によれば、厚みのある光透過性硬化膜を具備するマイクロレンズユニットにおいても、高い平均色濃度（高感度）を達成することができることが分かる。また、感度を上げる方法として、デジタル的に単純に信号を増幅するという方法もある

が、この方法ではノイズが大きくなることがある。これに対して、本発明によればこのノイズを低減することができ、デジタル化のための受光感度をばらつきなく高めることができることが分かる。

#### 【 0 4 0 5 】

( 実施例 2 ) [ 厚さによる影響 ]

前記の試験 1 0 1 及び 1 1 0 のセットについて、上層及び下層の厚さの異なるものを種々作製して試験を行った ( 表 2 )。その結果、厚さを変化させても良好な性能が実現されることが分かった。

#### 【 0 4 0 6 】

【 表 2 】

No.	上層		下層	
	No.	厚さ	No.	厚さ
101	A-1	500nm	B-1	1000nm
101a	A-1	600nm	B-1	1000nm
101b	A-1	1500nm	B-1	1000nm
101c	A-1	600nm	B-1	500nm
101d	A-1	600nm	B-1	1500nm
110	A-2	500nm	B-2	1000nm
110a	A-2	600nm	B-2	1000nm
110b	A-2	1500nm	B-2	1000nm

#### 【 0 4 0 7 】

( 実施例 3 )

前記 A - 1 において、Emul s o g e n C O L - 0 2 0 に変えて、E C T - 7 ( 日光ケミカルズ株式会社製 ) 1 部を用いた以外は同様に硬化性組成物を調製し評価した。その結果、平均色素濃度及び相対色素濃度のばらつきについても良好な結果であった。なお、E C T - 7 はポリオキシアルキレン構造を有する界面活性剤であり、 $R - O - (E O)_7 - C O O H$  (  $R = C_{13}$  アルキル基 ) の構造を有する。

#### 【 0 4 0 8 】

( 実施例 4 )

A - 1 の ( 組成 ) において、Emul s o g e n C O L - 0 2 0 に変えて、E C T - 7 ( 日光ケミカルズ株式会社製 ) 1 部及び K F 6 0 0 1 ( 信越シリコン社製 ) 0 . 0 2 部を用いた以外は、実施例 1 と同様に塗布組成物を調製し評価した。その結果、平均色素濃度及び相対色素濃度のばらつきについても良好な結果であった。

10

20

30

---

フロントページの続き

(72)発明者 嶋田 和人

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

(72)発明者 久保田 誠

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

審査官 吉川 陽吾

(56)参考文献 特開2005-283786(JP,A)

特開2004-031532(JP,A)

特開2004-061545(JP,A)

特許第3718031(JP,B2)

特開2005-148681(JP,A)

特開2010-061066(JP,A)

特開2011-127096(JP,A)

特開2010-106268(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G02B 1/10 - 1/18