

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4986071号
(P4986071)

(45) 発行日 平成24年7月25日(2012.7.25)

(24) 登録日 平成24年5月11日(2012.5.11)

(51) Int.Cl.	F I
CO8G 73/10 (2006.01)	CO8G 73/10
CO8L 79/08 (2006.01)	CO8L 79/08 A
CO8K 3/22 (2006.01)	CO8K 3/22
CO8K 9/02 (2006.01)	CO8K 9/02
GO2F 1/1337 (2006.01)	GO2F 1/1337 525

請求項の数 15 (全 24 頁)

(21) 出願番号	特願2008-75334 (P2008-75334)	(73) 特許権者	304021417 国立大学法人東京工業大学 東京都目黒区大岡山2丁目12番1号
(22) 出願日	平成20年3月24日(2008.3.24)	(73) 特許権者	000004178 J S R株式会社 東京都港区東新橋一丁目9番2号
(65) 公開番号	特開2008-274234 (P2008-274234A)	(74) 代理人	100086759 弁理士 渡辺 喜平
(43) 公開日	平成20年11月13日(2008.11.13)	(72) 発明者	上田 充 東京都目黒区大岡山2丁目12番1号 国立大学法人東京工業大学内
審査請求日	平成23年2月1日(2011.2.1)	(72) 発明者	安藤 慎治 東京都目黒区大岡山2丁目12番1号 国立大学法人東京工業大学内
(31) 優先権主張番号	特願2007-91390 (P2007-91390)		
(32) 優先日	平成19年3月30日(2007.3.30)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

最終頁に続く

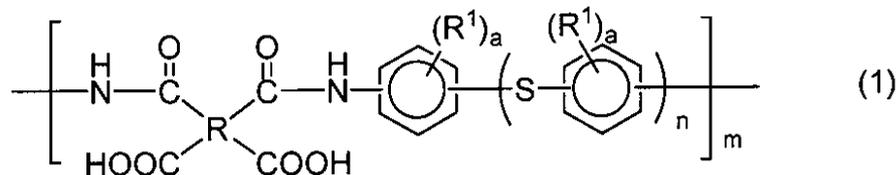
(54) 【発明の名称】 樹脂組成物、硬化物及び光学用部材

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) 下記一般式(1)で示される構造を有するポリアミック酸の1種以上、及び(E)有機溶剤を含有する樹脂組成物。

【化1】



10

[式(1)中、R¹はそれぞれ独立に炭素数1~3のアルキル基又はシアノ基を示し、aはそれぞれ独立に0~4の整数を示し、Rは4価の脂環族基又は4価の脂肪族基を示し、nは1~4の整数を示し、mは1~100000の整数を示す。]

【請求項2】

前記Rが、硫黄原子を含む、4価の脂環族基又は4価の脂肪族基である請求項1に記載の樹脂組成物。

【請求項3】

さらに、(B)周期律表第4族元素の酸化物を主成分とする、一次粒子径が1~100nmの範囲内の粒子を含有する請求項1又は2に記載の樹脂組成物。

20

【請求項 4】

前記成分 (B) の粒子が、酸化チタン又は酸化ジルコニウムからなる請求項 3 に記載の樹脂組成物。

【請求項 5】

前記成分 (B) の粒子が、酸化珪素被覆された酸化チタンからなる請求項 3 に記載の樹脂組成物。

【請求項 6】

さらに、(C) 界面活性剤を含有する請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物。

【請求項 7】

さらに、(D) イミド化触媒を含有する請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物。

【請求項 8】

前記 (D) イミド化触媒が、光酸発生剤又は光塩基発生剤である請求項 7 に記載の樹脂組成物。

【請求項 9】

さらに、前記一般式 (1) で示される構造を有するポリアミック酸以外のポリアミック酸を含有する請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物。

【請求項 10】

請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物を加熱して得られる硬化膜。

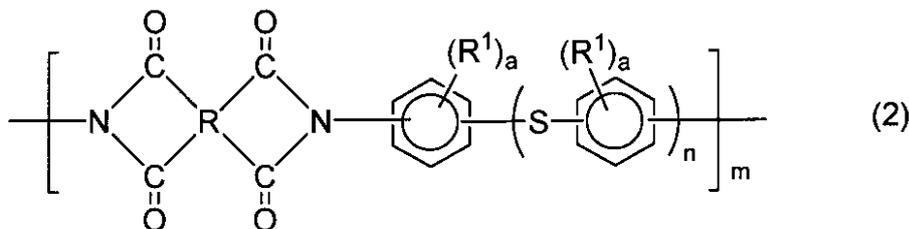
【請求項 11】

25 で測定した波長 633 nm の屈折率が 1.60 以上である請求項 10 に記載の硬化膜。

【請求項 12】

下記一般式 (2) で示される構造を有するイミド化重合体を含む硬化膜。

【化 2】



[式 (2) 中、 R^1 はそれぞれ独立に炭素数 1 ~ 3 のアルキル基又はシアノ基を示し、 a はそれぞれ独立に 0 ~ 4 の整数を示し、 R は 4 価の脂環族基又は 4 価の脂肪族基を示し、 n は 1 ~ 4 の整数を示し、 m は 1 ~ 100000 の整数を示す。]

【請求項 13】

請求項 10 ~ 12 のいずれか 1 項に記載の硬化膜からなる光学用部材。

【請求項 14】

固体撮像素子の集光材料である請求項 13 に記載の光学用部材。

【請求項 15】

記録用ディスクの集光材料である請求項 13 に記載の光学用部材。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、樹脂組成物に関する。さらに詳しくは、高屈折率かつ耐熱性に優れた硬化物を与えるポリアミック酸を含有する樹脂組成物、それを硬化させてなる硬化物に関する。

【背景技術】

【0002】

10

20

30

40

50

ポリイミドは複素環や芳香環等の環状構造からなる高次構造を多数有し、高温になっても分子鎖が動き難いこと、二重結合等の高次結合を多数有し、原子間結合エネルギーが大きいこと、複素環や芳香環がポリマー分子内、ポリマー分子間で相互に作用し合いCT (Charge Transfer) 錯体を形成し、凝集力が大きい等の理由から、ポリイミドの耐熱性は各種プラスチックの中でも最高位にランクされる。

【0003】

さらに、ポリイミドは耐熱性に優れるだけでなく、高強度・高弾性で機械特性にも優れ、高絶縁・低誘電で電気特性にも優れ、さらには耐薬品性、耐放射線性、難燃性にも優れている。

【0004】

近年では、感光性を有するポリイミドも開発され、超高集積半導体に、強靱で接着力の強いポリイミドは宇宙往還機に、透明性の高いポリイミドは光通信機器に、射出成型性の良いポリイミドは自動車部品を始めとする耐熱摺動部品に使用されている。

【0005】

上記のような特性を有するポリイミドを光学的用途に用いた例として、硫黄原子を含有する二酸無水物と硫黄原子を含有しないジアミンを使用したポリイミドを光導波路として利用した例(特許文献1)；硫黄原子を含有しない二酸無水物と硫黄原子を含有するジアミンを使用したポリイミドを液晶配向膜として利用した例(特許文献2)；特定の構造を有するポリイミドと酸化チタン粒子の混合物を高屈折率材料として利用した例(特許文献3)；及び硫黄原子を含有しないポリアミック酸と酸化チタン粒子及び他の特定の化合物との混合物をポジ型感光性樹脂組成物として利用した例(特許文献4)等が知られている。

【0006】

【特許文献1】特開2004-131684号公報

【特許文献2】特開平5-263077号公報

【特許文献3】特開2001-354853号公報

【特許文献4】特開2005-208465号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

二酸無水物に硫黄を導入した例(特許文献1)では、屈折率が1.67~1.72であったが可視光(400~700nm)での透明性が不十分であった。液晶配向膜として利用した例(特許文献2)は、ポリイミドの導電性に着目したものであり、屈折率については記載がない。特許文献3に記載の発明は、特定の構造を有する二酸無水物と特定の構造を有するジアミンとを反応させて得られたポリアミック酸を用いている。特許文献3記載の発明で用いているジアミンは、ベンゼン環の間が主としてエーテル基(-O-)によって結合されており、1つのチオエーテル基(-S-)を有するものが2種類のみ記載されている。

【0008】

本発明は、屈折率が高く、透明性に優れ、さらに耐熱性にも優れた特定の構造を有するイミド化重合体を主成分とする硬化膜を与える樹脂組成物を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

上記目的を達成するため、本発明者らは鋭意研究を行い、特定の位置に硫黄原子を導入した芳香族ジアミンと、脂肪族又は脂環族テトラカルボン酸二無水物とを組み合わせることにより、高屈折率と高透明性、そして耐熱性に優れたイミド化重合体が見出され、本発明を完成させた。

