

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

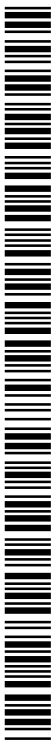
(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2017 年 10 月 5 日(05.10.2017)



(10) 国際公開番号
WO 2017/169506 A1

- (51) 国際特許分類:
G02B 5/20 (2006.01) *C08L 101/00* (2006.01)
B32B 7/02 (2006.01) *G03B 11/00* (2006.01)
B32B 27/20 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/008419
- (22) 国際出願日: 2017 年 3 月 3 日(03.03.2017)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2016-063033 2016 年 3 月 28 日(28.03.2016) JP
- (71) 出願人: 富士フイルム株式会社(FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布 2 丁目 2 6 番 3 0 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 瀧下 大貴(TAKISHITA Hirotaka); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 高橋 秀知(TAKAHASHI Hidenori); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 嶋田 和人(SHIMADA Kazuto); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP).
- (74) 代理人: 中島 順子, 外(NAKASHIMA Junko et al.); 〒2500111 神奈川県南足柄市竹松 1 2 5 0 番地 F F T P M O 棟 6 F Kanagawa (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))



WO 2017/169506 A1

(54) Title: FAR INFRARED LIGHT-TRANSMITTING COMPOSITION, FORMED BODY, LAMINATE, FAR INFRARED LIGHT-TRANSMITTING FILTER, SOLID-STATE IMAGING ELEMENT AND INFRARED CAMERA

(54) 発明の名称: 遠赤外線透過性組成物、形成体、積層体、遠赤外線透過フィルタ、固体撮像素子および赤外線カメラ

(57) Abstract: Provided are: a far infrared light-transmitting composition which is capable of producing a formed body having far infrared light transmission properties; a formed body; a laminate; a far infrared light-transmitting filter; a solid-state imaging element; and an infrared camera. The far infrared light-transmitting composition contains: particles having a refractive index of 1.3-5.0 at the wavelength of 10 μm ; and a medium.

(57) 要約: 遠赤外線透過性を有する形成体を製造可能な遠赤外線透過性組成物、形成体、積層体、遠赤外線透過フィルタ、固体撮像素子および赤外線カメラを提供する。遠赤外線透過性組成物は、波長 10 μm における屈折率が 1.3 ~ 5.0 である粒子と、媒質とを含む。

明 細 書

発明の名称：

遠赤外線透過性組成物、形成体、積層体、遠赤外線透過フィルタ、固体撮像素子および赤外線カメラ

技術分野

[0001] 本発明は、遠赤外線透過性組成物、形成体、積層体、遠赤外線透過フィルタ、固体撮像素子および赤外線カメラに関する。

背景技術

[0002] 近年、遠赤外線を利用した光学機器や光学素子の開発が進められている。これらの光学機器や光学素子に用いられる赤外線透過材料として、ゲルマニウム（Ge）、シリコン（Si）などが知られている。例えば、特許文献1には、遠赤外線を集光するレンズとして、GeやSiなどで形成されたレンズを用いることが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2014-48109号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 従来では、GeやSiでレンズを形成する場合、GeやSiのインゴットを切削加工してレンズ状に形成している。しかしながら、GeやSiは、硬度が高いため、加工に手間や時間を要する問題があった。

[0005] よって、本発明の目的は、従来とは異なる方法で、遠赤外線透過性を有する形成体を製造可能な遠赤外線透過性組成物、形成体、積層体、遠赤外線透過フィルタ、固体撮像素子および赤外線カメラを提供することにある。

課題を解決するための手段

[0006] かかる状況のもと、本発明者らが鋭意検討を行った結果、以下の構成とす

ることにより上記目的を達成できることを見出し、本発明を完成させるに至った。よって、本発明は以下を提供する。

<1> 波長 $10\ \mu\text{m}$ における屈折率が $1.3 \sim 5.0$ である粒子と、媒質と、を含む遠赤外線透過性組成物。

<2> 粒子を、遠赤外線透過性組成物の全固形分に対して $15\text{質量}\%$ 以上含有する、<1>に記載の遠赤外線透過性組成物。

<3> 媒質が、樹脂、硬化性化合物、および溶剤から選ばれる少なくとも1種類を含む、<1>または<2>に記載の遠赤外線透過性組成物。

<4> 粒子は、Ge、Zn、SiおよびFから選ばれる少なくとも1種類の原子を含む無機粒子である、<1>~<3>のいずれか1つに記載の遠赤外線透過性組成物。

<5> 波長 $10\ \mu\text{m}$ における屈折率が $1.3 \sim 5.0$ である粒子を含む形成体。

<6> 波長 $8 \sim 14\ \mu\text{m}$ の範囲における平均屈折率が $1.3 \sim 5.0$ である、<5>に記載の形成体。

<7> 形成体の形状が、膜状、平板状またはレンズ状である、<5>または<6>に記載の形成体。

<8> 粒子は、Ge、Zn、SiおよびFから選ばれる少なくとも1種類の原子を含む無機粒子である、<5>~<7>のいずれか1つに記載の形成体。

<9> 遠赤外線透過フィルタ用である、<5>~<8>のいずれか1つに記載の形成体。

<10> 基板と、

基板上に設けられた、<5>~<9>のいずれか1つに記載の形成体と、
を有する積層体。

<11> 形成体の波長 $10\ \mu\text{m}$ における屈折率 n_1 と、形成体に対して形成体の厚み方向で接する層の波長 $10\ \mu\text{m}$ における屈折率 n_2 は、以下の関係を満たす、<10>に記載の積層体。

$$(n_2)^{0.5} - 1 \leq n_1 \leq (n_2)^{0.5} + 1$$

<12> 形成体の波長 $10\ \mu\text{m}$ における屈折率 n_1 と、形成体の厚み T との積が、以下の関係を満たす、<10>または<11>に記載の積層体；

$$1.5 < T \cdot n_1 < 3.5$$

T の単位は、 μm である。

<13> 遠赤外線透過フィルタ用である、<10>～<12>のいずれか1つに記載の積層体。

<14> <5>～<9>のいずれか1つに記載の形成体、または、<10>～<13>のいずれか1つに記載の積層体を有する遠赤外線透過フィルタ。

<15> <14>に記載の遠赤外線透過フィルタを有する固体撮像素子。

<16> <14>に記載の遠赤外線透過フィルタを有する赤外線カメラ。

発明の効果

[0007] 本発明によれば、遠赤外線透過性を有する形成体を製造可能な遠赤外線透過性組成物、形成体、積層体、遠赤外線透過フィルタ、固体撮像素子および赤外線カメラを提供することが可能になった。

発明を実施するための形態

[0008] 以下において、本発明の内容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ない。

本明細書において、「～」を用いて表される数値範囲は、「～」の前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む範囲を意味する。

本明細書において、「全固形分」とは、組成物の全組成から溶剤を除いた成分の総質量をいう。

本明細書における基（原子団）の表記において、置換及び無置換を記していない表記は、置換基を有さない基（原子団）と共に置換基を有する基（原子団）をも包含する。例えば、「アルキル基」とは、置換基を有さないアルキル基（無置換アルキル基）のみならず、置換基を有するアルキル基（置換

アルキル基)をも包含する。

本明細書において、「(メタ)アクリレート」は、アクリレート及びメタクリレートを表し、「(メタ)アクリル」は、アクリル及びメタクリルを表し、「(メタ)アクリロイル」は、アクリロイル及びメタクリロイルを表す。

本明細書において「露光」とは、特に断らない限り、光を用いた露光のみならず、電子線、イオンビーム等の粒子線を用いた描画も露光に含める。また、露光に用いられる光としては、一般的に、水銀灯の輝線スペクトル、エキシマレーザーに代表される遠紫外線、極紫外線(EUV光)、X線、電子線等の活性光線または放射線が挙げられる。

本明細書において、「遠赤外線」とは、波長0.7~1000 μm の光(電磁波)を意味する。

本明細書において、重量平均分子量および数平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)により測定したポリスチレン換算値として定義される。

[0009] <遠赤外線透過性組成物>

本発明の遠赤外線透過性組成物(以下、本発明の組成物ともいう)は、波長10 μm における屈折率が1.3~5.0である粒子と、媒質とを含む。

[0010] 本発明の組成物を用いることで、遠赤外線透過性に優れた形成体を製造することができる。また、本発明の組成物によれば、形成体は、基板に本発明の組成物を適用して製造したり、本発明の組成物を用いて、射出、プレスおよび押出しなどの各種成形方法を用いて製造することができるので、容易に遠赤外線透過性に優れた形成体を製造することができる。このため、低コストで、遠赤外線透過性を有する形成体を製造することができる。

[0011] 本発明の組成物において、媒質は、25℃で液体または固体であることが好ましい。

本発明の組成物において、粒子は、媒質中に分散していることが好ましい。すなわち、本発明の遠赤外線透過性組成物において、媒質は、粒子を分散

させる成分であることが好ましい。媒質は、有機材料であることが好ましい。また、媒質は、樹脂、硬化性化合物および溶剤から選ばれる少なくとも1種類を含むことが好ましい。

[0012] 本発明において、遠赤外線透過性組成物は、Ge、Zn、SiおよびFから選ばれる少なくとも1種類の原子を含む無機粒子と、媒質とを含むことが好ましい。Ge、Zn、SiおよびFから選ばれる少なくとも1種類の原子を含む無機粒子は、波長10 μ mにおける屈折率が高い。このような無機粒子を含むことで、遠赤外線透過性に優れた形成体を製造することができる。

[0013] 以下、本発明の組成物について詳細に説明する。

[0014] <波長10 μ mにおける屈折率が1.3～5.0である粒子>

本発明の組成物は、波長10 μ mにおける屈折率が1.3～5.0である粒子（以下、高屈折率粒子ともいう）を含有する。高屈折率粒子の波長10 μ mにおける屈折率の下限は、1.35以上が好ましく、1.4以上がより好ましい。上限は、4.5以下が好ましく、4.0以下がより好ましい。本発明において、粒子の屈折率は、バルク結晶の数値が既知の材料については、公知の数値を用い、バルク結晶の値が知られていない材料については、測定対象粒子を構成する化合物の蒸着膜を形成し、J. A. Woollam社製IR-VASEで測定した値を用いた。

[0015] 高屈折率粒子の平均一次粒子径は、100nm以下が好ましく、50nm以下がより好ましい。下限は、たとえば、1nm以上とすることができ、10nm以上とすることもできる。高屈折率粒子の平均一次粒子径が100nm以下であれば、赤外光の散乱を抑制し、透過率を高めるという効果が期待できる。なお、本発明において、高屈折率粒子の平均一次粒子径は、透過型電子顕微鏡（TEM）で観察し、粒子が凝集していない部分を観測することで求めることができる。本発明において、粒子の粒度分布は、一次粒子である粒子を、透過型電子顕微鏡を用いて透過型電子顕微鏡写真を撮影した後、その写真を用いて画像処理装置で粒度分布を測定して求める。本発明において、粒子の平均一次粒子径は、粒度分布から算出された数平均径をもって平

均一次粒子径とした。本明細書では、透過型電子顕微鏡として（株）日立製作所製電子顕微鏡（H-7000）を用い、画像処理装置として（株）ニレコ製ルーゼックスAPを用いる。

[0016] 高屈折率粒子は、波長 $10\mu\text{m}$ における屈折率が $1.3\sim 5.0$ である粒子であればいずれも好ましく用いることができ、Ge、Zn、SiおよびFから選ばれる少なくとも1種類の原子を含む無機粒子、ITO（酸化インジウムスズ）、カルコゲナイドガラス、ダイヤモンド、サファイヤがより好ましく、Ge、Zn、SiおよびFから選ばれる少なくとも1種類の原子を含む無機粒子が更に好ましい。高屈折率粒子の具体例としては、Ge粒子、Si粒子、GeO₂粒子、ZnSe粒子、ZnS粒子、CaF₂粒子、MgF₂粒子、BaF₂粒子、カルコゲナイドガラスなどが挙げられ、Ge粒子、Si粒子が好ましく、Ge粒子がより好ましい。これらの粒子を用いることで、遠赤外線透過性に優れた形成体を製造しやすい。ITO粒子の市販品としては、P4-ITO（三菱マテリアル（株）製）などが挙げられる。Si粒子の市販品としては、SOC1（アドマテックス製）や、アエロジル50、MOX170、200（日本アエロジル社製）等が挙げられる。MgF₂粒子、BaF₂粒子、CaF₂粒子の市販品としては、森田化学工業品、ステラケミファ品等が挙げられる。Ge粒子の市販品としては、HWNANOMaterials品、Americanelements品等が挙げられる。また、高屈折率粒子は市販の材料や結晶を破碎後、ラボプラストミル等を用いて微細化したものを用いてもよい。

[0017] 高屈折率粒子の形状は、例えば、等方性形状（例えば、球状、多面体状等）、異方性形状（例えば、針状、棒状、板状等）、不定形状等などの形状が挙げられる。

[0018] 高屈折率粒子は、表面処理剤により表面処理されたものであってもよい。表面処理に用いる表面処理剤の例には、ポリオール、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、シリカ（酸化ケイ素）、含水シリカ、アルカノールアミン、ステアリン酸、オルガノシロキサン、酸化ジルコニウム、ハイドロゲン

ジメチコン、シランカップリング剤、チタネートカップリング剤などが挙げられる。表面処理は、1種類単独の表面処理剤を用いてもよく、2種類以上の表面処理剤を組み合わせてもよい。

[0019] 高屈折率粒子の含有量は、形成体の遠赤外線透過性と剛直性の観点から高い方が好ましく、組成物中の全固形分に対して15質量%以上がより好ましく、30質量%以上が更に好ましく、45質量%以上が特に好ましい。上限は、99.9質量%以下が好ましく、90質量%以下がより好ましい。

[0020] <<樹脂>>

本発明の組成物は、樹脂を含むことが好ましい。樹脂は、例えば、高屈折率粒子を組成物中で分散させる用途、バインダーの用途で配合される。なお、主に高屈折率粒子を組成物中で分散させるために用いられる樹脂を分散剤ともいう。ただし、樹脂のこのような用途は一例であって、このような用途以外を目的として樹脂を使用することもできる。

[0021] 樹脂の重量平均分子量（Mw）は、2,000～2,000,000が好ましい。上限は、1,000,000以下が好ましく、500,000以下がより好ましい。下限は、3,000以上が好ましく、5,000以上がより好ましい。

[0022] 樹脂の含有量は、組成物の全固形分に対して0.1～80質量%であることが好ましい。下限は、0.01質量%以上が好ましく、1質量%以上がより好ましい。上限は、80質量%以下が好ましく、70質量%以下がより好ましい。樹脂を、1種類のみを含んでいてもよいし、2種類以上含んでいてもよい。2種類以上含む場合は、その合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0023] (バインダー)

本発明の組成物は、樹脂としてバインダーを含有することが好ましい。バインダーとしては、例えば、(メタ)アクリル樹脂、(メタ)アクリルアミド樹脂、エポキシ樹脂、エン・チオール樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリエーテルスル

ホン樹脂、ポリフェニレン樹脂、ポリアリーレンエーテルフォスフィンオキシド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリオレフィン樹脂、環状オレフィン樹脂、ポリエステル樹脂、スチレン樹脂、シロキサン樹脂などが挙げられる。これらの樹脂から1種を単独で使用してもよく、2種以上を混合して使用してもよい。

[0024] また、樹脂は、酸基を有する樹脂を用いることもできる。酸基としては、例えば、カルボキシ基、リン酸基、スルホ基、フェノール性ヒドロキシ基などが挙げられる。これら酸基は、1種のみであってもよいし、2種以上であってもよい。酸基を有する樹脂はアルカリ可溶性樹脂として用いることもできる。また、分散剤として用いることもできる。

[0025] 酸基を有する樹脂としては、側鎖にカルボキシ基を有するラジカル重合体、例えば特開昭59-44615号公報、特公昭54-34327号公報、特公昭58-12577号公報、特公昭54-25957号公報、特開昭54-92723号公報、特開昭59-53836号公報、特開昭59-71048号公報に記載されているポリマー、すなわち、カルボキシ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、側鎖にカルボキシ基を有する酸性セルロース誘導体を用いることもできる。

[0026] 酸基を有する樹脂の分子量は、特に定めるものではなく、重量平均分子量(Mw)が5000~200,000であることが好ましい。上限は、100,000以下が好ましく、20,000以下がより好ましい。また、数平均分子量(Mn)は、1000~20,000であることが好ましい。

[0027] 酸基を有する樹脂の酸価は、30～500 mg KOH/g が好ましい。下限は、50 mg KOH/g 以上がより好ましく、70 mg KOH/g 以上が更に好ましい。上限は、400 mg KOH/g 以下がより好ましく、200 mg KOH/g 以下がさらに好ましく、150 mg KOH/g 以下が特に好ましく、120 mg KOH/g 以下が最も好ましい。

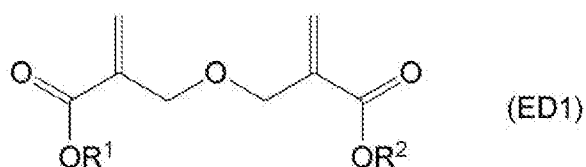
[0028] 酸基を有する樹脂としては、側鎖にカルボキシ基を有するポリマーが好ましく、メタクリル酸共重合体、アクリル酸共重合体、イタコン酸共重合体、クロトン酸共重合体、マレイン酸共重合体、部分エステル化マレイン酸共重合体、ノボラック型樹脂などのアルカリ可溶性フェノール樹脂等、並びに側鎖にカルボキシ基を有する酸性セルロース誘導体、ヒドロキシ基を有するポリマーに酸無水物を付加させたものが挙げられる。特に、(メタ)アクリル酸と、(メタ)アクリル酸と共重合可能な他のモノマーとの共重合体が好適である。(メタ)アクリル酸と共重合可能な他のモノマーとしては、アルキル(メタ)アクリレート、アリール(メタ)アクリレート、ビニル化合物、N位置換マレイミドモノマーなどが挙げられる。アルキル(メタ)アクリレートおよびアリール(メタ)アクリレートとしては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、ペンチル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、フェニル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、トリル(メタ)アクリレート、ナフチル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート等、ビニル化合物としては、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、グリシジルメタクリレート、アクリロニトリル、ビニルアセテート、N-ビニルピロリドン、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、ポリスチレンマクロモノマー、ポリメチルメタクリレートマクロモノマー等が挙げられる。他のモノマーは、特開平10-300922号公報に記載のN位置換マレイミドモノマーとして、N-フェニルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド等を用いることもできる。これらの

(メタ) アクリル酸と共重合可能な他のモノマーは 1 種のみであってもよいし、2 種以上であってもよい。

[0029] 酸基を有する樹脂は、ベンジル (メタ) アクリレート / (メタ) アクリル酸共重合体、ベンジル (メタ) アクリレート / (メタ) アクリル酸 / 2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート共重合体、ベンジル (メタ) アクリレート / (メタ) アクリル酸 / 他のモノマーからなる多元共重合体も好ましく用いることができる。また、2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレートを共重合したもの、特開平 7-140654 号公報に記載の、2-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート / ポリスチレンマクロモノマー / ベンジルメタクリレート / メタクリル酸共重合体、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート / ポリメチルメタクリレートマクロモノマー / ベンジルメタクリレート / メタクリル酸共重合体、2-ヒドロキシエチルメタクリレート / ポリスチレンマクロモノマー / メチルメタクリレート / メタクリル酸共重合体、2-ヒドロキシエチルメタクリレート / ポリスチレンマクロモノマー / ベンジルメタクリレート / メタクリル酸共重合体なども好ましく用いることができる。

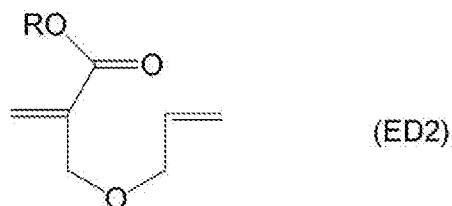
[0030] 酸基を有する樹脂は、下記式 (ED1) で示される化合物および下記式 (ED2) で表される化合物から選ばれる少なくとも 1 種 (以下、これらの化合物を「エーテルダイマー」と称することもある。) を含むモノマー成分を重合してなるポリマーを含むことも好ましい。

[0031] [化1]



[0032] 式 (ED1) 中、 R^1 および R^2 は、それぞれ独立して、水素原子または置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 25 の炭化水素基を表す。

[化2]



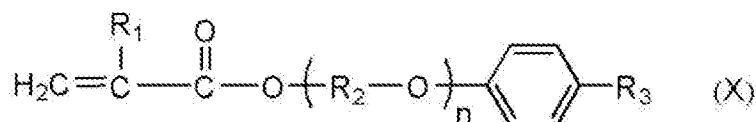
式 (ED2) 中、R は、水素原子または炭素数 1 ～ 30 の有機基を表す。

式 (ED2) の具体例としては、特開 2010-168539 号公報の記載を参酌できる。

[0033] エーテルダイマーの具体例としては、例えば、特開 2013-29760 号公報の段落番号 0317 を参酌することができ、この内容は本明細書に組み込まれる。エーテルダイマーは、1 種のみであってもよいし、2 種以上であってもよい。

[0034] 酸基を有する樹脂は、式 (X) で示される化合物に由来する構造単位を含んでいてもよい。

[化3]



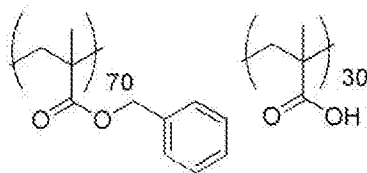
式 (X) において、R₁ は、水素原子またはメチル基を表し、R₂ は炭素数 2 ～ 10 のアルキレン基を表し、R₃ は、水素原子またはベンゼン環を含んでもよい炭素数 1 ～ 20 のアルキル基を表す。n は 1 ～ 15 の整数を表す。

[0035] 上記式 (X) において、R₂ のアルキレン基の炭素数は、2 ～ 3 が好ましい。また、R₃ のアルキル基の炭素数は 1 ～ 20 であり、より好ましくは 1 ～ 10 であり、R₃ のアルキル基はベンゼン環を含んでもよい。R₃ で表されるベンゼン環を含むアルキル基としては、ベンジル基、2-フェニル (イソ) プロピル基等を挙げることができる。

[0036] 酸基を有する樹脂は、特開 2012-208494 号公報の段落番号 0558 ～ 0571 (対応する米国特許出願公開第 2012/0235099 号

