

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5909468号  
(P5909468)

(45) 発行日 平成28年4月26日(2016.4.26)

(24) 登録日 平成28年4月1日(2016.4.1)

(51) Int.Cl.		F I	
<b>CO8L 101/02</b>	<b>(2006.01)</b>	CO8L 101/02	
<b>GO2B 3/00</b>	<b>(2006.01)</b>	GO2B 3/00	A
<b>GO2B 1/04</b>	<b>(2006.01)</b>	GO2B 1/04	
<b>GO2B 5/20</b>	<b>(2006.01)</b>	GO2B 5/20	101
<b>CO8K 3/00</b>	<b>(2006.01)</b>	CO8K 3/00	
請求項の数 23 (全 94 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2013-175814 (P2013-175814)  
 (22) 出願日 平成25年8月27日(2013.8.27)  
 (65) 公開番号 特開2014-177613 (P2014-177613A)  
 (43) 公開日 平成26年9月25日(2014.9.25)  
 審査請求日 平成26年10月29日(2014.10.29)  
 (31) 優先権主張番号 特願2012-192559 (P2012-192559)  
 (32) 優先日 平成24年8月31日(2012.8.31)  
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)  
 (31) 優先権主張番号 特願2013-26068 (P2013-26068)  
 (32) 優先日 平成25年2月13日(2013.2.13)  
 (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 100115107  
 弁理士 高松 猛  
 (74) 代理人 100151194  
 弁理士 尾澤 俊之  
 (72) 発明者 荒山 恭平  
 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 出井 宏明  
 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

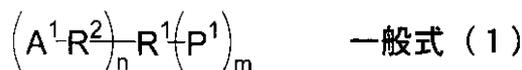
(54) 【発明の名称】 分散組成物、これを用いた硬化性組成物、透明膜、マイクロレンズ、及び固体撮像素子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

一次粒子径が1nm~100nmの無色、白色又は透明な金属酸化物粒子(A)と、酸価120mg KOH/g未満の下記一般式(1)で表される高分子化合物(B)と、溶媒(C)とを含有する分散組成物。

【化1】



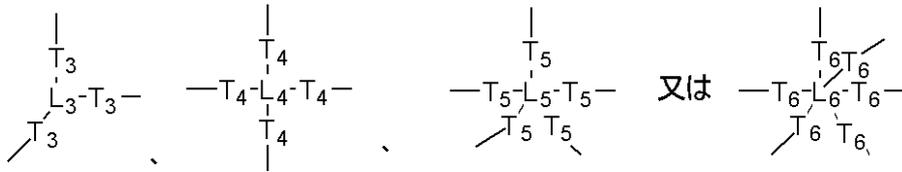
上記一般式(1)中、  
 R<sup>2</sup>は単結合又は2価の連結基を表す。A<sup>1</sup>は酸基、ウレア基、ウレタン基、配位性酸素原子を有する基、塩基性窒素原子を有する基、フェノール基、アルキル基、アリール基、アルキレンオキシ鎖を有する基、イミド基、アルキルオキシカルボニル基、アルキルアミノカルボニル基、カルボン酸塩基、スルホンアミド基、複素環基、アルコキシシリル基、エポキシ基、イソシアネート基及び水酸基よりなる群から選択される基を少なくとも1種有する1価の置換基を表す。n個のA<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は、それぞれ、同一であっても、異なってもよい。

mは1以上の数、nは1以上の数を表し、m+nは3~6を満たす。

$P^1$  はポリマー鎖を表す。m個の  $P^1$  は、同一であっても、異なってもよい。

$R^1$  は、下記一般式のいずれかで表される連結基を表す。

【化2】



上記一般式中、

$L_3$  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。

【請求項2】

前記高分子化合物(B)の重量平均分子量が5000~8000である、請求項1に記載の分散組成物。

【請求項3】

前記高分子化合物(B)の酸価が70~90mg KOH/gである、請求項1又は2に記載の分散組成物。

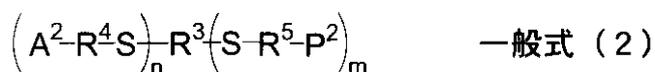
【請求項4】

前記分散組成物の全固形分に対する前記金属酸化物粒子(A)の含有量が65質量%以上である、請求項1~3のいずれか1項に記載の分散組成物。

【請求項5】

前記高分子化合物(B)が下記一般式(2)で表される高分子化合物である、請求項1~4のいずれか1項に記載の分散組成物。

【化3】



上記一般式(2)中、

$R^4$ 、 $R^5$  は各々独立に単結合又は2価の連結基を表す。 $A^2$  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、アルキルオキシカルボニル基、アルキルアミノカルボニル基、カルボン酸塩基、スルホンアミド基、複素環基、アルコキシシリル基、エポキシ基、イソシアネート基及び水酸基よりなる群から選択される基を少なくとも1種有する1価の置換基を表す。n個の  $A^2$  及び  $R^4$  は、それぞれ、同一であっても、異なってもよい。mは1以上の数、nは1以上の数を表し、m+nは3~6を満たす。

$P^2$  はポリマー鎖を表す。m個の  $P^2$  及び  $R^5$  は、それぞれ、同一であっても、異なってもよい。

$R^3$  は、下記一般式のいずれかで表される連結基を表す。

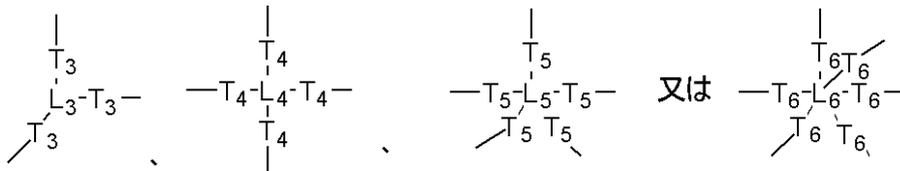
10

20

30

40

## 【化 4】



上記一般式中、

$L_3$  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。

10

$L_4$  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。

## 【請求項 6】

前記一般式 (1) における  $A^1$  又は前記一般式 (2) における  $A^2$  が、酸基、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、水酸基、ウレア基、ウレタン基、スルホンアミド基、イミド基及び配位性酸素原子を有する基よりなる群から選択される基を少なくとも 1 種有する 1 価の置換基である請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の分散組成物。

20

## 【請求項 7】

前記一般式 (1) における  $A^1$  又は前記一般式 (2) における  $A^2$  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、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の分散組成物。

## 【請求項 8】

前記  $pK_a$  5 以上の官能基が、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、水酸基又は複素環基である、請求項 7 に記載の分散組成物。

30

## 【請求項 9】

$P^1$  又は  $P^2$  で表されるポリマー鎖が、ビニルモノマーの重合体もしくは共重合体、エステル系ポリマー、エーテル系ポリマー、ウレタン系ポリマー、アミド系ポリマー、エポキシ系ポリマー、シリコン系ポリマー、及びこれらの変性物もしくは共重合体より選ばれる少なくとも 1 種に由来するポリマー鎖である、請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の分散組成物。

## 【請求項 10】

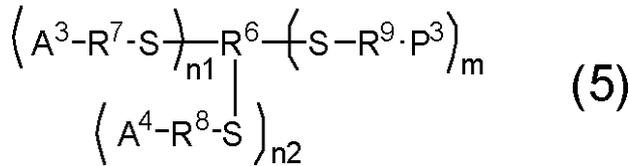
$P^1$  又は  $P^2$  で表されるポリマー鎖が、少なくとも 1 種の繰り返し単位を含有し、前記少なくとも 1 種の繰り返し単位の繰り返し数  $k$  が 3 ~ 60 である、請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の分散組成物。

40

## 【請求項 11】

前記高分子化合物 (B) が下記一般式 (5) で表される高分子化合物である、請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の分散組成物。

【化5】



上記一般式(5)中、

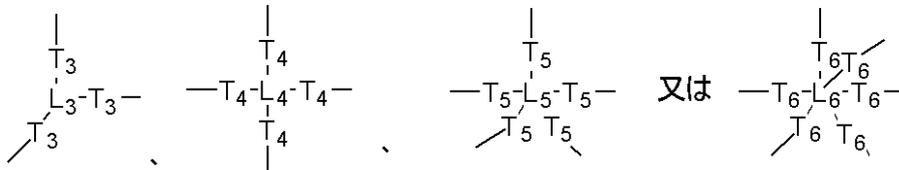
$R^7 \sim R^9$  は各々独立に単結合又は2価の連結基を表す。

$A^3$  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。 $n1$  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。 $m$  は1以上の数、 $n1$  は1以上の数を表し、 $n2$  は1以上の数を表し、 $m+n1+n2$  は3~6を満たす。

$P^3$  はポリマー鎖を表す。 $m$  個の  $P^3$  及び  $R^9$  は、それぞれ、同一であっても、異なってもよい。

$R^6$  は、下記一般式のいずれかで表される連結基を表す。

【化6】



上記一般式中、

$L_3$  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。

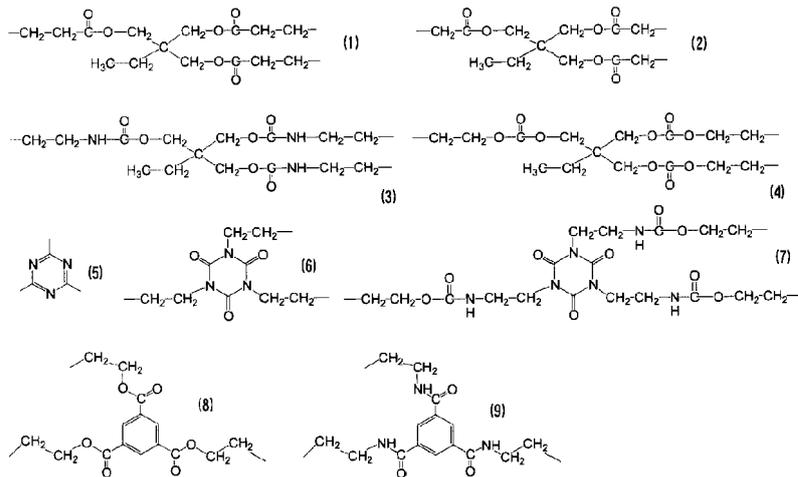
【請求項12】

前記金属酸化物粒子(A)が二酸化チタン、二酸化ジルコニウム、又は二酸化ケイ素である請求項1~11のいずれか1項に記載の分散組成物。

【請求項13】

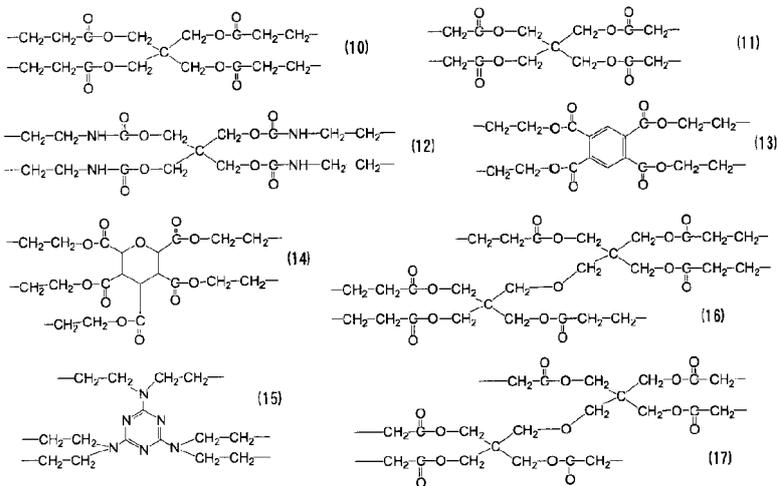
前記  $R^1$ 、 $R^3$  又は  $R^6$  が下記(1)~(17)のいずれかである請求項1~12のいずれか1項に記載の分散組成物。

## 【化 7】



10

## 【化 8】



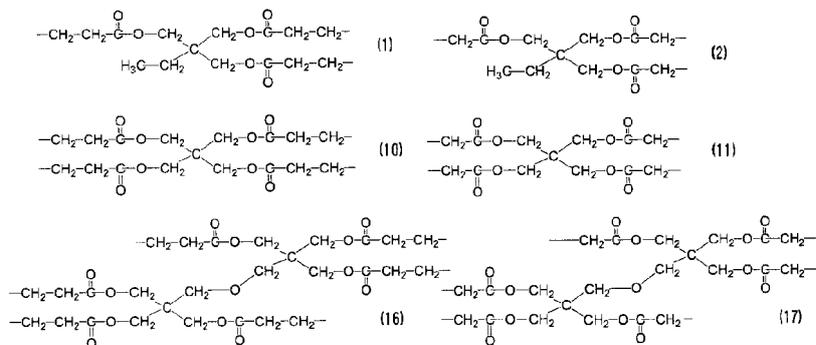
20

30

## 【請求項 1 4】

前記 R<sup>1</sup>、R<sup>3</sup> 又は R<sup>6</sup> が下記 (1)、(2)、(10)、(11)、(16) 又は (17) である請求項 1 ~ 13 のいずれか 1 項に記載の分散組成物。

## 【化 9】



40

## 【請求項 1 5】

請求項 1 ~ 14 のいずれか 1 項に記載の分散組成物と、重合性化合物 (D) とを含む硬化性組成物。

## 【請求項 1 6】

前記重合性化合物 (D) が分子内に 2 個以上のエポキシ基又はオキセタニル基を有する

50

化合物、及び、末端エチレン性不飽和結合を2個以上有する化合物からなる群から選ばれる少なくとも1つである、請求項15に記載の硬化性組成物。

【請求項17】

重合開始剤(E)、及び、バインダーポリマーからなる群から選ばれる少なくとも1つを更に含有する、請求項15又は16に記載の硬化性組成物。

【請求項18】

前記重合開始剤(E)がオキシム系重合開始剤である、請求項17に記載の硬化性組成物。

【請求項19】

マイクロレンズ形成用又はカラーフィルターの下塗り膜形成用である請求項15～18のいずれか1項に記載の硬化性組成物。

10

【請求項20】

請求項15～19のいずれか1項に記載の硬化性組成物を用いて形成された透明膜。

【請求項21】

請求項19に記載の硬化性組成物により得られる透明膜を用いて形成されたマイクロレンズ。

【請求項22】

請求項21に記載のマイクロレンズを有する固体撮像素子。

【請求項23】

請求項1～14のいずれか1項に記載の分散組成物の製造方法。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、分散組成物、これを用いた硬化性組成物、透明膜、マイクロレンズ、及び固体撮像素子に関する。

【背景技術】

【0002】

電子複写機、固体撮像素子などのオンチップカラーフィルターの結像光学系に用いられるマイクロレンズや銅配線に代わる光配線用途として、屈折率が高くかつ微細な透明膜や透明配線などの形成が可能な透明部材形成用組成物が望まれている。

30

特に固体撮像素子に用いられるマイクロレンズは、固体撮像素子の微細化が進むとともに、より微細であることが求められるとともに、より効率的な集光を実現するために高屈折率が求められるようになってきた。例えば、シリカ被覆酸化チタン粒子を用いた高屈折率のマイクロレンズ形成用ないし固体撮像素子形成用組成物が開示されている(例えば、特許文献1、2参照)。特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ことが要求されてきている。このため、より高屈折率のマイクロレンズが要求されている。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おり、その場合には塗布面状が悪くなる傾向がある。

一方、特許文献3には、カラーフィルタ用途の有機顔料の分散性を向上させ得る特定構造の分散樹脂が開示されている。また、特許文献4には、上記特定構造の分散樹脂を無機微粒子とともに含有させてなる高屈折率材料形成用の組成物が開示されている。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献1】特開2009-179678号公報

【特許文献2】特開2008-185683号公報

【特許文献3】特開2007-277514号公報

【特許文献4】特開2008-239923号公報

【発明の概要】

50

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0004】

しかしながら、上述のような高屈折率材料形成用の組成物は、基板上などに組成物の塗布後の膜面に不均一部分が発生するという塗布面状の悪化の問題があった。

本発明者らが鋭意検討した結果、このような塗布面状の悪化は、上述のような分散樹脂の酸価が高い（例えば、酸価120mg KOH/g以上）と、上記分散樹脂の酸基同士で凝集してしまい、無機微粒子と、上記分散樹脂との間で相分離が生じることが原因であることを見出した。

## 【0005】

本発明は上記に鑑みなされたものであり、屈折率が高く、塗布後の膜面の面状に優れた分散組成物、これを用いた硬化性組成物、透明膜、マイクロレンズ、及び固体撮像素子を提供することを目的とする。

## 【課題を解決するための手段】

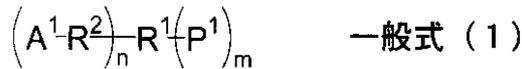
## 【0006】

前記課題を解決するための具体的手段は以下の通りである。

## [1]

一次粒子径が1nm~100nmの無色、白色又は透明な金属酸化物粒子(A)と、酸価120mg KOH/g未満の下記一般式(1)で表される高分子化合物(B)と、溶媒(C)とを含有する分散組成物。

## 【化1】



上記一般式(1)中、

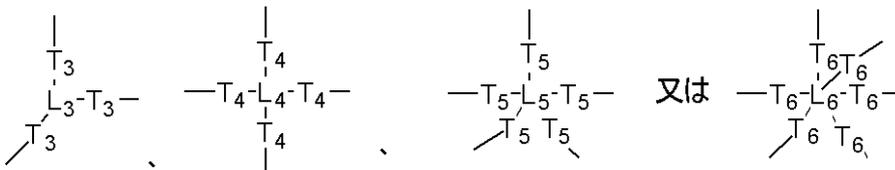
R<sup>2</sup>は単結合又は2価の連結基を表す。A<sup>1</sup>は酸基、ウレア基、ウレタン基、配位性酸素原子を有する基、塩基性窒素原子を有する基、フェノール基、アルキル基、アリール基、アルキレンオキシ鎖を有する基、イミド基、アルキルオキシカルボニル基、アルキルアミノカルボニル基、カルボン酸塩基、スルホンアミド基、複素環基、アルコキシシリル基、エポキシ基、イソシアネート基及び水酸基よりなる群から選択される基を少なくとも1種有する1価の置換基を表す。n個のA<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は、それぞれ、同一であっても、異なってもよい。

mは1以上の数、nは1以上の数を表し、m+nは3~6を満たす。

P<sup>1</sup>はポリマー鎖を表す。m個のP<sup>1</sup>は、同一であっても、異なってもよい。

R<sup>1</sup>は、下記一般式のいずれかで表される連結基を表す。

## 【化2】



上記一般式中、

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

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

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

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

[ 2 ]

前記高分子化合物 ( B ) の重量平均分子量が 5 0 0 0 ~ 8 0 0 0 である、[ 1 ] に記載の分散組成物。

[ 3 ]

前記高分子化合物 ( B ) の酸価が 7 0 ~ 9 0 m g K O H / g である、[ 1 ] 又は [ 2 ] に記載の分散組成物。

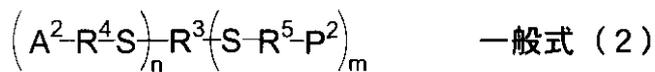
[ 4 ]

前記分散組成物の全固形分に対する前記金属酸化物粒子 ( A ) の含有量が 6 5 質量 % 以上である、[ 1 ] ~ [ 3 ] のいずれか 1 項に記載の分散組成物。

[ 5 ]

前記高分子化合物 ( B ) が下記一般式 ( 2 ) で表される高分子化合物である、[ 1 ] ~ [ 4 ] のいずれか 1 項に記載の分散組成物。

【化 3】



10

20

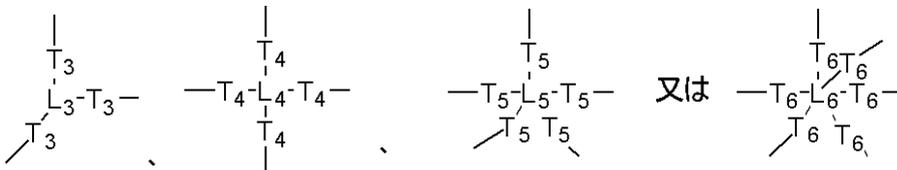
上記一般式 ( 2 ) 中、

R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup> は各々独立に単結合又は 2 価の連結基を表す。A<sup>2</sup> 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、アルキルオキシカルボニル基、アルキルアミノカルボニル基、カルボン酸塩基、スルホンアミド基、複素環基、アルコキシシリル基、エポキシ基、イソシアネート基及び水酸基よりなる群から選択される基を少なくとも 1 種有する 1 価の置換基を表す。n 個の A<sup>2</sup> 及び R<sup>4</sup> は、それぞれ、同一であっても、異なってもよい。m は 1 以上の数、n は 1 以上の数を表し、m + n は 3 ~ 6 を満たす。

P<sup>2</sup> はポリマー鎖を表す。m 個の P<sup>2</sup> 及び R<sup>5</sup> は、それぞれ、同一であっても、異なってもよい。

R<sup>3</sup> は、下記一般式のいずれかで表される連結基を表す。

【化 4】



上記一般式中、

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

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

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

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

[ 6 ]

前記一般式 ( 1 ) における A<sup>1</sup> 又は前記一般式 ( 2 ) における A<sup>2</sup> が、酸基、フェノー

30

40

50

ル基、アルキル基、アリアル基、アルキレンオキシ鎖を有する基、水酸基、ウレア基、ウレタン基、スルホンアミド基、イミド基及び配位性酸素原子を有する基よりなる群から選択される基を少なくとも1種有する1価の置換基である [ 1 ] ~ [ 5 ] のいずれか1項に記載の分散組成物。

[ 7 ]

前記一般式 ( 1 ) における A<sup>1</sup> 又は前記一般式 ( 2 ) における A<sup>2</sup> が、pKa 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、[ 1 ] ~ [ 5 ] のいずれか1項に記載の分散組成物。

[ 8 ]

前記 pKa 5 以上の官能基が、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、アリアル基、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、水酸基又は複素環基である、[ 7 ] に記載の分散組成物。

[ 9 ]

P<sup>1</sup> 又は P<sup>2</sup> で表されるポリマー鎖が、ビニルモノマーの重合体もしくは共重合体、エステル系ポリマー、エーテル系ポリマー、ウレタン系ポリマー、アミド系ポリマー、エポキシ系ポリマー、シリコン系ポリマー、及びこれらの変性物もしくは共重合体より選ばれる少なくとも1種に由来するポリマー鎖である、[ 1 ] ~ [ 8 ] のいずれか1項に記載の分散組成物。

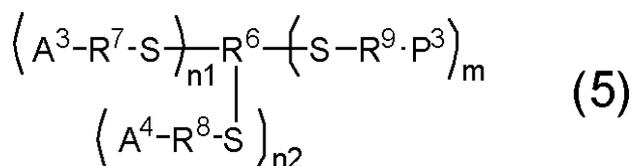
[ 10 ]

P<sup>1</sup> 又は P<sup>2</sup> で表されるポリマー鎖が、少なくとも1種の繰り返し単位を含有し、前記少なくとも1種の繰り返し単位の繰り返し数 k が 3 ~ 60 である、[ 1 ] ~ [ 9 ] のいずれか1項に記載の分散組成物。

[ 11 ]

前記高分子化合物 ( B ) が下記一般式 ( 5 ) で表される高分子化合物である、[ 1 ] ~ [ 10 ] のいずれか1項に記載の分散組成物。

【化5】



上記一般式 ( 5 ) 中、

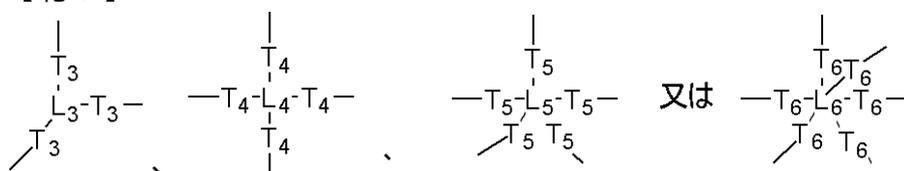
R<sup>7</sup> ~ R<sup>9</sup> は各々独立に単結合又は2価の連結基を表す。

A<sup>3</sup> は酸基を少なくとも1種有する1価の置換基を表す。A<sup>4</sup> は、A<sup>3</sup> とは異なる1価の置換基を表す。n<sub>1</sub> 個の A<sup>3</sup> 及び R<sup>7</sup> は、それぞれ、同一であっても、異なってもよい。n<sub>2</sub> 個の A<sup>4</sup> 及び R<sup>8</sup> は、それぞれ、同一であっても、異なってもよい。m は 1 以上の数、n<sub>1</sub> は 1 以上の数を表し、n<sub>2</sub> は 1 以上の数を表し、m + n<sub>1</sub> + n<sub>2</sub> は 3 ~ 6 を満たす。

P<sup>3</sup> はポリマー鎖を表す。m 個の P<sup>3</sup> 及び R<sup>9</sup> は、それぞれ、同一であっても、異なってもよい。

R<sup>6</sup> は、下記一般式のいずれかで表される連結基を表す。

【化6】



10

20

30

40

50

上記一般式中、

$L_3$  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。

10

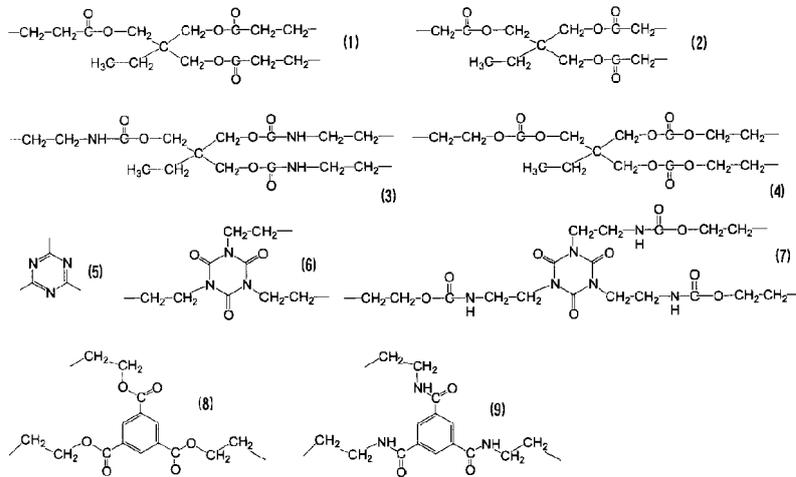
[ 1 2 ]

前記金属酸化物粒子 ( A ) が二酸化チタン、二酸化ジルコニウム、又は二酸化ケイ素である [ 1 ] ~ [ 1 1 ] のいずれか1項に記載の分散組成物。

[ 1 3 ]

前記 $R^1$ 、 $R^3$ 又は $R^6$ が下記(1)~(17)のいずれかである[1]~[12]のいずれか1項に記載の分散組成物。

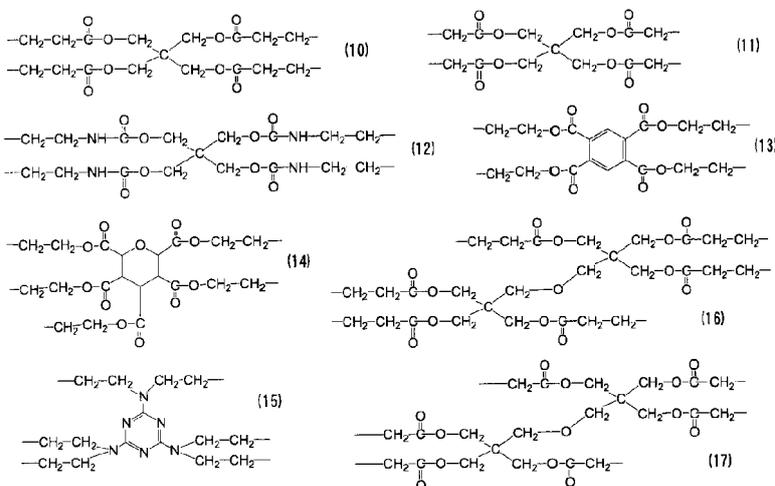
【化7】



20

30

【化8】



40

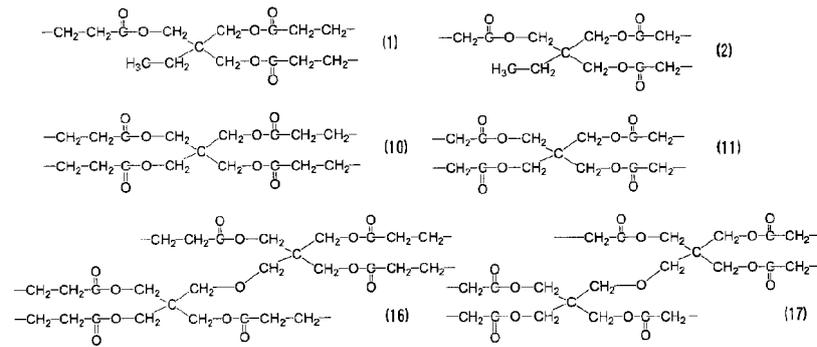
[ 1 4 ]