【0010】

即ち、本発明は、下記の樹脂組成物、それを硬化させてなる硬化物及びそれからなる光学用部材を提供する。

10

20

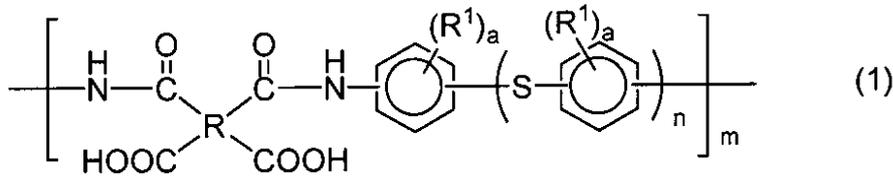
30

40

50

1. (A) 下記一般式(1)で示される構造を有するポリアミック酸の1種以上、及び(E)有機溶剤を含有する樹脂組成物。

【化3】



[式(1)中、R¹はそれぞれ独立に炭素数1~3のアルキル基又はシアノ基を示し、aはそれぞれ独立に0~4の整数を示し、Rは4価の有機基を示し、nは1~4の整数を示し、mは1~100000の整数を示す。]

2. 前記Rが、4価の脂環族基及び4価の脂肪族基からなる群から選択される上記1に記載の樹脂組成物。

3. 前記Rが、硫黄原子を含む4価の有機基からなる群から選択される上記1又は2に記載の樹脂組成物。

4. さらに、(B)周期律表第4族元素の酸化物を主成分とする、一次粒子径が1~100nmの範囲内の粒子を含有する上記1~3のいずれかに記載の樹脂組成物。

5. 前記成分(B)の粒子が、酸化チタン又は酸化ジルコニウムからなる上記4に記載の樹脂組成物。

6. 前記成分(B)の粒子が、酸化珪素被覆された酸化チタンからなる上記4に記載の樹脂組成物。

7. さらに、(C)界面活性剤を含有する上記1~6のいずれかに記載の樹脂組成物。

8. さらに、(D)イミド化触媒を含有する上記1~7のいずれかに記載の樹脂組成物。

9. 前記(D)イミド化触媒が、光酸発生剤又は光塩基発生剤である上記8に記載の樹脂組成物。

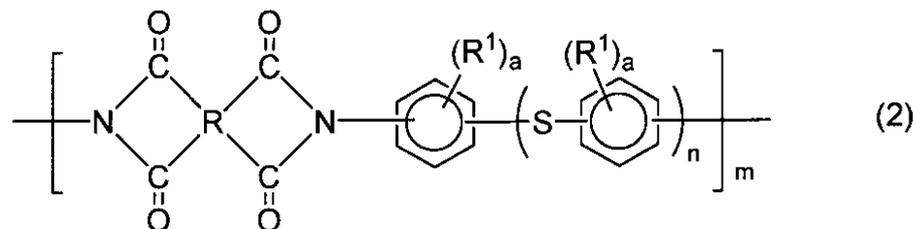
10. さらに、前記一般式(1)で示される構造を有するポリアミック酸以外のポリアミック酸を含有する上記1~9のいずれかに記載の樹脂組成物。

11. 上記1~10のいずれかに記載の樹脂組成物を加熱して得られる硬化膜。

12. 25℃で測定した波長633nmの屈折率が1.60以上である上記11に記載の硬化膜。

13. 下記一般式(2)で示される構造を有するイミド化重合体を含む硬化膜。

【化4】



[式(2)中、R¹はそれぞれ独立に炭素数1~3のアルキル基又はシアノ基を示し、aはそれぞれ独立に0~4の整数を示し、Rは4価の有機基を示し、nは1~4の整数を示し、mは1~100000の整数を示す。]

14. 上記11~13のいずれかに記載の硬化膜からなる光学用部材。

15. 固体撮像素子の集光材料である上記14に記載の光学用部材。

16. 記録用ディスクの集光材料である上記14に記載の光学用部材。

【発明の効果】

【0011】

本発明によれば、硫黄原子を導入した芳香族ジアミンを使用することにより、高屈折率(波長633nmにおける屈折率が、最高で1.76)と高耐熱性が達成される。

10

20

30

40

50

本発明によれば、高屈折率と高透明性、さらに高耐熱性が要求される光学用部材に適した樹脂組成物を提供することができる。

さらに、本発明の樹脂組成物は、高屈折率を有する金属ナノ粒子を添加することにより、更なる高屈折率化が可能である。

本発明によれば、屈折率が高く、透明性及び耐熱性に優れた光学用部材を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

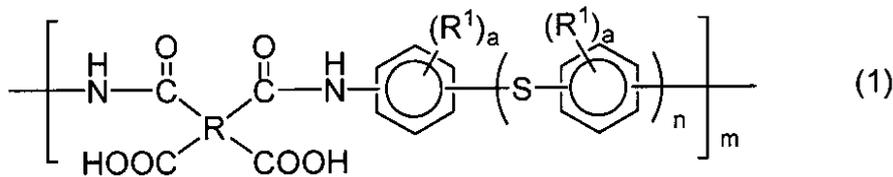
【0012】

I. 樹脂組成物

本発明の樹脂組成物（以下、本発明の組成物という）は、下記成分（A）～（F）を含み得る。これらの成分のうち、成分（A）及び（E）は必須成分であり、それ以外は必要に応じて添加し得る任意成分である。

（A）下記一般式（1）で示される構造を有するポリアミック酸の1種以上

【化5】



[式（1）中、R¹はそれぞれ独立に炭素数1～3のアルキル基又はシアノ基を示し、aはそれぞれ独立に0～4の整数を示し、Rは4価の有機基を示し、nは1～4の整数を示し、mは1～100000の整数を示す。]

（B）周期律表第4族元素の酸化物を主成分とする、一次粒子径が1～100nmの範囲内の粒子

（C）界面活性剤

（D）イミド化触媒

（E）有機溶剤

（F）添加剤

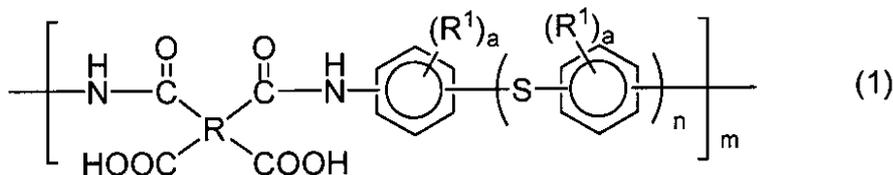
以下、各成分について説明する。

【0013】

（A）一般式（1）で示される構造を有するポリアミック酸

本発明の組成物の必須成分であるポリアミック酸は、下記一般式（1）で示される構造を有し、それ自体の屈折率（2.5、波長400～700nm）が非常に高く、高屈折率で、透明性及び耐熱性に優れた硬化物を形成することができる。

【化6】



【0014】

[式（1）中、R¹はそれぞれ独立に炭素数1～3のアルキル基又はシアノ基を示し、aはそれぞれ独立に0～4の整数を示し、Rは4価の有機基を示し、nは1～4の整数を示し、mは1～100000の整数を示す。]

式（1）中、R¹はそれぞれ独立に炭素数1～3のアルキル基又はシアノ基を示し、aは基R¹の置換数であり、0～4の整数を示す。aは0（即ち、置換基無し）であるか、又はR¹がシアノ基であり、aが1であることが好ましい。

Rは4価の有機基を示し、具体的には、脂肪族、脂環族又は芳香族テトラカルボン二

10

20

30

40

50

無水物から無水物基を除去した残基に相当し、得られる硬化物が透明性に優れることから、脂環族テトラカルボン酸二無水物又は脂肪族テトラカルボン酸二無水物の残基であることが好ましい。また、Rは、高屈折率が得られることから、硫黄原子を含んでいることも好ましい。

nは1～4の整数を示し、2～4の整数であることが好ましい。

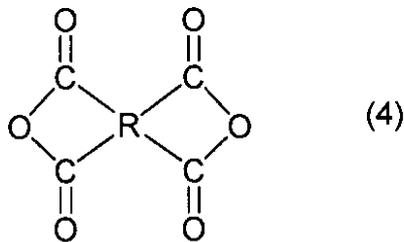
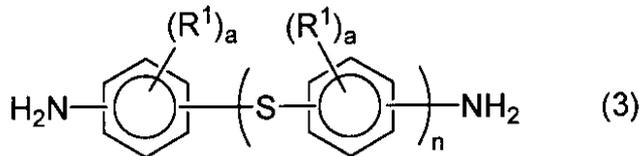
mは1～100000の整数を示し、10～100000の整数であることが好ましい。