明細書の段落番号０６８５～０７００）の記載を参酌でき、これらの内容は本明細書に組み込まれる。また、特開２０１２－３２７６７号公報の段落番号００２９～００６３に記載の共重合体（Ｂ）および実施例で用いられているアルカリ可溶性樹脂、特開２０１２－２０８４７４号公報の段落番号００８８～００９８に記載のバインダー樹脂および実施例で用いられているバインダー樹脂、特開２０１２－１３７５３１号公報の段落番号００２２～００３２に記載のバインダー樹脂および実施例で用いられているバインダー樹脂、特開２０１３－０２４９３４号公報の段落番号０１３２～０１４３に記載のバインダー樹脂および実施例で用いられているバインダー樹脂、特開２０１１－２４２７５２号公報の段落番号００９２～００９８および実施例で用いられているバインダー樹脂、特開２０１２－０３２７７０号公報の段落番号００３０～００７２に記載のバインダー樹脂を用いることもできる。これらの内容は本明細書に組み込まれる。酸基を有する樹脂の具体例としては、以下の樹脂が挙げられる。

[化4]



[0037] 樹脂は、硬化性基を有していてもよい。硬化性基としては、エチレン性不飽和結合を有する基、エポキシ基、メチロール基、アルコキシシリル基等が挙げられる。エチレン性不飽和結合を有する基としては、ビニル基、（メタ）アリル基、（メタ）アクリロイル基、（メタ）アクリロイルオキシ基などが挙げられる。アルコキシシリル基としては、モノアルコキシシリル基、ジアルコキシシリル基、トリアルコキシシリル基が挙げられる。なお、硬化性基を有する樹脂は、硬化性化合物でもある。

[0038] 硬化性基を含有する樹脂としては、ダイヤナールNRシリーズ（三菱レイヨン株式会社製）、Photomer 6173（COOH含有 polyu

rethane acrylic oligomer、Diamond S hamrock 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シリーズ (例えば、ACA230AA)、プラクセル CF200シリーズ (いずれも(株)ダイセル製)、Ebecryl 3800 (ダイセルユーシービー株式会社製)、アクリキュアRD-F8 (日本触媒(株)製)などが挙げられる。

[0039] 本発明において、樹脂は、マーブルーフG-0150M、G-0105SA、G-0130SP、G-0250SP、G-1005S、G-1005SA、G-1010S、G-2050M、G-01100、G-01758 (日油(株)製、エポキシ基含有ポリマー) や、ARTON F4520 (JSR(株)製) などを使用することも好ましい。

[0040] バインダーの含有量は、組成物の全固形分に対して、0.01~80質量%であることが好ましい。下限は、0.1質量%以上が好ましく、1質量%以上がより好ましい。上限は、80質量%以下が好ましく、70質量%以下がより好ましい。バインダーを、1種類のみを含んでいてもよいし、2種類以上含んでいてもよい。2種類以上含む場合は、その合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0041] (分散剤)

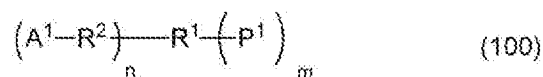
本発明の組成物は、樹脂として分散剤を含有することができる。分散剤としては、高分子分散剤〔例えば、アミン基を有する樹脂(ポリアミドアミンとその塩など)、オリゴイミン系樹脂、ポリカルボン酸とその塩、高分子量不飽和酸エステル、変性ポリウレタン、変性ポリエステル、変性ポリ(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル系共重合体、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物〕等を挙げることができる。高分子分散剤は、その構造から更に直鎖状高分子、末端変性型高分子、グラフト型高分子、ブロック型高分子に分類することができる。

[0042] 分散剤は、高屈折率粒子に対する吸着能を有する部位を有することが好ま

しい（以下、「吸着部位」と総称する）。吸着部位としては、酸基、ウレア基、ウレタン基、配位性酸素原子を有する基、塩基性窒素原子を有する基、複素環基、アルキルオキシカルボニル基、アルキルアミノカルボニル基、カルボキシ基、スルホンアミド基、アルコキシシリル基、エポキシ基、イソシアネート基及びヒドロキシ基よりなる群から選択される基を少なくとも1種類有する1価の置換基等が挙げられる。吸着部位は、酸系吸着部位であることが好ましい。酸系吸着部位としては酸基等が挙げられる。なかでも、酸系吸着部位がリン原子含有基およびカルボキシ基の少なくとも一方であることが好ましい。リン原子含有基としては、リン酸エステル基、ポリリン酸エステル基、リン酸基等が挙げられる。吸着部位の詳細については、特開2015-34961号公報の段落番号0073～0080を参酌でき、この内容は本明細書に組み込まれる。

[0043] 本発明において、樹脂（分散剤）は、下記式（100）で表される樹脂が好ましい。

[0044] [化5]



[0045] 上記式（100）中、 R^1 は、 $(m+n)$ 価の連結基を表し、 R^2 は単結合又は2価の連結基を表す。 A^1 は、酸基、ウレア基、ウレタン基、配位性酸素原子を有する基、塩基性窒素原子を有する基、フェノール基、アルキル基、アリール基、アルキレンオキシ鎖を有する基、イミド基、複素環基、アルキルオキシカルボニル基、アルキルアミノカルボニル基、カルボン酸塩基、スルホンアミド基、アルコキシシリル基、エポキシ基、イソシアネート基及びヒドロキシ基よりなる群から選択される基を少なくとも1種有する1価の置換基を表す。 n 個の A^1 及び R^2 は、それぞれ、同一であっても、異なってもよい。 m は8以下の正の数を表し、 n は1～9を表し、 $m+n$ は3～10を満たす。 P^1 は1価のポリマー鎖を表す。 m 個の P^1 は、同一であっても、異なってもよい。

[0046] 上記式(100)において、 A^1 は、酸基、ウレア基、ウレタン基、配位性酸素原子を有する基、塩基性窒素原子を有する基、フェノール基、アルキル基、アリール基、アルキレンオキシ鎖を有する基、イミド基、複素環基、アルキルオキシカルボニル基、アルキルアミノカルボニル基、カルボン酸塩基、スルホンアミド基、アルコキシシリル基、エポキシ基、イソシアネート基及びヒドロキシ基よりなる群から選択される基(以下、吸着部位ともいう)を少なくとも1種有する1価の置換基を表す。吸着部位は、1つの A^1 の中に、少なくとも1個含まれていればよく、2個以上を含んでいてもよい。1つの A^1 の中に、2個以上の吸着部位が含まれる態様としては、鎖状飽和炭化水素基(直鎖状でも分岐状であってもよく、炭素数1~10であることが好ましい)、環状飽和炭化水素基(炭素数3~10であることが好ましい)、芳香族基(炭素数5~10であることが好ましく、例えば、フェニレン基)等を介して2個以上の吸着部位が結合し1価の置換基を形成する態様等が挙げられ、鎖状飽和炭化水素基を介して2個以上の吸着部位が結合し1価の置換基を形成する態様が好ましい。なお、吸着部位自体が1価の置換基を構成する場合には、吸着部位そのものが A^1 で表される1価の置換基であってもよい。まず、 A^1 を構成する吸着部位について以下に説明する

[0047] A^1 における酸基としては、例えば、カルボキシ基、スルホ基、モノ硫酸エステル基、リン酸基、モノリン酸エステル基、ホスホン酸基、ホスフィン酸基、ハウ酸基が挙げられ、カルボキシ基、スルホ基、モノ硫酸エステル基、リン酸基、モノリン酸エステル基、ホスホン酸基、ホスフィン酸基が好ましく、カルボキシ基、スルホ基、リン酸基、ホスホン酸基、ホスフィン酸基がより好ましく、カルボキシ基が更に好ましい。

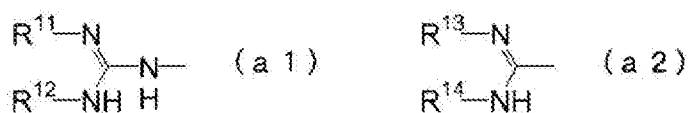
[0048] A^1 におけるウレア基としては、例えば、 $-NR^{15}CONR^{16}R^{17}$ (ここで、 R^{15} 、 R^{16} 、及び R^{17} は各々独立に、水素原子、炭素数1~20のアルキル基、炭素数6以上のアリール基、又は炭素数7以上のアラルキル基を表す。)が挙げられ、 $-NR^{15}CONHR^{17}$ が好ましく、 $-NHCONHR^{17}$ がより好ましい。

[0049] A¹におけるウレタン基として、例えば、 $-\text{NHCOOR}^{18}$ 、 $-\text{NR}^{19}\text{COOR}^{20}$ 、 $-\text{OCONHR}^{21}$ 、 $-\text{OCONR}^{22}\text{R}^{23}$ （ここで、 R^{18} 、 R^{19} 、 R^{20} 、 R^{21} 、 R^{22} 及び R^{23} は各々独立に、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6以上のアリール基、炭素数7以上のアラルキル基を表す。）が挙げられ、 $-\text{NHCOOR}^{18}$ 、 $-\text{OCONHR}^{21}$ が好ましい。

[0050] A¹における配位性酸素原子を有する基としては、例えば、アセチルアセトナト基、クラウンエーテルなどが挙げられる。

[0051] A¹における塩基性窒素原子を有する基としては、例えば、アミノ基（ $-\text{NH}_2$ ）、置換イミノ基（ $-\text{NHR}^8$ 、 $-\text{NR}^9\text{R}^{10}$ 、ここで、 R^8 、 R^9 、及び R^{10} は各々独立に、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6以上のアリール基、炭素数7以上のアラルキル基を表す。）、下記式（a1）で表されるグアニジル基、下記式（a2）で表されるアミジニル基が挙げられる。

[化6]



[0052] 式（a1）中、 R^{11} 及び R^{12} は各々独立に、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6以上のアリール基、炭素数7以上のアラルキル基を表す。

式（a2）中、 R^{13} 及び R^{14} は各々独立に、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6以上のアリール基、炭素数7以上のアラルキル基を表す。

[0053] 塩基性窒素原子を有する基は、アミノ基（ $-\text{NH}_2$ ）、置換イミノ基、上記式（a1）で表されるグアニジル基〔式（a1）中、 R^{11} 及び R^{12} は各々独立に、炭素数1から10までのアルキル基、フェニル基、ベンジル基を表す。〕、式（a2）で表されるアミジニル基〔式（a2）中、 R^{13} 及び R^{14} は各々独立に、炭素数1～10のアルキル基、フェニル基、ベンジル基を表す。〕が好ましい。特に、アミノ基（ $-\text{NH}_2$ ）、置換イミノ基（ $-\text{NHR}^8$ 、 $-\text{NR}^9\text{R}^{10}$ 、ここで、 R^8 、 R^9 、及び R^{10} は各々独立に、炭素数1～5のアルキル基、フェニル基、ベンジル基を表す。）、式（a1）で表されるグアニジル基〔

式 (a 1) 中、 R^{11} 及び R^{12} は各々独立に、炭素数 1 ～ 5 のアルキル基、フェニル基、ベンジル基を表す。]、式 (a 2) で表されるアミジニル基 [式 (a 2) 中、 R^{13} 及び R^{14} は各々独立に、炭素数 1 ～ 5 のアルキル基、フェニル基、ベンジル基を表す。] が好ましい。

[0054] A^1 におけるアルキル基としては、直鎖状であっても、分岐状であってもよく、炭素数 1 ～ 40 のアルキル基であることが好ましく、4 ～ 30 のアルキル基であることがより好ましく、炭素数 10 ～ 18 のアルキル基であることが更に好ましい。

A^1 におけるアリール基としては、炭素数 6 ～ 10 のアリール基であることが好ましい。

[0055] A^1 におけるアルキレンオキシ鎖を有する基としては、末端がアルキルオキシ基を形成している基が好ましく、炭素数 1 ～ 20 のアルキルオキシ基を形成している基がより好ましい。また、アルキレンオキシ鎖としては、少なくとも 1 つのアルキレンオキシ基を有する限り特に制限はなく、1 ～ 6 のアルキレンオキシ基からなるであることが好ましい。アルキレンオキシ基としては、例えば、 $-CH_2CH_2O-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2O-$ 等が挙げられる。

[0056] A^1 におけるアルキルオキシカルボニル基におけるアルキル基部分としては、炭素数 1 ～ 20 のアルキル基であることが好ましい。

A^1 におけるアルキルアミノカルボニル基におけるアルキル基部分としては、炭素数 1 ～ 20 のアルキル基であることが好ましい。

A^1 におけるカルボン酸塩基としては、カルボン酸のアンモニウム塩からなる基などが挙げられる。

A^1 におけるスルホンアミド基としては、スルホンアミド基の窒素原子に結合する水素原子がアルキル基 (メチル基等)、アシル基 (アセチル基、トリフルオロアセチル基など) 等で置換されていてもよい。

[0057] A^1 における複素環基としては、例えば、チオフェン環基、フラン環基、キサンテン環基、ピロール環基、ピロリン環基、ピロリジン環基、ジオキサラン環基、ピラゾール環基、ピラゾリン環基、ピラゾリジン環基、イミダゾー

ル環基、オキサゾール環基、チアゾール環基、オキサジアゾール環基、トリアゾール環基、チアジアゾール環基、ピラン環基、ピリジン環基、ピペリジン環基、ジオキサン環基、モルホリン環基、ピリダジン環基、ピリミジン環基、ピペラジン環基、トリアジン環基、トリチアン環基、イソインドリン環基、イソインドリノン環基、ベンズイミダゾロン環基、ベンゾチアゾール環基、ヒダントイン環基、インドール環基、キノリン環基、カルバゾール環基、アクリジン環基、アクリドン環基、アントラキノン環基が挙げられる。

[0058] A¹におけるイミド基としては、コハクイミド基、フタルイミド基、ナフタルイミド基等が挙げられる。

[0059] 上記の複素環基及びイミド基は、更に置換基を有していてもよい。置換基としては、例えば、メチル基、エチル基等の炭素数1～20のアルキル基、フェニル基、ナフチル基等の炭素数6～16のアリール基、ヒドロキシ基、アミノ基、カルボキシ基、スルホンアミド基、N-スルホニルアミド基、アセトキシ基等の炭素数1～6のアシルオキシ基、メトキシ基、エトキシ基等の炭素数1～20のアルコキシ基、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、シクロヘキシルオキシカルボニル基等の炭素数2から7までのアルコキシカルボニル基、シアノ基、t-ブチルカーボネート等の炭酸エステル基等が挙げられる。

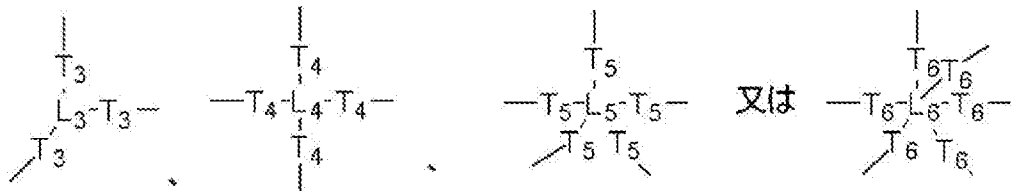
[0060] A¹におけるアルコキシシリル基としては、モノアルコキシシリル基、ジアルコキシシリル基、トリアルコキシシリル基のいずれでもよく、トリアルコキシシリル基であることが好ましく、例えば、トリメトキシシリル基、トリエトキシシリル基などが挙げられる。

A¹におけるエポキシ基としては、置換又は無置換のオキシラン基（エチレンオキシド基）が挙げられる。

[0061] 式(100)において、R¹は、(m+n)価の連結基を表す。(m+n)価の連結基としては、1～100個の炭素原子、0～10個の窒素原子、0～50個の酸素原子、1～200個の水素原子、および0～20個の硫黄原子から成り立つ基が挙げられる。

[0062] (m + n) 価の連結基は、下記式のいずれかで表される基であることが好ましい。

[化7]



L_3 は3価の基を表す。 T_3 は単結合又は2価の連結基を表し、3個存在する T_3 は互いに同一であっても異なってもよい。

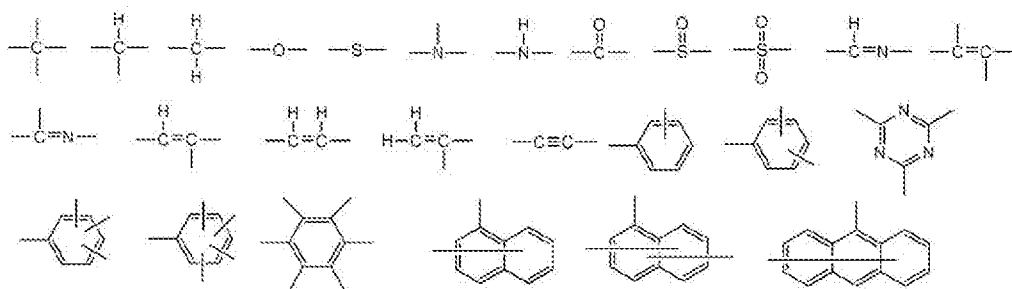
L_4 は4価の基を表す。 T_4 は単結合又は2価の連結基を表し、4個存在する T_4 は互いに同一であっても異なってもよい。

L_5 は5価の基を表す。 T_5 は単結合又は2価の連結基を表し、5個存在する T_5 は互いに同一であっても異なってもよい。

L_6 は6価の基を表す。 T_6 は単結合又は2価の連結基を表し、6個存在する T_6 は互いに同一であっても異なってもよい。

[0063] (m + n) 価の連結基は、具体例として、下記の構造単位または以下の構造単位が2以上組み合わさって構成される基（環構造を形成していてもよい）を挙げることができる。(m + n) 価の連結基の詳細については、特開2014-177613号公報の段落番号0043～0055を参照でき、この内容は本明細書に組み込まれる。

[0064] [化8]

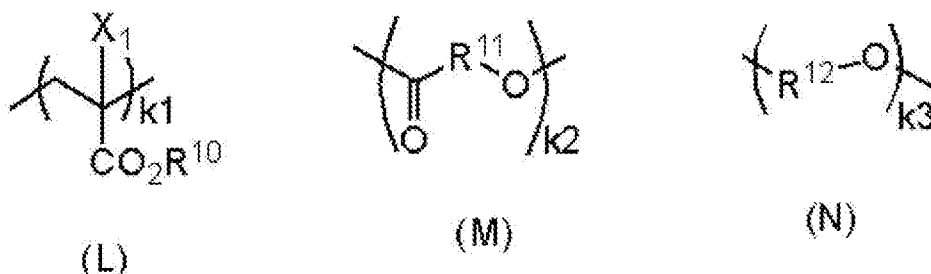


[0065] 式(100)において、 P^1 は、1価のポリマー鎖を表す。1価のポリマー鎖は、ビニル系ポリマー、エステル系ポリマー、エーテル系ポリマー、ウレ

タン系ポリマー、アミド系ポリマー、エポキシ系ポリマー、シリコン系ポリマー、及びこれらの変性物、又は共重合体〔例えば、ポリエーテル／ポリウレタン共重合体、ポリエーテル／ビニルモノマーの重合体の共重合体など（ランダム共重合体、ブロック共重合体、グラフト共重合体のいずれであってもよい。）を含む。〕からなる群より選択される少なくとも一種が好ましく、ビニル系ポリマー、エステル系ポリマー、エーテル系ポリマー、ウレタン系ポリマー、及びこれらの変性物又は共重合体からなる群より選択される少なくとも一種がより好ましい。

[0066] P¹が表す1価のポリマー鎖は、式（L）、（M）、（N）で表される構造を有するポリマー鎖であることが好ましい。

[化9]



式中、X¹は水素原子または1価の有機基を表す。X¹は水素原子または炭素数1～12のアルキル基が好ましく、水素原子またはメチル基がより好ましく、メチル基が特に好ましい。

R¹⁰は水素原子又は1価の有機基を表し、水素原子、アルキル基、アリール基またはヘテロアリール基が好ましく、水素原子またはアルキル基がより好ましい。R¹⁰がアルキル基である場合、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。式（L）中に構造の異なるR¹⁰を2種以上有していても良い。

R¹¹及びR¹²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、2～8であることがより好ましく、3～6であることが更に好まし

い。)を表す。各一般式中に構造の異なる R^{11} 又は R^{12} を2種以上有していても良い。

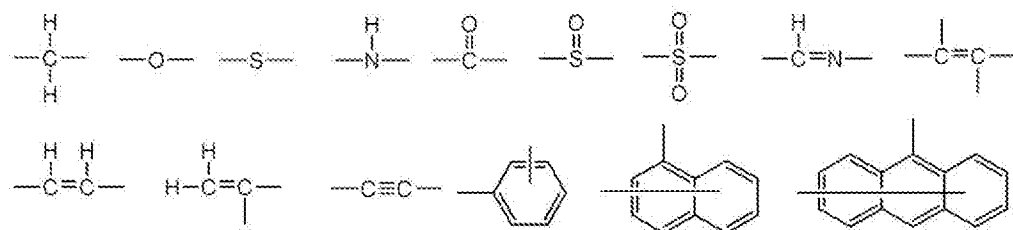
k_1 、 k_2 、 k_3 は、それぞれ独立に、5～140の数を表す。

[0067] P^1 は、少なくとも1種の繰り返し単位を含有することが好ましい。 P^1 における、前述の繰り返し単位の繰り返し数 $k_1 \sim k_3$ は、立体反発力を発揮し分散性を向上する観点から、5以上であることがより好ましい。また、膜中に高屈折率粒子を密に存在させる観点から、前述の繰り返し単位の繰り返し数 $k_1 \sim k_3$ は、50以下であることが好ましく、40以下であることがより好ましく、30以下であることが更に好ましい。

[0068] P^1 が表す1価のポリマー鎖は、有機溶剤に可溶であることが好ましい。有機溶剤に可溶であれば、有機溶剤との親和性が良好であり、高屈折率粒子の分散安定化を向上できる。

[0069] 式(100)において、 R^2 は単結合又は2価の連結基を表す。2価の連結基としては、1～100個の炭素原子、0～10個の窒素原子、0～50個の酸素原子、1～200個の水素原子、および0～20個の硫黄原子から成り立つ基が挙げられる。上述の基は、無置換であってもよく、置換基を更に有していてもよい。2価の連結基は、具体的な例として、下記の構造単位または以下の構造単位が2以上組み合わさって構成される基を挙げることができる。2価の連結基の詳細については、特開2007-277514号公報の段落番号0071～0075を参酌でき、この内容は本明細書に組み込まれる。

[0070] [化10]