前記 $R^1$ 、 $R^3$ 又は $R^6$ が下記(1)、(2)、(10)、(11)、(16)又は(

50

17)である[1]~[13]のいずれか1項に記載の分散組成物。

【化9】



10

[15]

[1]~[14]のいずれか1項に記載の分散組成物と、重合性化合物(D)とを含む硬化性組成物。

[16]

前記重合性化合物(D)が分子内に2個以上のエポキシ基又はオキセタニル基を有する化合物、及び、末端エチレン性不飽和結合を2個以上有する化合物からなる群から選ばれる少なくとも1つである、[15]に記載の硬化性組成物。

20

[17]

重合開始剤(E)、及び、バインダーポリマーからなる群から選ばれる少なくとも1つを更に含有する、[15]又は[16]に記載の硬化性組成物。

[18]

前記重合開始剤(E)がオキシム系重合開始剤である、[17]に記載の硬化性組成物。

[19]

マイクロレンズ形成用又はカラーフィルターの下塗り膜形成用である[15]~[18]のいずれか1項に記載の硬化性組成物。

[20]

[15]~[19]のいずれか1項に記載の硬化性組成物を用いて形成された透明膜。

30

[21]

[19]に記載の硬化性組成物により得られる透明膜を用いて形成されたマイクロレンズ。

[22]

[21]に記載のマイクロレンズを有する固体撮像素子。

[23]

[1]~[14]のいずれか1項に記載の分散組成物の製造方法。

本発明は、上記[1]~[23]に関するものであるが、以下、その他についても参考のため記載した。

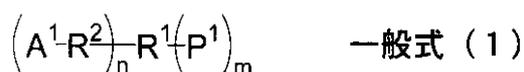
40

< 1 >

一次粒子径が1nm~100nmの金属酸化物粒子(A)と、酸価120mg KOH/g未満の下記一般式(1)で表される高分子化合物(B)と、溶媒(C)とを含有する分散組成物。

【0007】

【化1】



50

## 【 0 0 0 8 】

上記一般式 ( 1 ) 中、

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

m は 8 以下の正の数、n は 1 ~ 9 を表し、m + n は 3 ~ 1 0 を満たす。

P<sup>1</sup> はポリマー鎖を表す。m 個の P<sup>1</sup> は、同一であっても、異なってもよい。

< 2 >

前記高分子化合物 ( B ) の重量平均分子量が 5 0 0 0 ~ 8 0 0 0 である、< 1 > に記載の分散組成物。

< 3 >

前記高分子化合物 ( B ) の酸価が 7 0 ~ 9 0 m g K O H / g の高分子化合物である、< 1 > 又は < 2 > に記載の分散組成物。

< 4 >

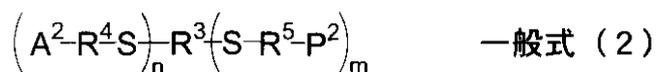
前記分散組成物の全固形分に対する前記金属酸化物粒子 ( A ) の含有量が 6 5 質量 % 以上である、< 1 > ~ < 3 > のいずれか 1 項に記載の分散組成物。

< 5 >

上記高分子化合物 ( B ) が下記一般式 ( 2 ) で表される高分子化合物である、< 1 > ~ < 4 > のいずれか 1 項に記載の分散組成物。

## 【 0 0 0 9 】

## 【 化 2 】



## 【 0 0 1 0 】

上記一般式 ( 2 ) 中、

R<sup>3</sup> は、( m + n ) 価の連結基を表し、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup> は各々独立に単結合又は 2 価の連結基を表す。A<sup>2</sup> 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、アルキルオキシカルボニル基、アルキルアミノカルボニル基、カルボン酸塩基、スルホンアミド基、複素環基、アルコキシシリル基、エポキシ基、イソシアネート基及び水酸基よりなる群から選択される基を少なくとも 1 種有する 1 価の置換基を表す。n 個の A<sup>2</sup> 及び R<sup>4</sup> は、それぞれ、同一であっても、異なってもよい。m は 8 以下の正の数、n は 1 ~ 9 を表し、m + n は 3 ~ 1 0 を満たす。

P<sup>2</sup> はポリマー鎖を表す。m 個の P<sup>2</sup> 及び R<sup>5</sup> は、それぞれ、同一であっても、異なってもよい。

< 6 >

上記一般式 ( 1 ) における A<sup>1</sup> 又は上記一般式 ( 2 ) における A<sup>2</sup> が、酸基、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、水酸基、ウレア基、ウレタン基、スルホンアミド基、イミド基及び配位性酸素原子を有する基よりなる群から選択される基を少なくとも 1 種有する 1 価の置換基である < 1 > ~ < 5 > のいずれか 1 項に記載の分散組成物。

< 7 >

上記一般式 ( 1 ) における A<sup>1</sup> 又は上記一般式 ( 2 ) における A<sup>2</sup> が、p K 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、< 1 > ~ < 5 > のいずれか 1 項に記

10

20

30

40

50

載の分散組成物。

< 8 >

上記 p K a 5 以上の官能基が、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、水酸基又は複素環基である、< 7 > に記載の分散組成物。

< 9 >

P<sup>1</sup> 又は P<sup>2</sup> で表されるポリマー鎖が、ビニルモノマーの重合体もしくは共重合体、エステル系ポリマー、エーテル系ポリマー、ウレタン系ポリマー、アミド系ポリマー、エポキシ系ポリマー、シリコン系ポリマー、及びこれらの変性物もしくは共重合体より選ばれる少なくとも1種に由来するポリマー鎖である、< 1 > ~ < 8 > のいずれか1項に記載の分散組成物。

10

< 10 >

P<sup>1</sup> 又は P<sup>2</sup> で表されるポリマー鎖が、少なくとも1種の繰り返し単位を含有し、前記少なくとも1種の繰り返し単位の繰り返し数 k が 3 ~ 60 である、< 1 > ~ < 9 > のいずれか1項に記載の分散組成物。

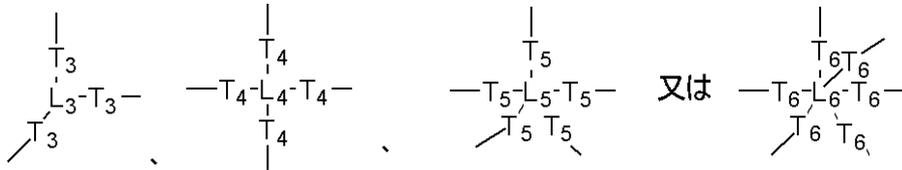
< 11 >

前記一般式(1)における R<sup>1</sup> 又は前記一般式(2)における R<sup>3</sup> が、下記一般式のいずれかで表される基である、< 1 > ~ < 10 > のいずれか1項に記載の分散組成物。

20

【0011】

【化3】



【0012】

上記一般式中、

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

30

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

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

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

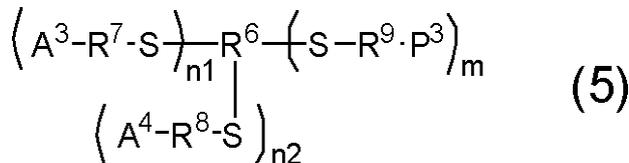
< 12 >

上記高分子化合物(B)が下記一般式(5)で表される高分子化合物である、< 1 > ~ < 11 > のいずれか1項に記載の分散組成物。

40

【0013】

【化4】



【0014】

上記一般式(5)中、

R<sup>6</sup> は、(m + n<sub>1</sub> + n<sub>2</sub>) 価の連結基を表し、R<sup>7</sup> ~ R<sup>9</sup> は各々独立に単結合又は2

50

価の連結基を表す。

A<sup>3</sup>は酸基を少なくとも1種有する1価の置換基を表す。A<sup>4</sup>は、A<sup>3</sup>とは異なる1価の置換基を表す。n<sub>1</sub>個のA<sup>3</sup>及びR<sup>7</sup>は、それぞれ、同一であっても、異なってもよい。n<sub>2</sub>個のA<sup>4</sup>及びR<sup>8</sup>は、それぞれ、同一であっても、異なってもよい。mは8以下の正の数、n<sub>1</sub>は1~8を表し、n<sub>2</sub>は1~8を表し、m+n<sub>1</sub>+n<sub>2</sub>は3~10を満たす。

P<sup>3</sup>はポリマー鎖を表す。m個のP<sup>3</sup>及びR<sup>9</sup>は、それぞれ、同一であっても、異なってもよい。

< 1 3 >

< 1 > ~ < 1 2 > のいずれか1項に記載の分散組成物と、重合性化合物(D)とを含む硬化性組成物。

10

< 1 4 >

上記重合性化合物(D)が分子内に2個以上のエポキシ基又はオキセタニル基を有する化合物、及び、末端エチレン性不飽和結合を2個以上有する化合物からなる群から選ばれる少なくとも1つである、< 1 3 > に記載の硬化性組成物。

< 1 5 >

重合開始剤(E)、及び、バインダーポリマーからなる群から選ばれる少なくとも1つを更に含有する、< 1 3 > 又は< 1 4 > に記載の硬化性組成物。

< 1 6 >

上記重合開始剤(E)がオキシム系重合開始剤である、< 1 5 > に記載の硬化性組成物

20

< 1 7 >

マイクロレンズ形成用又はカラーフィルタの下塗り膜形成用である< 1 3 > ~ < 1 6 > のいずれか1項に記載の硬化性組成物。

< 1 8 >

< 1 3 > ~ < 1 7 > のいずれか1項に記載の硬化性組成物を用いて形成された透明膜。

< 1 9 >

< 1 7 > に記載の硬化性組成物により得られる透明膜を用いて形成されたマイクロレンズ。

< 2 0 >

< 1 9 > に記載のマイクロレンズを有する固体撮像素子。

30

< 2 1 >

< 1 > ~ < 1 2 > のいずれか1項に記載の分散組成物の製造方法。

#### 【 0 0 1 5 】

本発明は、更に、下記構成であることが好ましい。

< 2 2 >

< 1 3 > ~ < 1 7 > のいずれか1項に記載の硬化性組成物をウエハ上に塗布する工程、続く第一の加熱工程、及び

さらに続いて、前記第一の加熱工程の温度よりも高い温度での第二の加熱工程を有する、透明膜の製造方法。

40

< 2 3 >

< 1 8 > に記載の透明膜をポストバーク処理し整形する工程、更にドライエッチング工程を有する、マイクロレンズの製造方法。

< 2 4 >

少なくともフォトダイオード、遮光膜、及びデバイス保護膜を有する固体撮像素子用基板に、赤色画素、青色画素、及び緑色画素を形成する工程、

< 1 3 > ~ < 1 7 > のいずれか1項に記載の硬化性組成物を塗布し加熱する工程、

レジストパターンを形成する工程、

ポストバーク処理し、形成したレジストパターンをレンズ状の形状に整形する工程、及び

50

ドライエッチング工程

を有する、固体撮像素子の製造方法。

【発明の効果】

【0016】

本発明によれば、屈折率が高く、塗布後の膜面の面状に優れる分散組成物、これを用いた硬化性組成物、透明膜、マイクロレンズ、及び固体撮像素子を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0017】

【図1】アクティブマトリックス方式の液晶表示装置10の一例を示す概念的断面図である。

10

【図2】有機EL表示装置の一例の構成概念図である。

【図3】静電容量型入力装置の構成を示す断面図である。

【図4】静電容量型入力装置の構成を示す概略図である。

【図5】本発明における第一の透明電極パターン及び第二の透明電極パターンの一例を示す説明図である。

【発明を実施するための形態】

【0018】

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

20

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。

なお、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アクリレートを表し、“（メタ）アクリル”はアクリル及びメタアクリルを表し、“（メタ）アクリロイル”は、アクリロイル及びメタアクリロイルを表す。また、本明細書中において、“単量体”と“モノマー”とは同義である。本発明における単量体は、オリゴマー及びポリマーと区別され、質量平均分子量が2,000以下の化合物をいう。本明細書中において、重合性化合物とは、重合性基を有する化合物のことをいい、単量体であっても、ポリマーであってもよい。重合性基とは、重合反応に参与する基を言う。

30

また、本明細書において、「屈折率」とは、特に断らない限り、波長635nmの光に対する屈折率のことを言う。

【0019】

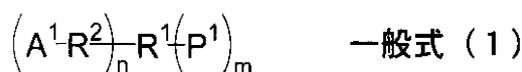
<分散組成物>

本発明の分散組成物は、一次粒子径が1nm～100nmの金属酸化物粒子（A）と、酸価120mg KOH/g未満の下記一般式（1）で表される高分子化合物（B）と、溶媒（C）とを含有する。

【0020】

【化5】

40



【0021】

上記一般式（1）中、

R<sup>1</sup>は、（m+n）価の連結基を表し、R<sup>2</sup>は単結合又は2価の連結基を表す。A<sup>1</sup>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

50

素環基、アルキルオキシカルボニル基、アルキルアミノカルボニル基、カルボン酸塩基、スルホンアミド基、アルコキシシリル基、エポキシ基、イソシアネート基及び水酸基よりなる群から選択される基を少なくとも1種有する1価の置換基を表す。n個のA<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は、それぞれ、同一であっても、異なってもよい。

mは8以下の正の数、nは1~9を表し、m+nは3~10を満たす。

P<sup>1</sup>はポリマー鎖を表す。m個のP<sup>1</sup>は、同一であっても、異なってもよい。

#### 【0022】

本発明における分散組成物において、高分子化合物(B)が有する、上記置換基A<sup>1</sup>は金属酸化物粒子(A)と相互作用することができるので、高分子化合物(B)はn個(1~9個)の置換基A<sup>1</sup>を有することにより金属酸化物粒子(A)と強固に相互作用することができる。また、高分子化合物(B)がm個有するポリマー鎖P<sup>1</sup>は立体反発基として機能することができ、m個有することにより良好な立体反発力を発揮して金属酸化物粒子を均一分散することができる。さらに、高分子化合物(B)は分子構造的に、従来のグラフトランダム構造の分散剤で生じ得た粒子間架橋による粒子の凝集などの弊害が生じることもないものと推定される。

#### 【0023】

<(A)一次粒子径が1nm~100nmの金属酸化物粒子>

本発明における金属酸化物粒子(A)としては、屈折率が高く、無色、白色又は透明な無機粒子であることが好ましく、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。

本発明における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。

本発明における金属酸化物粒子は、一次粒子径が1nm~100nmであれば特に制限はなく、例えば、市販の金属酸化物粒子から適宜選択して用いることができる。

前記金属酸化物粒子の一次粒子径は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。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、凝集により分散性が低下する場合がある。

また本発明においては、一次粒子径の指標として平均粒子径を用いることもできる。本発明における金属酸化物粒子の平均粒子径は、金属酸化物粒子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を用いて行って得られた数平均粒子径のこととする。

#### 【0024】

本発明において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。

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

#### 【0025】

10

20

30

40

50

本発明における金属酸化物粒子は、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。

#### 【0026】

本発明における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(Clariant Co.)製などを挙げることができる。

本発明において金属酸化物粒子は、1種単独でも、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

#### 【0027】

本発明の分散組成物(又は後述する硬化性組成物)における金属酸化物粒子の含有量としては、高屈折率を得る観点から、分散組成物全固形分に対して65質量%以上であることが好ましく、70質量%以上であることがより好ましい。

含有量の上限としては特に制限はないが、分散組成物全固形分に対して90質量%以下であることが好ましく、85質量%以下であることがより好ましい。

#### 【0028】

<(B)酸価120mg KOH/g未満の前記一般式(1)で表される高分子化合物>

本発明において、前記一般式(1)で表される高分子化合物(B)の酸価は120mg KOH/g未満であり、100mg KOH/g以下であることが好ましく、100mg KOH/g未満であることがより好ましい。上記範囲とすることにより、高分子化合物(B)の酸基同士による凝集を防ぐことができ、金属酸化物粒子(A)と、高分子化合物(B)との間の相分離を防ぐことができ、その結果、塗布面状を良好にすることができる。

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

また、後述するように、硬化膜を形成した際に、硬化膜の可視光透過率が特に優れることから、高分子化合物(B)の酸価が70~90mg KOH/gであることが特に好ましい。

ここで、高分子化合物(B)の酸価は、高分子化合物(B)の固形分酸価である。

本発明において、高分子化合物(B)の酸価は、例えば、高分子化合物(B)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。高分子化合物(B)の酸価は高分子化合物(B)中の酸基の量と、後述のpKa5以上の官能基の量とを適宜調整することにより、調整できる。例えば、高分子化合物(B)の合成に際し、原料となる酸基及び炭素-炭素二重結合を有する化合物の仕込み量、pKa5以上の官能基及び炭素-炭素二重結合を有する化合物の仕込み量、酸基を有するビニルモノマーの仕込み量を適宜調整することで所望の酸価を有する高分子化合物(B)を合成することができる。

## 【 0 0 2 9 】

以下、前記一般式(1)における各基について詳細に説明する。

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

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

## 【 0 0 3 0 】

前記吸着部位は、1つのA<sup>1</sup>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<sup>1</sup>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A<sup>1</sup>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A<sup>1</sup>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<sup>1</sup>で表される1価の置換基であってもよい。

まず、前記A<sup>1</sup>を構成する吸着部位について以下に説明する。

## 【 0 0 3 1 】

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

## 【 0 0 3 2 】

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

## 【 0 0 3 3 】

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

## 【 0 0 3 4 】

10

20

30

40

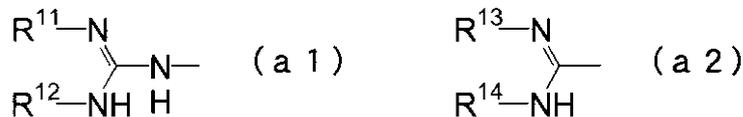
50

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

前記「塩基性窒素原子を有する基」として、例えば、アミノ基(-NH<sub>2</sub>)、置換イミノ基(-NHR<sup>8</sup>、-NR<sup>9</sup>R<sup>10</sup>、ここで、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>、及びR<sup>10</sup>は各々独立に、炭素数1から20までのアルキル基、炭素数6以上のアリール基、炭素数7以上のアラルキル基を表す。)、下記式(a1)で表されるグアニジル基、下記式(a2)で表されるアミジニル基などが好ましい例として挙げられる。

【0035】

【化6】



10

【0036】

式(a1)中、R<sup>11</sup>及びR<sup>12</sup>は各々独立に、炭素数1から20までのアルキル基、炭素数6以上のアリール基、炭素数7以上のアラルキル基を表す。

式(a2)中、R<sup>13</sup>及びR<sup>14</sup>は各々独立に、炭素数1から20までのアルキル基、炭素数6以上のアリール基、炭素数7以上のアラルキル基を表す。

【0037】

これらの中でも、アミノ基(-NH<sub>2</sub>)、置換イミノ基(-NHR<sup>8</sup>、-NR<sup>9</sup>R<sup>10</sup>、ここで、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>、及びR<sup>10</sup>は各々独立に、炭素数1から10までのアルキル基、フェニル基、ベンジル基を表す。)、前記式(a1)で表されるグアニジル基〔式(a1)中、R<sup>11</sup>及びR<sup>12</sup>は各々独立に、炭素数1から10までのアルキル基、フェニル基、ベンジル基を表す。〕、前記式(a2)で表されるアミジニル基〔式(a2)中、R<sup>13</sup>及びR<sup>14</sup>は各々独立に、炭素数1から10までのアルキル基、フェニル基、ベンジル基を表す。〕などがより好ましい。

20

特に、アミノ基(-NH<sub>2</sub>)、置換イミノ基(-NHR<sup>8</sup>、-NR<sup>9</sup>R<sup>10</sup>、ここで、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>、及びR<sup>10</sup>は各々独立に、炭素数1から5までのアルキル基、フェニル基、ベンジル基を表す。)、前記式(a1)で表されるグアニジル基〔式(a1)中、R<sup>11</sup>及びR<sup>12</sup>は各々独立に、炭素数1から5までのアルキル基、フェニル基、ベンジル基を表す。〕、前記式(a2)で表されるアミジニル基〔式(a2)中、R<sup>13</sup>及びR<sup>14</sup>は各々独立に、炭素数1から5までのアルキル基、フェニル基、ベンジル基を表す。〕などが好ましく用いられる。

30

【0038】

前記1価の置換基A<sup>1</sup>で示され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。

前記1価の置換基A<sup>1</sup>で示され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。

40

前記「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ことが好ましく、炭素数1~20のアルキルオキシ基を形成していることがより好ましい。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いが、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<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-等が挙げられる。

前記「アルキルオキシカルボニル基」におけるアルキル基部分としては、炭素数1から20までのアルキル基であることが好ましい。

前記「アルキルアミノカルボニル基」におけるアルキル基部分としては、炭素数1から20までのアルキル基であることが好ましい。

50

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

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

#### 【0039】

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

10

前記「イミド基」としては、コハクイミド、フタルイミド、ナフタルイミド等が挙げられる。

#### 【0040】

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

20

#### 【0041】

前記「アルコキシシリル基」としては、モノアルコキシシリル基、ジアルコキシシリル基、トリアルコキシシリル基のいずれでもよいが、トリアルコキシシリル基であることが好ましく、例えば、トリメトキシシリル基、トリエトキシシリル基などが挙げられる。

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

30

#### 【0042】

特に、高分子化合物（B）の酸価120mg KOH/g未満を達成し、塗布面状を良好にし、かつ金属酸化物粒子（A）との相互作用をも良好にする観点から、A<sup>1</sup>は、pKa 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、pKa 5～14の官能基を少なくとも1種有する1価の置換基であることがより好ましい。

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

上記pKa 5以上の官能基としては、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、水酸基、複素環基が挙げられる。

40

pKa 5以上の官能基として具体的には、例えば、フェノール基（pKa 8～10程度）、アルキル基（pKa 4.6～5.3程度）、アリール基（pKa 4.0～4.3程度）、ウレア基（pKa 1.2～1.4程度）、ウレタン基（pKa 1.1～1.3程度）、配位性酸素原子としての-COCH<sub>2</sub>CO-（pKa 8～10程度）、スルホンアミド基（pKa 9～11程度）、水酸基（pKa 1.5～1.7程度）、複素環基（pKa 1.2～3.0程度）等が挙げられる。

上記の中では、前記A<sup>1</sup>として、酸基、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、水酸基、ウレア基、ウレタン基、スルホンアミド基、イミド基及び配位性酸素原子を有する基よりなる群から選択される基を少なくとも1種有する1

50

価の置換基であることが好ましい。

【0043】

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

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

【0044】

$R^2$ としては、単結合、又は、1から10個までの炭素原子、0個から5個までの窒素原子、0個から10個までの酸素原子、1個から30個までの水素原子、及び0個から5個までの硫黄原子から成り立つ2価の連結基が好ましい。

$R^2$ 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1~20であることが好ましい)、環状飽和炭化水素基(炭素数3~20であることが好ましい)、芳香族基(炭素数5~20であることが好ましく、例えば、フェニレン基)、チオエーテル結合、エステル結合、アミド結合、エーテル結合、窒素原子、及びカルボニル基よりなる群から選択される基、或いはこれらの2つ以上を組み合わせた基がより好ましく、鎖状飽和炭化水素基、環状飽和炭化水素基、芳香族基、チオエーテル結合、エステル結合、エーテル結合、及びアミド結合よりなる群から選択される基、或いはこれらの2つ以上を組み合わせた基が更に好ましく、鎖状飽和炭化水素基、チオエーテル結合、エステル結合、エーテル結合、及びアミド結合よりなる群から選択される基、或いはこれらの2つ以上を組み合わせた基が特に好ましい。

【0045】

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

【0046】

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

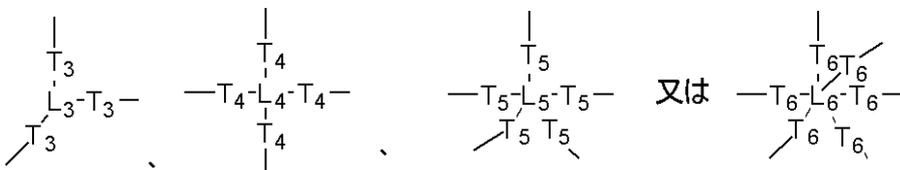
前記 $R^1$ で表される $(m+n)$ 価の連結基としては、1から100個までの炭素原子、0個から10個までの窒素原子、0個から50個までの酸素原子、1個から200個までの水素原子、及び0個から20個までの硫黄原子から成り立つ基が含まれ、無置換でも置換基を更に有していてもよい。

【0047】

$R^1$ で表される $(m+n)$ 価の連結基は下記一般式のいずれかで表される基であることが好ましい。

【0048】

【化7】



【0049】

上記一般式中、

10

20

30

40

50

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

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

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

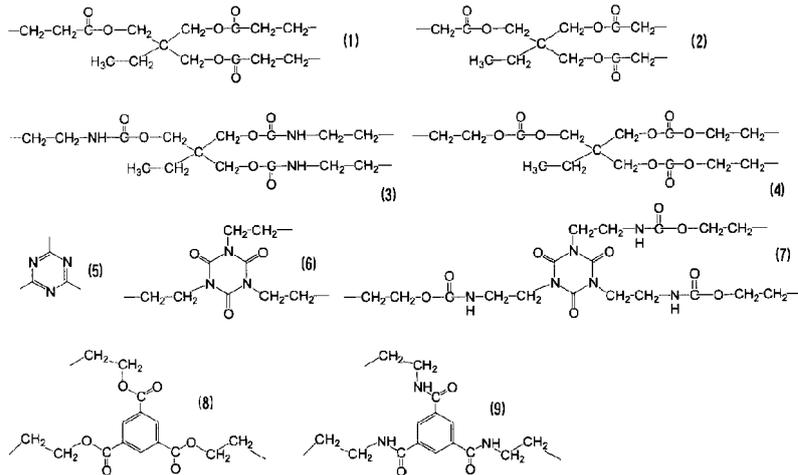
L<sub>6</sub> は6価の基を表す。T<sub>6</sub> は単結合又は2価の連結基を表し、6個存在するT<sub>6</sub> は互いに同一であっても異なってもよい。

【0050】

前記R<sup>1</sup>で表される(m+n)価の連結基の具体的な例〔具体例(1)~(17)〕を以下に示す。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。

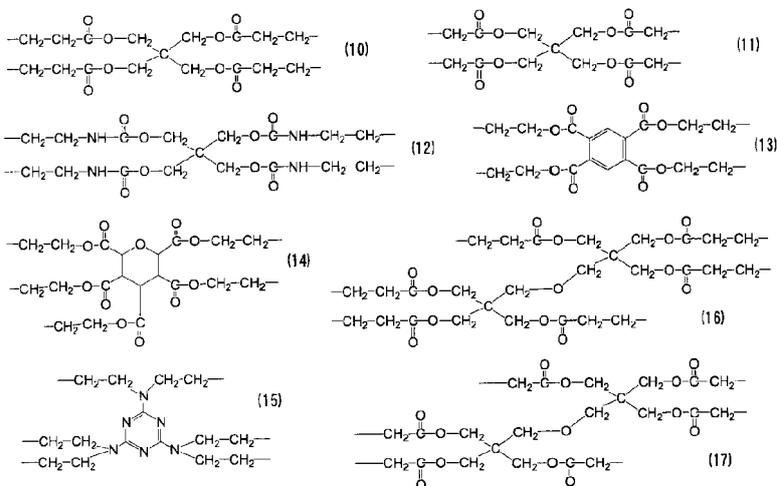
【0051】

【化8】



【0052】

【化9】



【0053】

上記の具体例の中でも、原料の入手性、合成の容易さ、各種溶媒への溶解性の観点から、最も好ましい(m+n)価の連結基は下記(1)、(2)、(10)、(11)、(16)、(17)の基である。

【0054】

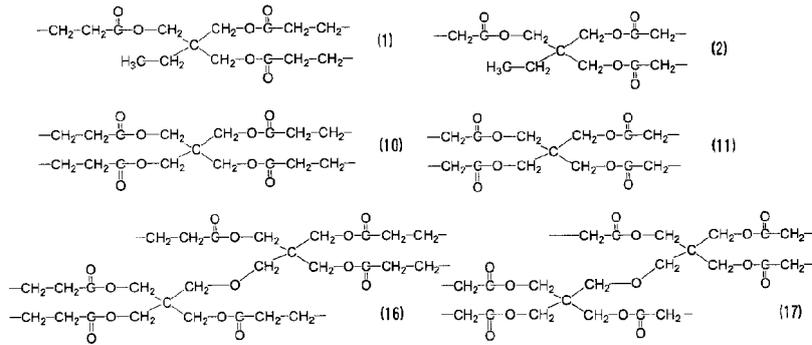
10

20

30

40

## 【化10】



10

## 【0055】

前記一般式(1)中、mは8以下の正の数を表す。mとしては、0.5~5が好ましく、1~4がより好ましく、1~3が特に好ましい。

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

## 【0056】

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

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

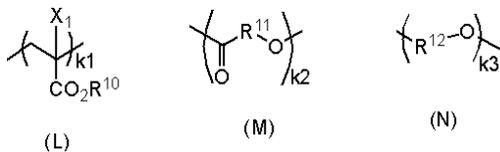
20

ポリマー鎖P<sup>1</sup>が有し得るビニルモノマーの重合体もしくは共重合体、エステル系ポリマー、エーテル系ポリマーとしては、それぞれ、下記一般式(L)、(M)、(N)で表される構造を有することが好ましい。