【0015】

(a)一般式(1)で示される構造を有するポリアミック酸の製造

本発明の成分(A)は、下記一般式(3)で示されるジアミンと、下記一般式(4)で示されるテトラカルボン酸二酸無水物を反応させて得られる。

【化7】



上記式(3)及び(4)中、R¹、R、a及びnは、一般式(1)で説明した通りであるため、ここでは省略する。

【0016】

(b)一般式(3)で示されるジアミン

一般式(3)で示されるジアミンの例としては、例えば、4,4'- (p-フェニレンジスルファニル)ジアニン、1,3-ビス(4-アミノフェニルスルファニル)ベンゼン、1,3-ビス(4-アミノフェノールスルファニル)5-シアノベンゼン、4,4'-チオビス[(p-フェニレンスルファニル)アニリン]、4,4'-ビス(4-アミノフェニルスルファニル)-p-ジチオフェノキシベンゼン等が挙げられ、4,4'-チオビス[(p-フェニレンスルファニル)アニリン]等が好ましい。

【0017】

尚、本発明の組成物には、上記一般式(1)で示される構造を有するポリアミック酸以外のポリアミック酸を含有していてもよい。即ち、上記一般式(3)で示されるジアミンの他に、本発明の効果を損なわない範囲内で、硫黄原子を含有しないジアミンを併用することができる。この硫黄原子を含有しないジアミンとしては、例えば、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルエタン、4,4'-ジアミノジフェニルスルフィド、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、1,5-ジアミノナフタレン、3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノビフェニル、4,4'-ジアミノベンゾアニリド、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル、3,3'-ジアミノベンゾフェノン、3,4'-ジアミノベンゾフェノン、4,4'-ジアミノベンゾフェノン、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、1,4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,3-ビス(4-アミノフ

10

20

30

40

50

エノキシ)ベンゼン、1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、9,9-ビス(4-アミノフェニル)-10-ヒドロアントラセン、9,9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン、4,4'-メチレン-ビス(2-クロロアニリン)、2,2',5,5'-テトラクロロ-4,4'-ジアミノビフェニル、2,2'-ジクロロ-4,4'-ジアミノ-5,5'-ジメトキシビフェニル、3,3'-ジメトキシ-4,4'-ジアミノビフェニル、4,4'-(p-フェニレンジイソプロピリデン)ビスアニリン、4,4'-(m-フェニレンジイソプロピリデン)ビスアニリンを挙げることができる。

【0018】

また、上記の硫黄原子を含有しないジアミンの他、ジアミノテトラフェニルチオフェン等のヘテロ原子を有する芳香族ジアミン；1,1-メタキシリレンジアミン、1,3-プロパンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、4,4'-ジアミノヘプタメチレンジアミン、1,4'-ジアミノシクロヘキサン、イソホロンジアミン、テトラヒドロジシクロペンタジエニレンジアミン、ヘキサヒドロ-4,7-メタノインダニレンジメチレンジアミン、トリシクロ[6,2,1,0^{2,7}]-ウンデレンジメチルジアミン等の脂肪族又は脂環族ジアミンを併用することもできる。

【0019】

成分(A)のポリアミック酸の製造に用いるジアミン類のうち、一般式(3)で示されるジアミンの割合は、50モル%以上であることが好ましく、80モル%以上であることがより好ましく、高屈折率を達成するためには100モル%であることが特に好ましい。

【0020】

(c)一般式(4)で示されるテトラカルボン酸二無水物

本発明において用いられる酸無水物は上記一般式(4)で表される。式(4)中、Rはテトラカルボン酸二無水物から無水物基を除去した残基に相当する。このような化合物としては、脂肪族、脂環族又は芳香族テトラカルボン酸二無水物が挙げられ、得られる硬化膜が優れた透明性を有することから、脂肪族及び脂環族テトラカルボン酸二無水物が好ましい。

【0021】

脂肪族及び脂環族テトラカルボン酸二無水物の例としては、例えば、ブタンテトラカルボン酸二無水物、1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1,2,3,4-シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、4,10-ジオキサトリシクロ[6.3.1.0^{2,7}]ドデカン-3,5,9,11-テトラオン、1,2,4,5-シクロヘキサントテトラカルボン酸二無水物、2,3,5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二水和物、3,5,6-トリカルボキシノルボルナン-2-酢酸二無水物、2,3,4,5-テトラヒドロフランテトラカルボン酸二無水物、1,3,3a,4,5,9b-ヘキサヒドロ-5-テトラヒドロ-2,5-ジオキソ-3-フラニル)-ナフト[1,2-c]-フラン-1,3-ジオン、5-(2,5-ジオキソテトラヒドロフラル)-3-メチル-3-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸二無水物、ピシクロ[2,2,2]-オクト-7-エン-2,3,5,6-テトラカルボン酸二無水物等の脂肪族及び脂環族テトラカルボン酸二無水物を挙げることができる。これらのうちではブタンテトラカルボン酸二無水物、1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、4,10-ジオキサトリシクロ[6.3.1.0^{2,7}]ドデカン-3,5,9,11-テトラオン、2,3,5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物、5-(2,5-ジオキソテトラヒドロフラル)-3-メチル-3-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸二無水物及び1,3,3a,4,5,9b-ヘキサヒドロ-5-テトラヒドロ-2,5-ジオキソ-3-フラニル)-ナフト[1,2-c]-フラン-1,3-ジオンが好ましく、1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、4,10-ジオキサトリシクロ[6.3.1.0^{2,7}]ドデカン-3,5,9,11-テトラオン、1,2,4,5-シクロヘキサントテトラカルボン酸二無水物が特に好ましい。

【0022】

10

20

30

40

50

芳香族テトラカルボン酸二無水物の具体例としては、例えば、ピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4' - ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4' - ビフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、1, 4, 5, 8 - ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7 - ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4' - ビフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4' - ジメチルジフェニルシランテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4' - テトラフェニルシランテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4 - フランテトラカルボン酸二無水物、4, 4' - ビス(3, 4 - ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルスルフィド二無水物、4, 4' - ビス(3, 4 - ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルスルホン二無水物、4, 4' - ビス(3, 4 - ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルプロパン二無水物、4, 4' - (ヘキサフルオロイソプロピリデン)ビス(フタル酸)二無水物、3, 3', 4, 4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、ビス(フタル酸)フェニルホスフィンオキサイド二無水物、p - フェニレン - ビス(トリフェニルフタル酸)二無水物、m - フェニレン - ビス(トリフェニルフタル酸)二無水物、ビス(トリフェニルフタル酸) - 4, 4' - ジフェニルエーテル二無水物、ビス(トリフェニルフタル酸) - 4, 4' - ジフェニルメタン二無水物等の芳香族テトラカルボン酸二無水物を挙げることができる。これらのうちでは、ピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4' - ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4' - ビフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、4, 4' - (ヘキサフルオロイソプロピリデン)ビス(フタル酸)二無水物及び3, 3', 4, 4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物が好ましい。

10

20

【0023】

また、より高屈折率のポリアミック酸が得られることから、硫黄原子を含むテトラカルボン酸二無水物を用いることも好ましい。硫黄原子含有酸無水物の例としては、例えば、4, 4' - [p - チオビス(フェニレン - スルファニル)]ジフタル酸無水物等が挙げられる。

【0024】

(d)一般式(3)で示されるジアミンと一般式(4)で示されるテトラカルボン酸二無水物の反応

一般に、N - メチル - 2 - ピロリドン等の非プロトン性有機溶媒中において、ジアミン化合物と酸二無水物とを攪拌混合することによって、成分(A)のポリアミック酸を溶液として得ることができる。例えば、ジアミン化合物を有機溶媒に溶解し、これに酸二無水物を加えて、攪拌混合してもよく、また、ジアミン化合物と酸二無水物との混合物を有機溶媒に加えて、攪拌混合してもよい。反応は、通常、100以下、好ましくは、80以下の温度で、常圧下に行われる。しかし、反応は、必要に応じて、加圧下又は減圧下に行ってもよい。反応時間は、用いるジアミン化合物と酸二無水物や、有機溶媒、反応温度等によって異なるが、通常、4 ~ 24時間の範囲である。

30

【0025】

本発明の組成物における成分(A)の配合量は、有機溶剤を除く固形分全量を100重量%としたときに、通常10 ~ 100重量%、好ましくは20 ~ 80重量%、より好ましくは30 ~ 70重量%の範囲内である。成分(A)の配合量が10重量%未満では、十分な屈折率や耐熱性が発現できないおそれがある。

40

尚、本発明の組成物の必須成分は成分(A)のみであるが、通常は、成分(A)の製造に用いられる有機溶剤を含み、組成物の塗工性等の観点からも有機溶剤を含有することが好ましい。