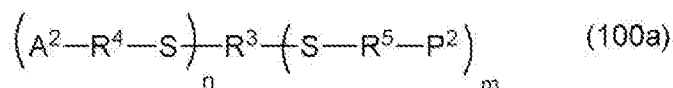
[0071] 式(100)中、 m は8以下の正の数を表す。 m は、0.5～5が好まし

く、1～4がより好ましく、1～3が特に好ましい。

式(100)中、nは1～9を表す。nは、2～8が好ましく、2～7がより好ましく、3～6が特に好ましい。

[0072] 式(100)で表される樹脂は、式(100a)で表される樹脂が好ましい。

[化11]



[0073] 式(100a)において、 A^2 は、酸基、ウレア基、ウレタン基、配位性酸素原子を有する基、塩基性窒素原子を有する基、フェノール基、アルキル基、アリール基、アルキレンオキシ鎖を有する基、イミド基、複素環基、アルキルオキシカルボニル基、アルキルアミノカルボニル基、カルボン酸塩基、スルホンアミド基、アルコキシシリル基、エポキシ基、イソシアネート基及びヒドロキシ基よりなる群から選択される基を少なくとも1種有する1価の置換基を表す。 R^3 は、 $(m+n)$ 価の連結基を表す。 R^4 及び R^5 は単結合又は2価の連結基を表す。 P^2 は1価のポリマー鎖を表す。 m は8以下の正の数を表し、 n は1～9を表し、 $m+n$ は3～10を満たす。 n 個の A^2 及び R^4 は、それぞれ、同一であっても、 m 個の P^2 及び R^5 は、同一であっても、異なってもよい。

[0074] 式(100a)の A^2 は、式(100)の A^1 と同義であり、好ましい態様も同様である。

[0075] 式(100a)において、 R^4 、 R^5 で表される2価の連結基としては、式(100)の R^2 で表される2価の連結基として挙げられたものと同様のものが用いられ、好ましい態様も同様である。

[0076] 式(100a)において、 R^3 が表す $(m+n)$ 価の連結基としては、1～1000個の炭素原子、0～10個の窒素原子、0～50個の酸素原子、1～200個の水素原子、および0～20個の硫黄原子から成り立つ基が挙げられる。 $(m+n)$ 価の連結基の詳細については、式(100)の R^1 で説明し

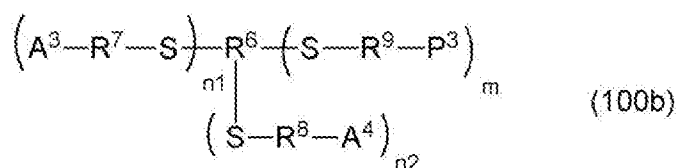
た $(m+n)$ 価の連結基が挙げられ、好ましい態様も同様である。

[0077] 式 (100a) 中、 m 、 n は、それぞれ、式 (100) における m 、 n と同義であり、好ましい態様も同様である。

[0078] 式 (100) において、 P^2 が表す 1 価のポリマー鎖は、(100) の P^1 と同義であり、好ましい態様も同様である。

[0079] 式 (100) で表される樹脂は、式 (100b) で表される樹脂であることも好ましい。

[化12]



[0080] 式 (100b) において、 R^6 は、 $(m+n1+n2)$ 価の連結基を表す。 $R^7 \sim R^9$ は各々独立に単結合又は 2 価の連結基を表す。 A^3 は酸基を少なくとも 1 種有する 1 価の置換基を表す。 A^4 は、 A^3 とは異なる 1 価の置換基を表す。 P^3 は 1 価のポリマー鎖を表す。 m は 8 以下の正の数を表し、 $n1$ は 1～8 を表し、 $n2$ は 1～8 を表し、 $m+n1+n2$ は 3～10 を満たす。 $n1$ 個の A^3 及び R^7 は、それぞれ、同一であっても、異なってもよい。 $n2$ 個の A^4 及び R^8 は、それぞれ、同一であっても、異なってもよい。

[0081] 式 (100b) における m は、式 (100) における m と同義であり、好ましい態様も同様である。

式 (100b) における P^3 は、式 (100) における P^1 と同義であり、好ましい態様も同様である。

式 (100b) における R^6 が表す $(m+n1+n2)$ 価の連結基は、1～100 個の炭素原子、0～10 個の窒素原子、0～50 個の酸素原子、1～200 個の水素原子、および 0～20 個の硫黄原子から成り立つ基が挙げられる。 $(m+n1+n2)$ 価の連結基の詳細については、式 (100) の R^1 で説明した $(m+n)$ 価の連結基が挙げられ、好ましい態様も同様である。

[0082] 式 (100b) における $R^7 \sim R^9$ が表す 2 価の連結基としては、式 (100

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

[0083] 式(100b)における A^3 が有する酸基は、カルボキシ基、スルホ基、モノ硫酸エステル基、リン酸基、モノリン酸エステル基、ホスホン酸基、ホスフィン酸基、ホウ酸基が好ましい例として挙げられ、カルボキシ基、スルホ基、モノ硫酸エステル基、リン酸基、モノリン酸エステル基、ホスホン酸基、ホスフィン酸基が好ましく、カルボキシ基、スルホ基、リン酸基、ホスホン酸基、ホスフィン酸基がより好ましく、カルボキシ基が更に好ましい。

[0084] 式(100b)における A^4 が表す1価の置換基としては、式(100)の A^1 で説明した1価の置換基（ただし、酸基を除く）が挙げられる。なかでも、 pK_a 5以上の官能基を少なくとも1種有する1価の置換基であることが好ましく、配位性酸素原子を有する基、塩基性窒素原子を有する基、フェノール基、ウレア基、ウレタン基、アルキル基、アリール基、アルキルオキシカルボニル基、アルキルアミノカルボニル基、アルキレンオキシ鎖を有する基、イミド基、カルボン酸塩基、スルホンアミド基、ヒドロキシ基及び複素環基よりなる群から選択される基を少なくとも1種有する1価の置換基であることがより好ましく、アルキル基、アリール基、配位性酸素原子を有する基、塩基性窒素原子を有する基、ウレア基又はウレタン基であることが更に好ましい。

[0085] A^3 と A^4 との組合せとしては、 A^3 が pK_a が5より小さい官能基を少なくとも1種有する1価の置換基であり、 A^4 が pK_a 5以上の官能基を少なくとも1種有する1価の置換基である組み合わせが好ましい。

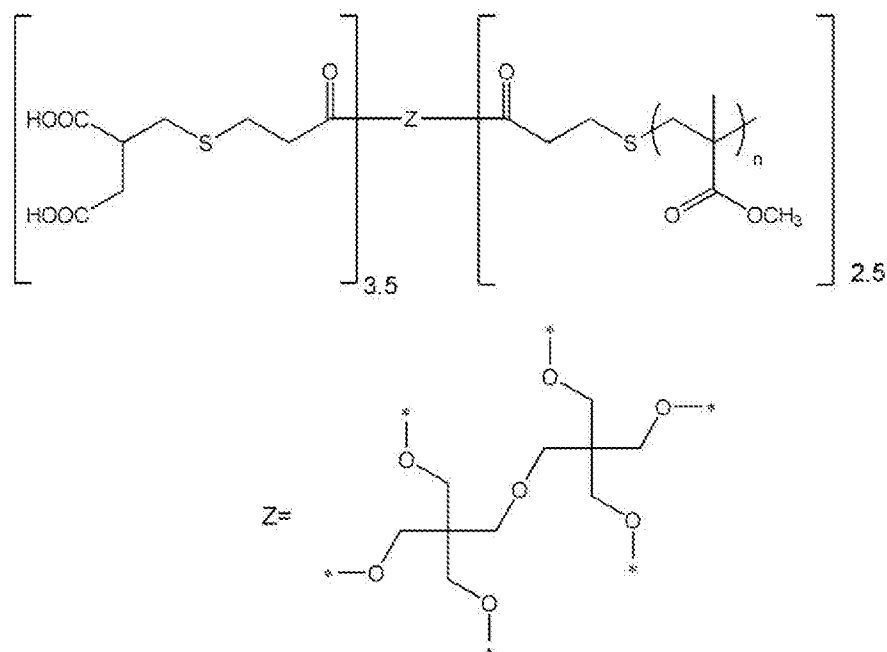
[0086] A^3 が、カルボキシ基、スルホ基、リン酸基、ホスホン酸基及びホスフィン酸基よりなる群から選択される基を少なくとも1種有する1価の置換基であり、かつ A^4 が配位性酸素原子を有する基、塩基性窒素原子を有する基、フェノール基、ウレア基、ウレタン基、アルキル基、アリール基、アルキルオキシカルボニル基、アルキルアミノカルボニル基、アルキレンオキシ鎖を有する基、イミド基、カルボン酸塩基、スルホンアミド基、ヒドロキシ基及び

複素環基よりなる群から選択される基を少なくとも１種有する１価の置換基であることがより好ましい。A³が、カルボキシル基を有する１価の置換基であり、A⁴が、アルキル基、アリール基、配位性酸素原子を有する基、塩基性窒素原子を有する基、ウレア基又はウレタン基であることが更に好ましい。

[0087] 式（１００）で表される樹脂の重量平均分子量は、１０００～５００００が好ましく、３０００～３００００がより好ましく、３０００～２００００が更に好ましい。上記範囲であれば、高屈折粒子の分散性が良好である。

[0088] 式（１００）で表される樹脂は、特開２００７－２７７５１４号公報の段落番号００３９（対応する米国特許出願公開第２０１０／０２３３５９５号明細書の＜００５３＞）の記載、および、特開２０１５－３４９６１号公報の段落番号００８１～０１１７の記載を参酌でき、これらの内容は本明細書に組み込まれる。式（１００）で表される樹脂の具体例としては、下記の樹脂が挙げられる。また、特開２０１４－１７７６１３号公報の段落番号０２２３～０２９１、特開２０１４－０６２２２１号公報の段落番号０２２９～０２９５、特開２０１４－１７７６１４号公報の段落番号０２５１～０３３７に記載された樹脂が挙げられ、この内容は本発明に組み込まれる。

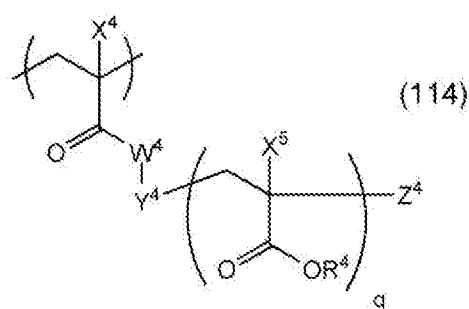
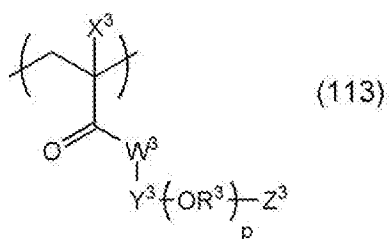
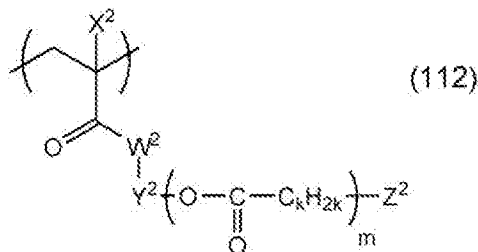
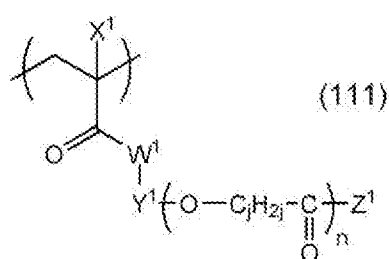
[化13]



[0089] 式(100)で表される樹脂の合成方法は特に制限されず、複数の吸着部位を有するメルカプタン化合物存在下で、ビニルモノマーをラジカル重合して製造する方法が挙げられる。式(100)で表される樹脂の合成方法の詳細については、特開2007-277514号公報の段落番号0114~0140、0266~0348、特開2014-177614号公報の段落番号0077~0108に記載を参酌でき、この内容は本明細書に組み込まれる。

[0090] 本発明において、樹脂(分散剤)は、下記式(111)~式(114)のいずれかで表される繰り返し単位を含むグラフト共重合体を用いることもできる。

[0091] [化14]



[0092] 式(111)~式(114)において、W¹、W²、W³、及びW⁴はそれぞれ独立に酸素原子、または、NHを表し、X¹、X²、X³、X⁴、及びX⁵はそれぞれ独立に水素原子又は1価の基を表し、Y¹、Y²、Y³、及びY⁴はそれぞれ独立に2価の連結基を表し、Z¹、Z²、Z³、及びZ⁴はそれぞれ独立に1価の基を表し、R³はアルキレン基を表し、R⁴は水素原子又は1価の基を表し、n、m、p、及びqはそれぞれ独立に1~500の整数を表し、j及びkはそれ

それぞれ独立に2～8の整数を表し、式(113)において、pが2～500のとき、複数存在する R^3 は互いに同じであっても異なってもよく、式(114)において、qが2～500のとき、複数存在する X^5 及び R^4 は互いに同じであっても異なってもよい。

[0093] W^1 、 W^2 、 W^3 、及び W^4 は酸素原子であることが好ましい。 X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 、及び X^5 は、水素原子又は炭素数1～12のアルキル基であることが好ましく、それぞれ独立に、水素原子又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。 Y^1 、 Y^2 、 Y^3 、及び Y^4 は、それぞれ独立に、2価の連結基を表し、連結基は特に構造上制約されない。 Z^1 、 Z^2 、 Z^3 、及び Z^4 が表す1価の基の構造は、特に限定されず、具体的には、アルキル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリーロキシ基、ヘテロアリーロキシ基、アルキルチオエーテル基、アリールチオエーテル基、ヘテロアリールチオエーテル基、及びアミノ基などが挙げられる。これらの中でも、 Z^1 、 Z^2 、 Z^3 、及び Z^4 で表される1価の基としては、特に分散性向上の観点から、立体反発効果を有するものが好ましく、各々独立に炭素数5～24のアルキル基又は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、炭素数5～24の環状アルキル基、又は、炭素数5～24のアルコキシ基が好ましい。なお、アルコキシ基中に含まれるアルキル基は、直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれでもよい。

[0094] 式(111)～式(114)において、n、m、p、及びqは、それぞれ独立に、1～500の整数である。また、式(111)及び式(112)において、j及びkは、それぞれ独立に、2～8の整数を表す。式(111)及び式(112)におけるj及びkは、分散安定性、現像性の観点から、4～6の整数が好ましく、5が最も好ましい。

[0095] 式(113)中、 R^3 はアルキレン基を表し、炭素数1～10のアルキレン基が好ましく、炭素数2又は3のアルキレン基がより好ましい。pが2～500のとき、複数存在する R^3 は互いに同じであっても異なってもよい。

[0096] 式(114)中、 R^4 は水素原子又は1価の基を表す。1価の基としては特

に構造上限定はされない。 R^4 として好ましくは、水素原子、アルキル基、アリール基、及びヘテロアリール基が挙げられ、更に好ましくは、水素原子、又はアルキル基である。 R^4 がアルキル基である場合、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。式(114)において、 q が2～500のとき、グラフト共重合体中に複数存在する X^5 及び R^4 は互いに同じであっても異なってもよい。

[0097] 上記グラフト共重合体については、特開2012-255128号公報の段落番号0025～0094の記載を参酌でき、本明細書には上記内容が組み込まれる。また、特開2012-255128号公報の段落番号0072～0094に記載の樹脂が挙げられ、この内容は本明細書に組み込まれる。

[0098] 樹脂(分散剤)は、主鎖及び側鎖の少なくとも一方に塩基性窒素原子を含むオリゴイミン系分散剤も好ましい。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のオリゴマー鎖又はポリマー鎖 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樹脂が好ましい。この樹脂は、窒素原子と、構造 X が有する pK_a 14以下の官能基との双方で、高屈折率粒子と相互作用し、さらに樹脂が原子数40～10,000のオリゴマー鎖又はポリマー鎖 Y を有するために、例えば、オリゴマー鎖又はポリマー鎖 Y が立体反発基として機能することにより、良好な分散性を発揮して、高屈折率粒子を均一に分散することができる。また、オリゴマー鎖又はポリマー鎖 Y と溶剤とが相互作用を行うことにより、高屈折率粒子の沈降を長期間抑制することができる。さらに、オリゴマー鎖又はポリマー鎖 Y が立体反発基として機能することで高屈折率粒子の凝集が防止されるため、高屈折率粒子の含有量を高くしても、優れた分散性が得られる。

[0099] 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く、樹脂が pK_b 14以下の窒素原子を有する構造を含有すること

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。本発明において「 pK_b （塩基強度）」とは、水温25℃での pK_b を言い、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、酸強度 pK_a とは、 $pK_b = 14 - pK_a$ の関係にある。

[0100] 部分構造Xが有する pK_a 14以下の官能基は、特に限定はなく、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ない。特に pK_a が12以下の官能基が好ましく、 pK_a が11以下の官能基が最も好ましい。具体的には、例えば、カルボキシ基（ pK_a 3～5程度）、スルホ基（ pK_a -3～-2程度）、 $-COCH_2CO-$ 基（ pK_a 8～10程度）、 $-COCH_2CN$ 基（ pK_a 8～11程度）、 $-CONHCO-$ 基、フェノール性ヒドロキシ基、 $-R_FCH_2OH$ 基又は $-(R_F)_2CHOH$ 基（ R_F はペルフルオロアルキル基を表す。 pK_a 9～11程度）、スルホンアミド基（ pK_a 9～11程度）等が挙げられる。 pK_a 14以下の官能基を有する部分構造Xは、窒素原子を含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く、塩基性窒素原子を含有する繰り返し単位の塩基性窒素原子と部分構造Xとは、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。

[0101] オリゴイミン系分散剤は、 pK_a 14以下の官能基を有する部分構造Xが結合する塩基性窒素原子を含有する繰り返し単位と、側鎖に原子数40～100,000のオリゴマー鎖又はポリマー鎖Yとを有する樹脂であることが好ましい。

また、オリゴイミン系分散剤は、（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種類の、塩基性窒素原子を含有する繰り返し単位であって、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

返し単位と、側鎖に (i i) 原子数 40 ~ 10,000 のオリゴマー鎖又はポリマー鎖 Y とを有する樹脂が好ましい。なお、本発明において、ポリ (低級アルキレンイミン) における「低級」とは炭素数が 1 ~ 5 であることを示し、「低級アルキレンイミン」とは炭素数 1 ~ 5 のアルキレンイミンを表す。

[0102] 原子数 40 ~ 10,000 のオリゴマー鎖又はポリマー鎖 Y としては、樹脂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。オリゴマー鎖又はポリマー鎖 Y の樹脂との結合部位は、オリゴマー鎖又はポリマー鎖 Y の末端であることが好ましい。

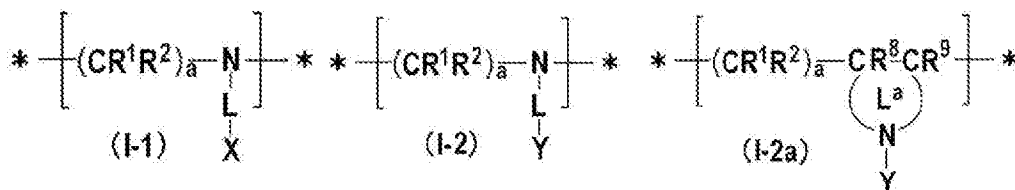
[0103] オリゴマー鎖又はポリマー鎖 Y は、ポリ (低級アルキレンイミン) 系繰り返し単位、ポリアリルアミン系繰り返し単位、ポリジアリルアミン系繰り返し単位、メタキシレンジアミン-エピクロルヒドリン重縮合物系繰り返し単位、及びポリビニルアミン系繰り返し単位から選択される少なくとも 1 種類の窒素原子を含有する繰り返し単位の窒素原子と結合していることが好ましい。ポリ (低級アルキレンイミン) 系繰り返し単位、ポリアリルアミン系繰り返し単位、ポリジアリルアミン系繰り返し単位、メタキシレンジアミン-エピクロルヒドリン重縮合物系繰り返し単位、及びポリビニルアミン系繰り返し単位から選択される少なくとも 1 種類の窒素原子を含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 と主鎖部の結合様式の比率は、共有結合 : イオン結合 = 100 : 0 ~ 0 : 100 であり、95 : 5 ~ 5 : 95 が好ましい。Y は、窒素原子を含有する繰り返し単位の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。

[0104] オリゴマー鎖又はポリマー鎖 Y の原子数としては、分散性、分散安定性および現像性の観点から、50 ~ 5,000 が好ましく、60 ~ 3,000 がより好ましい。また、Y の数平均分子量は GPC 法でのポリスチレン換算値により測定することができる。Y の数平均分子量は、1,000 ~ 50,0

00が好ましく、1, 000~30, 000がより好ましい。

[0105] オリゴイミン系分散剤は、例えば、式(1-1)で表される繰り返し単位と、式(1-2)で表される繰り返し単位、および/または、式(1-2a)で表される繰り返し単位を含む樹脂などが挙げられる。

[0106] [化15]



R¹及びR²は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子又はアルキル基（炭素数1~6が好ましい）を表す。

aは、各々独立に、1~5の整数を表す。*は繰り返し単位間の連結部を表す。

R⁸及びR⁹はR¹と同義の基である。

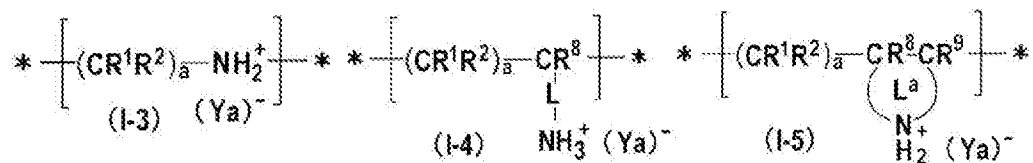
Lは単結合、アルキレン基（炭素数1~6が好ましい）、アルケニレン基（炭素数2~6が好ましい）、アリーレン基（炭素数6~24が好ましい）、ヘテロアリーレン基（炭素数1~6が好ましい）、イミノ基（炭素数0~6が好ましい）、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、またはこれらの組合せに係る連結基である。なかでも、単結合もしくは-CR⁵R⁶-NR⁷-（イミノ基がXもしくはYの方になる）であることが好ましい。ここで、R⁵およびR⁶は各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基（炭素数1~6が好ましい）を表す。R⁷は水素原子または炭素数1~6のアルキル基である。