30

## 【0057】

## 【化11】



## 【0058】

上記一般式中、

X<sup>1</sup>は水素原子或いは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。

40

R<sup>10</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>10</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。一般式(L)中に構造の異なるR<sup>10</sup>を2種以上有していても良い。

R<sup>11</sup>及びR<sup>12</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

50

、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 $R^1$ 又は $R^2$ 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。

【0059】

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

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

また、高分子化合物(B)の嵩張りを抑え、硬化膜(透明膜)中に金属酸化物粒子(A)を密に存在させ、高屈折率を達成する観点から、前記少なくとも1種の繰り返し単位の繰り返し単位数 $k$ は、60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。

10

【0060】

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

前記ビニルモノマーとしては、特に制限されないが、例えば、(メタ)アクリル酸エステル類、クロトン酸エステル類、ビニルエステル類、酸基を有するビニルモノマー、マレイン酸ジエステル類、フマル酸ジエステル類、イタコン酸ジエステル類、(メタ)アクリルアミド類、スチレン類、ビニルエーテル類、ビニルケトン類、オレフィン類、マレイミド類、(メタ)アクリロニトリルなどが好ましく、(メタ)アクリル酸エステル類、クロトン酸エステル類、ビニルエステル類、酸基を有するビニルモノマーであることがより好ましく、(メタ)アクリル酸エステル類、クロトン酸エステル類であることが更に好ましい。

20

これらのビニルモノマーの好ましい例としては、特開2007-277514号公報段落0089～0094、0096及び0097(対応する米国特許出願公開第2010/233595号明細書においては段落0105～0117、及び0119～0120)に記載のビニルモノマーが挙げられ、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。

【0061】

上記の化合物以外にも、例えば、ウレタン基、ウレア基、スルホンアミド基、フェノール基、イミド基などの官能基を有するビニルモノマーも用いることができる。このようなウレタン基、又はウレア基を有する単量体としては、例えば、イソシアネート基と水酸基、又はアミノ基の付加反応を利用して、適宜合成することが可能である。具体的には、イソシアネート基含有モノマーと水酸基を1個含有する化合物又は1級あるいは2級アミノ基を1個含有する化合物との付加反応、又は水酸基含有モノマー又は1級あるいは2級アミノ基含有モノマーとモノイソシアネートとの付加反応等により適宜合成することができる。

30

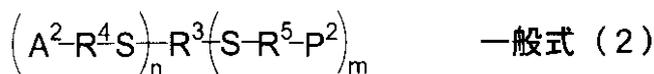
【0062】

前記一般式(1)で表される高分子化合物(B)の中でも、下記一般式(2)で表される高分子化合物が好ましい。

40

【0063】

【化12】



【0064】

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

【0065】

50

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

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

なかでも、 $R^4$ 、 $R^5$ で表される2価の連結基としては、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1~20であることが好ましい)、環状飽和炭化水素基(炭素数3~20であることが好ましい)、芳香族基(炭素数5~20であることが好ましく、例えば、フェニレン基)、エステル結合、アミド結合、エーテル結合、窒素原子、及びカルボニル基よりなる群から選択される基、或いはこれらの2つ以上を組み合わせた基が好ましく、鎖状飽和炭化水素基、環状飽和炭化水素基、芳香族基、エステル結合、エーテル結合、及びアミド結合よりなる群から選択される基、或いはこれらの2つ以上を組み合わせた基が更に好ましい。

【0066】

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

前記 $R^3$ で表される $(m+n)$ 価の連結基としては、無置換でも置換基を更に有していてもよく、前記一般式(1)の $R^1$ で表される $(m+n)$ 価の連結基として挙げられたものと同様のものが用いられ、好ましい態様も同様である。

【0067】

前記一般式(2)中、 $m$ 、 $n$ は、それぞれ、前記一般式(1)における $m$ 、 $n$ と同義であり、好ましい態様も同様である。

【0068】

また、一般式(2)中の $P^2$ は、前記一般式(1)における $P^1$ と同義であり、好ましい態様も同様である。 $m$ 個の $P^2$ は、同一であっても、異なってもよい。

【0069】

前記一般式(2)で表される高分子化合物のうち、以下に示す $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $P^2$ 、 $m$ 、及び $n$ を全て満たすものが最も好ましい。

$R^3$ ：前記具体例(1)、(2)、(10)、(11)、(16)、又は(17)

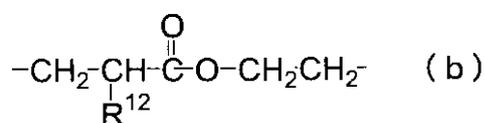
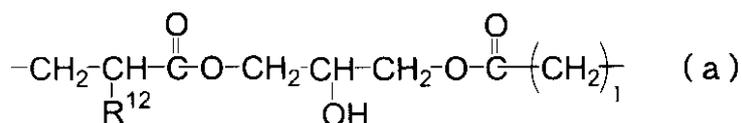
$R^4$ ：単結合、又は、鎖状飽和炭化水素基、環状飽和炭化水素基、芳香族基、エステル結合、アミド結合、エーテル結合、窒素原子、及びカルボニル基よりなる群から選択される基、或いはこれらの2つ以上を組み合わせた基

$R^5$ ：単結合、エチレン基、プロピレン基、下記基(a)、又は下記基(b)

なお、下記基中、 $R^{12}$ は水素原子又はメチル基を表し、1は1又は2を表す。

【0070】

【化13】



【0071】

$P^2$ ：ビニルモノマーの重合体もしくは共重合体、エステル系ポリマー、エーテル系ポリマー、ウレタン系ポリマー及びこれらの変性物



イ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、かつ前記置換基A<sup>4</sup>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、水酸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。

前記置換基A<sup>3</sup>が、カルボン酸基を有する1価の置換基であり、かつ前記置換基A<sup>4</sup>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。

後述の金属酸化物粒子(A)(なかでも特に二酸化チタン粒子)と、置換基A<sup>3</sup>のアルキル基との吸着が良好である観点から、前記置換基A<sup>3</sup>がカルボン酸基であり、かつ前記置換基A<sup>4</sup>がアルキル基であることが特に好ましい。

二酸化チタン粒子と置換基A<sup>4</sup>のアルキル基との吸着が良好であるのは、二酸化チタン粒子がステアリン酸で表面処理されている場合など、そのステアリン酸のアルキル基と置換基A<sup>4</sup>のアルキル基とが相互作用するためと推測される。

#### 【0076】

高分子化合物(B)の分子量としては、重量平均分子量で、1000~50000が好ましく、3000~30000がより好ましく、3000~20000が更に好ましい。重量平均分子量が前記範囲内であると、ポリマーの末端に導入された複数の前記吸着部位の効果が十分に発揮され、金属酸化物微粒子表面への吸着性に優れた性能を発揮し得る。

後述するように、硬化膜を形成した際に、硬化膜の可視光透過率が特に優れることから、高分子化合物(B)の重量平均分子量が5000~8000であることが特に好ましい。

#### 【0077】

(高分子化合物(B)の合成方法)

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

特に、複数の前記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する方法により前記一般式(1)又は(2)で表される高分子化合物(B)を合成することが好ましい。

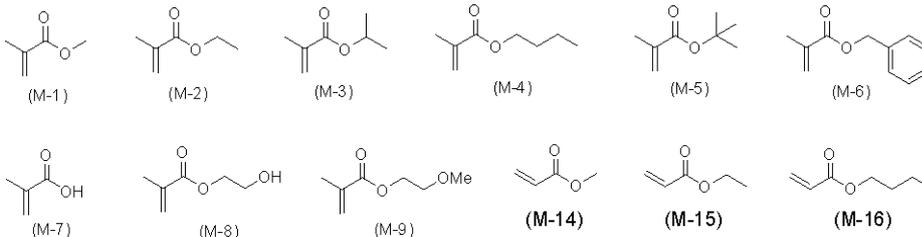
#### 【0078】

上記のビニルモノマーは1種のみで重合させてもよいし、2種以上を併用して共重合させてもよい。

ここで、ビニルモノマーの具体例(M-1)~(M-9)、(M-14)~(M-16)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。

#### 【0079】

##### 【化15】



#### 【0080】

前記一般式(1)又は(2)で表される高分子化合物(B)の合成方法として、より具体的には、下記一般式(3)で表される化合物存在下で、ビニルモノマーをラジカル重合させる方法が好ましい。

#### 【0081】

10

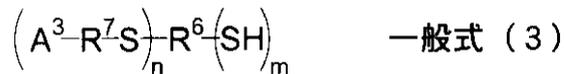
20

30

40

50

## 【化16】



## 【0082】

前記一般式(3)において、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $A^3$ 、 $m$ 、及び $n$ は、それぞれ前記一般式(2)における $R^3$ 、 $R^4$ 、 $A^2$ 、 $m$ 、及び $n$ と同義であり、その好ましい態様も同様である。

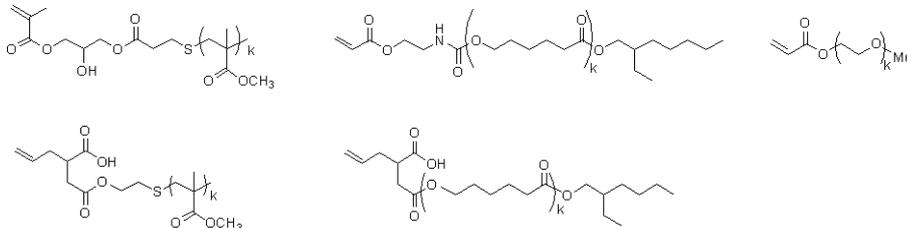
## 【0083】

また、前記一般式(1)又は(2)で表される高分子化合物(B)の合成方法として、前記一般式(3)で表される化合物と、炭素-炭素二重結合を有するマクロモノマーを付加させる方法(チオール-エン反応法)も好ましい。反応の触媒とし、ラジカル発生剤又は塩基を用いることが好ましい。

炭素-炭素二重結合を有するマクロモノマーの具体例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。下記具体例中、繰り返し単位数 $k$ は3~50の整数である。

## 【0084】

## 【化17】



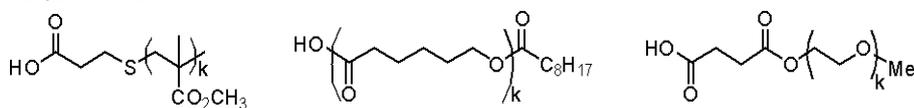
## 【0085】

また、前記一般式(1)又は(2)で表される高分子化合物(B)の合成方法として、前記一般式(3)で表される化合物と、カルボン酸基を有する高分子化合物との脱水縮合反応によってチオエステル基を形成する方法も好ましい。

カルボン酸基を有する高分子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るものではない。下記具体例中、繰り返し単位数 $k$ は3~50の整数である。

## 【0086】

## 【化18】



## 【0087】

また、前記一般式(1)又は(2)で表される高分子化合物(B)の合成方法として、前記一般式(3)で表される化合物と、脱離基を有する高分子化合物との求核置換反応によってチオエーテル基を形成する方法も好ましい。脱離基としてはヨウ素、臭素、塩素などのハロゲン、トシラート、メシラート、トリフルオロメタンスルホナートなどのスルホン酸エステルが好ましい。

脱離基を有する高分子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るものではない。下記具体例中、繰り返し単位数 $k$ は3~50の整数である。

## 【0088】

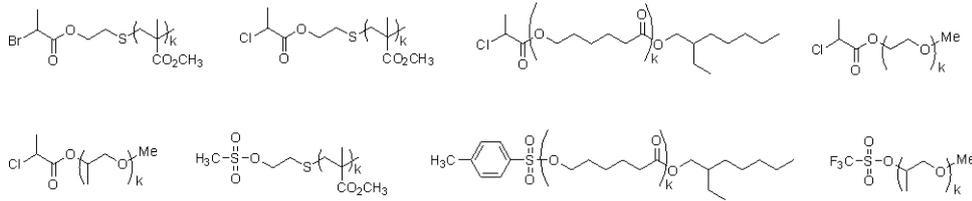
10

20

30

40

## 【化19】



## 【0089】

前記一般式(3)で表される化合物は下記の方法で合成することが好ましい。

一分子中に3~10個のメルカプト基を有する化合物と、前記吸着部位を有し、かつメルカプト基と反応可能な炭素-炭素二重結合を有する化合物とを付加反応させる方法

10

## 【0090】

前記付加反応がラジカル付加反応であることが特に好ましい。なお、炭素-炭素二重結合としては、メルカプト基との反応性の点で、1置換もしくは2置換のビニル基がより好ましい。

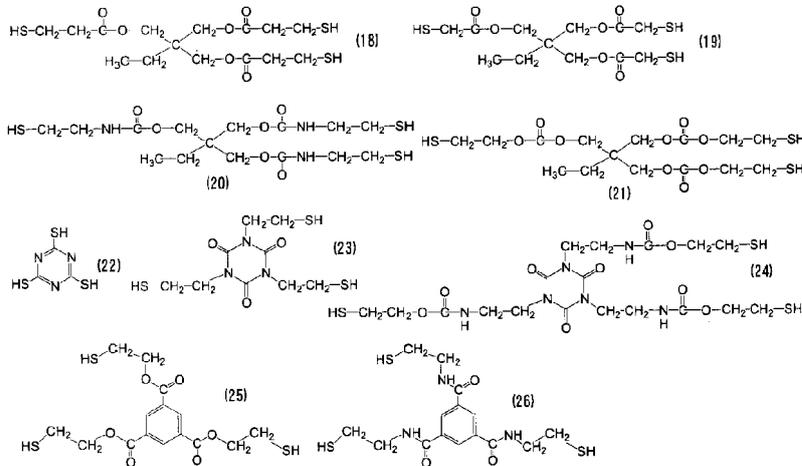
## 【0091】

一分子中に3~10個のメルカプト基を有する化合物の具体的な例〔具体例(18)~(34)〕としては、以下の化合物が挙げられる。

## 【0092】

## 【化20】

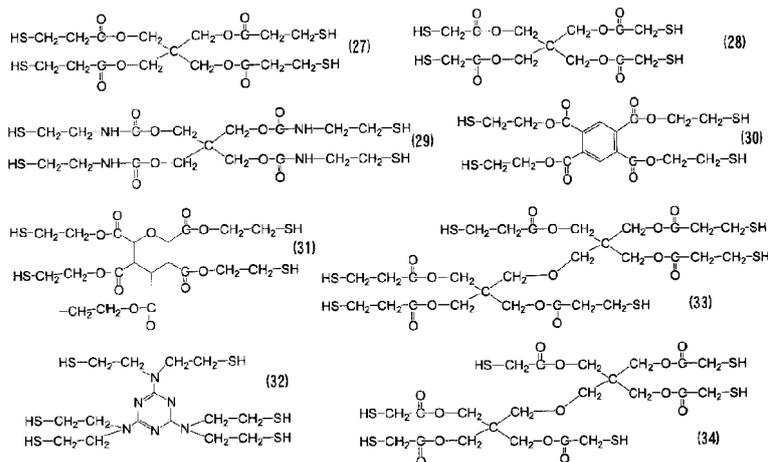
20



30

## 【0093】

## 【化21】



40

## 【0094】

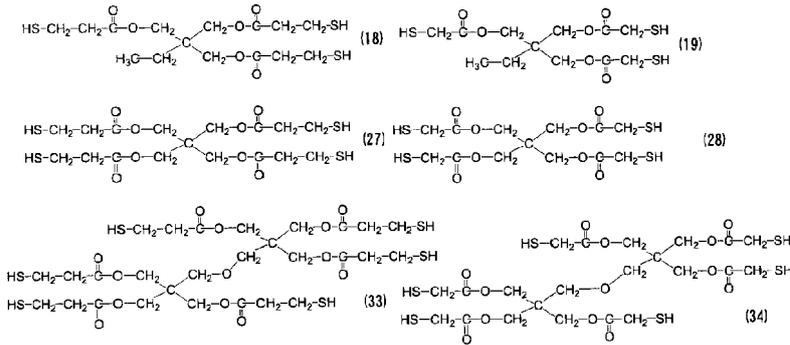
上記の中でも、原料の入手性、合成の容易さ、各種溶媒への溶解性の観点から、特に好

50

ましい化合物は、以下の化合物である。

【0095】

【化22】



10

【0096】

上記は、市販品として、(例えば(33)はジペンタエリスリトールヘキサキス(3-メルカプトプロピオネート):堺化学工業(株)製)などが入手可能である。

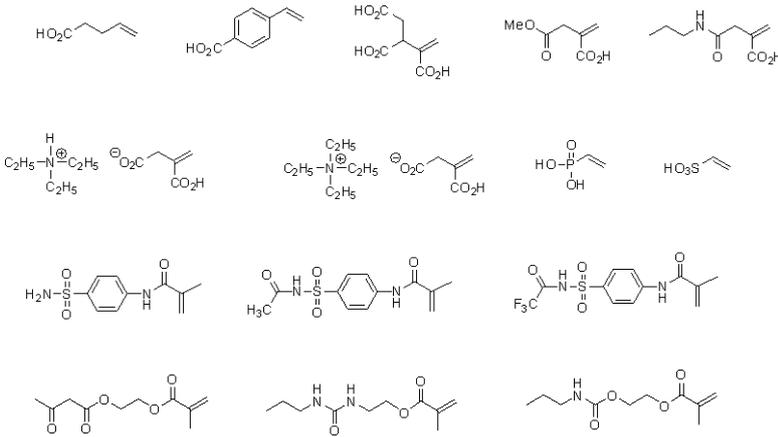
【0097】

前記吸着部位を有し、かつ、炭素-炭素二重結合を有する化合物(具体的には、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、アルキルオキシカルボニル基、アルキルアミノカルボニル基、カルボン酸塩基、スルホンアミド基、複素環基、アルコキシシリル基、エポキシ基、イソシアネート基及び水酸基よりなる群から選択される基を少なくとも1種有し、かつ、炭素-炭素二重結合を有する化合物)としては、特に制限されないが、以下のようなものが挙げられる。

20

【0098】

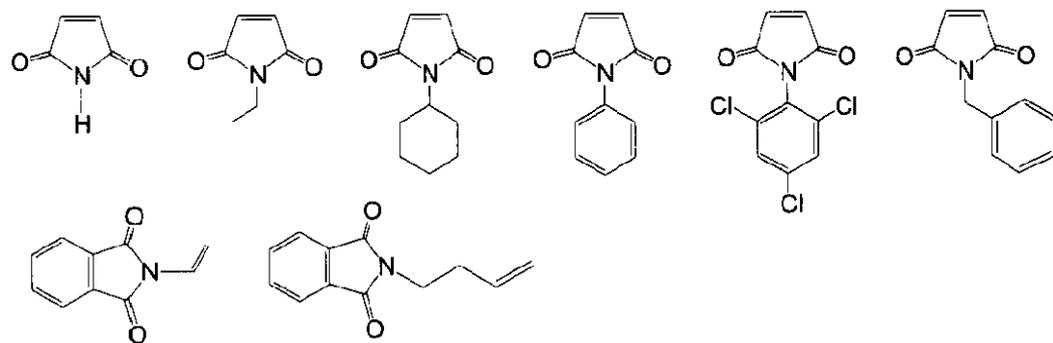
【化23】



30

【0099】

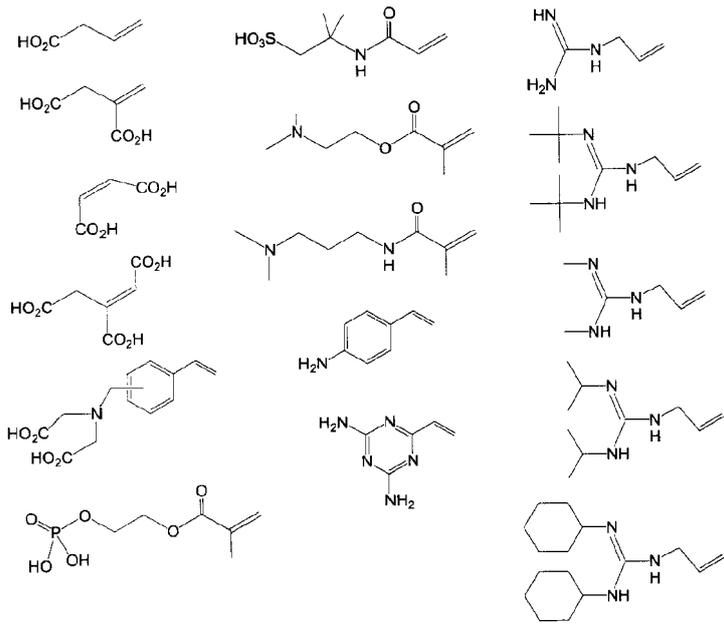
【化24】



40

50

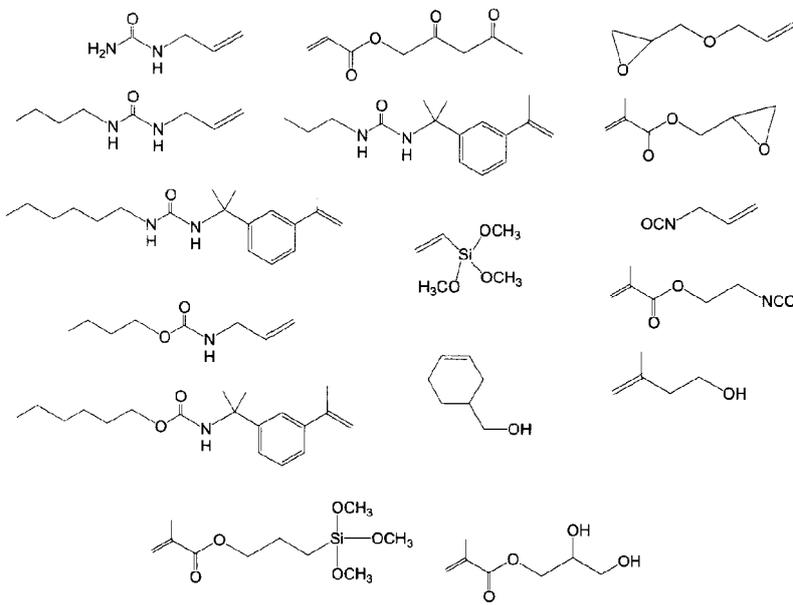
【 0 1 0 0 】  
【 化 2 5 】



10

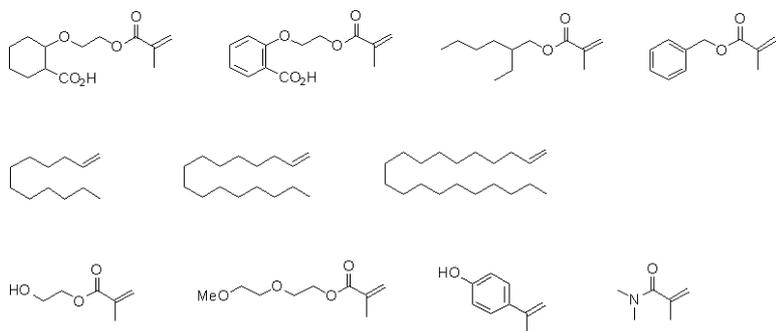
20

【 0 1 0 1 】  
【 化 2 6 】



30

【 0 1 0 2 】  
【 化 2 7 】



40

50

## 【0103】

前記「一分子中に3～10個のメルカプト基を有する化合物」と、「前記吸着部位を有し、かつ、炭素-炭素二重結合を有する化合物」とのラジカル付加反応生成物は、例えば、上記の「一分子中に3～10個のメルカプト基を有する化合物」及び「前記吸着部位を有し、かつ、炭素-炭素二重結合を有する化合物」を適当な溶媒中に溶解し、ここにラジカル発生剤を添加して、約50～100で、付加させる方法(チオール-エン反応法)を利用して得られる。

## 【0104】

前記チオール-エン反応法で用いられる適当な溶媒の例としては、用いる「一分子中に3～10個のメルカプト基を有する化合物」、「前記吸着部位を有し、かつ、炭素-炭素二重結合を有する化合物」、及び「生成するラジカル付加反応生成物」の溶解性に応じて任意に選択できる。

例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、1-メトキシ-2-プロパノール、2-エチルヘキサノール、1-メトキシ-2-プロピルアセテート、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メトキシプロピルアセテート、乳酸エチル、酢酸エチル、アセトニトリル、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、クロロホルム、トルエンが挙げられる。これらの溶媒は、二種以上を混合して使用してもよい。

## 【0105】

また、ラジカル発生剤としては、2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル)(AIBN)、2,2'-アゾビス-(2,4'-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビスイソ酪酸ジメチル〔V-601、和光純薬工業(株)製〕のようなアゾ化合物、ベンゾイルパーオキシドのような過酸化物、及び過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムのような過硫酸塩などが利用できる。

## 【0106】

本発明の高分子化合物としては、これらのビニルモノマーと前記一般式(3)で表される化合物とを用いて、公知の方法で常法に従って重合させることで得られるものが好ましい。なお、本発明における前記一般式(3)で表される化合物は、連鎖移動剤として機能するものであり、以下、単に「連鎖移動剤」と称することがある。

例えば、これらのビニルモノマー、及び前記連鎖移動剤を適当な溶媒中に溶解し、ここにラジカル重合開始剤を添加して、約50～220で、溶液中で重合させる方法(溶液重合法)を利用して得られる。

## 【0107】

溶液重合法で用いられる適当な溶媒の例としては、用いる単量体、及び生成する共重合体の溶解性に応じて任意に選択できる。例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、1-メトキシ-2-プロパノール、2-エチルヘキサノール、1-メトキシ-2-プロピルアセテート、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メトキシプロピルアセテート、乳酸エチル、酢酸エチル、アセトニトリル、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、クロロホルム、トルエンが挙げられる。これらの溶媒は、二種以上を混合して使用してもよい。

## 【0108】

また、ラジカル重合開始剤としては、2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル)(AIBN)、2,2'-アゾビス-(2,4'-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビスイソ酪酸ジメチル〔V-601、和光純薬工業(株)製〕のようなアゾ化合物、ベンゾイルパーオキシドのような過酸化物、及び過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムのような過硫酸塩などが利用できる。

## 【0109】

本発明の分散組成物において、高分子化合物(B)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。

## 【0110】

10

20

30

40

50

本発明の分散組成物（又は後述する硬化性組成物）の全固形分に対する高分子化合物（B）の含有量は、分散性、高屈折率及び塗布面状の観点から、5～40質量%の範囲が好ましく、10～35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。

#### 【0111】

- その他の分散樹脂 -

本発明の分散組成物には、金属酸化物粒子の分散性を調整する等の目的で、上記特定樹脂以外の分散樹脂（以下、「その他の分散樹脂」と称する場合がある）が含有されていてもよい。

本発明に用いることができるその他の分散樹脂としては、高分子分散剤〔例えば、ポリアミドアミンとその塩、ポリカルボン酸とその塩、高分子量不飽和酸エステル、変性ポリウレタン、変性ポリエステル、変性ポリ（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル系共重合体、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物〕、及び、ポリオキシエチレンアルキルリン酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、アルカノールアミン、顔料誘導体等を挙げることができる。

その他の分散樹脂は、その構造から更に直鎖状高分子、末端変性型高分子、グラフト型高分子、ブロック型高分子に分類することができる。

#### 【0112】

その他の分散樹脂は、金属酸化物粒子の表面に吸着し、再凝集を防止するように作用する。そのため、金属酸化物粒子表面へのアンカー部位を有する末端変性型高分子、グラフト型高分子、ブロック型高分子が好ましい構造として挙げることができる。