【0026】

(B)周期律表第4族元素の酸化物を主成分とする、一次粒子径が1 ~ 100 nmの範囲内の粒子

成分(B)は周期律表第4族元素の酸化物粒子である。屈折率の高い粒子成分を添加することにより、得られる硬化物の屈折率をさらに高めることができる。

成分(B)の粒子の一次粒子径は、1 ~ 100 nmの範囲内であることが必要であり、

50

1 ~ 50 nmの範囲内であることが好ましく、5 ~ 15 nmの範囲内であることがより好ましい。粒子の一次粒子径が1 nm未満であると、二次凝集が起こり易く硬化膜が白化するおそれがあり、100 nmを超えると、薄膜形成時の面均一性が損なわれるおそれがある。ここで、一次粒子径は、光散乱法によって測定することができる。

【0027】

成分(B)の粒子として用いることができる酸化物粒子としては、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化ハフニウム及びこれらの金属酸化物と酸化ケイ素や酸化スズの複合粒子が挙げられ、得られる硬化物の屈折率を高める効果の点から、酸化チタン及び酸化ジルコニウムが好ましい。

【0028】

尚、酸化チタンは、光触媒活性が有るため、そのままでは光学用途に用いることは難しいため、粒子表面を酸化ケイ素で被覆することが好ましい。

また、酸化チタンには、結晶型の違いにより、アナターゼ型とルチル型が存在するが、屈折率が高く、耐光性に優れることからルチル型が好ましい。

【0029】

成分(B)として用いる酸化物粒子は、粉体状であってもよいし、溶媒分散ゾルであってもよい。分散媒としては、例えば、メタノール、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、N-メチル-2-ピロリドン、プロピレングレコールモノメチルエーテル等が挙げられる。

【0030】

成分(B)として用いることができる粒子の市販品の例としては、例えば、酸化ケイ素被覆アナターゼ型酸化チタン-メタノール分散ゾル(触媒化成工業社製、オプトレイクスシリーズ)、酸化ケイ素被覆-酸化スズ含有ルチル型酸化チタン-メタノール分散ゾル(テイカ社製、TSシリーズ)、酸化ジルコニウム-メチルエチルケトン分散ゾル(大阪セメント社製、HXU-120JC)等が挙げられる。

【0031】

本発明の組成物中における成分(B)の配合量は、有機溶剤を除く固形分全量を100重量%としたときに、通常0~90重量%、好ましくは20~80重量%、より好ましくは40~60重量%の範囲内である。成分(B)の配合量が90重量%を超えると、十分な耐熱性が得られないおそれがある。

尚、成分(B)が溶媒分散ゾルである場合には、成分(B)の配合量には分散媒を含まない。

【0032】

(C)界面活性剤

本発明の組成物をスピンコートによって基材等に塗布する場合には、均一な塗膜が得られることから、界面活性剤を配合することが好ましい。

本発明で用いることができる界面活性剤の種類としては、ポリジメチルシロキサン系界面活性剤、フッ素系界面活性剤等が挙げられ、ポリジメチルシロキサン系界面活性剤が好ましい。

【0033】

ポリジメチルシロキサン系の界面活性剤の例としては、例えば、SH28PA(東レダウコーニング社製、ジメチルポリシロキサンポリオキシアルキレン共重合体)、ペイントッド19、54(東レダウコーニング社製、ジメチルポリシロキサンポリオキシアルキレン共重合体)、FM0411(サイラプレーン、チッソ社製)、SF8428(東レダウコーニング社製、ジメチルポリシロキサンポリオキシアルキレン共重合体(側鎖OH含有))、BYK UV3510(ビクケミー・ジャパン社製、ジメチルポリシロキサン-ポリオキシアルキレン共重合体)、DC57(東レ・ダウコーニング・シリコーン社製、ジメチルポリシロキサン-ポリオキシアルキレン共重合体)、DC190(東レ・ダウコーニング・シリコーン社製、ジメチルポリシロキサン-ポリオキシアルキレン共重合体)、サイラプレーンFM-4411、FM-4421、FM-4425、FM-7711、

10

20

30

40

50

FM - 7721、FM - 7725、FM - 0411、FM - 0421、FM - 0425、FM - DA11、FM - DA21、FM - DA26、FM0711、FM0721、FM - 0725、TM - 0701、TM - 0701T (チッソ社製)、UV3500、UV3510、UV3530 (ビックケミー・ジャパン社製)、BY16-004、SF8428 (東レ・ダウコーニング・シリコン社製)、VPS - 1001 (和光純薬製) 等が挙げられる。特にサイラプレーンFM - 7711、FM - 7721、FM - 7725、FM - 0411、FM - 0421、FM - 0425、FM0711、FM0721、FM - 0725、VPS - 1001等を挙げることができる。また、エチレン性不飽和基を有する当該シリコン化合物の市販品としては、例えば、Tegorad 2300、2200N、テゴ・ケミー社等を挙げることができる。

10

【0034】

フッ素系の界面活性剤の例として、例えば、メガファックF - 114、F410、F411、F450、F493、F494、F443、F444、F445、F446、F470、F471、F472SF、F474、F475、R30、F477、F478、F479、F480SF、F482、F483、F484、F486、F487、F172D、F178K、F178RM、ESM - 1、MCF350SF、BL20、R08、R61、R90 (大日本インキ化学工業社製) が挙げられる。

【0035】

本発明の組成物における成分(C)の配合量は、有機溶剤を除く固形分全量を100重量%としたときに、通常0~10重量%、好ましくは0.1~5重量%、より好ましくは0.5~3重量%の範囲内である。成分(C)の配合量が10重量%を超えると、屈折率が低下するおそれがある。

20

【0036】

(D) イミド化触媒

本発明の組成物は、加熱によって成分(A)のポリアミック酸がイミド化重合体となることにより硬化するものであるが、この熱硬化反応を促進するためにイミド化触媒を添加することもできる。

【0037】

イミド化触媒としては、例えば、無水酢酸 - ピリジン混合溶液等が挙げられる。また、無水酢酸 - トリエチルアミン混合溶液や、無水トリフルオロ酢酸、ジシクロヘキシルカルボジイミドも使用できる。

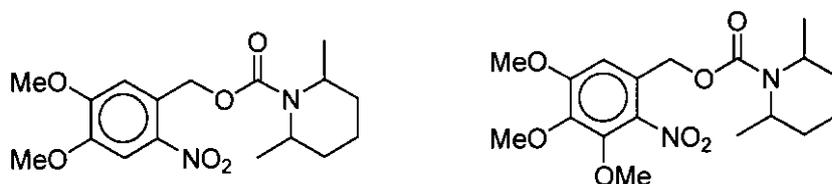
30

【0038】

また、成分(D)として、光の照射によって酸又は塩基を発生させる化合物である光酸発生剤又は光塩基発生剤を用いることにより、本発明の組成物をパターンニング可能な材料とすることができる。これにより、本発明の組成物を固体撮像素子の集光部材等のパターンニング工程を必要とする光学用部材の製造に用いることが可能となる。

光塩基発生剤としては、例えば、カルバマート型光塩基発生剤等が挙げられる。具体的には、下記のような構造式で示される化合物が光塩基発生剤の例として挙げられる。

【化8】



40

【0039】

本発明の組成物における成分(D)の配合量は、有機溶剤を除く固形分全量を100重量%としたときに、通常0~20重量%、好ましくは1~10重量%、より好ましくは1~5重量%の範囲内である。成分(D)の配合量が20重量%を超えると、貯蔵安定性が低下するおそれがある。

50

【 0 0 4 0 】

(E) 有機溶剤

本発明の組成物は、通常、成分 (A) のポリアミック酸製造の際に用いる溶剤を含有する。また、成分 (B) の酸化物粒子として粒子の溶媒分散ゾルを用いる場合には、その分散媒も本発明の組成物中に含有される。その他、組成物の粘度を調整し、均一な塗膜を形成するための組成物の塗布性を改善するために、別途、有機溶剤を添加することができる。

【 0 0 4 1 】

本発明で用いる有機溶剤としては、特に制限されないが、非プロトン系有機溶剤が好ましい。非プロトン系有機溶剤としては、例えば、N - メチル - 2 - ピロリドン (NMP)、ジメチルホルムアミド (DMF)、シクロヘキサノン、N , N - ジメチルアセトアミド (DMAc) 等が好ましい。これら以外にもN , N - ジメチルホルムアミド、N , N - ジエチルアセトアミド、N , N - ジメトキシアセトアミド、1 , 3 - ジメチル - 2 - イミダゾリジノン、N - メチルカプロラクタム、1 , 2 - ジメトキシエタン、1 , 2 - ジメトキシエタン、ビス (2 - メトキシエチル) エーテル、1 , 2 - ビス (2 - メトキシエトキシ) エタン、ビス [2 - (2 - メトキシエトキシ) エチル] エーテル、テトラヒドロフラン、1 , 3 - ジオキサン、1 , 4 - ジオキサン、ピロリン、ピコリン、ジメチルスルホキシド、ジメチルスルホン、テトラメチル尿素、ヘキサメチルホスホルアミド、フェノール、o - クレゾール、m - クレゾール、p - クレゾール、m - クレゾール酸、p - クロロフェノール、アニソール、ベンゼン、トルエン、キシレン等を挙げることができる。これらの有機溶剤は単独で、又は2種類以上の混合物として用いられる。