L^aはCR⁸CR⁹とNとともに環構造形成する構造部位であり、CR⁸CR⁹の炭素原子と合わせて炭素数3~7の非芳香族複素環を形成する構造部位であることが好ましい。さらに好ましくは、CR⁸CR⁹の炭素原子及びN（窒素原子）を合わせて5~7員の非芳香族複素環を形成する構造部位であり、より好ましくは5員の非芳香族複素環を形成する構造部位であり、ピロリジンを

形成する構造部位であることが特に好ましい。この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のオリゴマー鎖又はポリマー鎖を表す。

[0107] 上記分散剤（オリゴイミン系分散剤）は、さらに式（1-3）、式（1-4）、および、式（1-5）で表される繰り返し単位から選ばれる1種類以上を共重合成分として含有していてもよい。上記分散剤が、このような繰り返し単位を含むことで、高屈折率粒子の分散性能を更に向上させることができる。

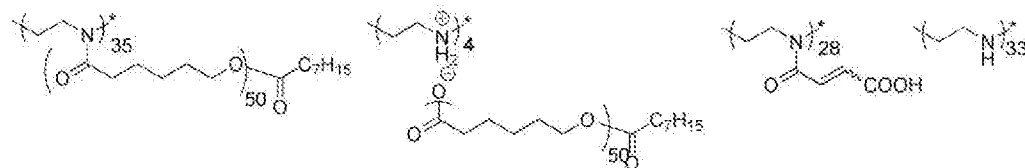
[化16]



[0108] R¹、R²、R⁸、R⁹、L、L^a、a及び*は式（1-1）、（1-2）、（1-2a）における規定と同義である。Yaはアニオン基を有する原子数40～10,000のオリゴマー鎖又はポリマー鎖を表す。

[0109] オリゴイミン系分散剤については、特開2015-34961号公報の段落番号0118～0190の記載を参酌でき、本明細書には上記内容が組み込まれる。オリゴイミン系分散剤の具体例としては、例えば、下記の樹脂や、特開2015-34961号公報の段落番号0169～0190に記載の樹脂を用いることができる。

[化17]



[0110] 分散剤は、市販品としても入手可能であり、そのような具体例としては、BYK Chemie（株）製「DISPERBYK 101、103、1

07、110、180、130、161、162、163、164、165、166、170」、BYK Chemie (株) 製「BYK-P104、P105 (高分子量不飽和ポリカルボン酸)」、EFKA (株) 製「EFKA 4047、4050、4010、4165 (ポリウレタン系)、EFKA 4330、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 (フタロシアン誘導体)、6750 (アゾ顔料誘導体)」、味の素ファインテクノ (株) 製「アジスパーPB821、PB822」、共栄社化学 (株) 製「フローレンTG-710 (ウレタンオリゴマー)」、共栄社化学 (株) 製「ポリフローNo. 50E、No. 300 (アクリル系共重合体)」、楠本化成 (株) 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 (株) 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)」、花王 (株) 製「ホモゲノールL-18 (高分子ポリカルボン酸)」、花王 (株) 製「エマルゲン920、930、935、985 (ポリオキシエチレンニルフェニルエーテル)」、「アセタミン86 (ステアリルアミンアセテート)」、Lubrizol (株) 製「ソルスパス5000 (Solisperse 5000) (フタロシアン誘導体)、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、26000、28000、32000、36000、38500 (グラフト型高分子)、41000」、日光ケミカルズ (株) 製「ニコールT106 (ポリオキシエチレンソルビタンモノオレート)、MYS-1EX (ポリオキシエチレンモノステアレート)」等が挙げられる。また、酸系吸着部位としてリン原子含有基 (例えば、リン酸基等) を有する分散剤の市販品として、Lubrizol (株) 製「ソルスパス260

00 (Solisperse 26000)、36000、41000」が挙げられる。これらを好適に用いることができる。

分散剤は、1種類単独で、あるいは2種類以上を組み合わせる用いることができる。

[0111] 分散剤の含有量は、組成物の全固形分に対して、0.1～40質量%が好ましい。上限は、20質量%以下が好ましく、10質量%以下がさらに好ましい。下限は、0.5質量%以上が好ましく、1質量%以上がさらに好ましい。

また、分散剤の含有量は、高屈折率粒子100質量部に対して、1～100質量部が好ましい。上限は、80質量部以下が好ましく、60質量部以下がさらに好ましい。下限は、2.5質量部以上が好ましく、5質量部以上がさらに好ましい。

[0112] <<溶剤>>

本発明の組成物は溶剤を含有することが好ましい。溶剤は種々の有機溶剤を用いて構成することができる。有機溶剤としては、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサン、酢酸エチル、エチレンジクロライド、テトラヒドロフラン、トルエン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、アセチルアセトン、シクロヘキサノン、ジアセトンアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、3-メトキシプロパノール、メトキシメトキシエタノール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、3-メトキシプロピルアセテート、N，N-ジメチルホ

ルムアミド、ジメチルスルホキシド、 γ -ブチロラクトン、乳酸メチル、乳酸エチルなどが挙げられる。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。

[0113] 本発明において、溶剤は、金属含有量が少ない溶剤を用いることが好ましい。溶剤の金属含有量は、例えば、10質量ppb (parts per billion) 以下であることが好ましい。必要に応じて質量ppt (parts per trillion) レベルのものを用いてもよく、そのような高純度溶剤は、例えば、東洋合成社が提供している（化学工業日報、2015年11月13日）。

溶剤から金属等の不純物を除去する方法としては、例えば、蒸留（分子蒸留や薄膜蒸留等）やフィルタを用いた濾過を挙げることができる。濾過に用いるフィルタのフィルタ孔径としては、ポアサイズ10nm以下が好ましく、5nm以下がより好ましく、3nm以下が更に好ましい。フィルタとしては、ポリテトラフルオロエチレン製、ポリエチレン製、または、ナイロン製のフィルタが好ましい。

溶剤には、異性体（同じ原子数で異なる構造の化合物）が含まれていてもよい。また、異性体は、1種類のみが含まれていてもよいし、複数種類含まれていてもよい。

[0114] 溶剤の含有量は、組成物の固形分濃度が、5～99質量%となる量が好ましい。上限は、90質量%以下がより好ましい。下限は、10質量%以上がより好ましい。

[0115] <<硬化性化合物>>

本発明の組成物は、硬化性化合物を含有することが好ましい。硬化性化合物としては、ラジカル、酸、熱により硬化可能な公知の化合物を用いることができる。例えば、エチレン性不飽和結合を有する基を有する化合物、エポキシ基を有する化合物、メチロール基を有する化合物等が挙げられる。エチレン性不飽和結合を有する基としては、ビニル基、（メタ）アリル基、（メタ）アクリロイル基、（メタ）アクリロイルオキシ基などが挙げられ、（メ

タ) アクリロイル基、(メタ) アクリロイルオキシ基が好ましい。硬化性化合物は、重合性化合物であることが好ましく、ラジカル重合性化合物であることがより好ましい。重合性化合物としては、エチレン性不飽和結合を有する基を有する化合物などが挙げられる。

[0116] (エチレン性不飽和結合を有する基を有する化合物(重合性化合物))

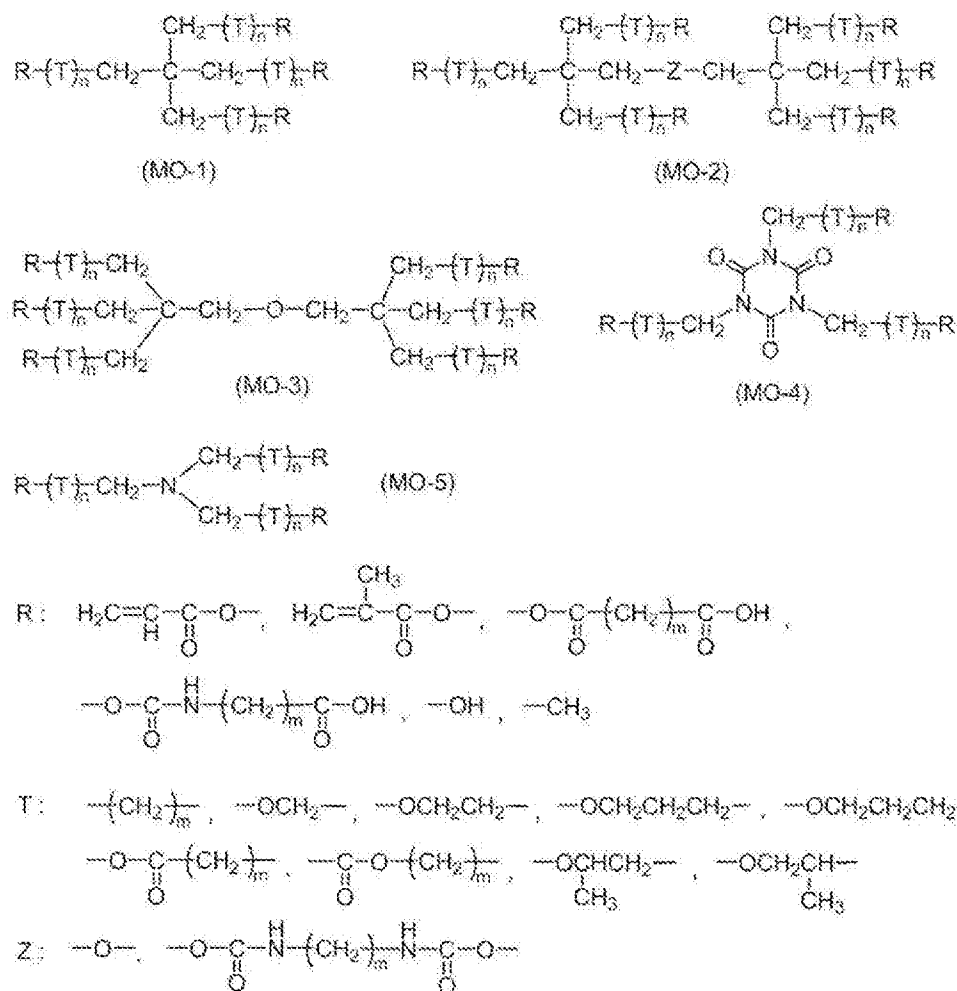
本発明において、硬化性化合物として、エチレン性不飽和結合を有する基を有する化合物(以下、重合性化合物ともいう)を用いることができる。重合性化合物は、モノマーであることが好ましい。重合性化合物の分子量は、100～3000が好ましい。上限は、2000以下が好ましく、1500以下が更に好ましい。下限は、150以上が好ましく、250以上が更に好ましい。重合性化合物は、3～15官能の(メタ)アクリレート化合物であることが好ましく、3～6官能の(メタ)アクリレート化合物であることがより好ましい。

[0117] 重合性化合物は、エチレン性不飽和結合を有する基を1個以上有する、常圧下で100℃以上の沸点を持つ化合物も好ましい。具体例としては、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)イソシアヌレート及びこれらの混合物を挙げることができ、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレートであることが好ましい。

[0118] 重合性化合物は、下記式(MO-1)～(MO-5)で表される、重合性

化合物も好適に用いることができる。なお、式中、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。

[0119] [化18]



[0120] 上記の式において、nは0～14の整数であり、mは1～8の整数である。一分子内に複数存在するR、T、は、各々同一であっても、異なってもよい。

上記式(MO-1)～(MO-5)で表される重合性化合物の各々において、複数のRの内の少なくとも1つは、 $-\text{OC}(=\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2$ 、又は、 $-\text{OC}(=\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ で表される基を表す。

上記式(MO-1)～(MO-5)で表される、重合性化合物の具体例としては、特開2007-269779号公報の段落番号0248～0251に記載されている化合物が挙げられる。

また、特開平10-62986号公報に記載の、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に（メタ）アクリレート化した化合物も、重合性化合物として用いることができる。

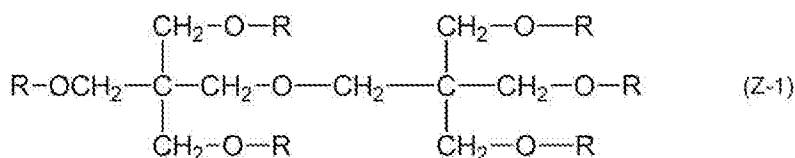
[0121] 重合性化合物は、ペンタエリスリトールテトラアクリレート（市販品としては、A-TMMT；新中村化学工業（株）製）、ジペンタエリスリトールトリアクリレート（市販品としては、KAYARAD D-330；日本化薬（株）製）、ジペンタエリスリトールテトラアクリレート（市販品としては、KAYARAD D-320；日本化薬（株）製）ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート（市販品としては、KAYARAD D-310；日本化薬（株）製）、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート（市販品としては、KAYARAD DPHA；日本化薬（株）製）が好ましく、ペンタエリスリトールテトラアクリレートがより好ましい。

[0122] 重合性化合物は、カルボキシ基、スルホ基、リン酸基等の酸基を有していてもよい。酸基を有する重合性化合物は、多官能アルコールの一部のヒドロキシ基を（メタ）アクリレート化し、残ったヒドロキシ基に酸無水物を付加反応させてカルボキシ基とするなどの方法で得られる。酸基を有する重合性化合物としては、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などが挙げられる。酸基を有する重合性化合物は、脂肪族ポリヒドロキシ化合物の未反応のヒドロキシ基に、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化合物が好ましく、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および／また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）製の多塩基酸変性アクリルオリゴマーとして、アロニックスシリーズのM-305、M-510、M-520などが挙げられる。酸基を有する重合性化合物の酸価は、0.1～40 mg KOH/g が好ましい。下限は5 mg KOH/g 以上が好ましい。上限は、30 mg KOH/g 以下が好ましい。

[0123] また、重合性化合物は、カプロラクトン構造を有する重合性化合物も好ま

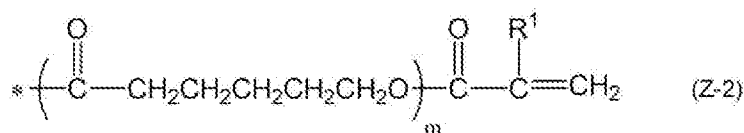
しい態様である。カプロラクトン構造を有する重合性化合物としては、分子内にカプロラクトン構造を有する限り特に限定されず、例えば、トリメチロールエタン、ジトリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ジトリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、グリセリン、ジグリセロール、トリメチロールメラミン等の多価アルコールと、(メタ)アクリル酸及び ϵ -カプロラクトンをエステル化することにより得られる、 ϵ -カプロラクトン変性多官能(メタ)アクリレートを挙げることができる。カプロラクトン構造を有する重合性化合物は、下記式(Z-1)で表される化合物が好ましい。

[0124] [化19]



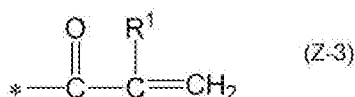
[0125] 式(Z-1)中、6個のRは全てが式(Z-2)で表される基であるか、又は6個のRのうち1～5個が式(Z-2)で表される基であり、残余が式(Z-3)で表される基である。

[0126] [化20]



式(Z-2)中、 R^1 は水素原子又はメチル基を示し、 m は1又は2の数を示し、「 $\ast$ 」は結合手であることを示す。

[0127] [化21]

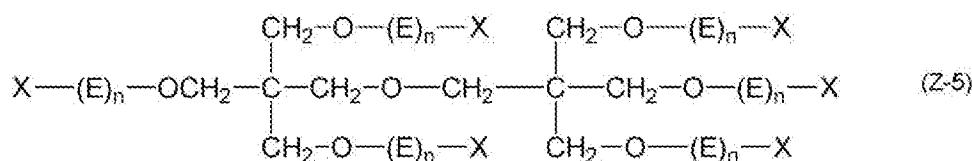
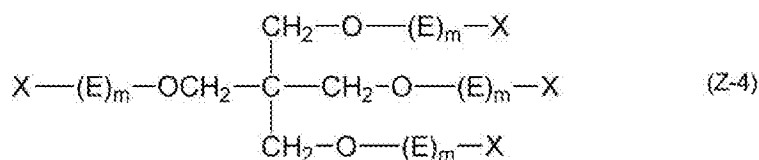


式(Z-3)中、 R^1 は水素原子又はメチル基を示し、「 $\ast$ 」は結合手であることを示す。

[0128] カプロラクトン構造を有する重合性化合物は、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（Z-1）～（Z-3）において $m=1$ 、式（Z-2）で表される基の数=2、 R^1 が全て水素原子である化合物）、DPCA-30（同式、 $m=1$ 、式（Z-2）で表される基の数=3、 R^1 が全て水素原子である化合物）、DPCA-60（同式、 $m=1$ 、式（Z-2）で表される基の数=6、 R^1 が全て水素原子である化合物）、DPCA-120（同式において $m=2$ 、式（Z-2）で表される基の数=6、 R^1 が全て水素原子である化合物）等が挙げられる。

[0129] 重合性化合物は、式（Z-4）又は（Z-5）で表される化合物を用いることもできる。

[0130] [化22]



[0131] 式（Z-4）及び（Z-5）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、（メタ）アクリロイル基、水素原子、又はカルボキシ基を表す。

式（Z-4）中、（メタ）ア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。

式（Z-5）中、（メタ）ア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。

。

[0132] 式 (Z-4) 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。

式 (Z-5) 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、式 (Z-4) 又は式 (Z-5) 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。

[0133] 式 (Z-4) 又は式 (Z-5) で表される化合物は 1 種類単独で用いてもよいし、2 種類以上併用してもよい。特に、式 (Z-5) 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。

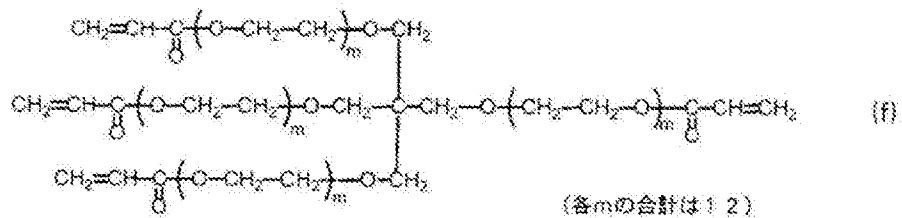
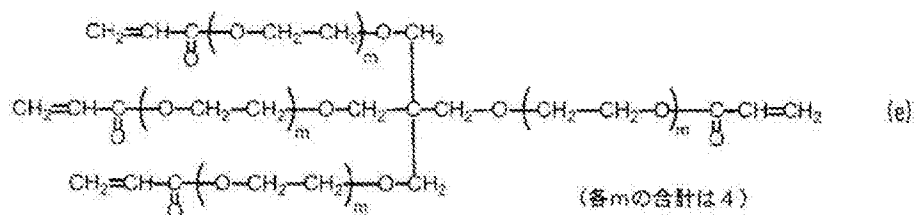
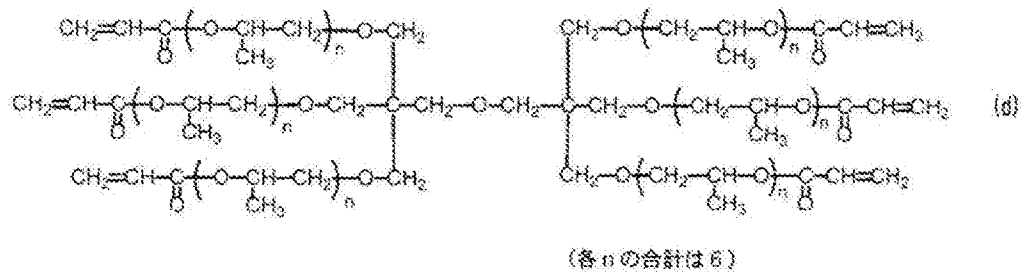
[0134] また、式 (Z-4) 又は式 (Z-5) で表される化合物の重合性化合物中における全含有量としては、20 質量%以上が好ましく、50 質量%以上がより好ましい。

[0135] 式 (Z-4) 又は式 (Z-5) 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、開環骨格の末端ヒドロキシ基に、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、当業者は容易に式 (Z-4) 又は式 (Z-5) で表される化合物を合成することができる。

[0136] 式 (Z-4) 又は式 (Z-5) 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

[化24]



[0139] 式(Z-4)、(Z-5)で表される重合性化合物の市販品としては、例えばサートマー(株)製のエチレンオキシ鎖を4個有する4官能アクリレートであるSR-494、日本化薬(株)製のペンチレンオキシ鎖を6個有する6官能アクリレートであるDPCA-60、イソブチレンオキシ鎖を3個有する3官能アクリレートであるTPA-330などが挙げられる。

[0140] 重合性化合物は、特公昭48-41708号公報、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。また、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付加重合性化合物類も好ましい。

重合性化合物の市販品としては、ウレタンオリゴマーUAS-10、UAB-140（山陽国策パルプ（株）製）、U-4HA、U-6LPA、UA-32P、U-10HA、U-10PA、UA-122P、UA-1100H、UA-7200（新中村化学工業（株）製）、DPHA-40H（日本化薬（株）製）、UA-306H、UA-306T、UA-306I、AH-600、T-600、AI-600（共栄社化学（株）製）、UA-9050、UA-9048（BASF社製）などが挙げられる。

[0141] 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、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、感度の観点では、1分子あたりの不飽和基含量が多い構造が好ましく、多くの場合は2官能以上が好ましい。また、形成体の強度を高める観点では、3官能以上の重合性化合物が好ましい。また、官能数および種類の異なる化合物を併用することも好ましい。さらに、3官能以上の重合性化合物であって、エチレンオキサイド鎖長の異なる重合性化合物を併用することも好ましい。また、組成物に含まれる他の成分（例えば、光重合開始剤、樹脂等）との相溶性や分散性に対しても、重合性化合物の選択および／または使用法は好ましい要因であり、例えば、低純度化合物の使用や2種類以上の併用により、相溶性などを向上することができる。

[0142] 重合性化合物の含有量は、組成物の全固形分に対して、1～80質量%が好ましい。下限は、3質量%以上が好ましく、5質量%以上がより好ましい。上限は、70質量%以下がより好ましく、60質量%以下が更に好ましい。

[0143] （エポキシ基を有する化合物）

本発明では、硬化性化合物として、エポキシ基を有する化合物を用いることもできる。エポキシ基を有する化合物は、1分子内にエポキシ基を1つ以

上有する化合物が挙げられ、2つ以上有する化合物が好ましい。エポキシ基は、1分子内に1～100個有することが好ましい。上限は、例えば、10個以下とすることもでき、5個以下とすることもできる。下限は、2個以上が好ましい。