一方で、その他の分散樹脂は、金属酸化物粒子表面を改質することで、分散樹脂の吸着を促進させる効果を有する。

#### 【0113】

その他の分散樹脂の具体例としては、BYK Chemie社製「DISPERBYK 101（ポリアミドアミンリン酸塩）、107（カルボン酸エステル）、110、180（酸基を含む共重合体）、130（ポリアミド）、161、162、163、164、165、166、170（高分子共重合体）」、「BYK-P104、P105（高分子量不飽和ポリカルボン酸）」、EFKA社製「EFKA4047、4050、4010、4165（ポリウレタン系）、EFKA4330、4340（ブロック共重合体）、4400、4402（変性ポリアクリレート）、5010（ポリエステルアミド）、5765（高分子量ポリカルボン酸塩）、6220（脂肪酸ポリエステル）、6745（フタロシアニン誘導体）、6750（アゾ顔料誘導体）」、味の素ファインテクノ社製「アジスパーPB821、PB822」、共栄社化学社製「フローレンTG-710（ウレタンオリゴマー）」、「ポリフローNo.50E、No.300（アクリル系共重合体）」、楠本化成社製「ディスパロンKS-860、873SN、874、#2150（脂肪族多価カルボン酸）」、#7004（ポリエーテルエステル）、DA-703-50、DA-705、DA-725」、花王社製「デモールRN、N（ナフタレンスルホン酸ホルマリン重縮合物）」、MS、C、SN-B（芳香族スルホン酸ホルマリン重縮合物）」、「ホモゲノールL-18（高分子ポリカルボン酸）」、「エマルゲン920、930、935、985（ポリオキシエチレンニルフェニルエーテル）」、「アセタミン86（ステアリルアミンアセテート）」、ループリゾール社製「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）」、日光ケミカル社製「ニッコールT106（ポリオキシエチレンソルピタンモノオレート）」、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。

また、その他の分散樹脂として、特開2012-208494号公報段落0562（対応する米国特許出願公開第2012/235099号明細書の[0692]）以降の式（ED）で表される化合物（エーテルダイマーと称することもある）を必須の単量体成分とし

10

20

30

40

50

て重合してなるポリマーも挙げることができ、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。

エーテルダイマーの具体例としては、特開2012-208494号公報段落0565（対応する米国特許出願公開第2012/235099号明細書の[0694]）のエーテルダイマーの記載を参酌でき、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。

式(ED)で表される化合物を必須の単量体成分として重合してなるポリマーの具体例としては、バインダーポリマーの項で後述する式(ED)で表される化合物を必須の単量体成分として重合してなるポリマーの具体例と同様のものが挙げられる。

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。

10

#### 【0114】

本発明の分散組成物（又は後述する硬化性組成物）はその他の分散樹脂を含有してもしなくても良いが、含有する場合、本発明の分散組成物（又は後述する硬化性組成物）の全固形分に対するその他の分散樹脂の含有量は、1～20質量%の範囲が好ましく、1～10質量%の範囲がより好ましい。

#### 【0115】

##### <(C) 溶媒>

本発明の分散組成物は溶媒を含むが、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。

20

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。本発明の分散組成物における固形分の濃度は、2～60質量%であることが好ましい。

30

#### 【0116】

本発明の分散組成物の製造方法としては、特に制限はなく通常用いられる分散組成物の製造方法を適用することができる。例えば、金属酸化物粒子(A)、高分子化合物(B)、及び溶媒(C)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。

なお、本発明は、前記分散組成物の製造方法に関するものでもあり、また、下記硬化性組成物の製造方法に関するものでもある。

40

#### 【0117】

##### <硬化性組成物>

本発明の硬化性組成物は、前記本発明の分散組成物と、重合性化合物(D)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硬化性組成物であることが好ましい。

前記分散組成物が、硬化性組成物とされることにより屈折率が高い硬化膜(透明膜)を形成できる。

また、本発明は、本発明の硬化性組成物を用いて形成された透明膜にも関する。

#### 【0118】

50

硬化性組成物から得られる硬化膜（硬化性組成物により膜を形成し、次いで、硬化反応を行った膜）は、屈折率が1.85～2.60であることが好ましく、1.90～2.60であることがより好ましい。

硬化膜の屈折率が1.85～2.60であるという物性は、本発明の硬化性組成物が、高分子化合物（B）を含有することにより好適に達成し得るが、更に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や、硬化性組成物に金属酸化物粒子（A）を含有させるとともに、金属酸化物粒子の種類及び含有量の調整することによってもより確実に達成され得る。

特に、金属酸化物粒子を、上記した好ましい例にすることにより、上記物性を好ましく達成できる。

10

#### 【0119】

また、本発明の組成物は、透明な組成物であることが好ましく、より具体的には、組成物により膜厚1.0μm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。

すなわち、本発明の透明膜は、膜厚1.0μm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、本発明の分散組成物、重合性化合物（D）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、高分子化合物（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。

20

特に、硬化膜を形成した際に、硬化膜の可視光透過率が特に優れることから、高分子化合物（B）の重量平均分子量が5000～8000であることが好ましく、また、酸価が70～90mg KOH/gであることが好ましく、重量平均分子量が5000～8000であり、かつ酸価が70～90mg KOH/gであることが特に好ましい。

金属酸化物粒子の含有量が多いと、硬化膜の透明性が問題になることがあるが、本発明ではこのような高分子化合物（B）を用いることで、透明性に優れる硬化膜を得ることができる。

30

本発明の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やカラーフィルターの下塗り膜が、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。

#### 【0120】

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。

#### 【0121】

以上を鑑み、本発明の硬化性組成物は、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）。

40

#### 【0122】

##### （D）重合性化合物

本発明において、マイクロレンズ製造時、固体撮像素子製造時の硬化膜（透明膜）の耐溶剤性の観点から重合性化合物（D）として「分子内に2個以上のエポキシ基又はオキセタンル基を有する化合物」を使用することが好ましい。

- 分子内に2個以上のエポキシ基（オキシラニル基）又はオキセタンル基を有する化合物 -

重合性化合物（D）としての分子内に2個以上のエポキシ基を有する化合物の具体例としては、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

50

脂等を挙げることができる。

【0123】

これらは市販品として入手できる。例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂としては、JER-827、JER-828、JER-834、JER-1001、JER-1002、JER-1003、JER-1055、JER-1007、JER-1009、JER-1010（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、JER-806、JER-807、JER-4004、JER-4005、JER-4007、JER-4010（以上、三菱化学（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、JER-152、JER-154、JER-157S70、JER-157S65、（以上、三菱化学（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、EHPE-3150、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、ナガセテムテックス（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）、JER-1031S（三菱化学（株）製）等が挙げられる。

これらは1種単独又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

【0124】

分子内に2個以上のオキセタニル基を有する化合物の具体例としては、アロンオキセタン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。

また、オキセタニル基を含む化合物は、単独で又はエポキシ基を含む化合物と混合して使用することが好ましい。

【0125】

また、(D)重合性化合物として、少なくとも1個のエチレン性不飽和二重結合を有する付加重合性化合物を使用することもでき、末端エチレン性不飽和結合を少なくとも1個、好ましくは2個以上有する化合物を使用することが好ましい。

本発明において、重合性化合物(D)は、前述の分子内に2個以上のエポキシ基又はオキセタニル基を有する化合物、及び、末端エチレン性不飽和結合を2個以上有する化合物からなる群から選ばれる少なくとも1つであることがより好ましい。

このような少なくとも1個のエチレン性不飽和二重結合を有する付加重合性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。

このような化合物を(D)重合性化合物として使用する場合、本発明の硬化性組成物は、後述の重合開始剤(E)を更に含有することが好ましい。

このような少なくとも1個のエチレン性不飽和二重結合を有する付加重合性化合物は、例えばモノマー、プレポリマー、すなわち2量体、3量体及びオリゴマー、又はそれらの

10

20

30

40

50

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、ヒドロキシ基やアミノ基、メルカプト基等の求核性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル類あるいは不飽和カルボン酸アミド類と単官能若しくは多官能イソシアネート類あるいはエポキシ類との付加反応物、及び単官能若しくは、多官能のカルボン酸との脱水縮合反応物等も好適に使用される。また、イソシアネート基や、エポキシ基等の親電子性置換基を有する不飽和カルボン酸エステルあるいは不飽和カルボン酸アミド類と単官能若しくは多官能のアルコール類、アミン類、チオール類との付加反応物；更にハロゲン基や、トシルオキシ基等の脱離性置換基を有する不飽和カルボン酸エステルあるいは不飽和カルボン酸アミド類と単官能若しくは多官能のアルコール類、アミン類、チオール類との置換反応物も好適である。また、別の例として、上記の不飽和カルボン酸の代わりに、不飽和ホスホン酸、スチレン、ビニルエーテル等に置き換えた化合物群を使用することも可能である。これらの具体的な化合物としては、特開2009-288705号公報の段落番号0095～段落番号0108に記載されている化合物を本発明においても好適に用いることができる。

#### 【0126】

また、(D)重合性化合物（以下、単に「重合性モノマー等」、「重合性モノマー」ともいう。）としては、少なくとも1個の付加重合可能なエチレン基を有する、常圧下で100以上の沸点を持つエチレン性不飽和基を持つ化合物も好ましい。その例としては、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、等の単官能のアクリレートやメタアクリレート；ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールエタントリ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、ヘキサンジオール(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(アクリロイルオキシプロピル)エーテル、トリ(アクリロイロキシエチル)イソシアヌレート、グリセリンやトリメチロールエタン等の多官能アルコールにエチレンオキサイドやプロピレンオキサイドを付加させた後(メタ)アクリレート化したもの、特公昭48-41708号、特公昭50-6034号、特開昭51-37193号各公報に記載されているようなウレタン(メタ)アクリレート類、特開昭48-64183号、特公昭49-43191号、特公昭52-30490号各公報に記載されているポリエステルアクリレート類、エポキシポリマーと(メタ)アクリル酸との反応生成物であるエポキシアクリレート類等の多官能のアクリレートやメタアクリレート及びこれらの混合物を挙げることができる。

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。

#### 【0127】

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。

#### 【0128】

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

10

20

30

40

50

例と共に記載の、前記多官能アルコールにエチレンオキサイドやプロピレンオキサイドを付加させた後に(メタ)アクリレート化した化合物も、重合性モノマーとして用いることができる。

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

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も本発明においても好適に用いることができる。

#### 【0129】

中でも、重合性モノマー等としては、ジペンタエリスリトールトリアクリレート(市販品としては KAYARAD D-330; 日本化薬株式会社製)、ジペンタエリスリトールテトラアクリレート(市販品としては KAYARAD D-320; 日本化薬株式会社製)ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート(市販品としては KAYARAD D-310; 日本化薬株式会社製)、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート(市販品としては KAYARAD DPHA; 日本化薬株式会社製)、及びこれらの(メタ)アクリロイル基がエチレングリコール、プロピレングリコール残基を介している構造や、ジグリセリンEO(エチレンオキシド)変性(メタ)アクリレート(市販品としては M-460; 東亜合成製)が好ましい。これらのオリゴマータイプも使用できる。

例えば、RP-1040(日本化薬株式会社製)などが挙げられる。

#### 【0130】

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。

#### 【0131】

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

#### 【0132】

また、重合性モノマー等として、特開2012-215806号公報段落0306~0313に記載のカプロラクトン変性構造を有する多官能性単量体も用いることができる。

このようなカプロラクトン変性構造を有する多官能性単量体は、例えば、日本化薬(株)からKAYARAD DPCAシリーズとして市販されており、DPCA-20、DPCA-30、DPCA-60、DPCA-120等を挙げるることができる。

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

10

20

30

40

50

## 【0133】

また、本発明における重合性モノマー等としては、特開2012-215806号公報段落0314~0324に記載の一般式(Z-4)又は(Z-5)で表される化合物も用いることができる。

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

## 【0134】

また、重合性モノマー等としては、特公昭48-41708号、特開昭51-37193号、特公平2-32293号、特公平2-16765号に記載されているようなウレタンアクリレート類や、特公昭58-49860号、特公昭56-17654号、特公昭62-39417号、特公昭62-39418号記載のエチレンオキサイド系骨格を有するウレタン化合物類も好適である。更に、重合性モノマー等として、特開昭63-277653号、特開昭63-260909号、特開平1-105238号に記載される、分子内にアミノ構造やスルフィド構造を有する付加重合性モノマー類を用いることによって、非常に感光スピードに優れた硬化性組成物を得ることができる。

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

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

## 【0135】

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。

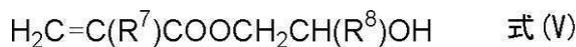
その他の好ましいアミド系モノマーの例としては、特公昭54-21726号公報記載のシクロヘキシレン構造を有すものを挙げるることができる。

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。

## 【0136】

## 【化28】



## 【0137】

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

10

20

30

40

50

ることができる。

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。

10

#### 【0138】

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)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。

20

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できる。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。

#### 【0139】

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%~40質量%の範囲であることが好ましく、3質量%~35質量%の範囲であることがより好ましく、5質量%~30質量%の範囲であることが更に好ましい。

この範囲内であると、屈折率を低下させることなく、硬化性が良好で好ましい。

30

#### 【0140】

本発明の硬化性組成物は、以下説明する重合開始剤(E)、及び、バインダーポリマーからなる群から選ばれる少なくとも1つを更に含有することが好ましい。

##### (E)重合開始剤

本発明の硬化性組成物は、更に重合開始剤を含有することが、さらなる硬化性向上の観点から好ましい。

本発明における重合開始剤としては、以下に述べる重合開始剤として知られているものを用いることができる。

前記重合開始剤としては、前記重合性化合物の重合を開始する能力を有する限り、特に制限はなく、公知の重合開始剤の中から適宜選択することができる。

40

また、後述するマイクロレンズの形成方法における、工程(ロ)、(b)などの放射線照射による露光工程における硬化を良好にする観点などから、例えば、紫外線領域から可視の光線に対して感放射線性を有するものが好ましい。また、光励起された増感剤と何らかの作用を生じ、活性ラジカルを生成する活性剤であってもよく、モノマーの種類に応じてカチオン重合を開始させるような開始剤であってもよい。

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。

#### 【0141】

前記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

50

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、ヘキサアリアルピイミダゾール、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。

#### 【0142】

前記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など  
10  
による*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。

#### 【0143】

また、上記以外の重合開始剤として、アクリジン誘導体(例えば、9-フェニルアクリジン、1,7-ビス(9,9'-アクリジニル)ヘプタンなど)、N-フェニルグリシンなど、ポリハロゲン化合物(例えば、四臭化炭素、フェニルトリプロモメチルスルホン、フェニルトリクロロメチルケトンなど)、クマリン類(例えば、3-(2-ベンゾフラノイル)-7-ジエチルアミノクマリン、3-(2-ベンゾフロイル)-7-(1-ピロリジニル)クマリン、3-ベンゾイル-7-ジエチルアミノクマリン、3-(2-メトキシベンゾイル)-7-ジエチルアミノクマリン、3-(4-ジメチルアミノベンゾイル)-7-ジエチルアミノクマリン、3,3'-カルボニルビス(5,7-ジ-n-プロポキシクマリン)、3,3'-カルボニルビス(7-ジエチルアミノクマリン)、3-ベンゾイル-7-メトキシクマリン、3-(2-フロイル)-7-ジエチルアミノクマリン、3-(4-ジエチルアミノシナモイル)-7-ジエチルアミノクマリン、7-メトキシ-3-(3-ピリジルカルボニル)クマリン、3-ベンゾイル-5,7-ジプロポキシクマリン、7-ベンゾトリアゾール-2-イルクマリン、また、特開平5-19475号公報、特開平7-271028号公報、特開2002-363206号公報、特開2002-363207号公報、特開2002-363208号公報、特開2002-363209号  
20  
30  
公報などに記載のクマリン化合物など)、アシルホスフィンオキサイド類(例えば、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-フェニルホスフィンオキサイド、ビス(2,6-ジメトキシベンゾイル)-2,4,4-トリメチル-ペンチルフェニルホスフィンオキサイド、Lucirin TPOなど)、メタロセン類(例えば、ビス(5-2,4-シクロペンタジエン-1-イル)-ビス(2,6-ジフロロ-3-(1H-ピロール-1-イル)-フェニル)チタニウム、5-シクロペンタジエニル-6-クメニル-アイアン(1+)-ヘキサフロロホスフェート(1-)など)、特開昭53-133428号公報、特公昭57-1819号公報、同57-6096号公報、及び米国特許第3615455号明細書に記載された化合物などが挙げられる。

前記ケトン化合物としては、特開2011-252945号公報段落0084に記載の化合物等が挙げられ、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。

#### 【0144】

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

ヒドロキシアセトフェノン系開始剤としては、IRGACURE-184、DAROCUR-1173、IRGACURE-500、IRGACURE-2959、IRGACURE-127(商品名:いずれもBASF社製)を用いることができる。アミノアセトフェノン系開始剤としては、市販品であるIRGACURE-907、IRGACURE  
40  
50

- 369、及び、IRGACURE - 379（商品名：いずれもBASF社製）を用いることができる。アミノアセトフェノン系開始剤として、365 nm又は405 nm等の長波光源に吸収波長がマッチングされた特開2009-191179公報に記載の化合物も用いることができる。また、アシルホスフィン系開始剤としては市販品であるIRGACURE - 819やDAROCUR - TPO（商品名：いずれもBASF社製）を用いることができる。

【0145】

重合開始剤としては、オキシム系化合物も好適に用いることができる。オキシム系開始剤の具体例としては、特開2001-233842号公報記載の化合物、特開2000-80068号公報記載の化合物、特開2006-342166号公報記載の化合物を用いることができる。

10

【0146】

本発明で重合開始剤として好適に用いられるオキシム誘導体等のオキシム化合物としては、例えば、3-ベンゾイロキシイミノブタン-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-ベンゾイロキシイミノ-1-フェニルプロパン-1-オン、3-(4-トルエンシルホニルオキシ)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。

【0147】

20

オキシムエステル化合物としては、TRONLY TR-PBG-304、TRONLY TR-PBG-309、TRONLY TR-PBG-305（常州強力電子新材料有限公司社（CHANGZHOU TRONLY NEW ELECTRONIC MATERIALS CO., LTD）製）などの市販品が使用できる。また、特開2012-113104号公報の段落0092～0096に記載されている重合開始剤の記載を参酌でき、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。このようなオキシム化合物を使用することで、硬化感度が高く、現像性が良好な硬化性組成物を提供することができる。上記オキシム化合物は、特開2012-113104号公報の段落0030以降に説明されている化合物である。一般式としては、特開2012-113104の請求項1に記載の一般式（I）で表され、より好ましくは請求項3に記載の一般式（I-A）で表されるものであり、これらの記載を参酌でき、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。また、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、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号公報段落0218～0281、特表2004-534797号公報段落0242～0251、特開2006-342166号公報の各公報に記載の化合物等が挙げられる。

30

市販品ではIRGACURE - OXE01（BASF社製）、IRGACURE - OXE02（BASF社製）も好適に用いられる。

40

【0148】

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

50

## 【0149】

さらに、特開2007-231000号公報、及び、特開2007-322744号公報に記載される環状オキシム化合物も好適に用いることができる。環状オキシム化合物の中でも、特に特開2010-32985号公報、特開2010-185072号公報に記載されるカルバゾール色素に縮環した環状オキシム化合物は、高い光吸収性を有し高感度化の観点から好ましい。

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

## 【0150】

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

オキシム開始剤としては、特開2012-208494号公報段落0513（対応する米国特許出願公開第2012/235099号明細書の[0632]）以降の一般式（OX-1）、（OX-2）又は（OX-3）で表される化合物の説明を参酌でき、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。

## 【0151】

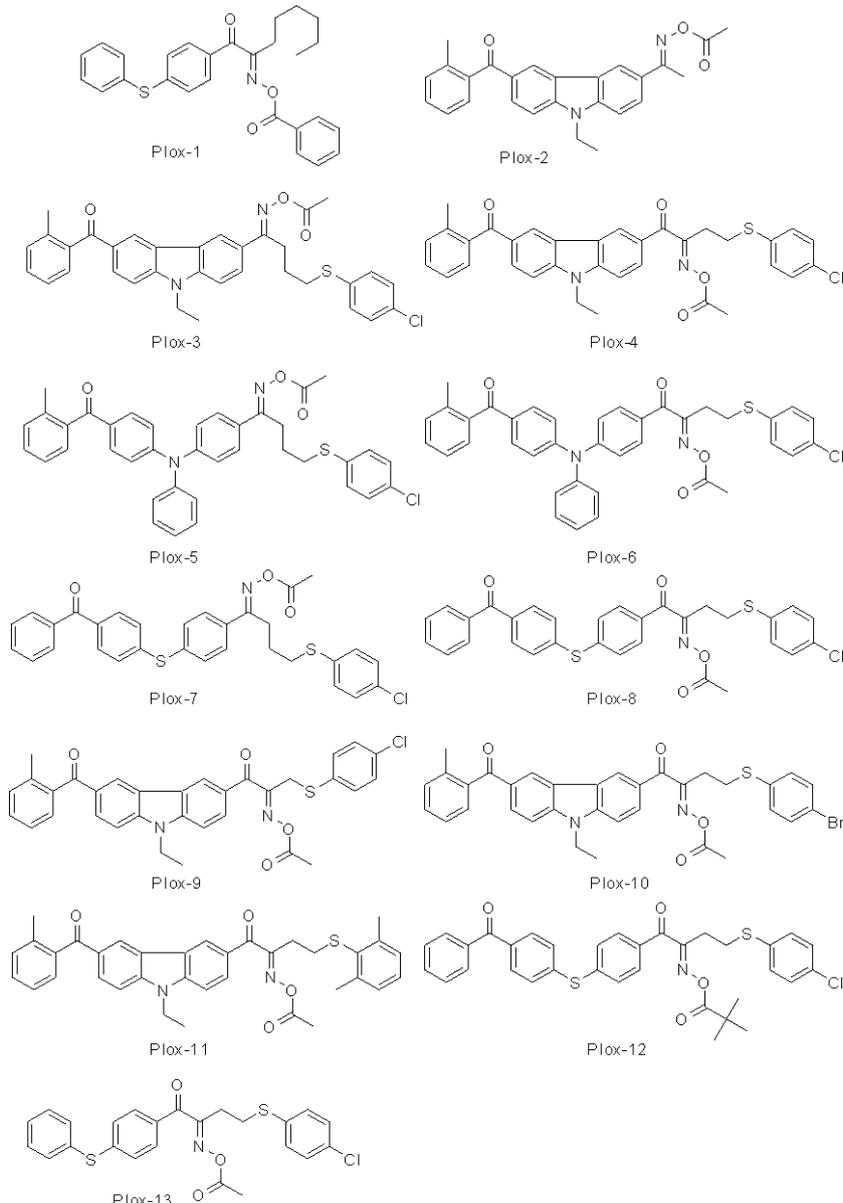
好適に用いられるオキシム化合物の具体例（PIox-1）～（PIox-13）を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

## 【0152】

10

20

## 【化 2 9】



10

20

30

## 【 0 1 5 3】

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

## 【 0 1 5 4】

オキシム化合物は、365 nm又は405 nmにおけるモル吸光係数は、感度の観点から、1,000 ~ 300,000であることが好ましく、2,000 ~ 300,000であることがより好ましく、5,000 ~ 200,000であることが特に好ましい。

40

化合物のモル吸光係数は、公知の方法を用いることができるが、具体的には、例えば、紫外可視分光光度計 (Varian社製 Carry-5 spectrophotometer) にて、酢酸エチル溶媒を用い、0.01 g/Lの濃度で測定することが好ましい。

本発明に用いられる重合開始剤は、必要に応じて2種以上を組み合わせ使用しても良い。

## 【 0 1 5 5】

本発明の硬化性組成物に用いられる (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

50

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 - 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、又は3 - アリール置換クマリン化合物が好ましい。

【0156】

さらに好ましくは、トリハロメチルトリアジン化合物、 - 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、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、ベンゾフェノン化合物、アセトフェノン化合物であり、トリハロメチルトリアジン化合物、 - アミノケトン化合物、オキシム化合物、トリアリルイミダゾールダイマー、ベンゾフェノン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である。

10

【0157】

特に、本発明の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、微細なパターンをシャープな形状で形成することが要求されるために、硬化性ととも未露光部に残渣がなく現像されることが重要である。このような観点からは、重合開始剤としてはオキシム化合物を使用することが特に好ましい。特に、固体撮像素子において微細なパターンを形成する場合、硬化用露光にステッパー露光を用いるが、この露光機はハロゲンにより損傷される場合があり、重合開始剤の添加量も低く抑えることが要求されるため、これらの点を考慮すれば、固体撮像素子の如き微細パターンを形成するには(E)重合開始剤としては、オキシム化合物を用いることが最も好ましい。

【0158】

本発明の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40質量%以下であることが好ましく、より好ましくは0.5質量%以上20質量%以下、更に好ましくは1質量%以上15質量%以下である。この範囲で、良好な硬化性と、良好な感度とパターン形成性が得られる。

20

【0159】

本発明の硬化性組成物は、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。

[増感剤]

本発明の硬化性組成物は、(E)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。

30

本発明に用いることができる増感剤としては、前記した(E)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。

増感剤としては、以下に列挙する化合物類に属しており、且つ、300nm~450nmの波長領域に吸収波長を有するものが挙げられる。

前記増感剤については、例えば特開2010-106268号公報の段落[0230]~[0253](対応する米国特許出願公開第2011/0124824A1号明細書の[0253]~[0273])に詳細に記載されており、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。

硬化性組成物における増感剤の含有量は、深部への光吸収効率と開始剤の分解効率の観点から、固形分換算で、0.1質量%以上20質量%以下であることが好ましく、0.5質量%以上15質量%以下がより好ましい。

40

増感剤は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0160】

[共増感剤]

本発明の硬化性組成物は、更に共増感剤を含有することも好ましい。

本発明において共増感剤は、(E)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、酸素による(D)重合性化合物の重合阻害を抑制する等の作用を有する。

前記共増感剤については、例えば特開2010-106268号公報の段落[0254

50

〕～〔0257〕(対応する米国特許出願公開第2011/0124824A1号明細書の〔0274〕～〔0279〕)に詳細に記載されており、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。

共増感剤は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

これら共増感剤の含有量は、重合成長速度と連鎖移動のバランスによる硬化速度の向上の観点から、硬化性組成物の全固形分の質量に対し、0.1質量%以上30質量%以下の範囲が好ましく、1質量%以上25質量%以下の範囲がより好ましく、1.5質量%以上20質量%以下の範囲が更に好ましい。

【0161】

[重合禁止剤]

本発明においては、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。

本発明に用いる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、 $FeCl_3$ 、 $CuCl_2$ 等の遷移金属化合物類が挙げられる。

前記重合禁止剤については、例えば特開2010-106268号公報の段落〔0259〕～〔0281〕(対応する米国特許出願公開第2011/0124824A1号明細書の〔0281〕～〔0298〕)に詳細に記載されている。

重合禁止剤は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0162】

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

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

【0163】

[バインダーポリマー]

本発明の硬化性組成物は、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。

前記バインダーポリマーとしては線状有機ポリマーを用いることが好ましい。このような線状有機ポリマーとしては、公知のものを任意に使用できる。好ましくは水現像あるいは弱アルカリ水現像を可能とするために、水あるいは弱アルカリ水に可溶性又は膨潤性である線状有機ポリマーが選択される。線状有機ポリマーは、皮膜形成剤としてだけでなく、水、弱アルカリ水あるいは有機溶剤現像剤としての用途に応じて選択使用される。例えば、水可溶性有機ポリマーを用いると水現像が可能になる。このような線状有機ポリマーとしては、側鎖にカルボン酸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もの、すなわち、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。

10

20

30

40

50

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。

【0164】

本発明において、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。

【0165】

(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。

10

(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。

(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。

20

(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。

30

(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、*o*-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。

40

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

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

(10) N-ビニルピロリドン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等。

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

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

50

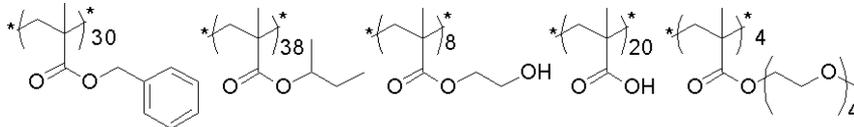
ができる。

【0166】

本発明において、これらのモノマーは本発明の範囲内において特に制限なく組み合わせることによって、共重合体の合成に適用できる。例えば下記にこれらのモノマーを含む単量体成分を重合してなる共重合体の一例を示すが、本発明はこれ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。

【0167】

【化30】



Mw: 10,000

10

【0168】

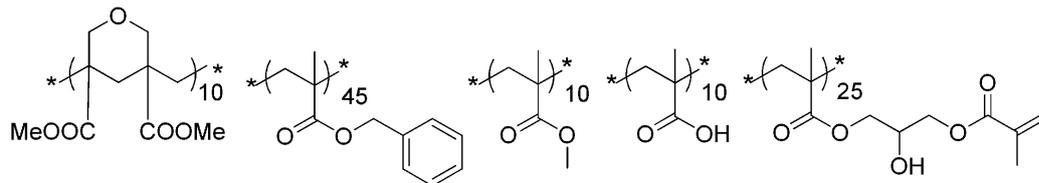
前記バインダーポリマーには、特開2012-208494号公報段落0562（対応する米国特許出願公開第2012/235099号明細書の[0692]）以降の式（ED）で表される化合物（エーテルダイマーと称することもある）を必須の単量体成分として重合してなるポリマーの記載を参酌でき、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。