【 0 0 4 2 】

本発明の組成物中における成分 (E) 有機溶剤の配合量は、有機溶剤を除く固形分全量 100 重量部に対して、通常 100 ~ 9900 重量部、好ましくは 300 ~ 1900 重量部、より好ましくは 400 ~ 1900 重量部の範囲内である。有機溶剤の配合量が 100 重量部未満では、スピンコート塗布ができなくなるおそれがあり、9900 重量部を超えると、必要膜厚が発現できないおそれがある。

尚、成分 (E) の配合量には、成分 (A) のポリアミック酸溶液に由来する溶剤及び成分 (B) の酸化物粒子分散ゾルの分散媒として持ち込まれる溶剤を含む。

【 0 0 4 3 】

(F) 添加剤

本発明の組成物には、本発明の効果を損なわない範囲内で、各種の添加剤を配合することができる。このような添加剤としては、例えば、上記成分以外の硬化性化合物、酸化防止剤等が挙げられる。

【 0 0 4 4 】

硬化性化合物には、熱硬化性化合物及び光硬化性化合物を含む。これらの化合物を配合することにより、得られる硬化物の硬度を高めることができる。

熱硬化性化合物としては、例えば、メラミン化合物、アルコキシシラン等が挙げられる。

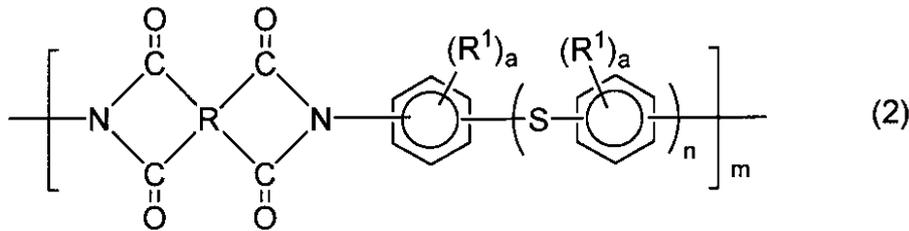
光硬化性化合物としては、例えば、(メタ)アクリロイル基を有する化合物、ビニル基を有する化合物等が挙げられる。

【 0 0 4 5 】

I I . 硬化物

本発明の硬化物は、下記一般式 (2) で示される構造を有するイミド化重合体を含むことを特徴とする。

【化9】



式(2)中の R^1 、 a 、 R 、 n 及び m は、一般式(1)と同様であるためここでは説明を省略する。

10

【0046】

本発明の硬化物は、上記本発明の組成物を基材等に塗布後、窒素雰囲気下で80～300の温度で、1～5時間加熱することによって、組成物中の(A)ポリアミック酸がイミド化されて、上記一般式(2)で示される構造を有するイミド化重合体となり硬化する。

【0047】

本発明の硬化物は、成分(B)の酸化物粒子を含有しない場合であっても、波長633nmにおける屈折率が、通常1.60以上であり、好ましくは1.68以上、より好ましくは1.70以上である。

本発明の硬化膜の膜厚は、用途によって適宜選択すべきであるが、通常0.1～5 μ m、好ましくは0.1～2 μ m、透明性の観点からより好ましくは0.1～1 μ mの範囲内である。0.1 μ m未満では製膜が困難となるおそれがあり、5 μ mを超えると、硫黄原子に起因する着色が見られ、透明性が低下するおそれがある。

20

【0048】

本発明の硬化物は、高い屈折率、優れた透明性及び優れた耐熱性を必要とする光学用部材として好適である。本発明の硬化物からなる光学用部材としては、例えば、固体撮像素子の集光材料、記録用ディスクの集光材料等が挙げられる。

本発明の組成物にイミド化触媒として光酸発生剤又は光塩基発生剤を配合することにより、パターニングが可能となり、例えば、マイクロレンズを製造することも可能である。パターニングによるマイクロレンズの製造方法は従来公知の方法で行うことができる。

30

【実施例】

【0049】

以下、本発明を実施例によってさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって何ら制限されるものではない。

【0050】

合成例1

4,4'-(p-フェニレンジスルファニル)ジアニン

【化10】



40

攪拌機、還流冷却器、Dean-Starkトラップ及び窒素導入管を備えた反応容器に、p-アミノチオフェノール(25g、0.20mol)と無水炭酸カリウム(14.37g、0.104mol)、そして1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン(DMI)(48mL)とトルエン(50mL)を加え、140で4時間反応させた。Dean-Starkトラップで水を除去し、トルエンも減圧留去した。反応液を120まで冷却し、1,4-ジクロロベンゼン(11.76g、0.08mol)のDMI(32mL)溶液を滴下した。滴下終了後、反応液を170で12時間反応させた。その後、反応液を冷水(1L)に注ぎ、黄色の析出物を濾取し水洗した。得られた黄色の個体はエタノ

50

ールを用いて再結晶し精製した。

【0051】

収量：24.6 g

収率：75.8%

融点：164.9 (DSC)

FT-IR (KBr, cm^{-1}): 3417.2、3316.9、1627.6、1589.0、1496.5、1288.2、1172.5、1095.4、825.4

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO- d_6 , ppm): 5.39 (s, 4H)、6.60 - 6.63 (d, 4H)、6.96 - 6.97 (d, 4H)、7.13 - 7.16 (d, 4H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (300 MHz, DMSO- d_6 , ppm): 150.6、137.6、136.7、128.4、116.5、115.8

元素分析：計算値 $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{S}_2$: C、66.63% ; H、4.97% ; N、8.63%

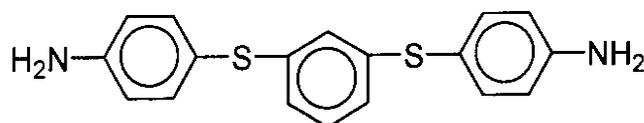
測定値 C、66.42% ; H、5.11% ; N、8.47%

【0052】

合成例2

1,3-ビス(4-アミノフェニルスルファニル)ベンゼン

【化11】



攪拌機、還流冷却器、Dean-Starkトラップ及び窒素導入管を備えた反応容器に、p-アミノチオフェノール(25 g、0.20 mol)と無水炭酸カリウム(14.37 g、0.104 mol)、そして1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン(DMI)(48 mL)とトルエン(50 mL)を加え、140 で4時間反応させた。Dean-Starkトラップで水を除去し、トルエンも減圧留去した。反応液を120 まで冷却し、1,3-ジクロロベンゼン(11.76 g、0.08 mol)のDMI(32 mL)溶液を滴下した。滴下終了後、反応液を170 で12時間反応させた。その後、反応液を冷水(1 L)に注ぎ、黄色の析出物を濾取し水洗した。得られた黄色の個体はエタノールを用いて再結晶し精製した。

【0053】

収量：17.7 g

収率：68.2%

融点：110.0 (DSC)

FT-IR (KBr, cm^{-1}): 3424.9、3340.1、1619.9、1565.9、1496.5、1465.6、1288.2、1172.5、1118.5、825.4

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO- d_6 , ppm): 5.44 (s, 4H)、6.60 - 6.63 (m, 5H)、6.72 - 6.75 (m, 2H)、7.09 - 7.12 (m, 5H)

元素分析：計算値 $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{S}_2$: C、66.63% ; H、4.97% ; N、8.63%

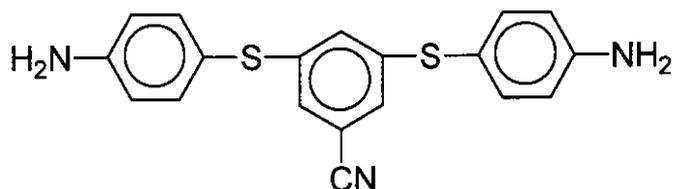
測定値 C、66.44% ; H、5.08% ; N、8.52%

【0054】

合成例3

1,3-ビス(4-アミノフェニルスルファニル)5-シアノベンゼン

【化12】



攪拌機、還流冷却器、Dean-Starkトラップ及び窒素導入管を備えた反応容器に、p-アミノチオフェノール(25g、0.20mol)と無水炭酸カリウム(14.37g、0.104mol)、そして1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン(DMI) (48mL)とトルエン(50mL)を加え、140で4時間反応させた。Dean-Starkトラップで水を除去し、トルエンも減圧留去した。反応液を120まで冷却し、3,5-ジクロロベンゼンニトリル(13.76g、0.08mol)のDMI(32mL)溶液を滴下した。滴下終了後、反応液を170で12時間反応させた。その後、反応液を冷水(1L)に注ぎ、黄色の析出物を濾取し水洗した。得られた黄色の個体はエタノールを用いて再結晶し精製した。