[0144] エポキシ基を有する化合物は、エポキシ当量（＝エポキシ基を有する化合物の分子量／エポキシ基の数）が500g／当量以下であることが好ましく、100～400g／当量であることがより好ましく、100～300g／当量であることがさらに好ましい。

[0145] エポキシ基を有する化合物は、低分子化合物（例えば、分子量1000未満）でもよいし、高分子化合物（*macromolecule*）（例えば、分子量1000以上、ポリマーの場合は、重量平均分子量が1000以上）のいずれでもよい。エポキシ基を有する化合物の重量平均分子量は、200～100000が好ましく、500～50000がより好ましい。重量平均分子量の上限は、10000以下が好ましく、5000以下がより好ましく、3000以下が更に好ましい。

[0146] エポキシ基を有する化合物は、特開2013-011869号公報の段落番号0034～0036、特開2014-043556号公報の段落番号0147～0156、特開2014-089408号公報の段落番号0085～0092に記載された化合物を用いることもできる。これらの内容は、本明細書に組み込まれる。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、jER825、jER827、jER828、jER834、jER1001、jER1002、jER1003、jER1055、jER1007、jER1009、jER1010（以上、三菱化学（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、三菱化学（株）製）、EPICLON830、EPICLON835（以上

、D I C（株）製）、L C E－2 1、R E－6 0 2 S（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、j E R 1 5 2、j E R 1 5 4、j E R 1 5 7 S 7 0、j E R 1 5 7 S 6 5（以上、三菱化学（株）製）、E P I C L O N N－7 4 0、E P I C L O N N－7 7 0、E P I C L O N N－7 7 5（以上、D I C（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、E P I C L O N N－6 6 0、E P I C L O N N－6 6 5、E P I C L O N N－6 7 0、E P I C L O N N－6 7 3、E P I C L O N N－6 8 0、E P I C L O N N－6 9 0、E P I C L O N N－6 9 5（以上、D I C（株）製）、E O C N－1 0 2 0（日本化薬（株）製）等であり、脂肪族エポキシ樹脂としては、A D E K A R E S I N E P－4 0 8 0 S、同E P－4 0 8 5 S、同E P－4 0 8 8 S（以上、（株）A D E K A製）、セロキサイド2 0 2 1 P、セロキサイド2 0 8 1、セロキサイド2 0 8 3、セロキサイド2 0 8 5、E H P E 3 1 5 0、E P O L E A D P B 3 6 0 0、同P B 4 7 0 0（以上、（株）ダイセル製）、デナコール E X－2 1 2 L、E X－2 1 4 L、E X－2 1 6 L、E X－3 2 1 L、E X－8 5 0 L（以上、ナガセケムテックス（株）製）等である。その他にも、A D E K A R E S I N E P－4 0 0 0 S、同E P－4 0 0 3 S、同E P－4 0 1 0 S、同E P－4 0 1 1 S（以上、（株）A D E K A製）、N C－2 0 0 0、N C－3 0 0 0、N C－7 3 0 0、X D－1 0 0 0、E P P N－5 0 1、E P P N－5 0 2（以上、（株）A D E K A製）、j E R 1 0 3 1 S（三菱化学（株）製）等が挙げられる。

[0147] エポキシ基を有する化合物は、特開2 0 0 9－2 6 5 5 1 8号公報の段落番号0 0 4 5等に記載の化合物を用いることもできる。これらの内容は本明細書に組み込まれる。

[0148] エポキシ基を有する化合物の含有量は、組成物の全固形分に対して、1～8 0質量%が好ましい。下限は、3質量%以上が好ましく、5質量%以上がより好ましい。上限は、7 0質量%以下が好ましく、6 0質量%以下がより

好ましい。エポキシ基を有する化合物は、1種類のみでもよく、2種類以上でもよい。2種類以上の場合、合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0149] <<光重合開始剤>>

本発明の組成物は、光重合開始剤を含有することができる。特に、組成物が、重合性化合物を含む場合、光重合開始剤を含有することが好ましい。光重合開始剤としては、特に制限はなく、公知の光重合開始剤の中から適宜選択することができる。例えば、紫外線領域から可視領域の光線に対して感光性を有するものが好ましい。光重合開始剤は、光ラジカル重合開始剤が好ましい。また、光重合開始剤は、約300nm～800nm（330nm～500nmがより好ましい。）の範囲内に少なくとも約50のモル吸光係数を有する化合物を、少なくとも1種類含有していることが好ましい。

[0150] 光重合開始剤としては、例えば、ハロゲン化炭化水素誘導体（例えば、トリアジン骨格を有するもの、オキサジアゾール骨格を有するものなど）、アシルホスフィンオキサイド等のアシルホスフィン化合物、ヘキサアリアルビイミダゾール、オキシム誘導体等のオキシム化合物、有機過酸化物、チオ化合物、ケトン化合物、芳香族オニウム塩、ケトオキシムエーテル、アミノアセトフェノン化合物、ヒドロキシアセトフェノンなどが挙げられる。トリアジン骨格を有するハロゲン化炭化水素化合物としては、例えば、若林ら著、*Bull. Chem. Soc. Japan*, 42、2924（1969）記載の化合物、英国特許1388492号明細書記載の化合物、特開昭53-133428号公報記載の化合物、独国特許3337024号明細書記載の化合物、F. C. Schaeferら著の*J. Org. Chem.* ; 29、1527（1964）記載の化合物、特開昭62-58241号公報記載の化合物、特開平5-281728号公報記載の化合物、特開平5-34920号公報記載の化合物、米国特許第4212976号明細書に記載されている化合物、などが挙げられる。

[0151] また、露光感度の観点から、トリハロメチルトリアジン化合物、ベンジルジメチルケタール化合物、 α -ヒドロキシケトン化合物、 α -アミノケトン

化合物、アシルホスフィン化合物、フォスフィンオキサイド化合物、メタロセン化合物、オキシム化合物、トリアリルイミダゾールダイマー、オニウム化合物、ベンゾチアゾール化合物、ベンゾフェノン化合物、アセトフェノン化合物及びその誘導体、シクロペンタジエンーベンゼンー鉄錯体及びその塩、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。

[0152] 光重合開始剤としては、ヒドロキシアセトフェノン化合物、アミノアセトフェノン化合物、及び、アシルホスフィン化合物も好適に用いることができる。より具体的には、例えば、特開平10-291969号公報に記載のアミノアセトフェノン系開始剤、特許第4225898号公報に記載のアシルホスフィン系開始剤も用いることができる。ヒドロキシアセトフェノン系開始剤としては、IRGACURE 184、DAROCUR 1173、IRGACURE 500、IRGACURE 2959、IRGACURE 127（商品名：いずれもBASF社製）を用いることができる。アミノアセトフェノン系開始剤としては、市販品であるIRGACURE 907、IRGACURE 369、及び、IRGACURE 379、IRGACURE 379EG（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は、365nm又は405nm等の長波光源に吸収波長がマッチングされた特開2009-191179号公報に記載の化合物も用いることができる。

アシルホスフィン系開始剤としては、市販品であるIRGACURE 819やIRGACURE TPO（商品名：いずれもBASF社製）を用いることができる。

露光後の着色防止の観点からアシルホスフィン系開始剤が好ましい。

[0153] 光重合開始剤は、オキシム化合物を好ましく用いることもできる。オキシム化合物の具体例としては、特開2001-233842号公報に記載の化合物、特開2000-80068号公報記載の化合物、特開2006-342166号公報に記載の化合物、特開2016-21012号公報記載の化

合物を用いることができる。

[0154] 本発明において、好適に用いることのできるオキシム化合物としては、例えば、3-ベンゾイルオキシイミノブタン-2-オン、3-アセトキシイミノブタン-2-オン、3-プロピオニルオキシイミノブタン-2-オン、2-アセトキシイミノペンタン-3-オン、2-アセトキシイミノ-1-フェニルプロパン-1-オン、2-ベンゾイルオキシイミノ-1-フェニルプロパン-1-オン、3-(4-トルエンスルホニルオキシ)イミノブタン-2-オン、及び2-エトキシカルボニルオキシイミノ-1-フェニルプロパン-1-オンなどが挙げられる。また、J. C. S. Perkin II (1979年) pp. 1653-1660、J. C. S. Perkin II (1979年) pp. 156-162、Journal of Photopolymer Science and Technology (1995年) pp. 202-232、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、特開2006-342166号公報の各公報に記載の化合物等も挙げられる。市販品ではIRGACURE OXE01、IRGACURE OXE02、IRGACURE OXE03、IRGACURE OXE04（以上、BASF社製）も好適に用いられる。また、TR-PBG-304（常州強力電子新材料有限公司社製）、アデカアークルズNCI-930、アデカオプトマーN-1919（特開2012-14052号公報の光重合開始剤2）（（株）ADEKA製）も用いることができる。

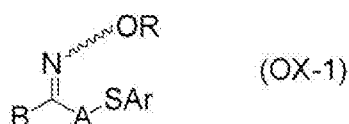
[0155] また上記記載以外のオキシム化合物として、カルバゾールN位にオキシムが連結した特表2009-519904号公報に記載の化合物、ベンゾフェノン部位にヘテロ置換基が導入された米国特許第7626957号公報に記載の化合物、色素部位にニトロ基が導入された特開2010-15025号公報及び米国特許公開2009-292039号記載の化合物、国際公開2009/131189号公報に記載のケトオキシム化合物、トリアジン骨格とオキシム骨格を同一分子内に含有する米国特許7556910号公報に記

載の化合物、405 nmに吸収極大を有しg線光源に対して良好な感度を有する特開2009-221114号公報記載の化合物、特開2014-137466号公報の段落番号0076～0079に記載された化合物などを用いてもよい。

好ましくは、例えば、特開2013-29760号公報の段落番号0274～0275を参酌することができ、この内容は本明細書に組み込まれる。

具体的には、オキシム化合物としては、下記式(OX-1)で表される化合物が好ましい。オキシム化合物は、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、オキシムのN-O結合が(Z)体のオキシム化合物であってもよく、(E)体と(Z)体との混合物であってもよい。

[0156] [化25]



[0157] 式(OX-1)中、RおよびBは各々独立に一価の置換基を表し、Aは二価の有機基を表し、Arはアリール基を表す。

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

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

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

式(OX-1)中、Bで表される一価の置換基としては、アリール基、複素環基、アリールカルボニル基、又は、複素環カルボニル基が好ましい。こ

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。

式(OX-1)中、Aで表される二価の有機基としては、炭素数1~12のアルキレン基、シクロアルキレン基、アルキニレン基が好ましい。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。

[0158] 本発明は、光重合開始剤として、フルオレン環を有するオキシム化合物を用いることもできる。フルオレン環を有するオキシム化合物の具体例としては、特開2014-137466号公報記載の化合物が挙げられる。この内容は本明細書に組み込まれる。

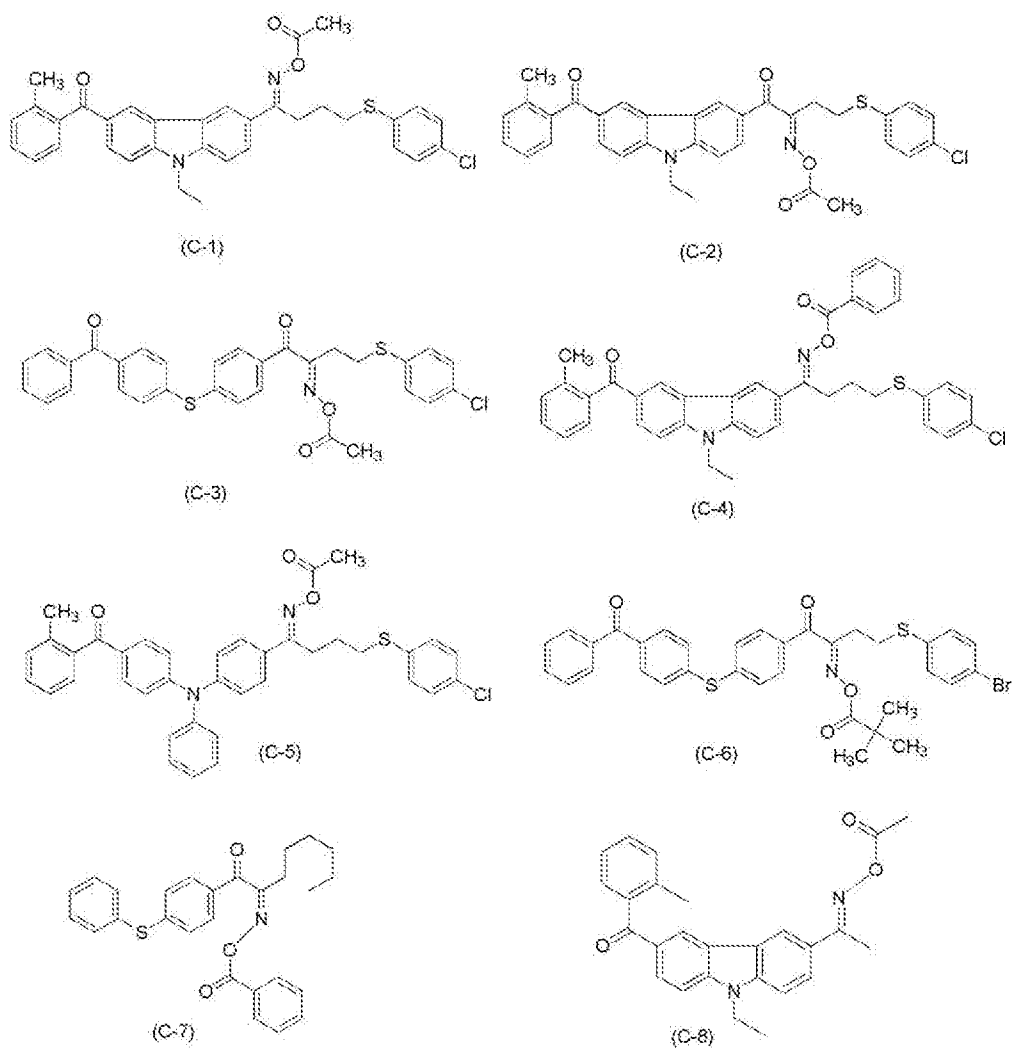
[0159] 本発明は、光重合開始剤として、フッ素原子を有するオキシム化合物を用いることもできる。フッ素原子を有するオキシム化合物の具体例としては、特開2010-262028号公報記載の化合物、特表2014-500852号公報記載の化合物24、36~40、特開2013-164471号公報記載の化合物(C-3)などが挙げられる。この内容は本明細書に組み込まれる。

[0160] 本発明は、光重合開始剤として、ニトロ基を有するオキシム化合物を用いることができる。ニトロ基を有するオキシム化合物は、二量体とすることも好ましい。ニトロ基を有するオキシム化合物の具体例としては、特開2013-114249号公報の段落番号0031~0047、特開2014-137466号公報の段落番号0008~0012、0070~0079に記載されている化合物、特許4223071号公報の段落番号0007~0025に記載されている化合物、アデカアークルズNCI-831((株)ADEKA製)が挙げられる。

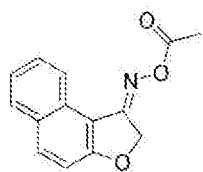
[0161] 本発明において好ましく使用されるオキシム化合物の具体例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されない。

[0162]

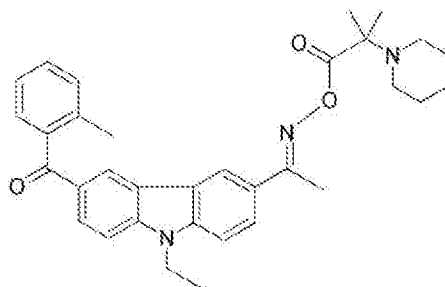
[化26]



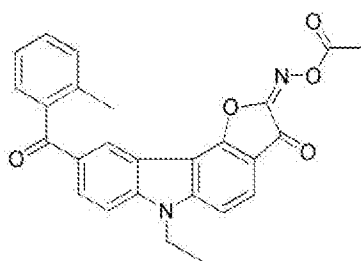
[化27]



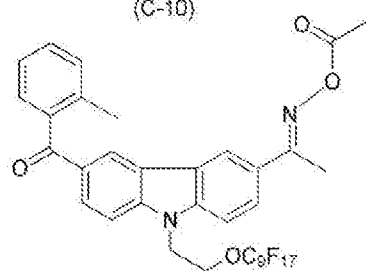
(C-9)



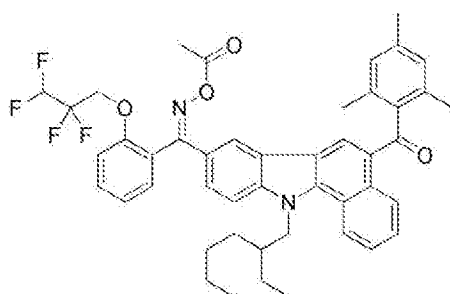
(C-10)



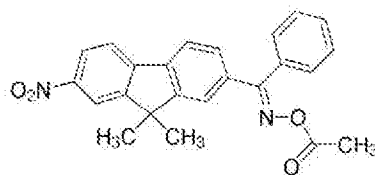
(C-11)



(C-12)



(C-13)



(C-14)

[0163] 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化合物が好ましく、360nm～480nmの波長領域に吸収波長を有する化合物がより好ましく、365nm及び405nmの吸光度が高い化合物が特に好ましい。

[0164] オキシム化合物は、365nm又は405nmにおけるモル吸光係数が、感度の観点から、1,000～300,000であることが好ましく、2,000～300,000であることがより好ましく、5,000～200,000であることが特に好ましい。化合物のモル吸光係数の測定は、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（株）製、Cary-5 spectrophotometer

r) 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。

[0165] 光重合開始剤の含有量は、組成物の全固形分に対し0.1～50質量%が好ましく、より好ましくは0.5～30質量%であり、さらに好ましくは1～20質量%である。この範囲で、より良好な感度とパターン形成性が得られる。組成物は、光重合開始剤を、1種類のみを含んでいてもよいし、2種類以上含んでいてもよい。2種類以上含む場合は、その合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0166] <<酸化防止剤>>

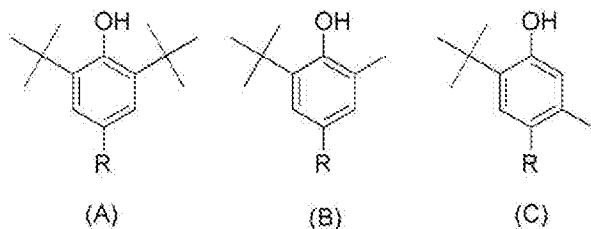
本発明の組成物は、酸化防止剤を含有することが好ましい。酸化防止剤としては、フェノール化合物、亜リン酸エステル化合物、チオエーテル化合物などが挙げられ、分子量500以上のフェノール化合物、分子量500以上の亜リン酸エステル化合物又は分子量500以上のチオエーテル化合物が好ましい。また、酸化防止剤は、フェノール化合物が好ましく、分子量500以上のフェノール化合物がより好ましい。なお、酸化防止剤は、重合禁止剤として機能しうることもある。

[0167] フェノール化合物としては、フェノール系酸化防止剤として知られる任意のフェノール化合物を使用することができる。好ましいフェノール化合物としては、ヒンダードフェノール化合物が挙げられる。特に、フェノール性ヒドロキシ基に隣接する部位（オルト位）に置換基を有する化合物が好ましい。前述の置換基としては炭素数1～22の置換又は無置換のアルキル基が好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、t-ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、イソオクチル基、2-エチルヘキシル基がより好ましい。また、同一分子内にフェノール基と亜リン酸エステル基を有する化合物も好ましい。

[0168] フェノール化合物は、多置換フェノール系化合物が好ましい。多置換フェノール系化合物は、大きく分けてその置換位置および構造の違う3種類（（

A) ヒンダードタイプ、(B) セミヒンダードタイプ、(C) レスヒンダードタイプ) がある。

[化28]



式 (A) ~ (C) において、Rは置換基であり、水素原子、ハロゲン原子、置換基を有してもよいアミノ基、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいアリールオキシ基、置換基を有してもよいアルキルアミノ基、置換基を有してもよいアリールアミノ基、置換基を有してもよいアルキルスルホニル基、置換基を有してもよいアリールスルホニル基などが挙げられ、なかでも置換基を有してもよいアミノ基、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいアリールオキシ基、置換基を有してもよいアルキルアミノ基、置換基を有してもよいアリールアミノ基が好ましい。

[0169] フェノール化合物は、上記式 (A) ~ (C) で表される構造が同一分子内に複数存在する化合物が好ましく、上記式 (A) ~ (C) で表される構造が同一分子内に2~4個存在する化合物がより好ましい。

[0170] フェノール化合物としては、例えばp-メトキシフェノール、ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、ピロガロール、tert-ブチルカテコール、4,4'-チオビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-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などが挙げられる。

市販品として入手できる代表例には、(A)としてはSumilizer

BHT（住友化学製）、Irganox 1010、1222（BASF社製）、アデカスタブAO-20、AO-50、AO-50F、AO-60、AO-60G、AO-330（（株）ADEKA製）などがあり、（B）としてはSumilizer BBM-S（住友化学（株）製）、Irganox 245（BASF社製）、アデカスタブAO-80（（株）ADEKA製）などがあり、（C）としてはアデカスタブAO-30、AO-40（（株）ADEKA製）などがある。

[0171] 亜リン酸エステル化合物としては、トリス〔2-〔〔2, 4, 8, 10-テトラキス（1, 1-ジメチルエチル）ジベンゾ〔d, f〕〔1, 3, 2〕ジオキサホスフェピン-6-イル〕オキシ〕エチル〕アミン、トリス〔2-〔〔4, 6, 9, 11-テトラ-tert-ブチルジベンゾ〔d, f〕〔1, 3, 2〕ジオキサホスフェピン-2-イル〕オキシ〕エチル〕アミン、および亜リン酸エチルビス（2, 4-ジtert-ブチル-6-メチルフェニル）からなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物が挙げられる。

[0172] 酸化防止剤は、上述したもののほか、アデカスタブ PEP-36A、アデカスタブ AO-412S（（株）ADEKA）などを用いることもできる。

[0173] 酸化防止剤の含有量は、組成物の全固形分に対して、0.01～20質量％が好ましく、0.3～15質量％がより好ましい。酸化防止剤は、1種類のみでもよく、2種類以上でもよい。2種類以上の場合、合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0174] <<シランカップリング剤>>