エーテルダイマーの具体例としては、特開2012-208494号公報段落0565（対応する米国特許出願公開第2012/235099号明細書の[0694]）のエーテルダイマーの記載を参酌でき、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。

また、式（ED）で表される化合物を必須の単量体成分として重合してなるポリマーの具体例を以下に例示するが、本発明はこれらに限定されるものではない。下記に示す例示化合物の組成比はモル%である。

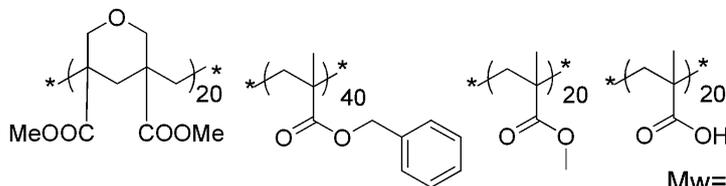
【0169】

【化31】

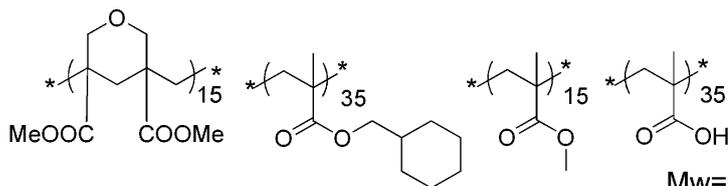


Mw=12000

30



Mw=17000

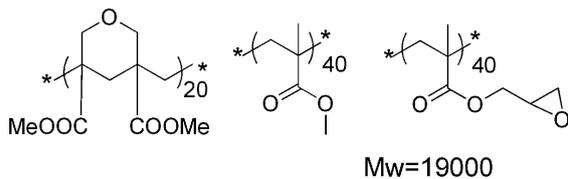
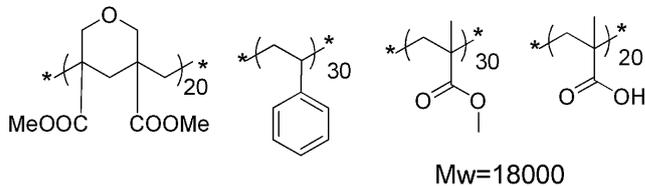
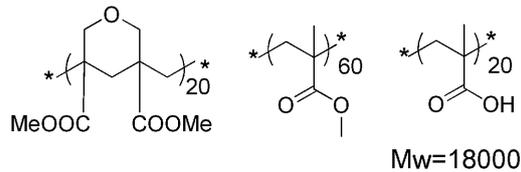


Mw=18000

40

【0170】

## 【化32】



10

## 【0171】

20

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~ $2 \times 10^5$ であることが好ましく、2000~ $1 \times 10^5$ であることがより好ましく、5000~ $5 \times 10^4$ であることがさらに好ましい。

30

## 【0172】

これらの中で、側鎖にアリル基やビニルエステル基とカルボキシル基を有する(メタ)アクリル樹脂及び特開2000-187322号公報、特開2002-62698号公報に記載されている側鎖に二重結合を有するアルカリ可溶性樹脂や、特開2001-242612号公報に記載されている側鎖にアミド基を有するアルカリ可溶性樹脂が膜強度、感度、現像性のバランスに優れており、好適である。上述のポリマーの例としては、ダイヤモンド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PACA230AA等のサイクロマーPシリーズ、プラクセルCF200シリーズ(いずれもダイセル化学工業株式会社製)、Ebecryl 3800(ダイセルユーシーピー株式会社製)などが挙げられる。

40

## 【0173】

また、特公平7-12004号公報、特公平7-120041号公報、特公平7-120042号公報、特公平8-12424号公報、特開昭63-287944号公報、特開昭63-287947号公報、特開平1-271741号公報等に記載される酸基を含有するウレタン系バインダーポリマーや、特開2002-107918号公報に記載される酸基と二重結合を側鎖に有するウレタン系バインダーポリマーは、非常に、強度に優れる

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。

#### 【0174】

本発明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。

#### 【0175】

本発明で用いる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。

本発明の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。

#### 【0176】

本発明の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て用いることができる。

#### 【0177】

本発明の硬化性組成物は、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。

#### 【0178】

[界面活性剤]

本発明の硬化性組成物は、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、シリコン系界面活性剤などの各種界面活性剤を使用できる。

#### 【0179】

特に、本発明の硬化性組成物は、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μ

10

20

30

40

50

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。

【0180】

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。

【0181】

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F475、同F479、同F482、同F554、同F780、同F-781（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SC1068、同SC-381、同SC-383、同S393、同KH-40（以上、旭硝子（株）製）、PF636、PF656、PF6320、PF6520、PF7002（OMNOVA社製）等が挙げられる。

ノニオン系界面活性剤として具体的には、特開2012-208494号公報段落0553（対応する米国特許出願公開第2012/0235099号明細書の[0679]）等に記載のノニオン系界面活性剤が挙げられ、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。

カチオン系界面活性剤として具体的には、特開2012-208494号公報段落0554（対応する米国特許出願公開第2012/0235099号明細書の[0680]）に記載のカチオン系界面活性剤が挙げられ、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。

【0182】

アニオン系界面活性剤として具体的には、W004、W005、W017（裕商（株）社製）等が挙げられる。

【0183】

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」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。

【0184】

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。

【0185】

[その他の添加剤]

更に、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。

その他の添加剤は、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。

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

10

20

30

40

50

し10質量%以下添加することができる。

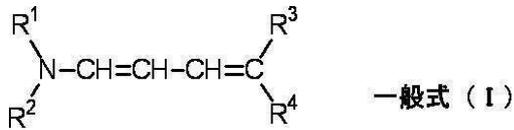
【0186】

[紫外線吸収剤]

本発明の硬化性組成物は、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。

【0187】

【化33】



10

【0188】

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

また、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>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。

前記一般式(I)において、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>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 ρ 値(以下、単に「ρ 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、ρ 値が0.30以上0.8以下の電子求引性基である。

20

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、ρ 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、96~103頁、1979年(南江堂)、Chemical Reviews, 91巻、165頁~195頁、1991年に詳しい。本発明では、これらの成書に記載の文献既知の値がある置換基にのみ限定されるという意味ではなく、その値が文献未知であってもハメット則に基づいて測定した場合にその範囲内に含まれる限り包含されることは勿論である。

30

【0189】

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

40

また、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>は互いに結合して環を形成してもよい。

【0190】

また、上記のR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、及びR<sup>4</sup>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。共重合体の場合、他のモノマーとしては、アクリル酸、

50

クロロアクリル酸、 アルアクリル酸（例えば、メタアクリル酸などのアクリル酸類から誘導されるエステル、好ましくは低級アルキルエステル及びアミド例えばアクリルアミド、メタアクリルアミド、*t*-ブチルアクリルアミド、メチルアクリレート、メチルメタアクリレート、エチルアクリレート、エチルメタアクリレート、*n*-プロピルアクリレート、*n*-ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、*n*-ヘキシルアクリレート、オクチルメタアクリレート、及びラウリルメタアクリレート、メチレンビスアクリルアミド等）、ビニルエステル（例えば、ビニルアセテート、ビニルプロピオネート及びビニルラウレート等）、アクリロニトリル、メタアクリロニトリル、芳香族ビニル化合物（例えば、スチレン及びその誘導體、例えばビニルトルエン、ジビニルベンゼン、ビニルアセトフェノン、スルホスチレン、及びスチレンスルフィン酸等）、イタコン酸、シトラ

10

コン酸、クロトン酸、ビニリデンクロライド、ビニルアルキルエーテル（例えば、ビニルエチルエーテル等）、マレイン酸エステル、*N*-ビニル-2-ピロリドン、*N*-ビニルピリジン、2-及び4-ビニルピリジン等がある。

上記他のモノマー化合物の2種以上を一緒に併用することも出来る。例えば、*n*-ブチルアクリレートとジビニルベンゼン、スチレンとメチルメタアクリレート、メチルアクリレートとメタアクリレート酸等を併用できる。

#### 【0191】

一般式(I)で表される紫外線吸収剤は、特公昭44-29620号、特開53-128333号、特開昭61-169831号、特開昭63-53543、特開昭63-53544号、特開昭63-56651号等の各公報、WO2009/123109号パンフ

20

#### 【0192】

本発明の硬化性組成物は、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、本発明においては、前記各種の紫外線吸収剤は一種を単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

30

本発明の硬化性組成物は、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、0.01~7.0 $\mu$ m程度が適しており、好ましくは0.01~2.5 $\mu$ m程度、更に好ましくは0.01~1.5 $\mu$ m程度である。この範囲とすることにより、溶解した顔料等に混入しており、後工程において均一及び平滑な硬化性組成物の調製を阻害する、微細な異物を確実に除去することが可能となる。

40

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て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、日本ポール株式会社、アドバンテック東洋株式会社、日本インテグリス株式会社（旧日本マイクロリス株式会社）又は株式会社キッツマイクロフィルタ等が提供する各種フィルタの中から選択することができる。

第2のフィルタは、上述した第1のフィルタと同様の材料等で形成されたものを使用す

50

ることができる。第2のフィルタの孔径は、0.5～7.0 μm程度が適しており、好ましくは2.5～7.0 μm程度、更に好ましくは4.5～6.0 μm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。

#### 【0193】

##### <硬化膜>

本発明の硬化膜は、前述の硬化性組成物を硬化して得られた硬化膜である。

本発明の硬化膜は、層間絶縁膜として好適に用いることができる。また、本発明の硬化膜は、後述の本発明の硬化膜の製造方法により得られた硬化膜であることが好ましい。

本発明の硬化性組成物により、絶縁性に優れ、高温でベークされた場合においても高い透明性を有する層間絶縁膜が得られる。本発明の硬化性組成物を用いてなる層間絶縁膜は、高い透明性を有し、硬化膜物性に優れるため、有機EL表示装置や液晶表示装置の用途に有用である。

本発明の硬化膜は、マイクロレンズ、光導波路、反射防止膜、LED用封止材及びLED用チップコート材等の光学部材、又は、タッチパネルに使用される配線電極の視認性低減用硬化物として好適に用いることができる。

また、本発明の硬化膜は、例えば、後述するような、液晶表示装置又は有機EL装置等における平坦化膜や層間絶縁膜、カラーフィルターの保護膜、液晶表示装置における液晶層の厚みを一定に保持するためのスペーサー、MEMS (Micro Electro Mechanical Systems) デバイスの構造部材等に好適に用いることができる。

#### 【0194】

##### [透明膜(硬化膜)の製造方法]

本発明の透明膜の製造方法としては、前述の硬化性組成物をウエハ上にスプレー法、ロールコート法、回転塗布法(スピンコート法)、バー塗布法等で塗布する工程、

続く第一の加熱工程、及び

更に続いてより高い温度での第二の加熱工程を有する。

第一の加熱工程における条件としては、マイクロレンズの製造方法における(イ)工程におけるプリベーク条件として後述する条件と同様である。

第二の加熱工程における条件としては、マイクロレンズの製造方法における(ニ)工程におけるポストベーク条件として後述する条件と同様である。

##### <マイクロレンズ>

本発明の硬化性組成物は、高屈折率で高透過率な透明膜を形成可能であるため、例えば、マイクロレンズ及びマイクロレンズアレイの形成に極めて好適に使用することができる。

すなわち、本発明の硬化性組成物は、マイクロレンズ形成用であることが好ましい。

また、本発明は、本発明の硬化性組成物を用いて形成された透明膜を用いて形成されたマイクロレンズにも関する。

#### 【0195】

##### [マイクロレンズの製造方法]

本発明の硬化性組成物を用いたマイクロレンズの製造方法には、特に制限はなく通常用いられる方法を適用することができ、例えば、前述の透明膜をポストベーク処理し整形する工程、更にドライエッチング工程を有する製造方法などが挙げられる。

透明膜をポストベーク処理し整形する工程としては、(f)工程として詳細に後述するものと同様である。

ドライエッチング工程としては、(g)工程として詳細に後述するものと同様である。

本発明の硬化性組成物を用いたマイクロレンズの製造方法の好ましい1つの態様として

、少なくとも下記（イ）～（二）の工程を含む製造方法が挙げられる。

（イ）本発明の硬化性組成物の塗膜を基板上に形成する工程。

（ロ）該塗膜の少なくとも一部に放射線を照射する工程。

（ハ）照射後の塗膜を現像する工程。

（ニ）現像後の塗膜を加熱する工程。

【0196】

以下、これらの工程について説明する。

（イ）工程

この工程においては、硬化性組成物を、好ましくは液状組成物として、基板表面に塗布し、プリベークを行うことにより溶媒を除去して、基板上に塗膜を形成する。

前記基板としては、例えば、ガラス基板、シリコンウエハーや、これらの表面に各種金属層が形成された基板、イメージセンサー用オンチップカラーフィルターが塗布された基板等を挙げることができる。

塗布方法としては、特に限定されるものではなく、例えば、スプレー法、ロールコート法、回転塗布法、バー塗布法等の適宜の方法を採用することができる。

プリベークの条件としては、各成分の種類や使用量等によっても異なるが、通常、60～120 で30秒～15分間程度である。形成される塗膜の膜厚は、プリベーク後の値として、0.5～20 μm程度が好ましい。

【0197】

（ロ）工程

この工程においては、形成された塗膜の少なくとも一部に放射線を照射する。

塗膜の一部のみに放射線を照射する際には、所定のパターンを有するマスクを介して照射する。

照射する放射線としては、例えば、g線、i線等の紫外線、KrFエキシマレーザー、ArFエキシマレーザー等の遠紫外線、シンクロトロン放射線等のX線、電子線等の荷電粒子線等を使用することができるが、これらのうち紫外線が好ましい。

露光量は、硬化性組成物の構成等に応じて適宜選択できるが、50～2,000 J/m<sup>2</sup>程度が好ましい。

【0198】

（ハ）工程

この工程においては、露光後の塗膜を現像液、好ましくはアルカリ現像液により現像して、放射線の未照射部分を除去することにより、所定形状のパターンを形成させる。

前記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アミン類、ジエチルアミン、ジ-n-ブチルアミン等の第二アミン類、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、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τρια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、トリメチルフェ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性水溶液を使用することができる。これらアルカリ性水溶液は単独で又は2種以上混合して用いることができる。また、アルカリ現像液には、メタノール、エタノール等の水溶性有機溶媒、界面活性剤や各種有機溶媒を添加して使用することができる。

現像方法としては、液盛り法、ディッピング法、揺動浸漬法、シャワー法等の適宜の方

10

20

30

40

50

法を採用することができる。なお、アルカリ現像液で現像したのちは、通常、例えば流水洗淨等により洗淨する。

現像時間は、硬化性組成物の構成、現像液の構成によって異なるが、通常、常温で30～120秒間程度である。

【0199】

(二) 工程

この工程においては、現像後の塗膜を、ホットプレート、オープン等の加熱装置により加熱（ポストバーク）することにより、当該塗膜を硬化させる。

このポストバークにおいて、加熱温度は、通常、120～250、好ましくは160～230である。また加熱時間は、加熱手段により異なるが、ホットプレート上で加熱する場合、通常5～30分間程度であり、オープン中で加熱する場合、通常、30～90分間程度である。

10

また、ポストバークに際しては、2回以上加熱するステップバーク法等を採用することもできる。

本発明の硬化性組成物を用いたマイクロレンズの製造方法の好ましい別の態様として、少なくとも下記(a)～(g)の工程を含む形成方法が挙げられる。

【0200】

(a) 本発明の硬化性組成物を用いて、カラーフィルター等の基材上に塗布膜を形成する工程 (b) 上記の塗布膜を加熱して、塗布膜の乾燥（又は、乾燥及び硬化）を行うか、上記の塗布膜を適切な波長の光源（g線、i線等）により露光し硬化させるかの少なくともいずれかを行うことにより、高屈折率膜（透明膜）を得る工程 (c) 上記加熱後の高屈折率膜上にレジスト塗膜を形成する工程 (d) 上記レジスト塗膜を、適切な波長の光源（g線、i線等）により露光する工程 (e) 上記露光後のレジスト塗膜を現像し、レジストパターンを形成する工程 (f) 後加熱により上記レジストパターンをレンズ状に整形させる工程 (g) ドライエッチングにより、上記レジストパターンと、上記高屈折率膜の一部を除去することにより、高屈折率膜をレンズ状に整形する工程

20

【0201】

以下、これらの工程について説明する。

- (a) 工程 -

この工程においては、本発明の硬化性組成物を、カラーフィルター等の基材上に塗布して、塗布膜を形成する。

30

塗布方法としては、前記工程(i)と同様の方法が挙げられる。

【0202】

- (b) 工程 -

この工程において、塗布膜の加熱の好ましい一実施形態としては、プリバークとポストバークの2段階の加熱処理が挙げられる。

プリバークの条件としては、各成分の種類や使用量等によっても異なるが、通常、60～120で30秒～15分間程度である。形成される塗膜の膜厚は、プリバーク後の値として、0.5～20μm程度が好ましい。このプリバークの工程は省略されることもある。

40

次いで、ホットプレート、オープン等の加熱装置により加熱（ポストバーク）することにより、当該塗布膜を硬化させる。ポストバークの条件としては、通常、120～300で30秒～60分間程度である。なお、ポストバーク工程の前に露光を行うことにより、硬化を促進してもよい。

上記の塗布膜を適切な波長の光源（g線、i線等）により露光し硬化させる場合において、照射する放射線としては、前記工程(k)と同様な放射線種及び露光量が挙げられる。

【0203】

- (c) 工程 -

この工程においては、高屈折率膜の上にレジスト塗膜を形成する。このレジストとして

50

は、一般に市販されている、紫外線露光によりパターン形成可能なレジストが使用可能である。このレジスト塗膜に対し、(a)工程と同様にプリベークを実施する。

- (d) 工程 -

この工程においては、上記塗膜に対しマスクを使用してパターン状に露光する。照射する放射線としては、前記工程(ロ)と同様な放射線種及び露光量が挙げられる。

- (e) 工程 -

この工程においては、露光後のレジスト塗膜を現像液、好ましくはアルカリ現像液により現像して、放射線の未照射部分あるいは照射部分を除去することにより、所定形状のパターンを形成させる。

前記アルカリ現像液としては、前記工程(ハ)と同様なアルカリ現像液が挙げられる。 10

現像方法としては、工程(ハ)について前述した方法と同様な方法が挙げられる。

現像時間としては、工程(ハ)について前述したものと同様である。

【0204】

- (f) 工程 -

この工程においては、ホットプレート、オープン等の加熱装置により後加熱(ポストベーク)することにより、上記パターン形成後のレジストをレンズ状に変形させる。ポストベークの条件としては、通常、120 ~ 300 で30秒~60分間程度である。また、レンズ状に変形させるため、2回以上加熱するステップベーク法等を採用することもできる。

【0205】 20

- (g) 工程 -

ドライエッチングは、公知の方法(たとえば特開2010-204154号公報)により実行することができる。

ドライエッチングのガスとしては、例えば、以下のエッチングガスの使用が好ましい。  
 $CF_4$ 、 $CHF_3$ 、 $SF_6$ 、 $Cl_2$ 、 $C_2F_6$ 、 $C_4F_6$ 、 $C_4F_8$ 、 $C_5F_8$ 、 $H_2$ 、 $N_2$ 、 $NH_3$ 。これらの中から1種のガスを選択して用いることができ、また、2種以上のガスを組合せて用いることができる。さらに、これらの中でも、被エッチング部分の矩形性維持の観点から、フッ素系ガスは $CF_4$ 、 $C_4F_6$ 、 $C_2F_6$ 、 $C_4F_8$ 、及び $CHF_3$ の群から選ばれる少なくとも1種以上であることが好ましく、 $CF_4$ 又は $C_4F_6$ がより好ましく、最も好ましいのが $CF_4$ 及び $C_4F_6$ の混合ガスである。 30

また、ドライエッチングで用いる混合ガスは、エッチングプラズマの分圧コントロール安定性、及び被エッチング形状の垂直性を維持する観点から、上述のフッ素系ガス及び酸素ガスに加え、他のガスを含むことが好ましい。他のガスとしては、ヘリウム(He)、ネオン(Ne)、アルゴン(Ar)、クリプトン(Kr)、キセノン(Xe)などの希ガス、塩素原子、フッ素原子、臭素原子等のハロゲン原子を含むハロゲン系ガス(例えば、 $CCl_4$ 、 $CClF_3$ 、 $AlF_3$ 、 $AlCl_3$ 等)、 $N_2$ 、CO、及び $CO_2$ の群から選ばれる少なくとも1種を含むことが好ましく、He、Ar、Kr、 $N_2$ 、及びXeの群から選ばれる少なくとも1種を含むことがより好ましく、He、Ar、及びXeの群から選ばれる少なくとも1種を含むことが更に好ましい。

なお、エッチングプラズマの分圧コントロール安定性、及び被エッチング形状の垂直性を維持することが可能である場合は、ドライエッチングで用いる混合ガスは、フッ素系ガス及び酸素ガスのみからなるものであってもよい。 40

【0206】

このようにして、目的とするマイクロレンズを製造することができる。

本発明のマイクロレンズの製造方法によると、優れた特性(例えば、高屈折率と高透過性)を有する高精細なマイクロレンズ及びマイクロレンズアレイを高い製品歩留りで簡便に形成することができる。

【0207】

<カラーフィルターの下塗り膜>

また、本発明の硬化性組成物は、カラーフィルターの下塗り膜としても使用することが 50

できる。本発明の硬化性組成物は、透明かつ平坦な塗膜が形成できるため、下塗り膜として好適に使用できる。

すなわち、本発明の硬化性組成物は、カラーフィルターの下塗り膜用であることも好ましい。

この下塗り膜は、下記工程にて形成されるカラーフィルターの下塗り膜であることが好ましい。(イ')本発明の硬化性組成物を用いて、デバイスが形成された基板上に塗布膜を形成する工程(ロ')上記の塗布膜を加熱して、塗布膜の乾燥(又は、乾燥及び硬化)を行うことにより、透明膜を得る工程(ハ')上記の透明膜上に、公知の方法にてカラーフィルターを形成する工程

塗布膜及び透明膜の形成は、上記<マイクロレンズ>で説明した方法に準じて行うことができる。

10

本発明におけるマイクロレンズ及びカラーフィルターの下塗り膜は、本発明の硬化性組成物から形成されたものであり、優れた特性バランスを有しており、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、光ファイバコネクタ等に極めて好適に使用することができる。

#### 【0208】

##### <固体撮像素子>

本発明の固体撮像素子は、既述の本発明の硬化性組成物を用いて形成されたマイクロレンズを備えることを特徴とする。

20

本発明の固体撮像素子は、高屈折率で高透過性のマイクロレンズを備えているため、ノイズを低減でき、優れた色再現性を示す。

本発明の固体撮像素子は、本発明の硬化性組成物を用いて形成されたマイクロレンズを備えた構成であり、固体撮像素子として機能する構成であれば、特に限定はなく、例えば、基板上に、固体撮像素子(CCDイメージセンサ、CMOSイメージセンサ等)の受光エリアを構成する複数のフォトダイオード及びポリシリコン等からなる受光素子を有するとともに、カラーフィルターの下に上記下塗り膜を備えた構成、カラーフィルター上に上記マイクロレンズが備えた構成等が挙げられる。

本発明の固体撮像素子の製造方法としては特に制限はないが、1つの好ましい態様としては、少なくともフォトダイオード、遮光膜、及びデバイス保護膜を有する固体撮像素子用基板に、赤色画素、青色画素、及び緑色画素を形成する工程、

30

前述の硬化性組成物を塗布し加熱する工程、

レジストパターンを形成する工程、

ポストバーク処理し、形成したレジストパターンをレンズ状の形状に整形する工程、及び

ドライエッチング工程

を有する。

硬化性組成物を塗布し加熱する工程としては、前述のマイクロレンズの製造方法における(a)工程及び(b)工程における基材上に塗布膜を形成するステップ及び塗布膜を加熱して、塗布膜の乾燥(又は、乾燥及び硬化)を行うステップと同様である。

40

レジストパターンを形成する工程としては、前述のマイクロレンズの製造方法における(d)工程及び(e)工程と同様である。

ポストバーク処理し、形成したレジストパターンをレンズ状の形状に整形する工程としては、前述のマイクロレンズの製造方法における(f)工程と同様である。

ドライエッチング工程としては、前述のマイクロレンズの製造方法における(g)工程と同様である。

#### 【0209】

##### <液晶表示装置>

本発明の液晶表示装置は、前述した本発明の硬化膜を具備することを特徴とする。

本発明の液晶表示装置としては、本発明の硬化性組成物を用いて形成される平坦化膜や

50

層間絶縁膜を有すること以外は特に制限されず、様々な構造をとる公知の液晶表示装置を挙げることができる。

例えば、本発明の液晶表示装置が具備するTFT (Thin-Film Transistor) の具体例としては、アモルファスシリコン-TFT、低温ポリシリコン-TFT、酸化物半導体TFT等が挙げられる。本発明の硬化膜は電気特性に優れるため、これらのTFTに組み合わせて好ましく用いることができる。

また、本発明の液晶表示装置が取りうる液晶駆動方式としてはTN (Twisted Nematic) 方式、VA (Vertical Alignment) 方式、IPS (In-Plane-Switching) 方式、FFS (Frings Field Switching) 方式、OCB (Optical Compensated Bend) 方式などが挙げられる。

10

パネル構成においては、COA (Color Filter on Alalay) 方式の液晶表示装置でも本発明の硬化膜を用いることができ、例えば、特開2005-284291号公報に記載の有機絶縁膜(115)や、特開2005-346054号公報に記載の有機絶縁膜(212)として用いることができる。

また、本発明の液晶表示装置が取りうる液晶配向膜の具体的な配向方式としてはラビング配向法、光配向方などが挙げられる。また、特開2003-149647号公報や特開2011-257734号公報に記載のPSA (Polymer Sustained Alignment) 技術によってポリマー配向支持されていてもよい。

#### 【0210】

20

図1は、アクティブマトリクス方式の液晶表示装置10の一例を示す概念的断面図である。このカラー液晶表示装置10は、背面にバックライトユニット12を有する液晶パネルであって、液晶パネルは、偏光フィルムが貼り付けられた2枚のガラス基板14, 15の間に配置されたすべての画素に対応するTFT16の素子が配置されている。ガラス基板上に形成された各素子には、硬化膜17中に形成されたコンタクトホール18を通して、画素電極を形成するITO透明電極19が配線されている。ITO透明電極19の上には、液晶20の層とブラックマトリクスを配置したRGBカラーフィルター22が設けられている。

バックライトの光源としては、特に限定されず公知の光源を用いることができる。例えば白色LED、青色・赤色・緑色などの多色LED、蛍光灯(冷陰極管)、有機ELなどを挙げることができる。

30

また、液晶表示装置は、3D(立体視)型のものとしたり、タッチパネル型のものとしたりすることも可能である。更にフレキシブル型にすることも可能であり、特開2011-145686号公報に記載の第2相間絶縁膜(48)や、特開2009-258758号公報に記載の相間絶縁膜(520)として用いることができる。

#### 【0211】

##### <有機EL表示装置>

本発明の有機EL表示装置は、前述した本発明の硬化膜を具備することを特徴とする。

本発明の有機EL表示装置としては、本発明の硬化性組成物を用いて形成される平坦化膜や層間絶縁膜を有すること以外は特に制限されず、様々な構造をとる公知の各種有機EL表示装置や液晶表示装置を挙げることができる。

40

例えば、本発明の有機EL表示装置が具備するTFT (Thin-Film Transistor) の具体例としては、アモルファスシリコン-TFT、低温ポリシリコン-TFT、酸化物半導体TFT等が挙げられる。本発明の硬化膜は電気特性に優れるため、これらのTFTに組み合わせて好ましく用いることができる。

図2は、有機EL表示装置の一例の構成概念図である。ボトムエミッション型の有機EL表示装置における基板の模式的断面図を示し、平坦化膜4を有している。

ガラス基板6上にボトムゲート型のTFT1を形成し、このTFT1を覆う状態でSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>から成る絶縁膜3が形成されている。絶縁膜3に、ここでは図示を省略したコンタクトホールを形成した後、このコンタクトホールを介してTFT1に接続される配線2(高

50

さ  $1.0 \mu\text{m}$ ) が絶縁膜 3 上に形成されている。配線 2 は、TFT 1 間、又は、後の工程で形成される有機 EL 素子と TFT 1 とを接続するためのものである。