10

【0055】

収量：20.2g

収率：72.1%

融点：184.5 (DSC)

20

FT-IR (KBr, cm^{-1}): 3432.7, 3347.8, 2229.3, 1627.6, 1596.8, 1550.5, 1496.5, 1411.6, 1288.2, 1172.5, 825.4, 671.1

$^1\text{H-NMR}$ (300MHz, DMSO- d_6 , ppm): 5.56 (s, 4H)、6.63-6.66 (d, 4H)、6.77-6.78 (s, 1H)、7.05-7.13 (m, 6H)

元素分析：計算値 $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{S}_2$: C、65.30% ; H、4.33% ; N、12.02%

測定値 C、65.14% ; H、4.67% ; N、11.86%

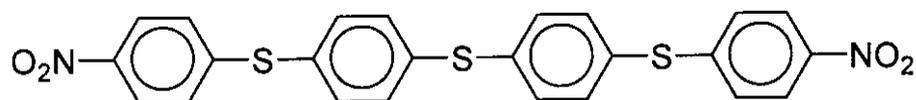
【0056】

30

合成例4

4,4'-ビス(4-ニトロフェニルスルファニル)ジフェニルスルフィド

【化13】



攪拌機、還流冷却器及び窒素導入管を備えた反応容器に、p-クロロニトロベンゼン(13.86g、0.088mol)と4,4'-チオビスベンゼンチオール(10.02g、0.04mol)、無水炭酸カリウム(12.72g、0.092mol)、そしてN,N-ジメチルホルムアミド(DMF)(100mL)を加え、130~140で6時間反応させた。DMFを減圧留去し、残存物を冷水(0.5L)に注ぎ、黄色の析出物を濾取し水洗した。得られた黄色の個体は2-メトキシエタノールを用いて再結晶し精製した。

40

【0057】

収量：16.9g

収率：86.1%

融点：137~138 (DSC)

FT-IR (KBr, cm^{-1}): 1581.3, 1511.9, 1342.2, 1079.9, 1010.5, 848.5, 740.5

50

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO- d_6 , ppm): 7.38 - 7.40 (d, 4H)、7.49 - 7.51 (d, 4H)、7.57 - 7.59 (d, 4H)、8.15 - 8.17 (d, 4H)

元素分析: 計算値 $\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_3$: C、58.52%; H、3.27%; N、5.69%

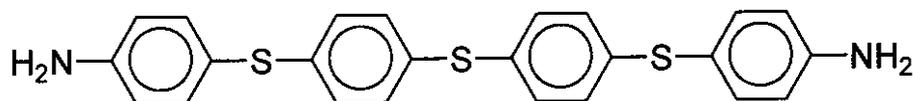
測定値 C、58.96%; H、3.60%; N、5.67%

【0058】

合成例5

4,4'-チオビス[(p-フェニレンスルファニル)アニリン]

【化14】



攪拌機、還流冷却器及び窒素導入管を備えた反応容器に、合成例4で合成した4,4'-ビス(4-ニトロフェニルスルファニル)ジフェニルスルフィド(13.7g、0.028mol)と脱水エタノール(100mL)、そして10%パラジウム活性炭(1.20g)、を加え、加熱還流した。その後、ヒドラジン・水和物(60mL)と脱水エタノール(20mL)を1.5時間かけ滴下し、反応液を6時間加熱還流した。反応液を熱濾過し、黄色の析出物を濾取しエタノールで洗浄した。得られた黄色の個体はエタノールを用いて再結晶し精製した。

【0059】

収量: 10.2g

収率: 84.0%

融点: 142 ~ 143 (DSC)

FT-IR (KBr, cm^{-1}): 3428.8、3382.5、1619.9、1592.9、1496.5、1473.3、1292.0、1176.4、1099.2、1010.5、825.4

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO- d_6 , ppm): 5.46 (s, 4H)、6.62 - 6.64 (d, 4H)、6.98 - 7.01 (d, 4H)、7.15 - 7.19 (m, 8H)

元素分析: 計算値 $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{S}_3$: C、66.63%; H、4.66%; N、6.48%

測定値 C、66.59%; H、4.77%; N、6.34%

【0060】

合成例6

4,4'-ビス(4-アミノフェニルスルファニル)-p-ジチオフェノキシベンゼン

【化15】



攪拌機、還流冷却器及び窒素導入管を備えた反応容器に、p-ジプロモベンゼン(47.18g、0.20mol)とp-クロロチオフェノール(10.02g、0.04mol)、無水炭酸カリウム(12.72g、0.092mol)、そしてN,N-ジメチルホルムアミド(DMF)(100mL)を加え、130 ~ 140 で6時間反応させた。DMFを減圧留去し、残存物を冷水(0.5L)に注ぎ、黄色の析出物を濾取し水洗した。得られた黄色の個体は2-メトキシエタノールを用いて再結晶し精製した。

収量: 50.86g

収率: 70.0%

【0061】

10

20

30

40

50

得られた黄色の固体 (36.33 g、0.10 mol) に p - アミノチオフェノール (25.03 g、0.2 mol) 無水炭酸カリウム (12.72 g、0.092 mol)、そして N, N - ジメチルホルムアミド (DMF) (100 mL) を加え、130 ~ 140 で6時間反応させた。析出した黄色の固体を濾取し水洗した。得られた黄色の個体はエタノールを用いて再結晶し精製した。

収量: 44.34 g

収率: 82.0%

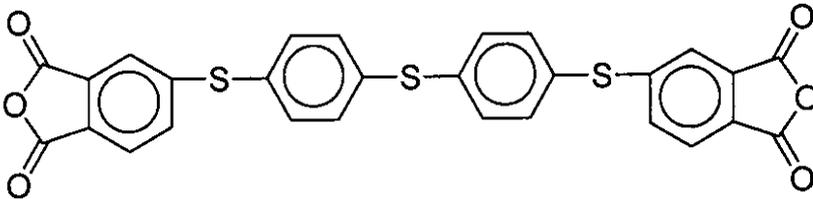
【0062】

合成例7

4, 4' - [p - チオビス (フェニレン - スルファニル)] ジフタル酸無水物

10

【化16】



攪拌機、還流冷却器及び窒素導入管を備えた反応容器に、4, 4' - チオビスベンゼンチオール (5.00 g、0.02 mol) と 4 - プロモフタル酸無水物 (10.00 g、0.044 mol)、無水炭酸カリウム (6.08 g、0.044 mol)、そして N, N - ジメチルホルムアミド (DMF) (100 mL) を加え、120 で12時間反応させた。反応液を室温に戻し、白色の固体を濾取し、160 で24時間減圧乾燥した。得られた白色の固体に蒸留水 (100 mL) と濃塩酸 (100 mL) を加え、3時間の間、加熱攪拌した。得られた白色の固体を濾取し、180 ~ 190 で3時間加熱し黄色の固体を得た。

20

【0063】

収量: 7.8 g

収率: 71.9%

融点: 175.2 (DSC)

FT - IR (KBr, cm^{-1}): 1847.5、1778.0、1604.4、1473.3、1326.8、1257.4、902.5、817.7、732.0

30

^1H - NMR (300 MHz, DMSO - d_6 , ppm): 7.45 - 7.49 (d, 4H)、7.52 - 7.55 (d, 4H)、7.56 (s, 2H)、7.60 - 7.63 (d, 2H)、7.83 - 7.85 (d, 2H)

元素分析: 計算値 $\text{C}_{28}\text{H}_{14}\text{O}_6\text{S}_3$: C、61.98%; H、2.60%

測定値 C、62.23%; H、2.97%

【0064】

< 粒子成分を含まない組成物の製造例 >

実施例1

窒素導入管を備えた反応容器に、4, 4' - チオジアニン (8.65 g、40 mmol) (以下、SDAという) に N - メチル - 2 - ピロリドン (80 g) (以下、NMPという) を加え、室温で攪拌し完全に溶解させた。次に、4, 4' - [p - チオビス (フェニレン - スルファニル)] ジフタル酸無水物 (21.70 g、40 mmol) (以下、3SDEAという) と NMP (25 g) を添加し、室温で24時間攪拌して、ポリアミック酸のNMP溶液を得た。