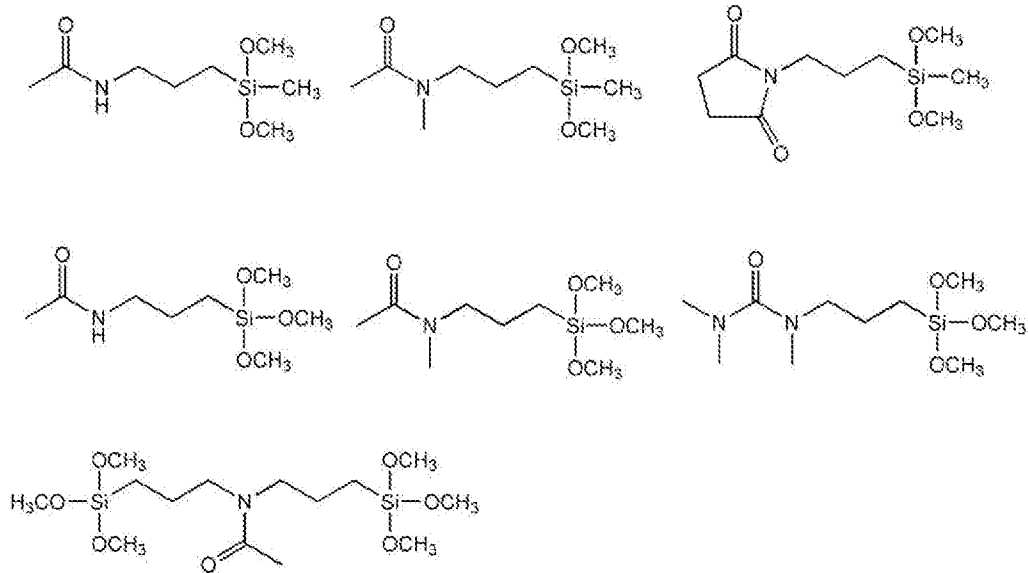
本発明の組成物は、シランカップリング剤を含有することができる。本発明において、「シランカップリング剤」は、加水分解性基とそれ以外の官能基とを有するシラン化合物を意味する。また、「加水分解性基」とは、珪素原子に直結し、加水分解反応及び／又は縮合反応によってシロキサン結合を生じ得る置換基をいう。加水分解性基としては、例えば、ハロゲン原子、アルコキシ基、アシルオキシ基などが挙げられ、アルコキシ基が好ましい。す

なわち、シランカップリング剤は、アルコキシシリル基を有する化合物が好ましい。また、加水分解性基以外の官能基は、樹脂との間で相互作用もしくは結合形成して親和性を示す基を有することが好ましい。例えば、(メタ)アクリロイル基、フェニル基、メルカプト基、エポキシ基、オキセタニル基が挙げられ、(メタ)アクリロイル基およびエポキシ基が好ましい。即ち、シランカップリング剤は、アルコキシシリル基と、(メタ)アクリロイル基および／またはエポキシ基と、を有する化合物が好ましい。

[0175] シランカップリング剤の具体例としては、例えば、1, 6-ビス(トリメトキシシリル)ヘキサン、トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、ヘキサメチルジシラザン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、p-スチリルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、N-2-(アミノメチルエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-トリエトキシシリル-N-(1, 3-ジメチル-ブチリデン)プロピルアミン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(ビニルベンジル)-2-アミノエチル-3-アミノプロピルトリメトキシシランの塩酸塩、トリス(トリメトキシシリルプロピル)イソシアヌレート、3-ウレイドプロピルトリエトキシシラン、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、ビス(トリエトキシシリル

プロピル) テトラスルフィド、3-イソシアネートプロピルトリエトキシシランなどが挙げられる。また、上記以外にアルコキシオリゴマーを用いることができる。また、下記化合物を用いることもできる。

[化29]



[0176] 市販品としては、信越シリコン（株）製のKBM-13、KBM-22、KBM-103、KBE-13、KBE-22、KBE-103、KBM-3033、KBE-3033、KBM-3063、KBM-3066、KBM-3086、KBE-3063、KBE-3083、KBM-3103、KBM-3066、KBM-7103、SZ-31、KPN-3504、KBM-1003、KBE-1003、KBM-303、KBM-402、KBM-403、KBE-402、KBE-403、KBM-1403、KBM-502、KBM-503、KBE-502、KBE-503、KBM-5103、KBM-602、KBM-603、KBM-903、KBE-903、KBE-9103、KBM-573、KBM-575、KBM-9659、KBE-585、KBM-802、KBM-803、KBE-846、KBE-9007、X-40-1053、X-41-1059A、X-41-1056、X-41-1805、X-41-1818、X-41-1810、X-40-2651、X-40-2655A、KR-513、KC

－89S、KR－500、KR－516、KR－517、X－40－9296、X－40－9225、X－40－9246、X－40－9250、KR－401N、X－40－9227、X－40－9247、KR－510、KR－9218、KR－213、X－40－2308、X－40－9238などが挙げられる。また、シランカップリング剤は、特開2009-288703号公報の段落番号0018～0036に記載の化合物、特開2009-242604号公報の段落番号0056～0066に記載の化合物が挙げられ、この内容は本明細書に組み込まれる。

[0177] シランカップリング剤の含有量は、組成物の全固形分に対して、0.01～15.0質量%が好ましく、0.05～10.0質量%がより好ましい。シランカップリング剤は、1種類のみでもよく、2種類以上でもよい。2種類以上の場合、合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0178] <<増感剤>>

本発明の組成物は、光重合開始剤のラジカル発生効率の向上、感光波長の長波長化の目的で、増感剤を含有していてもよい。増感剤としては、光重合開始剤に対し、電子移動機構又はエネルギー移動機構で増感させるものが好ましい。増感剤は、300nm～450nmの波長領域に吸収波長を有するものが挙げられる。具体的には、特開2010-106268号公報の段落番号0231～0253（対応する米国特許出願公開第2011/0124824号明細書の<0256>～<0273>）の説明を参酌でき、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

[0179] 増感剤の含有量は、組成物の全固形分に対して、0.1～20質量%が好ましく、0.5～15質量%がより好ましい。増感剤は、1種類のみでもよく、2種類以上でもよい。2種類以上の場合、合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0180] <<共増感剤>>

本発明の組成物は、更に共増感剤を含有することも好ましい。共増感剤は、光重合開始剤や増感剤の活性放射線に対する感度を一層向上させる、ある

いは、重合性化合物の重合阻害を抑制する等の作用を有する。共増感剤としては、具体的には、特開2010-106268号公報の段落番号0254～0257（対応する米国特許出願公開第2011/0124824号明細書の<0277>～<0279>）の説明を参酌でき、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

[0181] 共増感剤の含有量は、重合成長速度と、硬化速度の向上の観点から、組成物の全固形分に対して、0.1～30質量%が好ましく、1～25質量%がより好ましく、1.5～20質量%が更に好ましい。共増感剤は1種類のみでもよく、2種類以上でもよい。2種類以上の場合、合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0182] <<重合禁止剤>>

本発明の組成物は、組成物の製造中あるいは保存中において、エチレン性不飽和結合を有する基を有する化合物（例えば、重合性化合物など）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。重合禁止剤は、ハイドロキノン、p-メトキシフェノール、ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、ピロガロール、tert-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-tert-ブチルフェノール）、2,2'-メチレンビス（4-メチル-6-tert-ブチルフェノール）、N-ニトロソフェニルヒドロキシアミン塩（アンモニウム塩、第一セリウム塩等）が挙げられる。中でも、p-メトキシフェノールが好ましい。なお、重合禁止剤は、酸化防止剤として機能しうることもある。

[0183] 重合禁止剤の含有量は、光重合開始剤100質量部に対して、0.01質量部～10質量部が好ましく、0.01～8質量部がより好ましく、0.01～5質量部が最も好ましい。

[0184] <<界面活性剤>>

本発明の組成物は、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。

[0185] 特に、本発明の組成物が、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組成物を適用した塗布液を用いて膜形成する場合においては、被塗布面と塗布液との界面張力を低下させることにより、被塗布面への濡れ性が改善され、被塗布面への塗布性が向上する。このため、少量の液量で数 μm 程度の薄膜を形成した場合であっても、厚みムラの小さい均一厚の膜形成をより好適に行える点で有効である。

[0186] フッ素系界面活性剤のフッ素含有率は、3～40質量%が好ましい。下限は、5質量%以上が好ましく、7質量%以上が更に好ましい。上限は、30質量%以下が好ましく、25質量%以下が更に好ましい。フッ素含有率が上述した範囲内である場合は、塗布膜の厚さの均一性や省液性の点で効果的であり、溶解性も良好である。

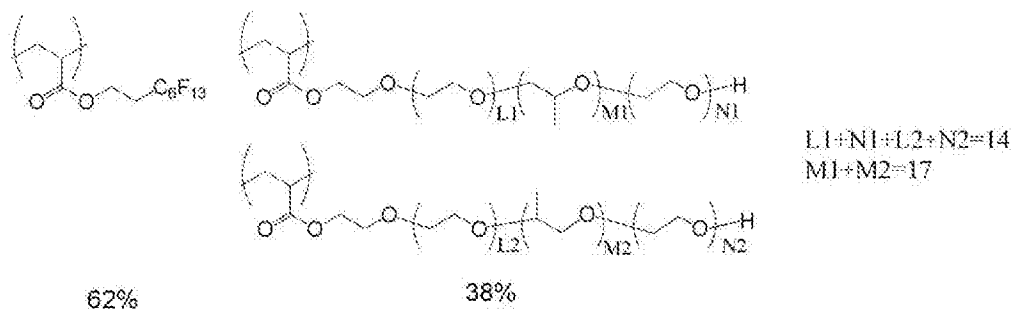
フッ素系界面活性剤として具体的には、特開2014-41318号公報の段落番号0060～0064（対応する国際公開2014/17669号公報の段落番号0060～0064）等に記載の界面活性剤、特開2011-132503号公報の段落番号0117～0132に記載の界面活性剤が挙げられ、これらの内容は本明細書に組み込まれる。フッ素系界面活性剤の市販品としては、例えば、メガファック F-171、同F-172、同F-173、同F-176、同F-177、同F-141、同F-142、同F-143、同F-144、同R30、同F-437、同F-475、同F-479、同F-482、同F-554、同F-780（以上、DIC（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SC-101、同SC-103、同SC-104、同SC-105、同SC-1068、同SC-381、同SC-383、同S-393、同KH-40（以上、旭硝子（株）製）、PolyFox PF636、PF656、PF6320、PF65

20、PF7002（以上、OMNOVA社製）等が挙げられる。フッ素系界面活性剤は、特開2015-117327号公報の段落番号0015～0158に記載の化合物を用いることもできる。また、下記化合物をフッ素系界面活性剤として用いることもできる。

[0187] また、フッ素系界面活性剤は、フッ素原子を含有する官能基を持つ分子構造で、熱を加えると官能基の部分が切れてフッ素原子が揮発するアクリル系化合物も好適に使用できる。フッ素原子の官能基を持つ分子構造で、熱を加えると官能基の部分が切断されてフッ素原子が揮発するアクリル系化合物としてはDIC（株）製のメガファックDSシリーズ（化学工業日報、2016年2月22日）（日経産業新聞、2016年2月23日）、例えばメガファックDS-21を用いてもよい。

[0188] フッ素系界面活性剤として、ブロックポリマーを用いることもできる。例えば特開2011-89090号公報に記載された化合物が挙げられる。フッ素系界面活性剤としては、フッ素原子を有する（メタ）アクリレート化合物に由来する繰り返し単位と、アルキレンオキシ基（好ましくはエチレンオキシ基、プロピレンオキシ基）を2以上（好ましくは5以上）有する（メタ）アクリレート化合物に由来する繰り返し単位とを含む、含フッ素高分子化合物も好ましく用いることができる。下記化合物も本発明で用いられるフッ素系界面活性剤として例示される。

[化30]



上記の化合物の重量平均分子量は、好ましくは3,000～50,000であり、例えば、14,000である。上記の化合物中、繰り返し単位の割

合を示す％は質量％である。

[0189] また、フッ素系界面活性剤として、エチレン性不飽和結合を有する基を側鎖に有する含フッ素重合体を用いることもできる。具体例としては、特開2010-164965号公報の段落番号0050～0090および0289～0295に記載された化合物、例えばDIC（株）製のメガファックRS-101、RS-102、RS-718K、RS-72-K等が挙げられる。フッ素系界面活性剤として、特開2015-117327号公報の段落番号0015～0158に記載の化合物を用いることもできる。

[0190] ノニオン系界面活性剤としては、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並びにそれら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リルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、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、ソルビタン脂肪酸エステル（BASF社製のプルロニックL10、L31、L61、L62、10R5、17R2、25R2、テトロニック304、701、704、901、904、150R1）、パイオニンD-6512、D-6414、D-6112、D-6115、D-6120、D-6131、D-6108-W、D-6112-W、D-6115-W、D-6115-X、D-6120-X（竹本油脂（株）製）等が挙げられる。

カチオン系界面活性剤としては、オルガノシロキサンポリマーKP341（信越化学工業（株）製）、（メタ）アクリル酸系（共）重合体ポリフローン○.75、N○.90、N○.95（共栄社化学（株）製）、W001（裕商（株）製）等が挙げられる。

アニオン系界面活性剤としては、W004、W005、W017（裕商（株）製）等が挙げられる。

シリコーン系界面活性剤としては、例えば、東レ・ダウコーニング（株）

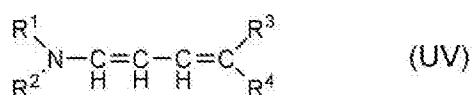
製「トーレシリコーンDC3PA」、「トーレシリコーンSH7PA」、「トーレシリコーンDC11PA」、「トーレシリコーンSH21PA」、「トーレシリコーンSH28PA」、「トーレシリコーンSH29PA」、「トーレシリコーンSH30PA」、「トーレシリコーンSH8400」、モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ（株）製「TSF-4440」、「TSF-4300」、「TSF-4445」、「TSF-4460」、「TSF-4452」、信越シリコーン（株）製「KP341」、「KF6001」、「KF6002」、ビックケミー（株）製「BYK307」、「BYK323」、「BYK330」等が挙げられる。

[0191] 界面活性剤の含有量は、組成物の全固形分に対して、0.001質量%～5.0質量%が好ましく、0.005～3.0質量%がより好ましい。界面活性剤は、1種類のみでもよく、2種類以上でもよい。2種類以上の場合には、合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0192] <<紫外線吸収剤>>

本発明の組成物は、紫外線吸収剤を含有してもよい。紫外線吸収剤は、共役ジエン系化合物が好ましく、下記式（UV）で表される化合物がより好ましい。

[化31]



[0193] 式（UV）において、R¹及びR²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、R¹とR²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。

R¹及びR²は、R¹及びR²が結合する窒素原子と共に、環状アミノ基を形成してもよい。環状アミノ基としては、例えば、ピペリジノ基、モルホリノ基、ピロリジノ基、ヘキサヒドロアゼピノ基、ピペラジノ基等が挙げられる。

R¹及びR²は、各々独立に、炭素原子数1～20のアルキル基が好ましく、

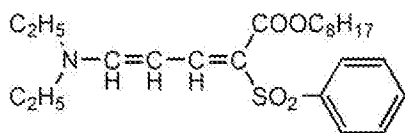
炭素原子数 1 ～ 10 のアルキル基がより好ましく、炭素原子数 1 ～ 5 のアルキル基がさらに好ましい。

R^3 及び R^4 は、電子求引基を表す。ここで電子求引基は、ハメットの置換基定数 σ_p 値（以下、単に「 σ_p 値」という。）が、0.20 以上 1.0 以下の電子求引基である。好ましくは、 σ_p 値が 0.30 以上 0.8 以下の電子求引基である。 R^3 及び R^4 は互いに結合して環を形成してもよい。 R^3 及び R^4 は、アシル基、カルバモイル基、アルキルオキシカルボニル基、アリーールオキシカルボニル基、シアノ基、ニトロ基、アルキルスルホニル基、アリーールスルホニル基、スルホニルオキシ基、スルファモイル基が好ましく、アシル基、カルバモイル基、アルキルオキシカルボニル基、アリーールオキシカルボニル基、シアノ基、アルキルスルホニル基、アリーールスルホニル基、スルホニルオキシ基、スルファモイル基がより好ましい。

上記の R^1 、 R^2 、 R^3 、及び R^4 の少なくとも 1 つは、連結基を介して、ビニル基と結合したモノマーより導かれるポリマーの形になっていてもよい。他のモノマーとの共重合体であっても良い。

[0194] 式 (UV) で示される紫外線吸収剤の具体例としては、下記化合物が挙げられる。式 (UV) で示される紫外線吸収剤の置換基の説明は、WO 2009/123109 A の段落番号 0024 ～ 0033（対応する米国特許出願公開第 2011/0039195 号明細書の <0040> ～ <0059>）の記載を参酌でき、これらの内容は本明細書に組み込まれる。式 (I) で表される化合物の好ましい具体例は、WO 2009/123109 A の段落番号 0034 ～ 0037（対応する米国特許出願公開第 2011/0039195 号明細書の <0060>）の例示化合物 (1) ～ (14) の記載を参酌でき、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

[化 32]



[0195] 紫外線吸収剤の市販品としては、例えば、UV503（大東化学（株）製）などが挙げられる。また、紫外線吸収剤は、アミノジエン系化合物、サリシレート系化合物、ベンゾフェノン系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物、アクリロニトリル系化合物、トリアジン系化合物等の紫外線吸収剤を用いることができる。具体例としては特開2013-68814号に記載の化合物が挙げられる。ベンゾトリアゾール系化合物としてはミヨシ油脂製のMYUAシリーズ（化学工業日報、2016年2月1日）を用いてもよい。

紫外線吸収剤の含有量は、組成物の全固形分に対して、0.1～10質量%が好ましく、0.1～5質量%がより好ましく、0.1～3質量%が特に好ましい。また、本発明においては、紫外線吸収剤は、1種類のみでもよく、2種類以上でもよい。2種類以上の場合、合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0196] <<その他の添加剤>>

本発明の組成物は、更に、可塑剤や感脂化剤等の公知の添加剤を含有することができる。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挙げられる。可塑剤の含有量は、硬化性化合物と樹脂との合計質量に対し10質量%以下が好ましい。

[0197] また、本発明の組成物は、着色剤を含有することができる。着色剤は、顔料であってもよく、染料であってもよい。着色剤の含有量は、組成物の全固形分に対して、0.1～70質量%が好ましく、1～50質量%がより好ましく、10～40質量%がさらに好ましい。着色剤は、1種類のみでもよく、2種類以上でもよい。2種類以上の場合、合計量が上記範囲となることが好ましい。本発明の組成物は、着色剤を実質的に含有しないこともできる。着色剤を実質的に含有しないとは、組成物の全固形分に対して、0.1質量%以下が好ましく、0.05質量%以下がより好ましく、含有しないことがさらに好ましい。

[0198] <<遠赤外線透過性組成物の調製方法>>

本発明の遠赤外線透過性組成物は、前述の成分を混合して調製できる。

遠赤外線透過性組成物の調製に際しては、各成分を一括配合してもよいし、各成分を溶剤に溶解または分散した後に逐次配合してもよい。また、配合する際の投入順序や作業条件は特に制約を受けない。

例えば、高屈折率粒子を媒質（好ましくは溶剤および樹脂）中で分散させて分散液を調製し、得られた分散液と他の成分（例えば、バインダー、硬化性化合物など）とを混合して遠赤外線透過性組成物を調製することもできる。

[0199] また、高屈折率粒子を分散させるプロセスとしては、高屈折率粒子の分散に用いる機械力として圧縮、圧搾、衝撃、剪断、キャビテーションなどを使用するプロセスが挙げられる。これらプロセスの具体例としては、ビーズミル、サンドミル、ロールミル、ボールミル、ペイントシェーカー、マイクロフルイダイザー、高速インペラー、サンドグライnder、フロージェットミキサー、高圧湿式微粒化、超音波分散などが挙げられる。また、サンドミル（ビーズミル）における高屈折率粒子の粉砕においては、径の小さいビーズを使用する、ビーズの充填率を大きくする事等により粉砕効率を高めた条件で処理することが好ましい。粉砕処理後にろ過、遠心分離などで粗粒子を除去することも好ましい。「分散技術大全、株式会社情報機構発行、2005年7月15日」や「サスペンション（固／液分散系）を中心とした分散技術と工業的応用の実際 総合資料集、経営開発センター出版部発行、1978年10月10日」、特開2015-157893号公報の段落番号0022に記載のプロセス及び分散機を好適に使用することが出来る。また、高屈折率粒子を分散させるプロセスにおいては、ソルトミリング工程での微細化処理を行ってもよい。ソルトミリング工程に用いられる素材、機器、処理条件等は例えば特開2015-194521号公報、特開2012-046629号公報に記載のものを使用することができる。

[0200] 遠赤外線透過性組成物の調製にあたり、異物の除去や欠陥の低減などの目

的で、各成分を混合後の組成物をフィルタでろ過することが好ましい。フィルタとしては、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、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）等のフッ素樹脂、ナイロン（例えばナイロンー6、ナイロンー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）等を用いた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）およびナイロンが好ましい。

フィルタの孔径は、0.01~7.0 μm 程度が適しており、好ましくは0.01~3.0 μm 程度、さらに好ましくは0.05~0.5 μm 程度である。この範囲とすることにより、微細な異物を確実に除去することが可能となる。また、ファイバ状のろ材を用いることも好ましく、ろ材としては例えばポリプロピレンファイバ、ナイロンファイバ、グラスファイバ等が挙げられ、具体的にはロキテクノ（株）製のSBPタイプシリーズ（SBP008など）、TPRタイプシリーズ（TPR002、TPR005など）、SHPXタイプシリーズ（SHPX003など）のフィルタカートリッジを用いることができる。

[0201] 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よい。その際、第1のフィルタでのろ過は、1回のみでもよいし、2回以上行ってもよい。

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、日本ポール株式会社（DFA4201NXYなど）、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。

例えば、第1のフィルタでのろ過は、分散液のみで行い、他の成分を混合

した後で、第2のろ過を行ってもよい。

[0202] <<遠赤外線透過性組成物の用途>>

本発明の遠赤外線透過性組成物は、遠赤外線透過フィルタなどに好ましく用いることができる。具体的には、波長1～14 μm の範囲（好ましくは、波長3～5または8～12 μm の範囲）における遠赤外線を透過させる遠赤外線透過フィルタなどに好ましく用いることができる。より具体的には、遠赤外線を利用した検査機器やセンサなどに用いる遠赤外線透過フィルタ、集電センサなどの遠赤外線を利用したセンサなどに用いる遠赤外線透過フィルタ、遠赤外線透過率を測定する際の基板材料などに好ましく用いることができる。また、本発明の遠赤外線透過性組成物は、反射防止膜として用いることもできる。