更に、配線 2 の形成による凹凸を平坦化するために、配線 2 による凹凸を埋め込む状態で絶縁膜 3 上に平坦化層 4 が形成されている。

平坦化膜 4 上には、ボトムエミッション型の有機 EL 素子が形成されている。すなわち、平坦化膜 4 上に、ITO からなる第一電極 5 が、コンタクトホール 7 を介して配線 2 に接続させて形成されている。また、第一電極 5 は、有機 EL 素子の陽極に相当する。

第一電極 5 の周縁を覆う形状の絶縁膜 8 が形成されており、この絶縁膜 8 を設けることによって、第一電極 5 とこの後の工程で形成する第二電極との間のショートを防止することができる。

10

更に、図 2 には図示していないが、所望のパターンマスクを介して、正孔輸送層、有機発光層、電子輸送層を順次蒸着して設け、次いで、基板上方の全面に Al から成る第二電極を形成し、封止用ガラス板と紫外線硬化型エポキシ樹脂を用いて貼り合わせることで封止し、各有機 EL 素子にこれを駆動するための TFT 1 が接続されてなるアクティブマトリックス型の有機 EL 表示装置が得られる。

#### 【0212】

本発明の硬化性組成物は、硬化性及び硬化膜特性に優れるため、MEMS デバイスの構造部材として、本発明の硬化性組成物を用いて形成されたレジストパターンを隔壁としたり、機械駆動部品の一部として組み込んで使用される。このような MEMS 用デバイスとしては、例えば、SAW (surface acoustic wave) フィルター、BAW (bulk acoustic wave) フィルター、ジャイロセンサー、ディスプレイ用マイクロシャッター、イメージセンサー、電子ペーパー、インクジェットヘッド、バイオチップ、封止剤等の部品が挙げられる。より具体的な例は、特表 2007-522531 号公報、特開 2008-250200 号公報、特開 2009-263544 号公報等に例示されている。

20

#### 【0213】

本発明の硬化性組成物は、平坦性や透明性に優れるため、例えば、特開 2011-107476 号公報の図 2 に記載のバンク層 (16) 及び平坦化膜 (57)、特開 2010-9793 号公報の図 4 (a) に記載の隔壁 (12) 及び平坦化膜 (102)、特開 2010-27591 号公報の図 10 に記載のバンク層 (221) 及び第 3 層間絶縁膜 (216b)、特開 2009-128577 号公報の図 4 (a) に記載の第 2 層間絶縁膜 (125) 及び第 3 層間絶縁膜 (126)、特開 2010-182638 号公報の図 3 に記載の平坦化膜 (12) 及び画素分離絶縁膜 (14) などの形成に用いることもできる。

30

#### 【0214】

< タッチパネル表示装置 >

本発明のタッチパネル表示装置は、本発明の硬化膜を有する静電容量型入力装置を具備する。また、本発明の静電容量型入力装置は、本発明の硬化膜を有することを特徴とする。

本発明の静電容量型入力装置は、前面板と、上記前面板の非接触側に、少なくとも下記 (1) ~ (5) の要素を有し、上記 (4) が本発明の硬化物であることが好ましい。

40

- (1) マスク層
- (2) 複数のパッド部分が接続部分を介して第一の方向に延在して形成された複数の第一の透明電極パターン
- (3) 上記第一の透明電極パターンと電氣的に絶縁され、上記第一の方向に交差する方向に延在して形成された複数のパッド部分からなる複数の第二の透明電極パターン
- (4) 上記第一の透明電極パターンと上記第二の透明電極パターンとを電氣的に絶縁する絶縁層
- (5) 上記第一の透明電極パターン及び上記第二の透明電極パターンの少なくとも一方に電氣的に接続され、上記第一の透明電極パターン及び上記第二の透明電極パターンとは別の導電性要素

50

本発明の静電容量型入力装置は、更に上記(1)～(5)の要素の全て又は一部を覆うように透明保護層を設置することが好ましく、上記透明保護層が本発明の硬化膜であることがより好ましい。

#### 【0215】

まず、静電容量型入力装置の構成について説明する。図3は、静電容量型入力装置の構成を示す断面図である。図3において静電容量型入力装置30は、前面板31と、マスク層32と、第一の透明電極パターン33と、第二の透明電極パターン34と、絶縁層35と、導電性要素36と、透明保護層37と、から構成されている。

#### 【0216】

前面板31は、ガラス基板等の透光性基板で構成されており、コーニング社のゴリラガラスに代表される強化ガラスなどを用いることができる。また、図3において、前面板31の各要素が設けられている側を非接触面と称する。本発明の静電容量型入力装置30においては、前面板31の接触面(非接触面の反対の面)に指などを接触などさせて入力が行われる。以下、前面板を、「基材」と称する場合がある。

#### 【0217】

また、前面板31の非接触面上にはマスク層32が設けられている。マスク層32は、タッチパネル前面板の非接触側に形成された表示領域周囲の額縁状のパターンであり、引回し配線等が見えないようにするために形成される。

本発明の静電容量型入力装置には、図4に示すように、前面板31の一部の領域(図4においては入力面以外の領域)を覆うようにマスク層32が設けられている。更に、前面板31には、図4に示すように一部に開口部38を設けることができる。開口部38には、押圧によるメカニカルなスイッチを設置することができる。

#### 【0218】

図5に示すように、前面板31の接触面には、複数のパッド部分が接続部分を介して第一の方向に延在して形成された複数の第一の透明電極パターン33と、第一の透明電極パターン33と電気的に絶縁され、第一の方向に交差する方向に延在して形成された複数のパッド部分からなる複数の第二の透明電極パターン34と、第一の透明電極パターン33と第二の透明電極パターン34を電気的に絶縁する絶縁層35とが形成されている。上記第一の透明電極パターン33と、第二の透明電極パターン34と、後述する導電性要素36とは、例えば、ITO(Indium Tin Oxide)やIZO(Indium Zinc Oxide)などの透光性の導電性金属酸化膜で作製することができる。このような金属膜としては、ITO膜; Al、Zn、Cu、Fe、Ni、Cr、Mo等の金属膜; SiO<sub>2</sub>等の金属酸化膜などが挙げられる。この際、各要素の、膜厚は10～200nmとすることができる。また、焼成により、アモルファスのITO膜を多結晶のITO膜とするため、電気的抵抗を低減することもできる。また、上記第一の透明電極パターン33と、第二の透明電極パターン34と、後述する導電性要素36とは、上記導電性繊維を用いた硬化性組成物を有する光硬化性転写材料を用いて製造することもできる。その他、ITO等によって第一の導電性パターン等を形成する場合には、特許第4506785号公報の段落[0014]～[0016]等を参考にすることができる。

#### 【0219】

また、第一の透明電極パターン33及び第二の透明電極パターン34の少なくとも一方は、前面板31の非接触面及びマスク層32の前面板31とは逆側の面の両方の領域にまたがって設置することができる。図3においては、第二の透明電極パターンが、前面板31の非接触面及びマスク層32の前面板31とは逆側の面の両方の領域にまたがって設置されている図が示されている。

#### 【0220】

図5を用いて第一の透明電極パターン33及び第二の透明電極パターン34について説明する。図5は、本発明における第一の透明電極パターン及び第二の透明電極パターンの一例を示す説明図である。図5に示すように、第一の透明電極パターン33は、パッド部分33aが接続部分33bを介して第一の方向に延在して形成されている。また、第二の

10

20

30

40

50

透明電極パターン34は、第一の透明電極パターン33と絶縁層35によって電氣的に絶縁されており、第一の方向に交差する方向（図5における第二の方向）に延在して形成された複数のパッド部分によって構成されている。ここで、第一の透明電極パターン33を形成する場合、上記パッド部分33aと接続部分33bとを一体として作製してもよいし、接続部分33bのみを作製して、パッド部分33aと第二の透明電極パターン34とを一体として作製（パターンニング）してもよい。パッド部分33aと第二の透明電極パターン34とを一体として作製（パターンニング）する場合、図5に示すように接続部分33bの一部とパッド部分33aの一部とが連結され、かつ、絶縁層35によって第一の透明電極パターン33と第二の透明電極パターン34とが電氣的に絶縁されるように各層が形成される。

10

#### 【0221】

図3において、マスク層32の前面板31とは逆側の面側には導電性要素36が設置されている。導電性要素36は、第一の透明電極パターン33及び第二の透明電極パターン34の少なくとも一方に電氣的に接続され、かつ、第一の透明電極パターン33及び第二の透明電極パターン34とは別の要素である。図3においては、導電性要素36が第二の透明電極パターン34に接続されている図が示されている。

また、図3においては、各構成要素の全てを覆うように透明保護層37が設置されている。透明保護層37は、各構成要素の一部のみを覆うように構成されていてもよい。絶縁層35と透明保護層37とは、同一材料であってもよいし、異なる材料であってもよい。

20

#### 【0222】

< 静電容量型入力装置、及び、静電容量型入力装置を具備したタッチパネル表示装置 >

本発明の製造方法によって得られる静電容量型入力装置、及び当該静電容量型入力装置を構成要素として備えたタッチパネル表示装置は、『最新タッチパネル技術』（2009年7月6日発行（株）テクノタイムズ）、三谷雄二監修、“タッチパネルの技術と開発”、シーエムシー出版（2004、12）、FPD International 2009 Forum T-11講演テキストブック、Cypress Semiconductor Corporation アプリケーションノートAN2292等に開示されている構成を適用することができる。

#### 【実施例】

#### 【0223】

以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、特に断りのない限り、「部」及び「%」は質量基準である。

また、実施例中、酸価は電位差法（溶媒テトラヒドロフラン/水=54/6（体積比）、滴定液 0.1N水酸化ナトリウム水溶液（酸価）により決定した。

また、以降における重量平均分子量の測定は、HPC-8220GPC（東ソー製）、ガードカラム：TSK guard column SuperHZ-L、カラム：TSK gel SuperHZM-M、TSK gel SuperHZ4000、TSK gel SuperHZ3000、TSK gel SuperHZ2000を直結し、カラム温度40、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検出装置にて試料ピークを検出することで行った。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。

40

#### 【0224】

（合成例1）高分子化合物（C-5）の合成

特開2007-277514号公報段落0266~0348（対応する米国特許出願公開第2010/233595号明細書においては段落0289~0429）に記載の合成方法に準じて、高分子化合物（C-5）を合成した。具体的には以下の通りである。

ジペンタエリスリトールヘキサキス（3-メルカプトプロピオネート）〔（33）；堺化学工業（株）製〕400部、及び下記の吸着部位を有しかつ炭素-炭素二重結合を有する化合物（A-3）232.6部を、1-メトキシ-2-プロパノール1476.1部に

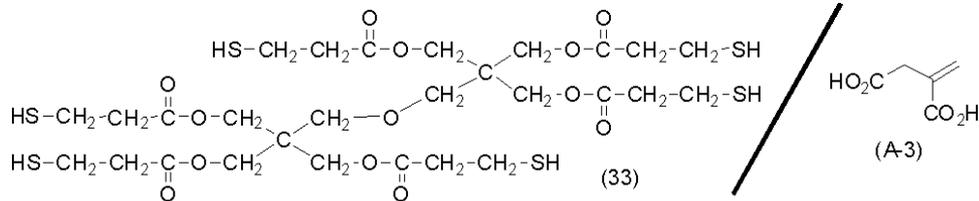
50

溶解させ、窒素気流下、90 に加熱した。このときの仕込比はモル比で1.0 : 3.5であった。

これに、ジメチル2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)〔V-601、和光純薬工業(株)製〕2.06部を加えて2時間加熱した。更に、V-601を2.06部加え、窒素気流下、90 で2時間反応させた。室温(25 )まで冷却することで、化合物(33)の硫黄原子のうちの一部に化合物(A-3)が付加したメルカプタン化合物(B-5)の30質量%溶液を得た。

【0225】

【化34】



B-5

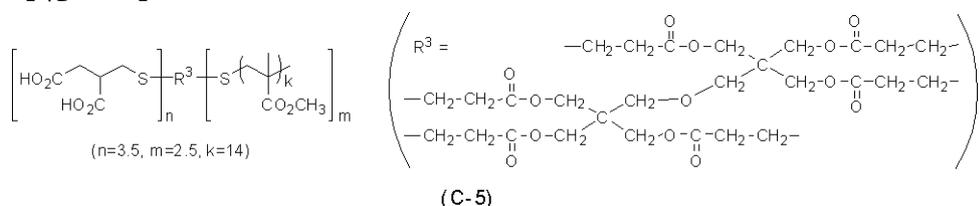
10

【0226】

上記メルカプタン化合物(B-5)の30質量%溶液652.81部、及びメタクリル酸メチル(M-1)554.16部の混合溶液を、窒素気流下、90 に加熱した。これに、ジメチル2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)〔V-601、和光純薬工業(株)製〕3.823部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402.52部に溶解した液を2時間かけて滴下し、続いて90 で2時間加熱した。更にV-601を1.274部加え、窒素気流下、90 で2時間反応させ、再びV-601を1.274部加え、窒素気流下、90 で2時間反応させた。その後、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート890.51部を加え、室温まで冷却することにより、以下に示す高分子化合物(C-5:ポリスチレン換算の重量平均分子量6400、酸価80mg KOH/g)の30質量%溶液を得た。

【0227】

【化35】



30

【0228】

(合成例2) 高分子化合物(C-27)の合成

特開2007-277514号公報段落0266~0348(対応する米国特許出願公開第2010/233595号明細書においては段落0289~0429)に記載の合成方法に準じて、高分子化合物(C-27)を合成した。具体的には以下の通りである。

ジペンタエリスリトールヘキサキス(3-メルカプトプロピオネート)〔(33); 堺化学工業(株)製〕65.0部、及び下記の吸着部位を有しかつ炭素-炭素二重結合を有する化合物(A-16)44.5部、(A-3)27.0部を、1-メトキシ-2-プロパノール318.4部に溶解させ、窒素気流下、90 に加熱した。このときの(33)と(A-16)と(A-3)との仕込比はモル比で1.0 : 2.5 : 2.5であった。

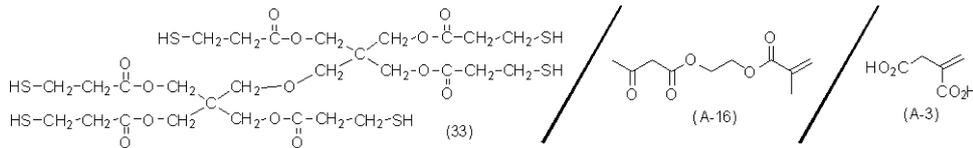
これに、ジメチル2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)〔V-601、和光純薬工業(株)製〕0.478部を加えて2時間加熱した。更に、V-601を0.478部加え、窒素気流下、90 で2時間反応させた。室温まで冷却することで、化合物(33)の硫黄原子のうちの一部に化合物(A-3)及び(A-16)が付加したメルカプタン化合物(B-27)の30質量%溶液を得た。

40

50

【 0 2 2 9 】

【 化 3 6 】



B-27

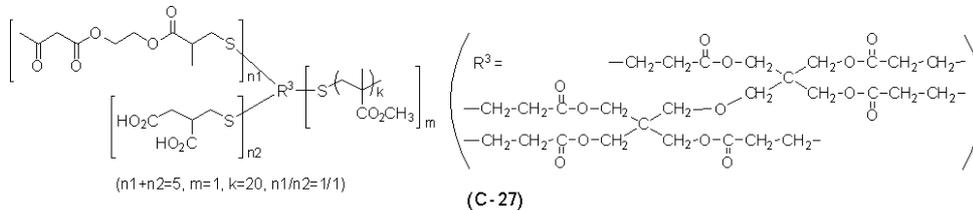
【 0 2 3 0 】

前記メルカプタン化合物 ( B - 2 7 ) の 3 0 質量 % 溶液 1 5 0 . 3 部、及びメタクリル酸メチル ( M - 1 ) 5 4 . 9 部の混合溶液を、窒素気流下、9 0 に加熱した。これに、ジメチル 2 , 2 ' - アゾビス ( 2 - メチルプロピオネート ) [ V - 6 0 1、和光純薬工業 ( 株 ) 製 ] 0 . 3 7 9 部をプロピレングリコール 1 - モノメチルエーテル 2 - アセテート 3 9 . 9 部に溶解した液を 2 時間かけて滴下し、続いて 9 0 で 2 時間加熱した。更に V - 6 0 1 を 0 . 1 2 6 部加え、窒素気流下、9 0 で 2 時間反応させ、再び V - 6 0 1 を 0 . 1 2 6 部加え、窒素気流下、9 0 で 2 時間反応させた。その後、プロピレングリコール 1 - モノメチルエーテル 2 - アセテート 8 8 . 3 部を加え、室温まで冷却することにより、以下に示す高分子化合物 ( C - 2 7 : ポリスチレン換算の重量平均分子量 4 4 0 0、酸価 7 7 m g K O H / g ) の 3 0 質量 % 溶液を得た。

10

【 0 2 3 1 】

【 化 3 7 】



(C-27)

20

【 0 2 3 2 】

(合成例 3) 高分子化合物 ( C - 2 8 ) の合成

特開 2 0 0 7 - 2 7 7 5 1 4 号公報段落 0 2 6 6 ~ 0 3 4 8 ( 対応する米国特許出願公開第 2 0 1 0 / 2 3 3 5 9 5 号明細書においては段落 0 2 8 9 ~ 0 4 2 9 ) に記載の合成方法に準じて、高分子化合物 ( C - 2 8 ) を合成した。具体的には以下の通りである。

30

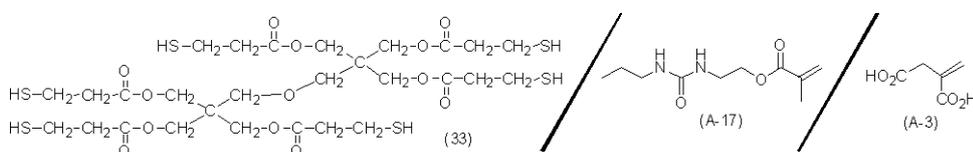
ジベンタエリスリトールヘキサキス ( 3 - メルカプトプロピオネート ) [ ( 3 3 ) ; 堺化学工業 ( 株 ) 製 ] 6 5 . 0 部、及び下記の吸着部位を有しかつ炭素 - 炭素二重結合を有する化合物 ( A - 1 7 ) 4 4 . 5 部、( A - 3 ) 2 7 . 0 部を、1 - メトキシ - 2 - プロパノール 3 1 8 . 4 部に溶解させ、窒素気流下、9 0 に加熱した。このときの ( 3 3 ) と ( A - 1 7 ) と ( A - 3 ) との仕込比はモル比で 1 . 0 : 2 . 5 : 2 . 5 であった。

これに、ジメチル 2 , 2 ' - アゾビス ( 2 - メチルプロピオネート ) [ V - 6 0 1、和光純薬工業 ( 株 ) 製 ] 0 . 4 7 8 部を加えて 2 時間加熱した。更に、V - 6 0 1 を 0 . 4 7 8 部加え、窒素気流下、9 0 で 2 時間反応させた。室温まで冷却することで、化合物 ( 3 3 ) の硫黄原子のうちの一部に化合物 ( A - 3 ) 及び ( A - 1 7 ) が付加したメルカプタン化合物 ( B - 2 8 ) の 3 0 質量 % 溶液を得た。

40

【 0 2 3 3 】

【 化 3 8 】



B-28

【 0 2 3 4 】

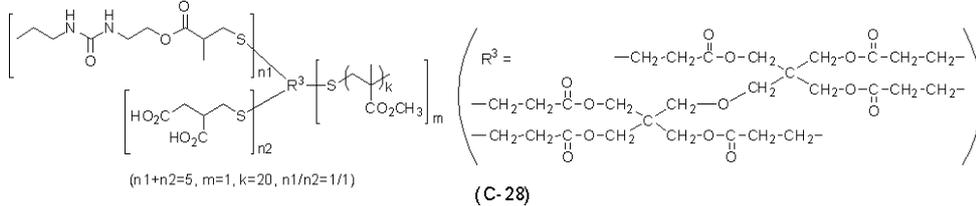
前記メルカプタン化合物 ( B - 2 8 ) の 3 0 質量 % 溶液 1 5 0 . 3 部、及びメタクリル

50

酸メチル (M - 1) 54.9部の混合溶液を、窒素気流下、90 に加熱した。これに、ジメチル 2, 2' - アゾビス (2 - メチルプロピオネート) [V - 601、和光純薬工業 (株) 製] 0.379部をプロピレングリコール 1 - モノメチルエーテル 2 - アセテート 39.9部に溶解した液を2時間かけて滴下し、続いて90 で2時間加熱した。更にV - 601を0.126部加え、窒素気流下、90 で2時間反応させ、再びV - 601を0.126部加え、窒素気流下、90 で2時間反応させた。その後、プロピレングリコール 1 - モノメチルエーテル 2 - アセテート 88.3部を加え、室温まで冷却することにより、以下に示す高分子化合物 (C - 28 : ポリスチレン換算の重量平均分子量 4300、酸価 77 mg KOH / g) の30質量%溶液を得た。

【0235】

【化39】



10

【0236】

(合成例4) 高分子化合物 (C - 43) の合成

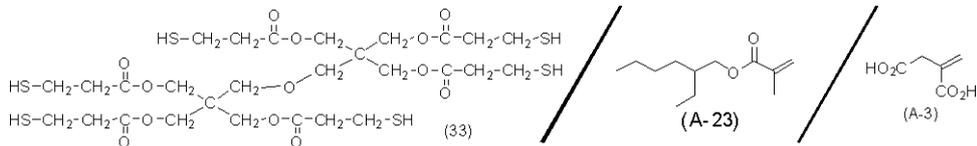
特開 2007 - 277514号公報段落 0266 ~ 0348 (対応する米国特許出願公開第 2010 / 233595号明細書においては段落 0289 ~ 0429) に記載の合成方法に準じて、高分子化合物 (C - 43) を合成した。具体的には以下の通りである。

ジペンタエリスリトールヘキサキス (3 - メルカプトプロピオネート) [(33); 堺化学工業 (株) 製] 70.0部、及び下記の吸着部位を有しかつ炭素 - 炭素二重結合を有する化合物 (A - 23) 17.7部、(A - 3) 46.5部を、1 - メトキシ - 2 - プロパノール 313.2部に溶解させ、窒素気流下、90 に加熱した。このときの (33) と (A - 23) と (A - 3) との仕込比はモル比で 1.0 : 1.0 : 4.0であった。

これに、ジメチル 2, 2' - アゾビス (2 - メチルプロピオネート) [V - 601、和光純薬工業 (株) 製] 0.515部を加えて2時間加熱した。更に、V - 601を0.515部加え、窒素気流下、90 で2時間反応させた。室温まで冷却することで、化合物 (33) の硫黄原子のうちの一部に化合物 (A - 3) 及び (A - 23) が付加したメルカプタン化合物 (B - 43) の30質量%溶液を得た。

【0237】

【化40】



B-43

【0238】

前記メルカプタン化合物 (B - 43) の30質量%溶液 155.6部、及びメタクリル酸メチル (M - 1) 93.3部の混合溶液を、窒素気流下、90 に加熱した。これに、ジメチル 2, 2' - アゾビス (2 - メチルプロピオネート) [V - 601、和光純薬工業 (株) 製] 0.644部をプロピレングリコール 1 - モノメチルエーテル 2 - アセテート 67.8部に溶解した液を2時間かけて滴下し、続いて90 で2時間加熱した。更にV - 601を0.215部加え、窒素気流下、90 で2時間反応させ、再びV - 601を0.215部加え、窒素気流下、90 で2時間反応させた。その後、プロピレングリコール 1 - モノメチルエーテル 2 - アセテート 150.0部を加え、室温まで冷却することにより、以下に示す高分子化合物 (C - 43 : ポリスチレン換算の重量平均分子量 6400、酸価 99 mg KOH / g) の30質量%溶液を得た。

20

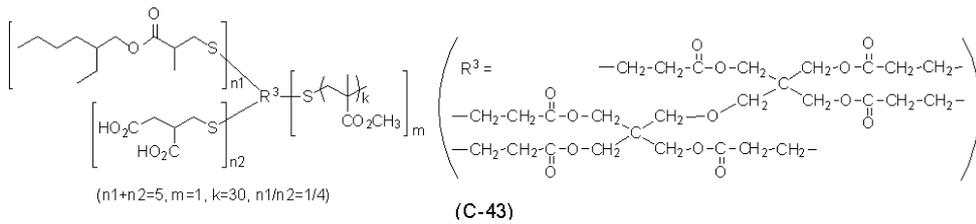
30

40

50

【 0 2 3 9 】

【化 4 1】



【 0 2 4 0 】

(合成例 5) 高分子化合物 (C - 46) の合成

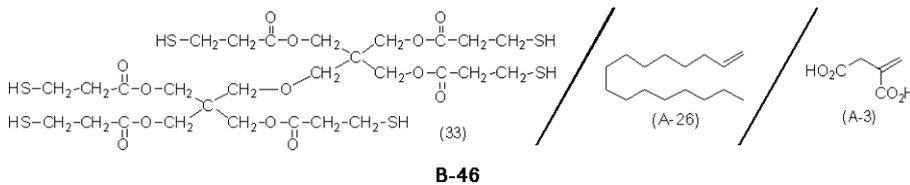
特開 2007 - 277514 号公報段落 0266 ~ 0348 (対応する米国特許出願公開第 2010 / 233595 号明細書においては段落 0289 ~ 0429) に記載の合成方法に準じて、高分子化合物 (C - 46) を合成した。具体的には以下の通りである。

ジペンタエリスリトールヘキサキス(3-メルカプトプロピオネート) [(33); 堺化学工業(株)製] 31.0 部、及び下記の吸着部位を有しかつ炭素-炭素二重結合を有する化合物 (A - 26) 8.88 部、(A - 3) 20.6 部を、1-メトキシ-2-プロパノール 141.1 部に溶解させ、窒素気流下、90 に加熱した。このときの (33) と (A - 26) と (A - 3) との仕込比はモル比で 1.0 : 1.0 : 4.0 であった。

これに、ジメチル 2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート) [V - 601、和光純薬工業(株)製] 0.228 部を加えて 2 時間加熱した。更に、V - 601 を 0.228 部加え、窒素気流下、90 で 2 時間反応させた。室温まで冷却することで、化合物 (33) の硫黄原子のうちの一部に化合物 (A - 3) 及び (A - 26) が付加したメルカプタン化合物 (B - 46) の 30 質量% 溶液を得た。

【 0 2 4 1 】

【化 4 2】

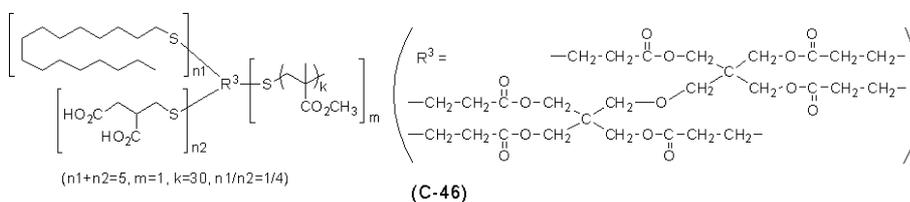


【 0 2 4 2 】

前記メルカプタン化合物 (B - 46) の 30 質量% 溶液 157.4 部、及びメタクリル酸メチル (M - 1) 92.8 部の混合溶液を、窒素気流下、90 に加熱した。これに、ジメチル 2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート) [V - 601、和光純薬工業(株)製] 0.640 部をプロピレングリコール 1-モノメチルエーテル 2-アセテート 67.40 部に溶解した液を 2 時間かけて滴下し、続いて 90 で 2 時間加熱した。更に V - 601 を 0.213 部加え、窒素気流下、90 で 2 時間反応させ、再び V - 601 を 0.213 部加え、窒素気流下、90 で 2 時間反応させた。その後、プロピレングリコール 1-モノメチルエーテル 2-アセテート 149.1 部を加え、室温まで冷却することにより、以下に示す高分子化合物 (C - 46: ポリスチレン換算の重量平均分子量 6600、酸価 99 mg KOH / g) の 30 質量% 溶液を得た。

【 0 2 4 3 】

【化 4 3】



【 0 2 4 4 】

(合成例 6) 高分子化合物 (C - 48) の合成

10

20

30

40

50

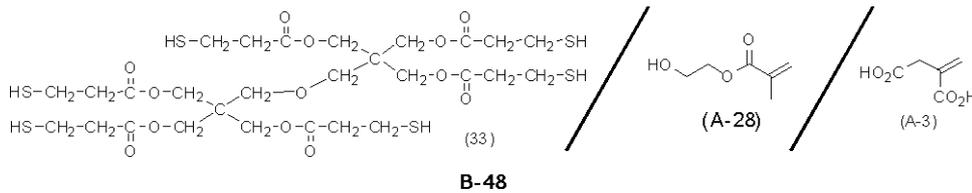
特開 2007-277514 号公報段落 0266~0348 (対応する米国特許出願公開第 2010/233595 号明細書においては段落 0289~0429) に記載の合成方法に準じて、高分子化合物 (C-48) を合成した。具体的には以下の通りである。