40

【0065】

実施例2 ~ 7

実施例1で用いた3SDEAの代わりに、表1に示す酸無水物を用いた他は、実施例1と同様の方法で重合を行い、各ポリアミック酸のNMP溶液を得た。

【0066】

50

実施例 8

窒素導入管を備えた反応容器に、4,4'- (p-フェニレンジルスルファニル)ジアニン(12.98 g、40 mmol) (以下、2SPDAという)にN-メチル-2-ピロリドン(80 g) (以下、NMP)を加え、室温で攪拌し完全に溶解させた。次に、4,4'- [p-チオビス(フェニレン-スルファニル)]ジフタル酸無水物(21.70 g、40 mmol) (以下、3SDEA)とNMP(25 g)を添加し、室温で24時間攪拌して、ポリアミック酸のNMP溶液を得た。

【0067】

実施例 9 ~ 14

実施例 8 で用いた 3 S D E A の代わりに、表 1 に示す酸無水物を用いた他は、実施例 1 と同様の方法で重合を行い、各ポリアミック酸の N M P 溶液を得た。

【0068】

実施例 15

窒素導入管を備えた反応容器に、4,4'-チオビス[(p-フェニレンスルファニル)アニリン](17.30 g、40 mmol) (以下、3SDAという)にN-メチル-2-ピロリドン(80 g) (NMP)を加え、室温で攪拌し完全に溶解させた。次に、4,4'- [p-チオビス(フェニレン-スルファニル)]ジフタル酸無水物(21.70 g、40 mmol) (3SDEA)とNMP(25 g)を添加し、室温で24時間攪拌して、ポリアミック酸のNMP溶液を得た。

【0069】

実施例 16 ~ 21

実施例 15 で用いた 3 S D E A の代わりに、表 1 に示す酸無水物を用いた他は、実施例 1 と同様の方法で重合を行い、各ポリアミック酸の N M P 溶液を得た。

【0070】

実施例 22

窒素導入管を備えた反応容器に、4,4'-ビス(4-アミノフェニルスルファニル)-p-ジチオフェノキシベンゼン(21.60 g、40 mmol) (以下、4SDAという)にN-メチル-2-ピロリドン(80 g) (NMP)を加え、室温で攪拌し完全に溶解させた。次に、4,4'- [p-チオビス(フェニレン-スルファニル)]ジフタル酸無水物(21.70 g、40 mmol) (3SDEA)とNMP(25 g)を添加し、室温で24時間攪拌して、ポリアミック酸のNMP溶液を得た。

【0071】

実施例 23 ~ 25

実施例 22 で用いた 3 S D E A の代わりに、表 1 に示す酸無水物を用いた他は、実施例 1 と同様の方法で重合を行い、各ポリアミック酸の N M P 溶液を得た。

【0072】

実施例 26

窒素導入管を備えた反応容器に、1,3-ビス(4-アミノフェニルスルファニル)ベンゼン(12.98 g、40 mmol) (以下、m2SDAという)にN-メチル-2-ピロリドン(80 g) (NMP)を加え、室温で攪拌し完全に溶解させた。次に、1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物(7.84 g、40 mmol) (CBDA)とNMP(25 g)を添加し、室温で24時間攪拌して、ポリアミック酸のNMP溶液を得た。

【0073】

実施例 27

窒素導入管を備えた反応容器に、1,3-ビス(4-アミノフェニールスルファニル)5-シアノベンゼン(13.98 g、40 mmol) (以下、CySDAという)にN-メチル-2-ピロリドン(80 g) (NMP)を加え、室温で攪拌し完全に溶解させた。次に、1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物(7.84 g、40 mmol) (CBDA)とNMP(25 g)を添加し、室温で24時間攪拌して、ポリアミッ

ク酸のNMP溶液を得た。

【0074】

比較例1

窒素導入管を備えた反応容器に、ビス(p-アミノフェニル)エーテル(8.01g、40mmol)(以下、ODAという)にN-メチル-2-ピロリドン(80g)(NMP)を加え、室温で攪拌し完全に溶解させた。次に、CBDA(7.84g、40mmol)とNMP(25g)を添加し、室温で24時間攪拌して、ポリアミック酸のNMP溶液を得た。

【0075】

<硬化膜の作製>

3インチ径3mm厚の熔融石英基板上に、実施例1~27及び比較例1で製造したポリアミック酸のNMP溶液をディスペンスし、厚さ約1~10µmになるようにスピコート塗布し、窒素雰囲気下280℃、1.5時間加熱して硬化膜を作製した。

実施例12、13、14の組成物を硬化させて得られた硬化膜中のイミド化重合体(図中、それぞれPI-12~14で示す)のFT-IRチャートを図1に示す。同様に、実施例16、20及び21の組成物を硬化させて得られた硬化膜中のイミド化重合体(図中、それぞれPI-16、20及び21で示す)のFT-IRチャートを図2に示す。

【0076】

<硬化膜の特性評価>

上記のようにして作製した硬化膜について、下記特性を測定、評価した。結果を表1に示す。

【0077】

(1)屈折率

Metri-con社のPC-2000型プリズムカプラーを使用して、波長633nmにおける屈折率を測定した。

【0078】

(2)透過率

日立製作所社製のU-3500型自記分光光度計を使用して、上記で得られた硬化膜の、膜厚1µm当たりの波長400nm及び450nmにおける透過率(%)をそれぞれ測定した。

【0079】

(3)耐熱性

セイコーインスツルメンツ社製のDSC6300(昇温速度10℃/分、窒素気流下)を使用して、上記で得られた硬化膜の5%重量減少温度を測定した。5%重量減少温度が400℃以上の場合を耐熱性合格()と評価した。

【0080】

10

20

30

【表 1】

	ジアミン	酸無水物	ポリイミン酸含有量(重量%)	屈折率 @633nm	透過率(%) / 膜厚1 μm		耐熱性	膜厚 (μm)
					@400nm	@450nm		
実施例1	SDA	3SDEA	20.0	1.744	12	80	○	6.5
実施例2	SDA	CBDA	20.0	1.653	>95	>95	○	2.2
実施例3	SDA	CHDA	20.0	1.636	>95	>95	○	2.2
実施例4	SDA	MBDA	20.0	1.642	>95	>95	○	2.1
実施例5	SDA	sBPDA	20.0	1.734	71	81	○	3.0
実施例6	SDA	aBPDA	20.0	1.707	70	82	○	4.6
実施例7	SDA	ODPA	20.0	1.707	80	90	○	5.4
実施例8	2SPDA	3SDEA	20.0	1.717	13	74	○	10.0
実施例9	2SPDA	CBDA	20.0	1.665	>95	>95	○	5.8
実施例10	2SPDA	CHDA	20.0	1.667	>95	>95	○	6.2
実施例11	2SPDA	MBDA	20.0	1.664	>95	>95	○	6.0
実施例12	2SPDA	sBPDA	20.0	1.729	10	75	○	16.0
実施例13	2SPDA	aBPDA	20.0	1.717	58	70	○	6.2
実施例14	2SPDA	ODPA	20.0	1.712	82	91	○	4.1
実施例15	3SDA	3SDEA	20.0	1.748	14	83	○	3.7
実施例16	3SDA	CBDA	20.0	1.695	>95	>95	○	5.0
実施例17	3SDA	CHDA	20.0	1.680	>95	>95	○	3.0
実施例18	3SDA	MBDA	20.0	1.681	>95	>95	○	4.0
実施例19	3SDA	TCA	20.0	1.695	>95	>95	○	4.1
実施例20	3SDA	sBPDA	20.0	1.735	11	83	○	9.1
実施例21	3SDA	ODPA	20.0	1.719	85	92	○	12.1
実施例22	4SDA	3SDEA	20.0	1.755	9	69	○	8.3
実施例23	4SDA	CBDA	20.0	1.712	>95	>95	○	4.5
実施例24	4SDA	CHDA	20.0	1.705	>95	>95	○	5.1
実施例25	4SDA	MBDA	20.0	1.709	>95	>95	○	4.8
実施例26	m2SDA	CBDA	20.0	1.654	>95	>95	○	7.8
実施例27	CySDA	CBDA	20.0	1.644	>95	>95	○	6.8
比較例 1	ODA	CBDA	20.0	1.567	>95	>95	○	5.7

10

20

30

【0081】

表 1 中の略号は下記のものを表す。

(ジアミン類)

SDA : 4, 4' - チオジアニリン

2SPDA : 4, 4' - (p - フェニレンジルスルファニル) ジアニリン ; 合成例 1

3SDA : 4, 4' - チオビス [(p - フェニレンジルスルファニル) アニリン] ; 合成例 5

4SDA : 4, 4' - ビス (4 - アミノフェニルスルファニル) - p - ジチオフェノキシベンゼン ; 合成例 6

m2SDA : 1, 3 - ビス (4 - アミノフェニルスルファニル) ベンゼン ; 合成例 2

CySDA : 1, 3 - ビス (4 - アミノフェノールスルファニル) 5 - シアノベンゼン ; 合成例 3

ODA : ビス (p - アミノフェニル) エーテル

(酸無水物類)