[0203] 本発明の遠赤外線透過性組成物は、基板に塗布などの方法で適用したり、射出、プレスおよび押出しなどの各種成形方法を用いて、遠赤外線透過性に優れた形成体を製造することができる。また、形成体は、公知のセラミックの製造法を用いて製造することもできる。具体的には金型プレス成形法、ラバープレス法、射出成形法、スリップキャスト法、押出成形法などが挙げられる。

[0204] 本発明の遠赤外線透過性組成物は、波長1～14 μm の範囲（好ましくは、波長3～5または8～12 μm の範囲）における遠赤外線を透過させる遠赤外線透過フィルタなどに好ましく用いることができる。また、赤外線カメラや、固体撮像素子に組み込んで用いることもできる。

遠赤外線透過フィルタは、本発明の遠赤外線透過性組成物のみで形成することもできる。また、本発明の遠赤外線透過性組成物と、他の基板とを組み合わせ、遠赤外線透過フィルタとすることもできる。例えば、基板（例えば、Ge基板やSi基板など）に、本発明の遠赤外線透過性組成物を適用して形成した積層体を、遠赤外線透過フィルタとして用いることも好ましい。

[0205] <形成体>

次に、本発明の形成体について説明する。本発明の形成体は、波長10 μ

mにおける屈折率が1.3～5.0である粒子（高屈折率粒子）を含む。高屈折率粒子の波長10 μm における屈折率の下限は、1.35以上が好ましく、1.4以上がより好ましい。上限は、4.5以下が好ましく、4.0以下がより好ましい。本発明の形成体は、上述した本発明の遠赤外線透過性組成物を用いて得られたものであることが好ましい。

[0206] 本発明の形成体に含まれる高屈折率粒子の平均一次粒子径は、100 μm 以下が好ましく、50 μm 以下がより好ましい。下限は、たとえば、0.001 μm 以上とすることができ、0.01 μm 以上とすることもできる。高屈折率粒子の詳細については、上述した遠赤外線透過性組成物で説明した範囲と同様であり、好ましい範囲も同様である。

[0207] 本発明の形成体は、上述した粒子のほか、更に有機材料を含んでいてもよい。有機材料としては、上述した遠赤外線透過性組成物で説明した材料が挙げられる。例えば、硬化性化合物に由来する有機材料（例えば、硬化性化合物の硬化物）、樹脂などが挙げられる。

[0208] 本発明の形成体は、波長8～14 μm の範囲における平均屈折率が1.3～5.0であることが好ましい。下限は、1.35以上が好ましく、1.4以上がより好ましい。上限は、4.5以下が好ましく、4.0以下がより好ましい。

本発明の形成体は、波長10 μm における屈折率が1.3～5.0であることが好ましい。下限は、1.35以上が好ましく、1.4以上がより好ましい。上限は、4.5以下が好ましく、4.0以下がより好ましい。

本発明の形成体は、波長8～14 μm のすべての範囲において、屈折率が1.3～5.0であることが好ましい。下限は、1.35以上が好ましく、1.4以上がより好ましい。上限は、4.5以下が好ましく、4.0以下がより好ましい。

なお、形成体の屈折率および平均屈折率は、J. A. Woollam社製IR-VASEを用いて測定した値である。また、測定サンプルの波長8～14 μm の範囲における屈折率の平均値を、上記平均屈折率とした。

[0209] 本発明の形成体は、波長 $8\sim 14\mu\text{m}$ の範囲における平均透過率が、 $40\sim 99\%$ であることが好ましい。下限は、 45% 以上が好ましく、 50% 以上がより好ましい。上限は、 97% 以下が好ましく、 95% 以下がより好ましい。

本発明の形成体の波長 $10\mu\text{m}$ における透過率は、 $40\sim 99\%$ であることが好ましい。下限は、 45% 以上が好ましく、 50% 以上がより好ましい。上限は、 97% 以下が好ましく、 95% 以下がより好ましい。

本発明の形成体は、波長 $8\sim 14\mu\text{m}$ のすべての範囲において、平均透過率が、 $40\sim 99\%$ であることが好ましい。下限は、 45% 以上が好ましく、 50% 以上がより好ましい。上限は、 97% 以下が好ましく、 95% 以下がより好ましい。

なお、形成体の透過率および平均透過率は、N I C O L E T 6 7 0 0 F T - I R (T h e r m o S c i e n t i f i c 製)を用いて測定した値である。また、測定サンプルの波長 $8\sim 14\mu\text{m}$ の範囲における透過率の平均値を上記平均透過率とした。

[0210] 本発明の形成体の形状は、特に限定はない。用途に応じて適宜調整できる。例えば、膜状、板状またはレンズ状が挙げられる。膜状の形成体の場合、厚みは、 $0.1\sim 5.0\mu\text{m}$ が好ましく、 $0.2\sim 4.0\mu\text{m}$ がより好ましく、 $0.3\sim 3.0\mu\text{m}$ がさらに好ましい。板状の形成体の場合、厚みは、 $100\sim 10000\mu\text{m}$ が好ましく、 $200\sim 8000\mu\text{m}$ がより好ましく、 $500\sim 5000\mu\text{m}$ がさらに好ましい。レンズ状の形成体は、凹レンズであってもよく、凸レンズであってもよい。レンズの厚みは適宜調整することができる。

[0211] 膜状の形成体は、波長 $10\mu\text{m}$ における屈折率が $1.3\sim 5.0$ である粒子（高屈折率粒子）と媒質とを含む組成物（好ましくは、本発明の遠赤外線透過性組成物）を、基板に適用して組成物層を形成する工程を経て製造できる。また、必要に応じて、組成物層を乾燥する工程、組成物層を硬化する工程、組成物層に対してパターンを形成する工程などを行ってもよい。本発明

においては、組成物層を乾燥する工程および組成物層を硬化する工程の少なくとも一方の工程を有することが好ましい。

形成体は、基板から剥離して用いてもよく、基板に積層された状態で用いてもよい。

[0212] 組成物層を形成する工程において、基板への組成物の適用方法としては、公知の方法を用いることができる。例えば、滴下法（ドロップキャスト）；スリットコート法；スプレー法；ロールコート法；回転塗布法（スピンコーティング）；流延塗布法；スリットアンドスピン法；プリウェット法（たとえば、特開2009-145395号公報に記載されている方法）；インクジェット（例えばオンデマンド方式、ピエゾ方式、サーマル方式）、ノズルジェット等の吐出系印刷、フレキソ印刷、スクリーン印刷、グラビア印刷、反転オフセット印刷、メタルマスク印刷法などの各種印刷法；金型等を用いた転写法；ナノインプリント法などが挙げられる。インクジェットでの適用方法としては、特に限定されず、例えば「広がる・使えるインクジェットー特許に見る無限の可能性ー、2005年2月発行、住ベテクノリサーチ」に示された特許公報に記載の方法（特に115ページ～133ページ）や、特開2003-262716号公報、特開2003-185831号公報、特開2003-261827号公報、特開2012-126830号公報、特開2006-169325号公報などに記載の方法が挙げられる。

[0213] 組成物層を乾燥する工程において、乾燥条件としては、組成物層に含まれる媒質の種類や含有量によって適宜調整することができる。例えば、60～150℃の温度で、30秒間～15分間が好ましい。

[0214] 組成物層を硬化する工程において、硬化処理としては特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。例えば、露光処理、加熱処理などが好適に挙げられる。

[0215] 露光処理に用いることができる放射線（光）としては、g線、i線等の紫外線が好ましく（特に好ましくはi線）用いられる。照射量（露光量）は、例えば、0.03～2.5 J/cm²が好ましく、0.05～1.0 J/cm²

がより好ましい。

露光時における酸素濃度については適宜選択することができ、大気下で行う他に、例えば酸素濃度が19体積%以下の低酸素雰囲気下（例えば、好ましくは15体積%以下、より好ましくは5体積%以下、さらに好ましくは実質的に無酸素）で露光してもよく、酸素濃度が21体積%を超える高酸素雰囲気下（例えば、好ましくは22体積%以上、より好ましくは30体積%以上、さらに好ましくは50体積%以上）で露光してもよい。また、露光照度は適宜設定することが可能であり、通常 $1000\text{ W/m}^2 \sim 100000\text{ W/m}^2$ （例えば、好ましくは 5000 W/m^2 以上、より好ましくは 15000 W/m^2 以上、更に好ましくは 35000 W/m^2 ）の範囲から選択することができる。酸素濃度と露光照度は適宜条件を組み合わせるとよく、例えば、酸素濃度10体積%で照度 10000 W/m^2 、酸素濃度35体積%で照度 20000 W/m^2 などとすることができる。

[0216] 加熱処理における加熱温度は、 $100 \sim 260^\circ\text{C}$ が好ましい。下限は 120°C 以上が好ましく、 160°C 以上がより好ましい。上限は 240°C 以下が好ましく、 220°C 以下がより好ましい。加熱時間は、 $1 \sim 180$ 分が好ましい。下限は3分以上が好ましい。上限は120分以下が好ましい。加熱装置としては、特に制限はなく、公知の装置の中から、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ドライオーブン、ホットプレート、赤外線ヒーターなどが挙げられる。

[0217] パターンを形成する工程は、フォトリソグラフィ法で組成物層にパターンを形成してもよいし、ドライエッチング法で組成物層にパターンを形成してもよい。

[0218] フォトリソグラフィ法で組成物層にパターンを形成する場合、波長 $10\text{ }\mu\text{m}$ における屈折率が1.3～5.0である粒子（高屈折率粒子）と媒質とを含む組成物（好ましくは、本発明の遠赤外線透過性組成物）を、基板に適用して組成物層を形成する工程と、組成物層をパターン状に露光する工程と、未露光部を現像除去してパターンを形成する工程とを含む方法などが挙げら

れる。フォトリソグラフィ法を用いたパターン形成の場合、上述の組成物は、重合性化合物と、光重合開始剤と、アルカリ可溶性樹脂とを含むことが好ましい。

[0219] 組成物層を形成する工程は、上述した方法を用いて行うことができる。

組成物層をパターン状に露光する工程では、基板上の組成物層に対し、ステッパー等の露光装置を用いて、所定のマスクパターンを有するマスクを介して露光する方法が挙げられる。これにより、露光部分を硬化することができる。

[0220] 未露光部を現像除去する工程において、未露光部の現像除去は、現像液を用いて行うことができる。これにより、未露光部の組成物層が現像液に溶出し、光硬化した部分だけが残る。現像液としては、下地の回路などにダメージを起さない、アルカリ現像液が望ましい。現像液の温度は、例えば、20～30℃が好ましい。現像時間は、20～180秒が好ましく、20～90秒がより好ましい。

[0221] アルカリ現像液としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、*n*-プロピルアミン等の第一級アミン類、ジエチルアミン、ジ-*n*-ブチルアミン等の第二級アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三級アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、ジメチルビス（2-ヒドロキシエチル）アンモニウムヒドロキシド、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド、テトラペンチルアンモニウムヒドロキシド、テトラヘキシルアンモニウムヒドロキシド、テトラオクチルアンモニウムヒドロキシド、エチルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、ブチルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、メチルトリアミルアンモニウムヒドロキシド、ジブチルジペンチルアンモニウムヒドロキシド等のテトラアルキルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルフ

エニルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルベンジルアンモニウムヒドロキシド、トリエチルベンジルアンモニウムヒドロキシド等の第四級アンモニウム塩、ピロール、ピペリジン等の環状アミン類等のアルカリ剤を含むアルカリ性水溶液を使用することができる。更に、上記アルカリ性水溶液にアルコール類、界面活性剤を適量添加して使用することもできる。アルカリ現像液のアルカリ剤の濃度は、0.001～20質量%が好ましく、0.01～10質量%がより好ましく、0.1～1質量%がさらに好ましい。アルカリ現像液のpHは、10.0～14.0が好ましい。アルカリ現像液のアルカリ剤濃度及びpHは、適宜調整して用いることができる。アルカリ現像液は、例えばメタノール、エタノール等の水溶性有機溶剤や界面活性剤等を適量添加して用いてもよい。

[0222] 現像後に、更に、加熱や露光を行ってもよい。この態様によれば、膜の硬化をさらに進行して、より強固に硬化した膜を製造できる。

[0223] 板状またはレンズ状の形成体は、波長10 μ mにおける屈折率が1.3～5.0である粒子（高屈折率粒子）と媒質とを含む組成物（好ましくは、本発明の遠赤外線透過性組成物）を、公知のセラミックの製造法を用いて製造することができる。具体的には金型プレス成形法、ラバープレス法、射出成形法、スリップキャスト法、押出成形法などが挙げられる。成形条件は、媒質の種類や、用途に応じて適宜調整できる。

[0224] 本発明の形成体は、遠赤外線透過フィルタ用の形成体として好ましく用いることができる。具体的には、遠赤外線を利用した検査機器やセンサなどに用いる遠赤外線透過フィルタ、集電センサなどの遠赤外線を利用したセンサなどに用いる遠赤外線透過フィルタ、遠赤外線透過率を測定する際の基板材料などに好ましく用いることができる。また、赤外線カメラや、固体撮像素子に組み込んで用いることもできる。

[0225] <積層体>

次に、本発明の積層体について説明する。本発明の積層体は、基板と、基板上に設けられた、上述した本発明の形成体とを有する。

[0226] 積層体に用いる基板としては、Ge基板、Si基板、ZnSe基板、ZnS基板、CaF₂基板、ITO基板、Al₂O₃基板、BaF₂基板、カルコゲナイドガラス基板、ダイヤモンド基板、石英基板、MgF₂基板、LiF基板が好ましく、Ge基板、Si基板、カルコゲナイドガラス基板、ZnS基板、ZnSe基板がより好ましく、Ge基板が更に好ましい。これらの基板を用いることで、遠赤外線透過性に優れた積層体を得られやすい。積層体に用いる基板は、反射防止層、ハードコート層、バリア層などの機能層が形成されていてもよい。

[0227] 本発明の積層体は、形成体の波長10μmにおける屈折率n₁と、形成体に対して形成体の厚み方向で接する層（以下、他の層ともいう）の波長10μmにおける屈折率n₂は、以下の関係を満たすことが好ましい。

$$(n_2)^{0.5} - 1 \leq n_1 \leq (n_2)^{0.5} + 1$$

上記屈折率n₁と上記屈折率n₂は、以下の関係を満たすことがより好ましい。

$$(n_2)^{0.5} - 0.5 \leq n_1 \leq (n_2)^{0.5} + 0.5$$

上記屈折率n₁と上記屈折率n₂は、以下の関係を満たすことがさらに好ましい。

$$(n_2)^{0.5} - 0.1 \leq n_1 \leq (n_2)^{0.5} + 0.1$$

[0228] 上記屈折率n₁と上記屈折率n₂が上述の関係を満たすことで、遠赤外線透過性に優れつつ、反射防止性に優れた積層体とすることができる。

なお、機能層が形成されていない基板上に、直接本発明の形成体が積層されている場合は、基板が他の層に該当する。また、機能層が形成された基板上に本発明の形成体が積層されている場合（すなわち、基板と本発明の形成体との間に機能層が介在している場合は）、本発明の形成体と接する機能層（本発明の形成体直下の機能層）が、他の層に該当する。

[0229] 本発明の積層体は、波長10μmにおける屈折率n₁と、形成体の厚みT（単位は、μmである）との積が、以下の関係を満たすことが好ましい。

$$1.5 < T \cdot n_1 < 3.5$$

上記屈折率 n_1 と上記形成体の厚み T との積は、以下の関係を満たすことがより好ましい。

$$2.0 < T \cdot n_1 < 3.0$$

上記屈折率 n_1 と上記形成体の厚み T との積は、以下の関係を満たすことがさらに好ましい。

$$2.2 < T \cdot n_1 < 2.7$$

[0230] 上記屈折率 n_1 と上記形成体の厚み T との積が上述の関係を満たすことで、遠赤外線透過性に優れつつ、反射防止性に優れた積層体とすることができる。

[0231] 本発明の積層体は、波長 $1 \sim 14 \mu\text{m}$ の範囲（好ましくは、波長 $3 \sim 5 \mu\text{m}$ または $8 \sim 14 \mu\text{m}$ の範囲）における遠赤外線を透過させる遠赤外線透過フィルタなどに好ましく用いることができる。具体的には、遠赤外線を利用した検査機器やセンサなどに用いる遠赤外線透過フィルタ、集電センサなどの遠赤外線を利用したセンサなどに用いる遠赤外線透過フィルタ、遠赤外線透過率を測定する際の基板材料などに好ましく用いることができる。また、赤外線カメラや、固体撮像素子に組み込んで用いることもできる。

[0232] <遠赤外線透過フィルタ>

本発明の遠赤外線透過フィルタは、本発明の形成体、または、本発明の積層体を有する。

本発明の遠赤外線透過フィルタは、波長 $8 \sim 14 \mu\text{m}$ の範囲における平均屈折率が $1.3 \sim 5.0$ であることが好ましい。下限は、 1.35 以上が好ましく、 1.4 以上がより好ましい。上限は、 4.5 以下が好ましく、 4.0 以下がより好ましい。

本発明の遠赤外線透過フィルタは、波長 $10 \mu\text{m}$ における屈折率が $1.3 \sim 5.0$ であることが好ましい。下限は、 1.35 以上が好ましく、 1.4 以上がより好ましい。上限は、 4.5 以下が好ましく、 4.0 以下がより好ましい。

本発明の遠赤外線透過フィルタは、波長 $8 \sim 14 \mu\text{m}$ のすべての範囲にお

いて、屈折率が1.3～5.0であることが好ましい。下限は、1.35以上が好ましく、1.4以上がより好ましい。上限は、4.5以下が好ましく、4.0以下がより好ましい。

[0233] 本発明の遠赤外線透過フィルタは、波長8～14 μm の範囲における平均透過率が、40～99%であることが好ましい。下限は、45%以上が好ましく、50%以上がより好ましい。上限は、97%以下が好ましく95%以下がより好ましい。

本発明の遠赤外線透過フィルタの波長10 μm における透過率は、40～99%であることが好ましい。下限は、45%以上が好ましく、50%以上がより好ましい。上限は、97%以下が好ましく、95%以下がより好ましい。

本発明の遠赤外線透過フィルタの波長8～14 μm のすべての範囲において、平均透過率が、40～99%であることが好ましい。下限は、45%以上が好ましく、50%以上がより好ましい。上限は、97%以下が好ましく、95%以下がより好ましい。

[0234] 本発明の遠赤外線透過フィルタは、遠赤外線を利用した検査機器やセンサなどに好ましく用いることができる。例えば、ガス検知センサ、人体検知センサ、非破壊検査センサ、距離測定センサ、生体認証センサ、モーションキャプチャセンサ、温度測定センサ、成分分析センサ、車載用センサなどが挙げられる。

[0235] <固体撮像素子、赤外線カメラ>

本発明の固体撮像素子は、本発明の遠赤外線透過フィルタを有する。また、本発明の赤外線カメラは、本発明の遠赤外線透過フィルタを有する。固体撮像素子および赤外線カメラの構成としては、本発明の遠赤外線透過フィルタを有する構成であり、固体撮像素子および赤外線カメラとして機能する構成であれば特に限定はない。

例えば、固体撮像素子としては、以下の構成が挙げられる。

[0236] 基材上に、固体撮像素子の受光エリアを構成する複数のフォトダイオード

およびポリシリコン等からなる転送電極を有し、フォトダイオードおよび転送電極上にフォトダイオードの受光部のみ開口したタングステン等からなる遮光膜を有し、遮光膜上に遮光膜全面およびフォトダイオード受光部を覆うように形成された窒化シリコン等からなるデバイス保護膜を有し、デバイス保護膜上に、本発明の硬化膜を有する構成である。また、固体撮像素子において、カラーフィルタは、隔壁により例えば格子状に仕切られた空間に、各色画素を形成する硬化膜が埋め込まれた構造を有していてもよい。この場合の隔壁は各色画素に対して低屈折率であることが好ましい。このような構造を有する撮像装置の例としては、特開 2012-227478 号公報、特開 2014-179577 号公報に記載の装置が挙げられる。

実施例

[0237] 以下に実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り、適宜、変更することができる。従って、本発明の範囲は以下に示す具体例に限定されない。なお、特に断りのない限り、「%」および「部」は質量基準である。

[0238] <酸価の測定方法>

測定サンプルをテトラヒドロフラン／水＝9／1（質量比）混合溶媒に溶解し、電位差滴定装置（商品名：AT-510、京都電子工業製）を用いて、得られた溶液を、25℃にて、0.1mol/L水酸化ナトリウム水溶液で中和滴定した。滴定pH曲線の変曲点を滴定終点として、次式により酸価を算出した。

$$A = 56.11 \times V_s \times 0.5 \times f / w$$

A：酸価（mg KOH/g）

V_s：滴定に要した0.1mol/L水酸化ナトリウム水溶液の使用量（mL）

f：0.1mol/L水酸化ナトリウム水溶液の力価

w：測定サンプル質量（g）（固形分換算）

[0239] <重量平均分子量の測定方法>

重量平均分子量の測定は、測定装置としてHPC-8220GPC（東ソー製）、ガードカラムとしてTSK guard column SuperHZ-L、カラムとしてTSK gel SuperHZM-M、TSK gel SuperHZ4000、TSK gel SuperHZ3000、TSK gel SuperHZ2000を直結したカラムを用い、カラム温度を40℃にして、試料濃度0.1質量%のテトラヒドロフラン溶液を10μL注入し、溶出溶媒としてテトラヒドロフランを毎分0.35mLの流量でフローさせ、RI（示差屈折率）検出装置にて試料ピークを検出し、標準ポリスチレンを用いて作製した検量線を用いて計算した。

[0240] <粒子の屈折率>

粒子の屈折率は、バルク結晶の数値が既知の材料については、公知の数値を用い、バルク結晶の値が知られていない材料については、測定対象粒子を構成する化合物の蒸着膜を形成し、J. A. Woollam社製IR-VASEで測定した値を用いた。

[0241] [試験例1]