ジペンタエリスリトールヘキサキス(3-メルカプトプロピオネート) [(33); 堺化学工業(株)製] 70.0 部、及び下記の吸着部位を有しかつ炭素-炭素二重結合を有する化合物 (A-28) 11.6 部、(A-3) 46.5 部を、1-メトキシ-2-プロパノール 299.0 部に溶解させ、窒素気流下、90 に加熱した。このときの (33) と (A-28) と (A-3) との仕込比はモル比で 1.0 : 1.0 : 4.0 であった。

これに、ジメチル 2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート) [V-601、和光純薬工業(株)製] 0.515 部を加えて 2 時間加熱した。更に、V-601 を 0.515 部加え、窒素気流下、90 で 2 時間反応させた。室温まで冷却することで、化合物 (33) の硫黄原子のうちの一部に化合物 (A-3) 及び (A-28) が付加したメルカプタン化合物 (B-48) の 30 質量% 溶液を得た。

【0245】

【化 4 4】

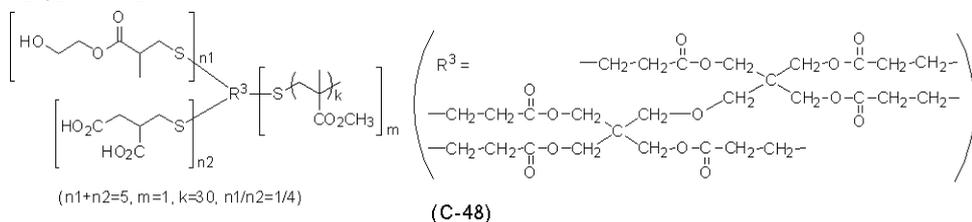


【0246】

前記メルカプタン化合物 (B-48) の 30 質量% 溶液 150.8 部、及びメタクリル酸メチル (M-1) 94.8 部の混合溶液を、窒素気流下、90 に加熱した。これに、ジメチル 2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート) [V-601、和光純薬工業(株)製] 0.654 部をプロピレングリコール 1-モノメチルエーテル 2-アセテート 68.8 部に溶解した液を 2 時間かけて滴下し、続いて 90 で 2 時間加熱した。更に V-601 を 0.218 部加え、窒素気流下、90 で 2 時間反応させ、再び V-601 を 0.218 部加え、窒素気流下、90 で 2 時間反応させた。その後、プロピレングリコール 1-モノメチルエーテル 2-アセテート 152.3 部を加え、室温まで冷却することにより、以下に示す高分子化合物 (C-48: ポリスチレン換算の重量平均分子量 6400、酸価 99 mg KOH/g) の 30 質量% 溶液を得た。

【0247】

【化 4 5】



【0248】

高分子化合物 (C-1) ~ (C-4)、(C-6) ~ (C-26)、(C-29) ~ (C-42)、(C-44)、(C-45)、(C-47)、(C-49) ~ (C-61) についても特開 2007-277514 号公報段落 0266~0348 (対応する米国特許出願公開第 2010/233595 号明細書においては段落 0289~0429) に記載の合成方法に準じて合成した。具体的には、原料となる「(m+n) 価の連結基 R<sup>1</sup> とメルカプト基とを有する化合物」(前述の「一分子中に 3~10 個のメルカプト基を有する化合物」に相当) の種類及び仕込み量、「置換基 A<sup>1</sup> と炭素-炭素二重結合とを有する化合物」(前述の「吸着部位を有し、かつ、炭素-炭素二重結合を有する化合物」に相当) の種類及び仕込み量、並びに「P<sup>1</sup> 又は P<sup>2</sup> を形成するモノマー」(前述の「ビニルモノマー」に相当) の種類及び仕込み量を適宜変更する以外は上記合成例 1~6 と同様にし

10

20

30

40

50

て、高分子化合物 (C - 1) ~ (C - 4)、(C - 6) ~ (C - 26)、(C - 29) ~ (C - 42)、(C - 44)、(C - 45)、(C - 47)、(C - 49) ~ (C - 61) についても合成した。

これら合成した高分子化合物 (C - 1) ~ (C - 61) について、原料となる「(m + n) 価の連結基 R<sup>1</sup> とメルカプト基とを有する化合物」、原料となる「置換基 A<sup>1</sup> と炭素 - 炭素二重結合とを有する化合物」(併用する場合は各々の仕込み量モル比を示す。)、原料となる「P<sup>1</sup> 又は P<sup>2</sup> を形成するモノマー」(併用する場合は各々の仕込み量モル比を示す。)、一般式 (1) 又は (2) における m、n、一般式 (1) における P<sup>1</sup> 又は一般式 (2) における P<sup>2</sup> における繰り返し単位の繰り返し数 k、酸価、重量平均分子量を、下記表 1 に纏める。

【0249】

【表 1】

分散剤 (化合物 (B))	(m+n)価の連結基 R <sup>1</sup> とメルカプト基とを 有する化合物	置換基A <sup>1</sup> と炭素-炭 素二重結合とを有す る化合物 ( )内はモル比	P <sup>1</sup> 又はP <sup>2</sup> を形成 するモノマー ( )内はモル比	n数	m数	k数	分散剤の 酸価 (mgKOH/g)	重量平均 分子量
C-1	33	A-3	M-1	5.5	0.5	20	241	3300
C-2	33	A-3	M-1	5.5	0.5	30	200	4100
C-3	33	A-3	M-1	5	1	20	158	4800
C-4	33	A-3	M-1	3	3	7	102	4100
C-5	33	A-3	M-1	3.5	2.5	14	80	6400
C-6	33	A-3	M-1	2	4	7	59	4700
C-7	33	A-3	M-1	5	1	60	72	11700
C-8	33	A-3	M-1	4	2	60	35	17590
C-9	27	A-3	M-1	3	1	30	82	6500
C-10	18	A-3	M-1	2	1	20	81	4400
C-11	18	A-3	M-1	1	2	8	52	3000
C-12	18	A-3	M-1	1	2	15	31	5000
C-13	18	A-3	M-2	2	1	20	76	4700
C-14	33	A-1	M-1	4	2	10	79	4400
C-15	33	A-2	M-1	4	2	10	68	4400
C-16	33	A-5	M-1	5.5	0.5	30	99	4200
C-17	33	A-6	M-1	5.5	0.5	30	85	4100
C-18	33	A-8/A-3 (1/4)	M-1	3	3	7	82	4100
C-19	33	A-9	M-1	2	4	10	47	7500
C-20	33	A-9/A-3 (1/6)	M-1	3.5	2.5	14	80	6200
C-21	33	A-10	M-1	2	4	10	40	8200
C-22	33	A-11/A-3 (1/6)	M-1	3.5	2.5	14	80	6300
C-23	33	A-12/A-3 (1/6)	M-1	3.5	2.5	14	75	6500
C-24	33	A-13/A-3 (1/1)	M-1	5	1	20	97	4600
C-25	33	A-14/A-3 (1/1)	M-1	5	1	20	95	4500
C-26	33	A-15/A-3 (1/1)	M-1	5	1	20	99	4500
C-27	33	A-16/A-3 (1/1)	M-1	5	1	20	77	4400
C-28	33	A-17/A-3 (1/1)	M-1	5	1	20	77	4300
C-29	33	A-18/A-3 (1/1)	M-1	5	1	20	85	4500
C-30	33	A-19/A-3 (1/1)	M-1	5	1	20	79	4200
C-31	33	A-3	M-2	3	3	8.5	80	5400
C-32	33	A-3	M-1/M-2 (1/1)	3.5	2.5	13	82	6500
C-33	33	A-3	M-3	3.5	2.5	11	79	6400
C-34	33	A-3	M-4	3	3	5	99	4400
C-35	33	A-3	M-5	3	3	5	103	4100
C-36	33	A-3	M-6	3	3	5	62	6500
C-37	33	A-3	M-1/M-7 (13/1)	3.5	2.5	14	110	6300
C-38	33	A-3	M-1/M-8 (7/3)	4.5	1.5	18.3	111	6800
C-39	33	A-3	M-1/M-9 (7/3)	4.5	1.5	18.3	105	7000
C-40	33	A-20	M-1	5	1	12	86	4600
C-41	33	A-21	M-1	5	1	12	87	4500
C-42	33	A-22	M-1	3.5	2.5	12	85	6500
C-43	33	A-23/A-3 (1/4)	M-1	5	1	30	99	6400
C-44	33	A-24/A-3 (1/4)	M-1	5	1	30	100	6300
C-45	33	A-25/A-3 (1/4)	M-1	5	1	30	98	6700
C-46	33	A-26/A-3 (1/4)	M-1	5	1	30	99	6600
C-47	33	A-27/A-3 (1/4)	M-1	5	1	30	97	6600
C-48	33	A-28/A-3 (1/4)	M-1	5	1	30	99	6400
C-49	33	A-29/A-3 (1/4)	M-1	5	1	30	98	6500
C-50	33	A-30/A-3 (1/4)	M-1	5	1	30	101	6200
C-51	33	A-31/A-3 (1/4)	M-1	5	1	30	100	6300
C-52	33	A-32/A-3 (1/1)	M-1	5	1	20	83	5400
C-53	33	A-26/A-10 (1/1)	M-1	3	3	10	38	6200
C-54	33	A-26/A-12 (1/4)	M-1	3	3	10	30	6200
C-55	33	A-3	M-14	3.5	2.5	14	92	6000
C-56	33	A-3	M-15	3.5	2.5	14	80	6500
C-57	33	A-3	M-16	3	3	7.8	80	5100
C-58	27	A-24/A-3 (1/4)	M-1	3	1	30	69	5500
C-59	18	A-26/A-3 (1/4)	M-1	2	1	25	56	4500
C-60	33	A-23/A-3 (1/4)	M-16	5	1	30	84	7500
C-61	33	A-25/A-3 (1/4)	M-9	5	1	20	102	6200

【 0 2 5 0 】

上記表 1 中、m 数、n 数は、一般式 ( 1 ) 又は ( 2 ) における m、n を表す。例えば、( C - 1 8 ) のように、化合物 ( A - 8 ) と ( A - 3 ) とを混合して使用した場合 ( 仕込み量モル比 1 : 4 )、n 数としての 3 は、化合物 ( A - 8 ) に由来する構造と化合物 ( A

10

20

30

40

50

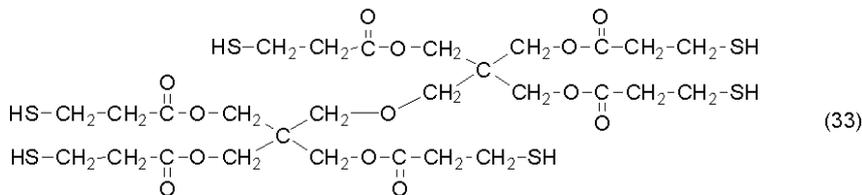
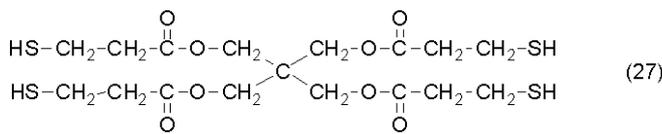
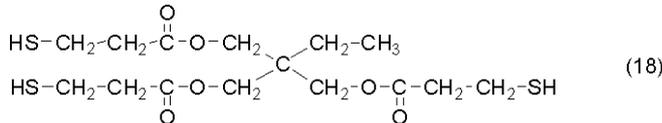
- 3 ) に由来する構造との合計の数を表す。

k 数は一般式 ( 1 ) における P<sup>1</sup> 又は一般式 ( 2 ) における P<sup>2</sup> における繰り返し単位の繰り返し数 k を表す。例えば、( C - 3 2 ) のように、モノマー ( M - 1 ) と ( M - 2 ) とを混合して使用した場合 ( 仕込み量モル比 1 : 1 )、k 数としての 1 3 は、モノマー ( M - 1 ) に由来する繰り返し単位とモノマー ( M - 2 ) に由来する繰り返し単位との合計の繰り返し数を表す。

上記表 1 における「( m + n ) 価の連結基 R<sup>1</sup> とメルカプト基とを有する化合物」( 前述の「一分子中に 3 ~ 1 0 個のメルカプト基を有する化合物」に相当 ) としては、下記化合物 ( 1 8 )、( 2 7 )、( 3 3 ) を使用した。

【 0 2 5 1 】

【 化 4 6 】

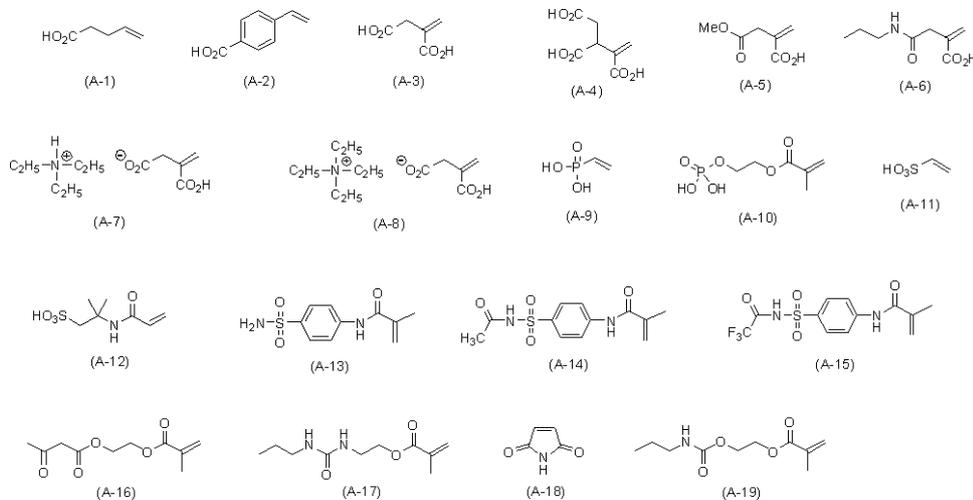


【 0 2 5 2 】

上記表 1 における「置換基 A<sup>1</sup> と炭素 - 炭素二重結合とを有する化合物」( 前述の「吸着部位を有し、かつ、炭素 - 炭素二重結合を有する化合物」に相当 ) としては、下記化合物 ( A - 1 ) ~ ( A - 3 2 ) を使用した。

【 0 2 5 3 】

【 化 4 7 】



【 0 2 5 4 】

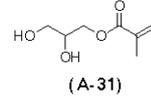
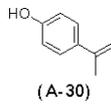
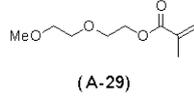
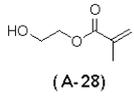
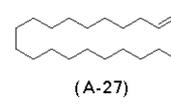
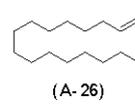
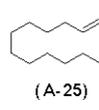
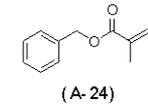
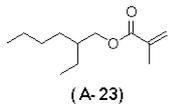
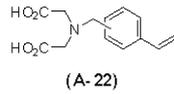
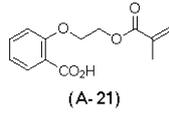
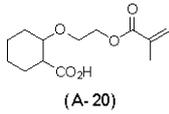
10

20

30

40

## 【化 4 8】



10

## 【 0 2 5 5】

上記表 1 における「 $P^1$  又は  $P^2$  を形成するモノマー」(前述の「ビニルモノマー」に相当)としては、前述したモノマー (M-1) ~ (M-9)、(M-14) ~ (M-16) から適宜選択して使用した。

以下に、合成した高分子化合物 (C-1) ~ (C-61) の構造を示す。

## 【 0 2 5 6】









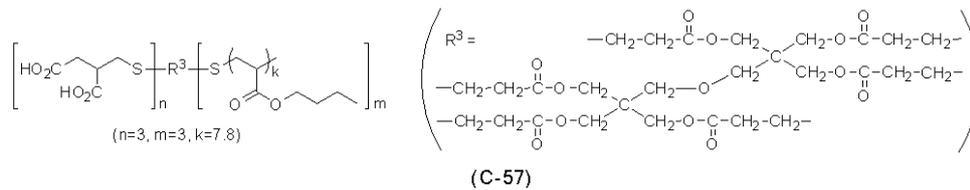
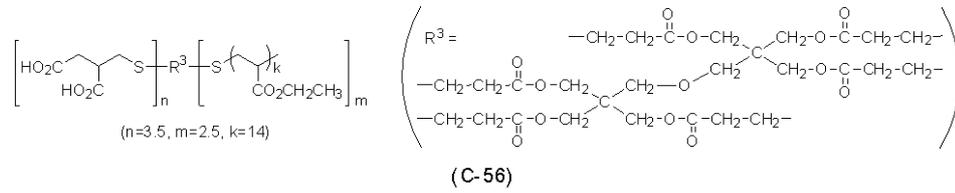
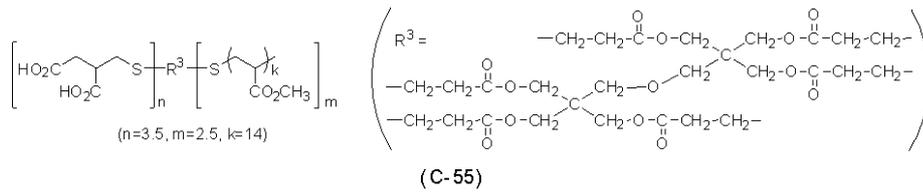






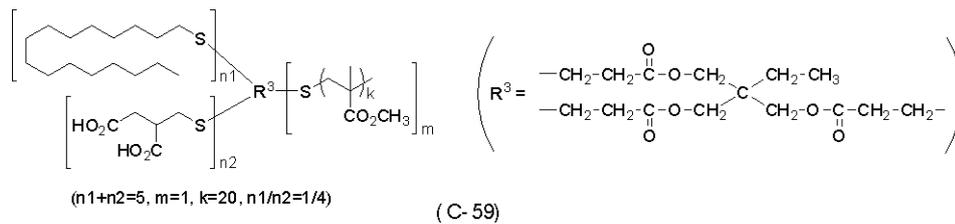
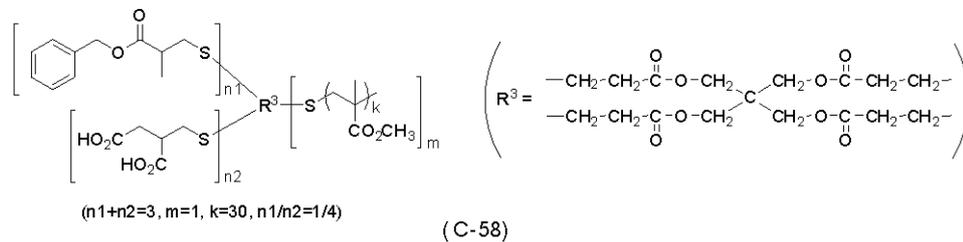


## 【化60】



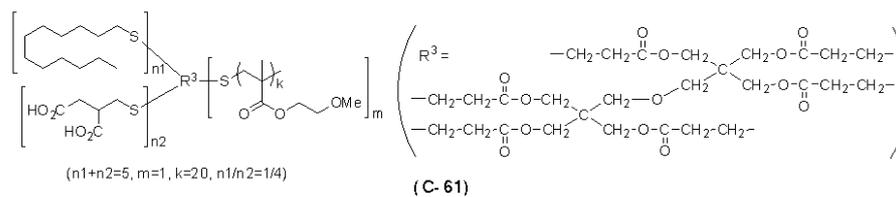
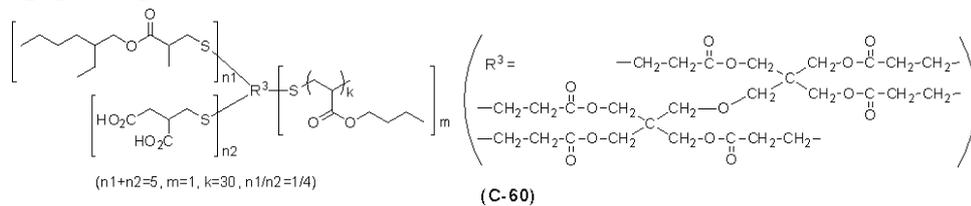
## 【0268】

## 【化61】



## 【0269】

## 【化62】



## 【0270】

(合成例7) マクロモノマーA5の合成

窒素雰囲気下、2-エチルヘキサノール 35.0部、ε-カプロラクトン 215.0部

10

20

30

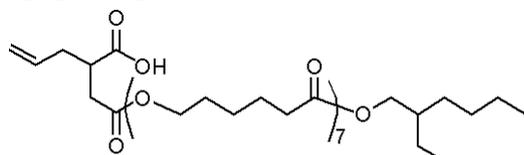
40

50

及びジブチルスズラウレート 0.20 部を 90 で 5 時間、続いて 110 で 1 時間加熱し、ポリエステルモノヒドロキシ体を得た。反応の終了は  $\gamma$ -カプロラク톤の消失を NMR で測定することで確認した。続けて空気下にした後、2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール (BHT) を 0.071 部、アリルこはく酸無水物 37.7 部を加え、110 で 8 時間反応し、下記マクロモノマー A5 を得た。反応の終了はアリルこはく酸無水物が 95% 以上消失していることを NMR で測定することにより確認した。マクロモノマー A5 のポリスチレン換算の重量平均分子量は 1400、酸価は 54 mg KOH / g であった。

【0271】

【化63】



マクロモノマー A5

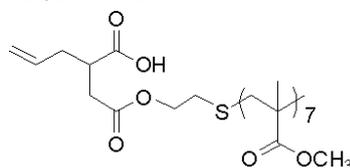
【0272】

(合成例 8) マクロモノマー E5 の合成

反応容器にプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 200 部を入れ、容器に窒素ガスを注入しながら 80 に加熱した。別の容器に、チオエタノール 40.1 部、メタクリル酸メチル 360 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 200 部、V-601 35.5 部を加え攪拌した後、80 で加熱攪拌している反応容器に 2 時間かけて滴下した。さらに同温度で 2 時間反応した後、V-601 を 35.5 部添加し、さらに 90 で 1 時間反応を続けることにより、ポリメタクリル酸メチルモノヒドロキシ体を得た。反応の終了はメタクリル酸メチルの二重結合部位が 99% 以上消失していることを NMR で測定することにより確認した。続けて空気下にした後、2,6-ジターシャリーブチル-4-メチルフェノールを 0.134 g、アリルこはく酸無水物 71.2 g を加え、110 で 8 時間反応することで、以下に示すマクロモノマー E5 (固形分濃度 = 28.9 質量%) を得た。反応の終了はアリルこはく酸無水物が 95% 以上消失していることを NMR で測定することにより確認した。マクロモノマー E5 のポリスチレン換算の重量平均分子量は 1600、酸価は 64 mg KOH / g であった。

【0273】

【化64】



マクロモノマー E5

【0274】

合成例 7 と同様にしてマクロモノマー A1 ~ A4 を、合成例 8 と同様にしてマクロモノマー E1 ~ E4 を合成した。それぞれの構造式と物性値を以下に示す。

【0275】

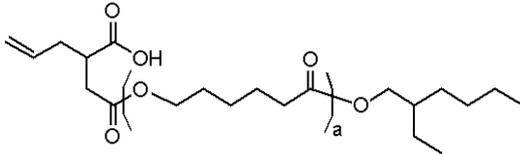
10

20

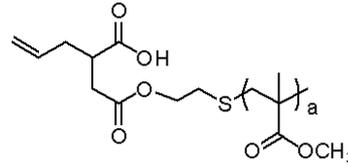
30

40

## 【化65】



マクロモノマー A1: a=60  
 マクロモノマー A2: a=30  
 マクロモノマー A3: a=20  
 マクロモノマー A4: a=14  
 マクロモノマー A5: a=7



マクロモノマー E1: a=60  
 マクロモノマー E2: a=30  
 マクロモノマー E3: a=20  
 マクロモノマー E4: a=14  
 マクロモノマー E5: a=7

## 【0276】

## 【表2】

マクロモノマー	繰り返し単位 a	重量平均分子重量 (Mw)	酸価 (mgKOH/g)
A1	60	7300	7
A2	30	3900	16
A3	20	2800	22
A4	14	2200	31
A5	7	1400	54
E1	60	6800	9
E2	30	3800	18
E3	20	2900	27
E4	14	2300	37
E5	7	1600	64

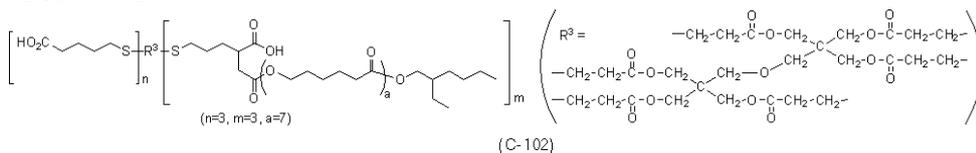
## 【0277】

(合成例9) 高分子化合物(C-102)の合成

反応容器にジペンタエリスリトールヘキサキス(3-メルカプトプロピオネート)〔(33)；堺化学工業(株)製〕20部、マクロモノマーA5 81.9部、上記の、吸着部位を有し、かつ炭素-炭素二重結合を有する化合物(A-1)7.67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255部を入れ、容器に窒素ガスを注入しながら90に加熱した。同温度で15分間攪拌した後、V-601を0.71部添加し反応を開始させた。同温度で2時間反応した後、V-601を0.71部添加し、さらに90で2時間反応を続けることにより、以下に示す高分子化合物(C-102：ポリスチレン換算の重量平均分子量4600、酸価108mgKOH/g)の30質量%溶液を得た。反応の終了はマクロモノマーA5及びペンテン酸の二重結合部位が95%以上消失していることをNMRで測定することにより確認した。

## 【0278】

## 【化66】



## 【0279】

原料となる「(m+n)個の連結基R<sup>1</sup>とメルカプト基とを有する化合物」(前述の「一分子中に3~10個のメルカプト基を有する化合物」に相当)の種類及び仕込み量、「置換基A<sup>1</sup>と炭素-炭素二重結合とを有する化合物」(前述の「吸着部位を有し、かつ、炭素-炭素二重結合を有する化合物」に相当)の種類及び仕込み量、並びに「マクロモノマー」(P<sup>1</sup>、P<sup>2</sup>又はP<sup>3</sup>で表されるポリマー鎖に相当する化合物)の種類及び仕込み量を適宜変更する以外は上記合成例9[高分子化合物(C-102)の合成]と同様にして、高分子化合物(C-101)、(C-103)~(C-119)についても合成した。(C-110)~(C-119)の合成で使用したマクロモノマーは下記構造から適宜

10

20

30

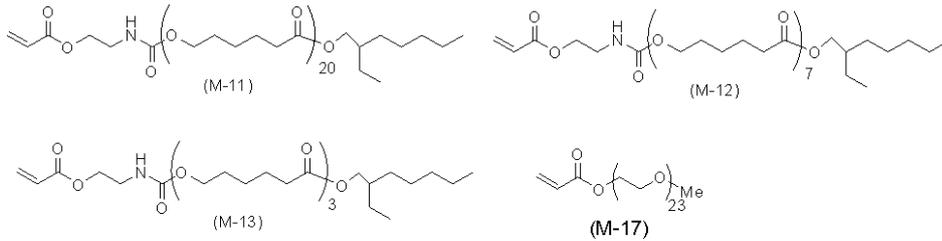
40

50

選択して使用した。

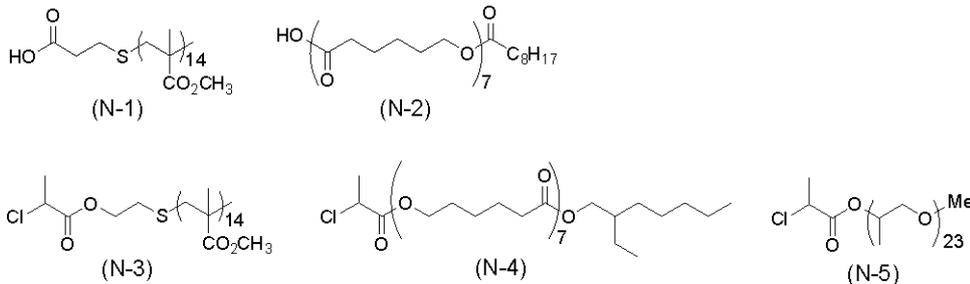
【0280】

【化67】



【0281】

【化68】



【0282】

これら合成した高分子化合物(C-101)~(C-119)について、原料となる「(m+n)価の連結基R<sup>1</sup>とメルカプト基とを有する化合物」、原料となる「置換基A<sup>1</sup>と炭素-炭素二重結合とを有する化合物」(併用する場合は各々の仕込み量モル比を示す。)、原料となる「マクロモノマー」、酸価、重量平均分子量を、下記表3に纏める。

【0283】

【表3】

分散剤 (化合物(B))	(m+n)価の連結基 R <sup>1</sup> とメルカプト基とを 有する化合物	置換基A <sup>1</sup> と炭素-炭素二 重結合とを有する化合物 ( )内はモル比	マクロモノマー	n数	m数	分散剤 の酸価 (mgKOH/g)	重量平均 分子量
C-101	33	A-3	マクロモノマーA4	3	3	110	7200
C-102	33	A-1	マクロモノマーA5	3	3	108	4600
C-103	33	A-9/A-3 (1/1)	マクロモノマーA4	3	3	80	7200
C-104	33	A-1	マクロモノマーA4	3	3	70	7000
C-105	33	A-3	マクロモノマーA1	4	2	40	16000
C-106	27	A-3	マクロモノマーA4	2	2	110	5200
C-107	18	A-3	マクロモノマーA4	1	2	70	5000
C-108	33	A-3	マクロモノマーE4	3	3	115	6800
C-109	33	A-3	マクロモノマーE1	5	1	70	11000
C-110	33	A-3	M-12	3	3	77	7700
C-111	33	A-3	M-13	2.5	3.5	85	5200
C-112	33	A-3	M-17	3.5	2.5	82	7200
C-113	33	A-3	N-1	3.5	2.5	79	6900
C-114	33	A-3	N-2	3	3	84	5600
C-115	33	A-3	N-3	3.5	2.5	77	7100
C-116	33	A-3	N-4	3	3	81	5800
C-117	33	A-3	N-5	3.5	2.5	82	6700
C-118	33	A-27/A-3 (1/4)	M-11	3.5	2.5	78	5700
C-119	33	A-27/A-3 (1/4)	N-3	4	2	80	6300

【0284】

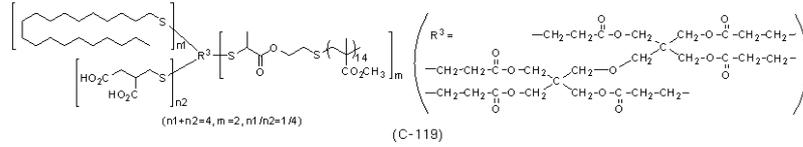
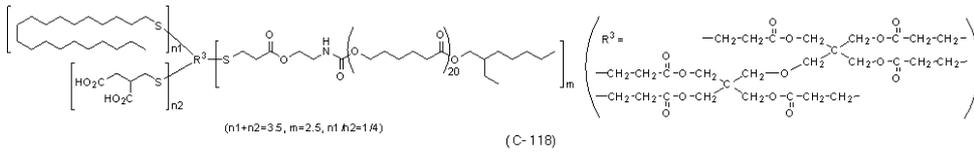
以下に、合成した高分子化合物(C-101)~(C-119)の構造を示す。

【0285】





【化75】



10

【0292】

<実施例1>

[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、寿工業株式会社製ウルトラアペックスミルを用いて、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 ) ) (純度75%以上) : 181.8部
- ・分散剤(高分子化合物(B))C - 4 (30質量%溶液) : 133.3部
- ・プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(P G M E A) : 284.9部

20

【0293】

また分散装置は以下の条件で運転した。

- ・ビーズ径 : 0.05 mm
- ・ビーズ充填率 : 75体積%
- ・周速 : 10 m / 秒
- ・ポンプ供給量 : 10 kg / 時間
- ・冷却水 : 水道水
- ・ビーズミル環状通路内容積 : 0.15 L
- ・分散処理する混合液量 : 0.44 kg

30

【0294】

分散開始後、30分間隔(1パスの時間)で平均粒子径の測定を行った。

平均粒子径は分散時間(パス回数)とともに減少していったが、次第にその変化量が少なくなっていく。分散時間を30分間延長したときの一次粒子径の変化が5 nm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一次粒子径は40 nmであった。

なお、本実施例における二酸化チタンの一次粒子径は、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 - EX 150を用いて行って得られた数平均粒子径のこととする。

40

【0295】

[硬化性組成物の調製1]

上記で得られた二酸化チタン分散液(分散組成物)を用いて、以下の組成となるように各成分を混合して硬化性組成物を得た。

～硬化性組成物の組成～

- ・上記で調製した二酸化チタン分散液(分散組成物) ... 81.98部
- ・下記J E R - 1 5 7 S 6 5 (三菱化学(株)製) ... 3.72部  
(重合性化合物、下記表においてT - 4)
- ・バインダーポリマー ... 0.44部

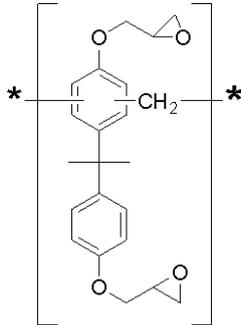
50

(下記 M - 1 ; 重量平均分子量 ( M w ) 及び共重合比 ( 重量比 ) は下記の通りである )

- ・界面活性剤 メガファック F - 7 8 1 ( D I C 社製) ... 0 . 0 3 部
- ・ p - メトキシフェノール ... 0 . 0 1 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 3 . 8 2 部

【 0 2 9 6 】

【 化 7 6 】

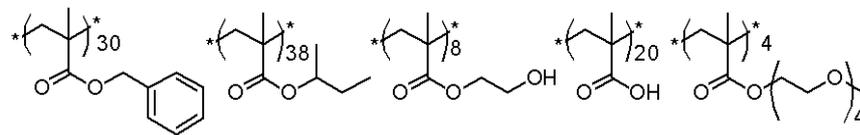


JER-157S65

【 0 2 9 7 】

【 化 7 7 】

バインダーポリマーM-1



Mw: 10,000

【 0 2 9 8 】

( 硬化膜 ( 透明膜 ) の作製 )

上記で得られた硬化性組成物を 1 2 インチシリコンウエハ上にスピンコート法で塗布し、その後ホットプレート上で 1 0 0 で 2 分間加熱して膜厚 1 . 0 5 μ m の塗布膜を得た。さらにこの塗布膜を、 2 0 0 で 5 分、ホットプレート上で加熱して、透明膜としての硬化膜 ( 膜厚 : 1 . 0 μ m ) を得た。

【 0 2 9 9 】

[ 透明膜の屈折率の測定 ]

上記で得られた基板に対して、ジェー・エー・ウーラム・ジャパン社製エリプソメトリーを用いて、透明膜の波長 6 3 5 n m の光に対する屈折率を測定した。

結果を下記表 4 に示す。

【 0 3 0 0 】

[ 塗布面状の評価 ]

上記のように硬化性組成物を塗布して得た塗布膜の透明度を目視にて 5 ~ 1 で評価した。

5 : 透明度に変化なく、全く問題ないレベル

4 : 周辺部の透明度がわずかに変化しているが、中央部分に変化はなく、実用上問題ないレベル

3 : 周辺部、中央部にわずかに変化が認められるが、実用上は問題ないレベル

2 : 周辺部、中央部に不均一部分が認められ、実用上も問題となるレベル

1 : 全面に不均一部分があり、明らかに許容外レベル

結果を下記表 4 に示す。

【 0 3 0 1 】

[ 硬化膜の耐溶剤性評価 ]

上記のように形成した硬化膜を P G M E A 中に 5 分間浸漬させ、浸漬後の透明膜 ( 硬化膜 ) の屈折率を前記の方法に準じて測定した。 [ 溶剤浸漬後の屈折率 ] - [ 溶剤浸漬前の

10

20

30

40

50

屈折率] から算出した処理後の屈折率変化の値を耐溶剤性の指標とした。

結果を下記表 4 に示す。

【 0 3 0 2 】

< 実施例 2 ~ 8 2、比較例 1 ~ 5 >

硬化性組成物の全固形分に対する二酸化チタンの含有量、分散剤（高分子化合物（B））及び重合性化合物の種類を下記表 4 のように変更する以外は、実施例 1 に準じて、実施例 2 ~ 8 2、比較例 1 ~ 5 の硬化性組成物を調製した。

すなわち、分散剤（高分子化合物（B））を、実施例 1 で使用した C - 4 から変更した例については、実施例 1 で使用した二酸化チタン分散液の調製において、C - 4 の代わりに表 4 に示す分散剤（高分子化合物（B））を用いて得た二酸化チタン分散液を使用した。

10

なお、比較例 1、2 においては、本発明の高分子化合物（B）とは異なる分散剤として、それぞれ、ループリゾール社製ソルスパー S 5 0 0 0、BYK Chemie 社製 DISPERBYK 1 8 0 を用いた。

また、重合性化合物を、実施例 1 で使用した T - 4 から変更した例（実施例 8 1、8 2）については、実施例 1 における硬化性組成物の調製において、T - 4 の代わりに下記重合性化合物（T - 2、T - 3）を使用した。

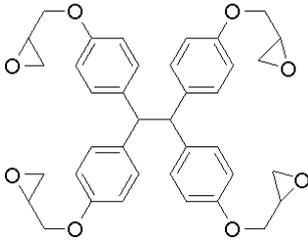
・ T - 2 : 下記 J E R - 1 0 3 1 S（三菱化学（株）製）

・ T - 3 : 下記 E H P E - 3 1 5 0（ダイセル化学工業（株）製；2, 2 - ビス（ヒドロキシメチル）- 1 - ブタノールの 1, 2 - エポキシ - 4 - （2 - オキシラニル）シクロヘキサン付加物）

20

【 0 3 0 3 】

【化 7 8】

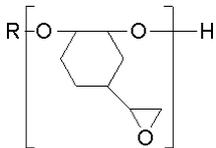


JER-1031S

30

【 0 3 0 4 】

【化 7 9】



EHPE-3150

【 0 3 0 5 】

硬化性組成物の全固形分に対する二酸化チタンの含有量（濃度）の変更は、硬化性組成物の全固形分に対する二酸化チタンと分散剤の総量を実施例 1 の [二酸化チタン分散液（分散組成物）の調製] におけるものと同様としつつ、二酸化チタンの含有量の増減分を、分散剤の含有量の増減で補うことで二酸化チタン分散液を調製することにより行った。

40

また得られた硬化性組成物を用いて、実施例 1 と同様にして透明膜をそれぞれ作製し、実施例 1 と同様にして評価を行なった。結果を表 4 に示した。

【 0 3 0 6 】

< 実施例 8 3 >

[ 硬化性組成物の調製 2 ]

上記で得られた二酸化チタン分散液（分散組成物）を用いて、以下の組成となるように各成分を混合して硬化性組成物を得た。

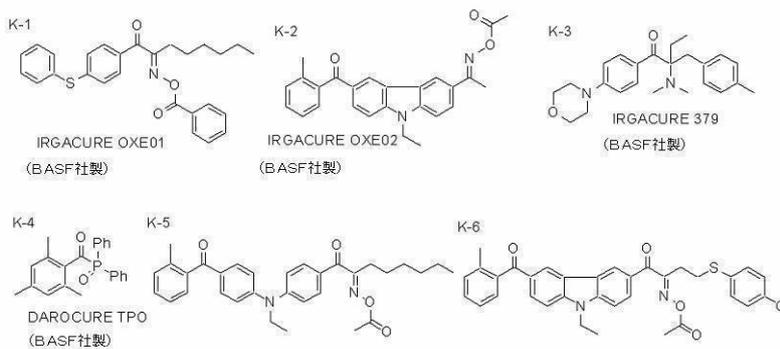
50

～硬化性組成物の組成～

・上記で調製した二酸化チタン分散液（分散組成物）	...	81.98部	
・ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート （KAYARAD DPHA；日本化薬株式会社製） （重合性化合物、下記表においてT-1）	...	3.48部	
・オキシム系光重合開始剤 （重合開始剤、下記K-1）	...	0.24部	
・バインダーポリマー	...	0.44部	
（前記M-1；重量平均分子量（Mw）及び共重合比（重量比）は前述の通りである）			
・界面活性剤 メガファックF-781（DIC社製）	...	0.03部	10
・p-メトキシフェノール	...	0.01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	...	13.82部	

【0307】

【化80】



20

【0308】

得られた硬化性組成物を用いて、実施例1と同様にして透明膜をそれぞれ作製し、実施例1と同様にして評価を行なった。結果を表4に示した。

<実施例84～88>

分散剤（高分子化合物（B））及び重合開始剤の種類を下記表4のように変更する以外は、実施例83に準じて、実施例84～88の硬化性組成物を調製した。

30

すなわち、分散剤（高分子化合物（B））を、実施例77で使用したC-4から変更した例については、実施例83で使用した二酸化チタン分散液の調製において、C-4の代わりに表4に示す分散剤（高分子化合物（B））を用いて得た二酸化チタン分散液を使用した。

また、重合性開始剤を、実施例83で使用したK-1から変更した例については、実施例83における硬化性組成物の調製において、K-1の代わりに表4に示す重合開始剤を使用した。

また得られた硬化性組成物を用いて、実施例1と同様にして透明膜をそれぞれ作製し、実施例1と同様にして評価を行なった。結果を表4に示した。

40

【0309】

【表4】

	組成物全固形分 中の二酸化チタン 含有量	分散剤	分散剤 の酸価 (mgKOH/g)	重合性 化合物	重合 開始剤	屈折率	塗布 面状	耐溶剤性 (溶剤浸漬後の 屈折率変化)
実施例1	70%	C-4	102	T-4	-	1.91	4	-0.005
実施例2	70%	C-5	80	T-4	-	1.92	5	-0.004
実施例3	70%	C-6	59	T-4	-	1.90	5	-0.004
実施例4	70%	C-7	72	T-4	-	1.88	5	-0.006
実施例5	70%	C-8	35	T-4	-	1.87	5	-0.007
実施例6	70%	C-9	82	T-4	-	1.90	5	-0.005
実施例7	70%	C-10	81	T-4	-	1.90	5	-0.005
実施例8	70%	C-11	52	T-4	-	1.91	5	-0.004
実施例9	70%	C-12	31	T-4	-	1.90	5	-0.005
実施例10	70%	C-13	76	T-4	-	1.92	5	-0.018
実施例11	70%	C-14	79	T-4	-	1.90	5	-0.004
実施例12	70%	C-15	68	T-4	-	1.91	5	-0.005
実施例13	70%	C-16	99	T-4	-	1.91	4	-0.005
実施例14	70%	C-17	85	T-4	-	1.91	5	-0.006
実施例15	70%	C-18	82	T-4	-	1.92	5	-0.004
実施例16	70%	C-19	47	T-4	-	1.89	5	-0.003
実施例17	70%	C-20	80	T-4	-	1.90	5	-0.003
実施例18	70%	C-21	40	T-4	-	1.89	5	-0.003
実施例19	70%	C-22	80	T-4	-	1.89	5	-0.006
実施例20	70%	C-23	75	T-4	-	1.89	5	-0.005
実施例21	70%	C-24	97	T-4	-	1.94	4	-0.007
実施例22	70%	C-25	95	T-4	-	1.93	4	-0.008
実施例23	70%	C-26	99	T-4	-	1.92	4	-0.003
実施例24	70%	C-27	77	T-4	-	1.94	5	-0.007
実施例25	70%	C-28	77	T-4	-	1.94	5	-0.009
実施例26	70%	C-29	85	T-4	-	1.93	5	-0.005
実施例27	70%	C-30	79	T-4	-	1.94	5	-0.007
実施例28	70%	C-31	80	T-4	-	1.92	5	-0.022
実施例29	70%	C-32	82	T-4	-	1.92	5	-0.010
実施例30	70%	C-33	79	T-4	-	1.92	5	-0.011
実施例31	70%	C-34	99	T-4	-	1.91	5	-0.008
実施例32	70%	C-35	103	T-4	-	1.90	4	-0.009
実施例33	70%	C-36	82	T-4	-	1.90	5	-0.012
実施例34	70%	C-37	110	T-4	-	1.91	4	-0.005
実施例35	70%	C-38	111	T-4	-	1.91	4	-0.006
実施例36	70%	C-39	105	T-4	-	1.91	4	-0.008
実施例37	70%	C-110	77	T-4	-	1.91	5	-0.005
実施例38	70%	C-111	85	T-4	-	1.92	5	-0.004
実施例39	70%	C-101	110	T-4	-	1.90	4	-0.005
実施例40	70%	C-102	108	T-4	-	1.91	4	-0.005
実施例41	70%	C-103	80	T-4	-	1.89	5	-0.007
実施例42	70%	C-104	70	T-4	-	1.90	5	-0.009
実施例43	70%	C-105	40	T-4	-	1.88	5	-0.010
実施例44	70%	C-106	110	T-4	-	1.91	4	-0.005
実施例45	70%	C-107	70	T-4	-	1.90	5	-0.008
実施例46	70%	C-108	115	T-4	-	1.91	4	-0.006
実施例47	70%	C-109	70	T-4	-	1.88	5	-0.008
実施例48	70%	C-40	86	T-4	-	1.90	5	-0.005
実施例49	70%	C-41	87	T-4	-	1.90	5	-0.007
実施例50	70%	C-42	85	T-4	-	1.90	5	-0.007
実施例51	70%	C-43	99	T-4	-	1.93	5	-0.005
実施例52	70%	C-44	100	T-4	-	1.91	5	-0.007
実施例53	70%	C-45	98	T-4	-	1.91	5	-0.005
実施例54	70%	C-46	99	T-4	-	1.91	5	-0.004
実施例55	70%	C-47	97	T-4	-	1.92	5	-0.009
実施例56	70%	C-48	99	T-4	-	1.93	4	-0.012
実施例57	70%	C-49	98	T-4	-	1.91	4	-0.009
実施例58	70%	C-50	101	T-4	-	1.91	4	-0.008
実施例59	70%	C-51	100	T-4	-	1.92	4	-0.008
実施例60	70%	C-52	83	T-4	-	1.91	5	-0.003
実施例61	70%	C-53	38	T-4	-	1.90	5	-0.006
実施例62	70%	C-54	30	T-4	-	1.89	5	-0.006
実施例63	70%	C-55	92	T-4	-	1.92	5	-0.004
実施例64	70%	C-56	80	T-4	-	1.92	5	-0.019
実施例65	70%	C-57	80	T-4	-	1.91	5	-0.016
実施例66	70%	C-58	69	T-4	-	1.90	5	-0.009
実施例67	70%	C-59	56	T-4	-	1.90	5	-0.011
実施例68	70%	C-60	84	T-4	-	1.92	5	-0.010
実施例69	70%	C-61	102	T-4	-	1.92	4	-0.011
実施例70	70%	C-112	82	T-4	-	1.91	5	0.008
実施例71	70%	C-113	79	T-4	-	1.92	5	-0.006
実施例72	70%	C-114	84	T-4	-	1.92	5	-0.011
実施例73	70%	C-115	77	T-4	-	1.92	5	-0.008
実施例74	70%	C-116	81	T-4	-	1.92	5	-0.013
実施例75	70%	C-117	82	T-4	-	1.91	5	0.004
実施例76	70%	C-118	78	T-4	-	1.91	5	-0.008
実施例77	70%	C-119	80	T-4	-	1.92	5	-0.005
実施例78	80%	C-4	102	T-4	-	1.98	4	-0.005
実施例79	60%	C-5	80	T-4	-	1.81	5	-0.005
実施例80	50%	C-6	59	T-4	-	1.72	5	-0.006
実施例81	70%	C-5	80	T-2	-	1.92	5	-0.004
実施例82	70%	C-4	102	T-3	-	1.91	4	-0.006
実施例83	70%	C-4	102	T-1	K-1	1.91	4	-0.032
実施例84	70%	C-5	80	T-1	K-2	1.92	5	-0.034
実施例85	70%	C-6	59	T-1	K-5	1.92	5	-0.029
実施例86	70%	C-4	102	T-1	K-6	1.91	4	-0.027
実施例87	70%	C-5	80	T-1	K-3	1.90	5	-0.045
実施例88	70%	C-6	59	T-1	K-4	1.89	5	-0.051
比較例1	70%	ソルハ <sup>TM</sup> -S5000	-	T-4	-	1.81	1	-0.058
比較例2	70%	DISPERBYK180	-	T-4	-	1.83	1	-0.064
比較例3	70%	C-1	241	T-4	-	1.91	3	-0.005
比較例4	70%	C-2	200	T-4	-	1.90	3	-0.006
比較例5	70%	C-3	158	T-4	-	1.91	3	-0.004

10

20

30

40

表4から明らかなように、高分子化合物(B)を使用しない比較例1、2は屈折率がやや低く、塗布面状にも劣ることが分かる。

また、分散剤が一般式(1)を満たすものの酸価が120mg KOH/g以上の比較例3~5は、屈折率は高いものの、塗布面状にやや劣ることが分かる。

一方、本発明の高分子化合物(B)を使用した実施例1~88は屈折率が高く、塗布面状が特に良好であることがわかる。

特に、重合性化合物としてエポキシ系化合物を使用した実施例1~82、重合開始剤としてオキシム系化合物を使用した実施例83~86は、耐溶剤性に優れ、重合性化合物としてエポキシ系化合物を使用した実施例1~82は、耐溶剤性が特に高いことがわかる。

また、重量平均分子量が5000~8000であり且つ酸価が70~90mg KOH/gである分散剤C-5、C-9、C-20、C-22、C-23、C-31、C-32、C-33、C-42、C-52、C-56、C-57、C-60、C-103、C-104、C-107、C-110~C-119を用いた実施例2、6、17、19、20、28、29、30、37、38、41、42、45、50、60、64、65、68、70~77、79、81、84、87の硬化性組成物では、硬化膜の波長400nmにおける透過率が90%以上であり、硬化膜の可視光での透過率が特に優れることが確認できた。

#### 【0311】

以上の実施例では、シリコンウエハー上に透明膜を形成する例について説明したが、固体撮像素子を作製する場合には、前記シリコンウエハーを、フォトダイオード、遮光膜、及びデバイス保護膜などが形成された固体撮像素子用基板に置き換えればよい。

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グ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。

#### 【0312】

次に、形成されたデバイス保護層上に、下塗り層として上記のようにして調製した実施例の硬化性組成物を膜厚0.50 $\mu$ mとなるように塗布後、100 $^{\circ}$ Cで2分間、ホットプレートで加熱した。次いで、230 $^{\circ}$ Cで10分間、ホットプレートで加熱し、硬化させた。その上に、特開2010-210702号公報の実施例16に記載された方法により、1辺の長さが1.4 $\mu$ mの赤色画素、青色画素、及び緑色画素をそれぞれ形成し、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整した実施例の硬化性組成物を膜厚1.5 $\mu$ mとなるように塗布後、100 $^{\circ}$ Cで2分間、ホットプレートで加熱後、230 $^{\circ}$ Cで10分間、ホットプレートで加熱し、硬化させた。

さらに、この上にHPR-204ESZ-9-5mPa $\cdot$ s(富士フイルムエレクトロニクスマテリアルズ(株)製レジスト液)を塗布し、90 $^{\circ}$ Cで1分間、ホットプレートで加熱した。この塗布膜を、1辺1.4 $\mu$ mの正方パターンを多数有するマスクを介してi線ステッパー(製品名:FPA-3000i5+、キャノン(株)製)により100mJ/cm<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における赤色画素、青色画素、及び緑色画素に対応する位置となるように配置した。

#### 【0313】

これをアルカリ性現像液HPRD-429E(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60秒間、パドル現像した後、さらに20秒間スピンシャワーにて純水でリンスを行った。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。200 $^{\circ}$ Cで300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。

#### 【0314】

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-621)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

10

20

30

40

50

本発明の透明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
- ・ 混合ガス種及び流量： C F <sub>4</sub> / C <sub>4</sub> F <sub>6</sub> / O <sub>2</sub> / A r = 1 7 5 / 2 5 / 5 0 / 2 0 0 m l / 分
- ・ フォトレジストエッチングレート： 1 4 0 n m / 分

【 0 3 1 5 】

得られたデバイスを使用して画像を撮影すると、良好な画像を得ることが出来た。

【 符号の説明 】

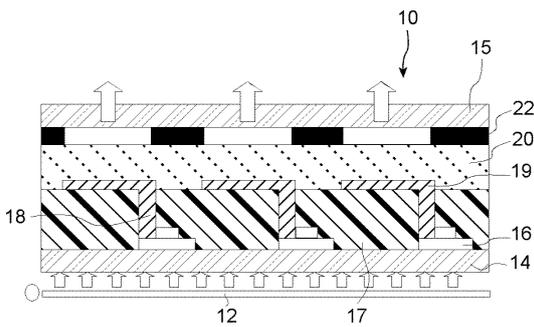
【 0 3 1 6 】

1 : T F T ( 薄膜トランジスタ )、 2 : 配線、 3 : 絶縁膜、 4 : 平坦化膜、 5 : 第一電極、 6 : ガラス基板、 7 : コンタクトホール、 8 : 絶縁膜、 10 : 液晶表示装置、 12 : バックライトユニット、 14 , 15 : ガラス基板、 16 : T F T、 17 : 硬化膜、 18 : コンタクトホール、 19 : I T O 透明電極、 20 : 液晶、 22 : カラーフィルター、 30 : 静電容量型入力装置、 31 : 前面板、 32 : マスク層、 33 : 第一の透明電極パターン、 33 a : パッド部分、 33 b : 接続部分、 34 : 第二の透明電極パターン、 35 : 絶縁層、 36 : 導電性要素、 37 : 透明保護層、 38 : 開口部

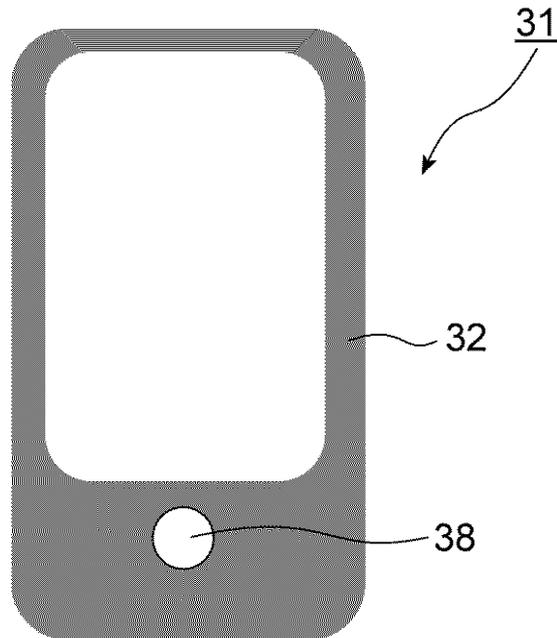
10

20

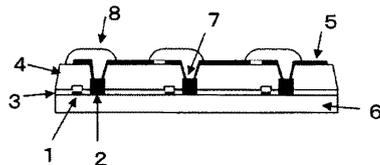
【 図 1 】



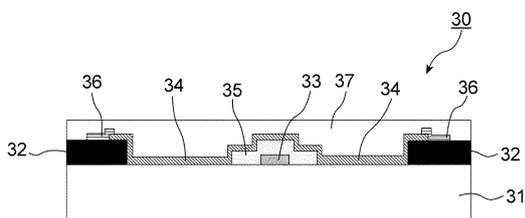
【 図 4 】



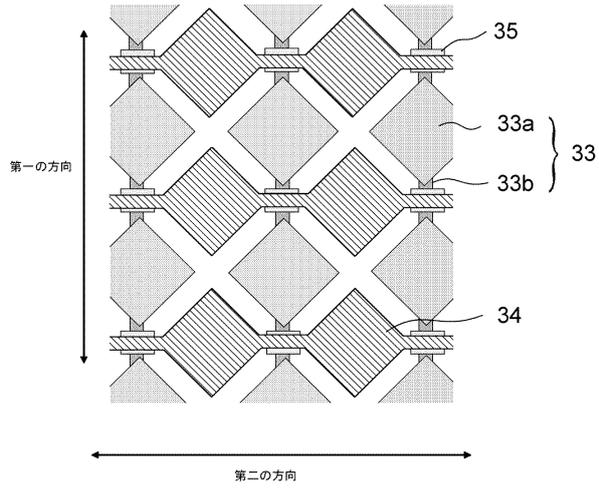
【 図 2 】



【 図 3 】



【図5】



---

 フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I		
<i>C 0 8 F</i>	<i>2/44</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 8 F</i>	<i>2/44</i>	<i>A</i>
<i>H 0 1 L</i>	<i>27/14</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 8 F</i>	<i>2/44</i>	<i>C</i>
			<i>H 0 1 L</i>	<i>27/14</i>	<i>D</i>

(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

(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

審査官 松元 洋

(56)参考文献 特開2011-127096(JP,A)  
 特開2009-079148(JP,A)  
 特開2007-277514(JP,A)  
 特開2012-082294(JP,A)  
 特開2010-053182(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
 C 0 8 L 1 / 0 0 - 1 0 1 / 1 6  
 CA/REGISTRY(STN)