<分散液1の調製>

循環型分散装置（ビーズミル）として、寿工業株式会社製ウルトラアペックスミルを用い、以下の組成の混合液を分散処理して分散液1を得た。

（混合液の組成）

粒子：酸化インジウムスズ（ITO）粒子（三菱マテリアル（株）製、P4-ITO、波長10μmにおける屈折率2.8、平均一次粒子径20nm）・・・18部

樹脂：樹脂A（固形分30%、溶剤：プロピレングリコールモノメチルエーテル）・・・6.7部

・有機溶剤：シクロヘキサノン・・・75.3部

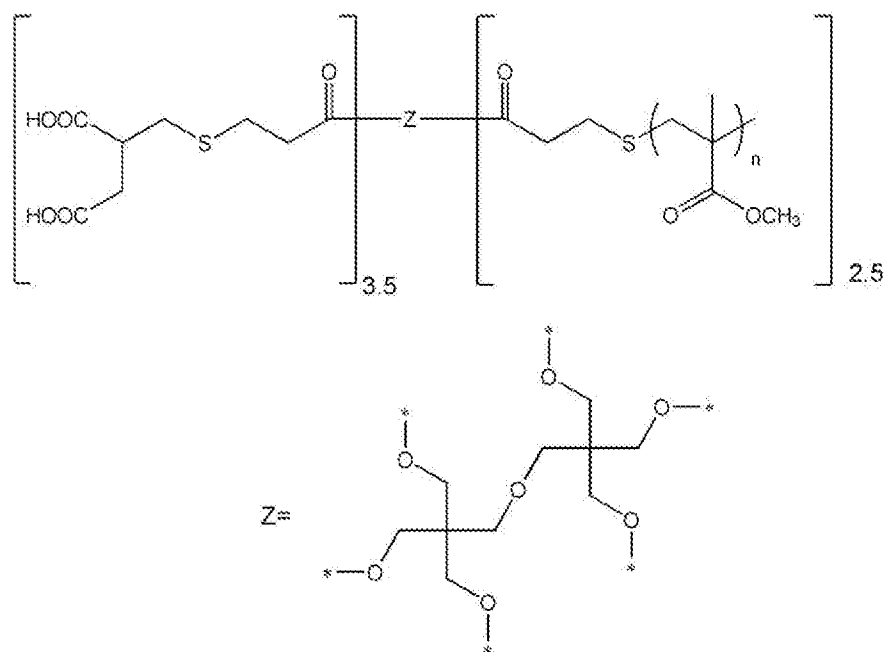
[0242] また分散装置は以下の条件で運転した。

・ビーズ径：直径0.05mm

- ・ ビーズ充填率：75体積%
- ・ 周速：10m／秒
- ・ ポンプ供給量：10kg／時間
- ・ 冷却水：水道水
- ・ ビーズミル環状通路内容積：0.15L
- ・ 分散処理する混合液量：0.7kg

[0243] 樹脂A：下記構造の樹脂（式中、nは14であり、重量平均分子量は6400であり、酸価は80mg KOH/gであった。樹脂Aは、特開2007-277514号公報の段落0114～0140および0266～0348に記載の合成方法に準じて合成した。）

[化33]



[0244] <分散液 2 の調製>

以下に示す混合液を用いた以外は、分散液 1 と同様の方法で、分散液 2 を調製した。

(混合液の組成)

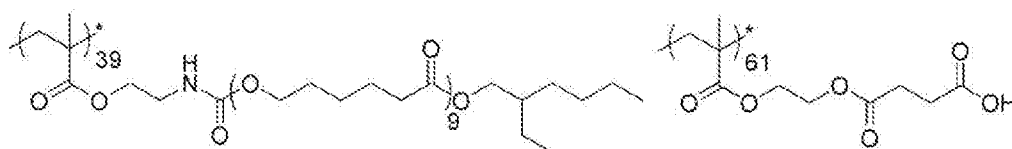
粒子：Ge粒子（波長10μmにおける屈折率4.0、平均一次粒子径50nm）・・・18部

樹脂：樹脂B（固形分30%、溶剤：プロピレングリコールモノメチルエーテル）・・・6.7部

有機溶剤：プロピレングリコールメチルエーテルアセテート・・・75.3部

[0245] 樹脂B：下記構造の樹脂（重量平均分子量24000、酸価53mg KOH/g）

[化34]



[0246] <分散液3～13の調製>

粒子および樹脂の種類を以下に変更した以外は、分散液1と同様にして分散液を調製した。

[0247] [表1]

分散液	粒子		樹脂
	種類	粒子の屈折率	
3	ITO	2.8	樹脂C
4	Ge	4.0	樹脂C
5	GeO ₂	1.7	樹脂C
6	Si	3.4	樹脂C
7	ZnSe	2.4	樹脂C
8	ZnS	2.6	樹脂C
9	CaF ₂	1.3	樹脂C
10	MgF ₂	1.4	樹脂C
11	Ge	4.0	樹脂D
12	Ge	4.0	樹脂E
13	Ge	4.0	樹脂F

なお、表に記載の粒子の屈折率の値は、波長10μmにおける屈折率の値である。

ITO粒子の平均一次粒子径は20nmである。

GeO₂粒子の平均一次粒子径は50nmである。

Si粒子の平均一次粒子径は50nmである。

ZnSe粒子の平均一次粒子径は50nmである。

ZnS粒子の平均一次粒子径は50nmである。

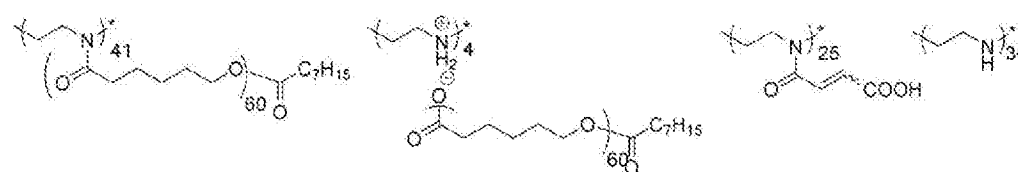
CaF₂粒子の平均一次粒子径は50nmである。

MgF₂粒子の平均一次粒子径は50nmである。

樹脂Cは、DISPERBYK 103 (BYK Chemie (株) 製) を用いた。

樹脂Dは、下記構造の樹脂の30質量%プロピレングリコールメチルエーテルアセテート溶液を用いた。下記構造の樹脂の重量平均分子量は23000である。繰り返し単位に付記した数値はモル比である。

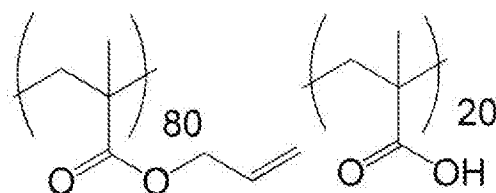
[化35]



樹脂Eは、DISPERBYK 111 (BYK Chemie (株) 製) を用いた。

樹脂Fには、下記構造の樹脂の44質量%プロピレングリコールメチルエーテルアセテート溶液を用いた。下記構造の樹脂の重量平均分子量は40000である。繰り返し単位に付記した数値はモル比である。

[化36]



[0248] <組成物の調製>

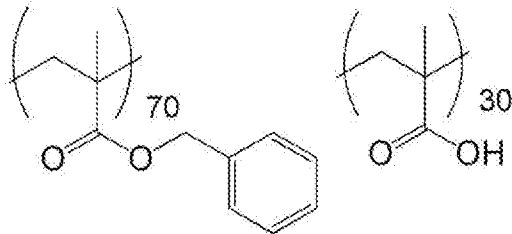
(実施例1)

下記の成分を混合して、実施例1の組成物を調製した。

- ・分散液1・・・22.5部
- ・アルカリ可溶性樹脂1 (下記構造の樹脂の44質量%プロピレングリコー

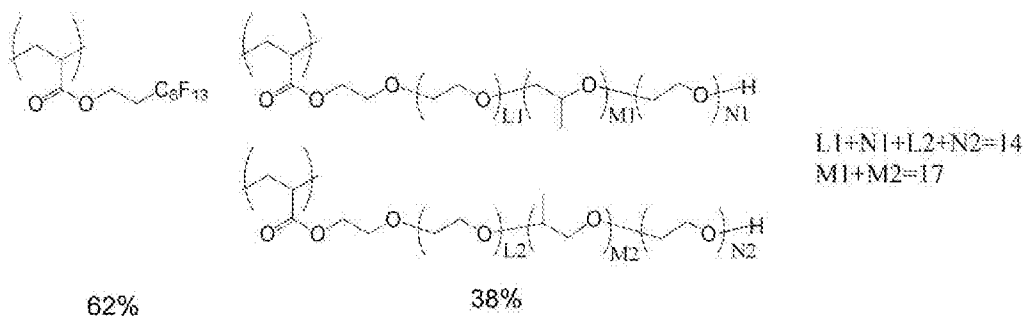
ルメチルエーテルアセテート溶液。下記構造の樹脂の重量平均分子量は5000である。繰り返し単位に付記した数値はモル比である。)・・・34.3部

[化37]



- ・重合性化合物（アロニックスM-510、東亜合成（株）製）・・・10.9部
- ・光重合開始剤（IRGACURE OXE01、BASF社製）・・・3.2部
- ・下記界面活性剤1（下記混合物、重量平均分子量＝14000、繰り返し単位の割合を示す%は質量%である。）・・・0.04部

[化38]



- ・重合禁止剤（p-メトキシフェノール）・・・0.005部
- ・紫外線吸収剤（UV-503、大東化学（株）製）・・・0.4部
- ・シランカップリング剤（KBM-502、信越シリコーン（株）製）・・・0.2部
- ・有機溶剤1（PGMEA）・・・28.4部

[0249]（実施例2～13）

実施例1において、分散液1を、分散液2～13に変えた以外は実施例1

と同様にして組成物を調製した。

[0250] (実施例 1 4)

実施例 1 において、分散液 1 の 2 2. 5 部の代わりに、分散液 1 の 1 1. 2 5 部と、分散液 2 の 1 1. 2 5 部とを使用した以外は実施例 1 と同様にして組成物を調製した。

[0251] (実施例 1 5)

実施例 2 において、アルカリ可溶性樹脂 1 の 1 7. 1 5 部を、上記樹脂 F の 1 7. 1 5 部に変えた以外は実施例 2 と同様にして組成物を調製した。

[0252] (実施例 1 6)

実施例 2 において、重合性化合物をアロニックス M-5 1 0 (東亜合成 (株) 製) 5. 4 5 部と KAYARAD DPHA (日本化薬 (株) 製) 5. 4 5 部に変えた以外は実施例 2 と同様にして組成物を調製した。

[0253] (実施例 1 7)

実施例 2 において、光重合開始剤を IRGACURE OXE01 (BASF 社製) 1. 2 部、IRGACURE OXE03 (BASF 社製) 1. 0 部、IRGACURE 369 (BASF 社製) 1. 0 部に変えた以外は実施例 2 と同様にして組成物を調製した。

[0254] (実施例 1 8)

実施例 2 において、アルカリ可溶性樹脂をアルカリ可溶性樹脂 1 の 1 0. 1 5 部と、上記樹脂 F の 7. 0 部に変えた以外は実施例 2 と同様にして組成物を調製した。

[0255] <形成体の作製>

各組成物を、加熱処理後の膜厚が 1. 3 5 μm となるように Si ウエハ上にスピンコートし、ホットプレートを用いて、100℃、120 秒間で乾燥した後、さらに、200℃で300 秒間加熱処理を行って、形成体を作製した。

[0256] <形成体の屈折率の測定>

測定対象の組成物を、Si ウエハ上に塗布し、200℃で5 分間加熱処理

を行い、形成体を形成して測定サンプルを作製した。作製した測定サンプルを、J. A. Woollam社製IR-VASEを用いて波長1.7～30 μm の屈折率を測定した。

[0257] <形成体の遠赤外線透過率の測定>

上述の方法で作製した形成体の遠赤外線透過率を、NICOLET 670 OFT-IR (Thermo Scientific製)を使用して測定した。リファレンスとして、基板として用いたSiウエハを用いた。結果を表1にまとめて示す。

波長10 μm の光の透過率が90%以上を5、波長10 μm の光の透過率が90%未満80%以上を4、波長10 μm の光の透過率が80%未満70%以上を3、波長10 μm の光の透過率が70%未満60%以上を2、波長10 μm の光の透過率が60%未満を1と評価した。

[0258] [表2]

	粒子	波長10 μm における 形成体の屈折率	波長10 μm における 形成体の遠赤外線透過率
実施例1	ITO	1.85	3
実施例2	Ge	2.08	5
実施例3	ITO	1.85	3
実施例4	Ge	2.08	5
実施例5	GeO ₂	1.62	3
実施例6	Si	1.96	4
実施例7	ZnSe	1.76	5
実施例8	ZnS	1.8	5
実施例9	CaF ₂	1.31	2
実施例10	MgF ₂	1.47	2
実施例11	Ge	2.08	5
実施例12	Ge	2.08	5
実施例13	Ge	2.08	5
実施例14	Ge, ITO	1.97	2
実施例15	Ge	2.08	5
実施例16	Ge	2.08	5
実施例17	Ge	2.08	5
実施例18	Ge	2.08	5

上記表に示す通り、実施例は、遠赤外線透過率の高い形成体を製造することができた。

[0259] [試験例2]

<実施例 101>

上記実施例 1 の組成物を、加熱処理後の膜厚が $1.35\ \mu\text{m}$ となるように Si ウエハ上にスピコートし、ホットプレートを用いて、 100°C 、120 秒間で乾燥した後、さらに、 200°C で 300 秒間加熱処理を行って、形成体を作製した。形成体の波長 $10\ \mu\text{m}$ における屈折率は、1.85 で、Si ウエハの波長 $10\ \mu\text{m}$ における屈折率は、3.42 であった。

上記形成体が積層した Si ウエハについて、Si ウエハを NICOLET 6700 FT-IR (Thermo Scientific 製) を使用して、波長 $10\ \mu\text{m}$ の光の透過率を測定した。リファレンス測定を Si ウエハ無しの状態で行うことで、Si ウエハを含めた積層体としての透過率を測定した。

[0260] <実施例 102>

上記実施例 2 の組成物を、加熱処理後の膜厚が $1.25\ \mu\text{m}$ となるように Ge ウエハ上にスピコートし、ホットプレートを用いて、 100°C 、120 秒間で乾燥した後、さらに、 200°C で 300 秒間加熱処理を行って、形成体を作製した。形成体の波長 $10\ \mu\text{m}$ における屈折率は、2.08 で、Ge ウエハの波長 $10\ \mu\text{m}$ における屈折率は、4.0 であった。

上記形成体が積層した Ge ウエハについて、NICOLET 6700 FT-IR (Thermo Scientific 製) を使用して、波長 $10\ \mu\text{m}$ の光の透過率を測定した。リファレンス測定を Ge 基板無しの状態で行うことで、Ge 基板を含めた基板としての透過率を測定した。

[0261] <比較例 101>

Si ウエハの波長 $10\ \mu\text{m}$ の光の透過率を、NICOLET 6700 FT-IR (Thermo Scientific 製) を使用して測定した。リファレンス測定を基板無しの状態で行うことで、基板自体の透過率を測定した。

[0262] <比較例 102>

Ge ウエハの波長 $10\ \mu\text{m}$ の光の透過率を、NICOLET 6700 FT-

I R (T h e r m o S c i e n t i f i c 製) を使用して測定した。リファレンス測定を基板無しの状態で行うことで、基板自体の透過率を測定した。

[0263] [表3]

水準	ウエハの種類	形成体の屈折率	形成体の膜厚 (μm)	透過率
実施例101	Si	1.85	1.35	90%
実施例102	Ge	2.08	1.25	95%
比較例101	Si	—	—	48%
比較例102	Ge	—	—	47%

上記結果より、実施例は、比較例よりも、波長 $10\mu\text{m}$ の光の透過率が高く、遠赤外線透過性に優れていた。

[0264] [試験例3]

<実施例201>

分散液2を射出成型により平板の形成体を製造した。形成体の波長 $10\mu\text{m}$ における屈折率は3.8であった。波長 $10\mu\text{m}$ の光の透過率は60%であった。

[0265] <実施例202>

使用する液を実施例2の組成物に変えた以外は、実施例201と同様にし、平板の形成体を作製した。形成体の波長 $10\mu\text{m}$ における屈折率は2.1であった。波長 $10\mu\text{m}$ の光の透過率は70%であった。

請求の範囲

- [請求項1] 波長 $10\ \mu\text{m}$ における屈折率が $1.3 \sim 5.0$ である粒子と、媒質と、を含む遠赤外線透過性組成物。
- [請求項2] 前記粒子を、前記遠赤外線透過性組成物の全固形分に対して 15 質量%以上含有する、請求項1に記載の遠赤外線透過性組成物。
- [請求項3] 前記媒質が、樹脂、硬化性化合物、および溶剤から選ばれる少なくとも1種類を含む、請求項1または2に記載の遠赤外線透過性組成物。
- [請求項4] 前記粒子は、Ge、Zn、Si およびFから選ばれる少なくとも1種類の原子を含む無機粒子である、請求項1～3のいずれか1項に記載の遠赤外線透過性組成物。
- [請求項5] 波長 $10\ \mu\text{m}$ における屈折率が $1.3 \sim 5.0$ である粒子を含む形成体。
- [請求項6] 波長 $8 \sim 14\ \mu\text{m}$ の範囲における平均屈折率が $1.3 \sim 5.0$ である、請求項5に記載の形成体。
- [請求項7] 前記形成体の形状が、膜状、平板状またはレンズ状である、請求項5または6に記載の形成体。
- [請求項8] 前記粒子は、Ge、Zn、Si およびFから選ばれる少なくとも1種類の原子を含む無機粒子である、請求項5～7のいずれか1項に記載の形成体。
- [請求項9] 遠赤外線透過フィルタ用である、請求項5～8のいずれか1項に記載の形成体。
- [請求項10] 基板と、
前記基板上に設けられた、請求項5～9のいずれか1項に記載の形成体と、
を有する積層体。
- [請求項11] 前記形成体の波長 $10\ \mu\text{m}$ における屈折率 n_1 と、前記形成体に対して前記形成体の厚み方向で接する層の波長 $10\ \mu\text{m}$ における屈折率

n_2 は、以下の関係を満たす、請求項 10 に記載の積層体。

$$(n_2)^{0.5} - 1 \leq n_1 \leq (n_2)^{0.5} + 1$$

[請求項12] 前記形成体の波長 $10 \mu\text{m}$ における屈折率 n_1 と、前記形成体の厚み T との積が、以下の関係を満たす、請求項 10 または 11 に記載の積層体；

$$1.5 < T \cdot n_1 < 3.5$$

T の単位は、 μm である。

[請求項13] 遠赤外線透過フィルタ用である、請求項 10～12 のいずれか 1 項に記載の積層体。

[請求項14] 請求項 5～9 のいずれか 1 項に記載の形成体、または、請求項 10～13 のいずれか 1 項に記載の積層体を有する遠赤外線透過フィルタ。

[請求項15] 請求項 14 に記載の遠赤外線透過フィルタを有する固体撮像素子。

[請求項16] 請求項 14 に記載の遠赤外線透過フィルタを有する赤外線カメラ。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/008419

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G02B5/20(2006.01)i, B32B7/02(2006.01)i, B32B27/20(2006.01)i, C08L101/00(2006.01)i, G03B11/00(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G02B5/20, B32B7/02, B32B27/20, C08L101/00, G03B11/00

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2015-28621 A (Fujifilm Corp.), 12 February 2015 (12.02.2015), claims; paragraphs [0183], [0188], [0195], [0202] to [0230] & US 2016/0116653 A1 claims; paragraphs [0451], [0467] to [0468], [0500] to [0502], [0535] to [0583] & WO 2015/002185 A1 & TW 201512265 A & KR 10-2016-0013124 A	1-3, 5-7, 9-16 4, 8
X A	JP 2014-79509 A (Takahiro MAKINO, NST Co., Ltd., Fujikura Ltd.), 08 May 2014 (08.05.2014), claims; paragraph [0039] (Family: none)	1, 4-9, 14 2-3, 10-13, 15-16

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
15 May 2017 (15.05.17)

Date of mailing of the international search report
30 May 2017 (30.05.17)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/008419

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2002-234774 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 23 August 2002 (23.08.2002), claims; paragraphs [0001], [0022], [0023] to [0039] & US 2003/0020887 A1 paragraphs [0001], [0035], [0036] to [0074] & WO 2002/046120 A1 & EP 1340730 A1 & TW 546487 B & CN 1409155 A	5-9, 14 1-4, 10-13, 15-16
X A	JP 50-10742 B1 (Jenaer Glaswerk Schott & Gen), 24 April 1975 (24.04.1975), claims; examples 5 to 9 & US 3887485 A claims; examples 4 to 8 & GB 1320357 A & DE 1954802 A & FR 2065622 A & NL 7015848 A	5-9, 14 1-4, 10-13, 15-16

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. G02B5/20(2006.01)i, B32B7/02(2006.01)i, B32B27/20(2006.01)i, C08L101/00(2006.01)i, G03B11/00(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. G02B5/20, B32B7/02, B32B27/20, C08L101/00, G03B11/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	JP 2015-28621 A（富士フイルム株式会社）2015.02.12, [特許請求の範囲], [0183], [0188], [0195], [0202]-[0230] & US 2016/0116653 A1, Claims, [0451], [0467]-[0468], [0500]-[0502], [0535]-[0583] & WO 2015/002185 A1 & TW 201512265 A & KR 10-2016-0013124 A	1-3, 5-7, 9-16 4, 8
X A	JP 2014-79509 A（牧野孝宏、株式会社エヌエスティー、株式会社フジクラ）2014.05.08, [特許請求の範囲], [0039]（ファミリーなし）	1, 4-9, 14 2-3, 10-13, 15-16

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

15.05.2017

国際調査報告の発送日

30.05.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

中村 博之

電話番号 03-3581-1101 内線 3271

20

3709

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	JP 2002-234774 A (住友電気工業株式会社) 2002. 08. 23, [特許請求の範囲], [0001], [0022], [0023]-[0039] & US 2003/0020887 A1, [0001], [0035], [0036]-[0074] & WO 2002/046120 A1 & EP 1340730 A1 & TW 546487 B & CN 1409155 A	5-9, 14 1-4, 10-13, 15-16
X A	JP 50-10742 B1 (イエーナー・グラスウエルク・シヨット・ウント・ ゲン) 1975. 04. 24, 特許請求の範囲, 例 5-9 & US 3887485 A, Claims, EXAMPLE 4-8 & GB 1320357 A & DE 1954802 A & FR 2065622 A & NL 7015848 A	5-9, 14 1-4, 10-13, 15-16