40

50

3 S D E A : 4 , 4 ' - [p - チオビス (フェニレン - スルファニル)] ジフタル酸無水物 ; 合成例 7

C B D A : 1 , 2 , 3 , 4 - シクロブタンテトラカルボン酸二無水物 (日産化学工業社製)

C H D A : 1 , 2 , 4 , 5 - シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物 (新日本理化社製)

s B P D A : 3 , 3 ' , 4 , 4 ' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物

a B P D A : 2 , 3 ' , 3 , 4 ' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物

O D P A : 4 , 4 ' - オキシジフタル酸二無水物

M B D A : ブタンテトラカルボン酸二無水物 (新日本理化社製)

T C A : 4 , 1 0 - ジオキサトリシクロ [6 . 3 . 1 . 0 ² . 7] ドデカン - 3 , 5 , 9 , 1 1 - テトラオン

【 0 0 8 2 】

表 1 の結果から、一般式 (1) で示されるポリアミック酸は波長 6 3 3 n m における屈折率が 1 . 6 3 6 ~ 1 . 7 5 5 と非常に高く、波長 4 0 0 n m 及び 4 5 0 n m における透過率が非常に高く、耐熱性に優れており、高い屈折率及び優れた耐熱性を必要とする光学用部材の製造材料として有用であることがわかる。

【 0 0 8 3 】

< 粒子成分を含む組成物の製造例 >

実施例 2 8

窒素導入管を備えた反応容器に、実施例 1 5 で製造したポリアミック酸の N M P 溶液 (ポリアミック酸含有量 2 0 重量 %) 2 8 . 8 8 g に、シクロヘキサノン、乳酸エチル、2 - ブトキシエタノールの混合溶剤 (重量比 : 3 / 0 . 5 / 0 . 5) 5 9 . 5 3 g とジメチルポリシロキサンポリオキシアルキレン共重合体 (東レダウコーニング社製界面活性剤、S H 2 8 P A) 0 . 1 1 g を加え溶解させた。次に酸化ケイ素被覆アナターゼ型酸化チタンのメタノールゾル (触媒化成工業社製オプトレイク、粒子含量 2 5 重量 %) 1 7 . 1 2 g を滴下した。その後、室温で 1 時間攪拌し高屈折率樹脂組成物を得た。

【 0 0 8 4 】

実施例 2 9 ~ 3 8 及び比較例 2

表 2 に示す組成とした以外は、実施例 2 8 と同様の方法で調製を行い、各高屈折率樹脂組成物を得た。

【 0 0 8 5 】

< 硬化膜の作製 >

4 インチ径のシリコンウエハ基板上に実施例 2 8 ~ 3 4 及び比較例 2 で調整した高屈折率樹脂組成物をデイス Pens して、厚さ約 0 . 3 μ m になるようにスピンコート塗布し、窒素雰囲気下 2 8 0 ° C × 1 . 5 時間で製膜した。

【 0 0 8 6 】

< 硬化膜の特性評価 >

上記のようにして作製した硬化膜について、下記特性を測定、評価した。結果を表 2 に示す。

【 0 0 8 7 】

(1) 屈折率

N & K T e c h n o l o g y 社の N & K A n a l y z e r を使用して、2 5 ° C で波長 6 3 3 n m における屈折率を測定した。

【 0 0 8 8 】

(2) 透過率

J A S C O 社製の V - 5 7 0 型分光光度計を使用して、波長 4 0 0 n m における透過率を測定した。

10

20

30

40

【 冊 2 】

成分	組成 (重量部)	屈折率 @633nm	実施例28	実施例29	実施例30	実施例31	実施例32	実施例33	実施例34	実施例35	実施例36	実施例37	実施例38	比較例2
(A)	実施例15のポリメタクリレート	1.748	54.5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	実施例16のポリメタクリレート	1.695	—	54.5	54.5	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	実施例17のポリメタクリレート	1.680	—	—	—	54.5	54.5	49.5	44.6	29.7	19.8	—	—	—
	実施例18のポリメタクリレート	1.681	—	—	—	—	—	—	—	—	—	54.5	—	—
	実施例19のポリメタクリレート	1.695	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	54.5	—
—	比較例1のポリメタクリレート	1.567	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	54.5
(B)	酸化が素被覆チタンセ型酸化チタン (一次粒子径：5~15nm)	2.0	44.6	44.6	—	—	44.6	49.5	54.5	69.3	79.2	44.6	44.6	44.6
	酸化が素被覆酸化チタン含有シリル型酸化チタン (一次粒子径：5~15nm)	2.4	—	—	44.6	—	—	—	—	—	—	—	—	—
(D)	酸化ジメチルアミン (一次粒子径：5~20nm)	1.9	—	—	—	44.6	—	—	—	—	—	—	—	—
	界面活性剤 (SH28PA)	—	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99
固形分合計														
(E)	シクロヘキサノン	—	408.5	408.5	408.5	459.0	408.5	435.0	372.3	435.0	435.0	408.5	408.5	408.5
	乳酸エチル	—	68.2	68.2	68.2	76.9	68.2	72.5	75.7	72.5	72.5	68.2	68.2	68.2
	2-アブトキシエタノール	—	68.2	68.2	68.2	76.9	68.2	72.5	75.7	72.5	72.5	68.2	68.2	68.2
	MNP (ポリメタクリレート酸の溶解)	—	220.0	220.0	220.0	219.8	220.0	80.0	196.3	80.0	80.0	220.0	220.0	220.0
	メタノール (粒子の分散媒)	—	135.1	135.1	135.1	—	135.1	240.0	180.0	180.0	240.0	240.0	135.1	135.1
メチルエチルケトン (粒子の分散媒)														
合計														
固形分含量 (重量%)														
<硬化膜の特性評価>														
屈折率 (@633nm)	—	1.858	1.812	1.832	1.743	1.752	1.814	1.813	1.813	1.664	1.645	1.813	1.803	1.68
透過率 (%) (@400nm)	—	75	>95	>95	>95	>95	>95	>95	>95	72	70	>95	>95	>95

【 0 0 8 9 】

10

20

30

40

50

表 2 中の略号等は下記のものを示す。

酸化ケイ素被覆アナターゼ型酸化チタン：触媒化成工業社製の粒子メタノールゾル、オプトレイク、一次粒子径 5 ~ 15 nm、粒子含量 25 重量%

酸化ケイ素被覆 - 酸化スズ含有ルチル型酸化チタン：テイカ社製の粒子メタノールゾル、TS シリーズ、一次粒子径 5 ~ 15 nm、粒子含量 20 重量% 酸化ジルコニウム：住友大阪セメント社製の粒子メチルエチルケトンゾル、HXU - 120 JC、一次粒子径 5 ~ 20 nm、粒子含量 40 重量%

SH28PA：東レダウコーニング社製界面活性剤、ジメチルポリシロキサンポリオキシアルキレン共重合体

【0090】

表 2 の結果から、(B) 粒子成分を配合することにより、さらに屈折率が 1.743 ~ 1.858 と非常に高く、光学用部材に必要な高い透過率も有する硬化膜が得られることがわかる。

【産業上の利用可能性】

【0091】

本発明の硬化性組成物は、高屈折率と高透明性、さらに高耐熱性が要求される光学用部材の製造原料として有用である。

本発明の光学用部材は、例えば、高反射材料及び反射防止膜の高屈折率材のコーティング材料や、光導波路、各種レンズ、固体撮像素子や記録用ディスクの感度向上材料として有用である。

【図面の簡単な説明】

【0092】

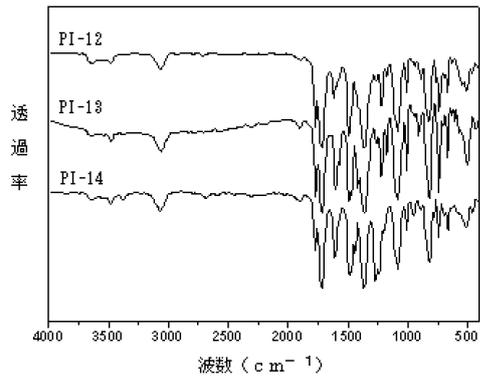
【図 1】実施例 12 ~ 14 の組成物を硬化させて得られた硬化膜中のイミド化重合体（それぞれ PI - 12 ~ 14）の FT - IR チャートである。

【図 2】実施例 16、20 及び 21 の組成物を硬化させて得られた硬化膜中のイミド化重合体（それぞれ PI - 16、20 及び 21）の FT - IR チャートである。

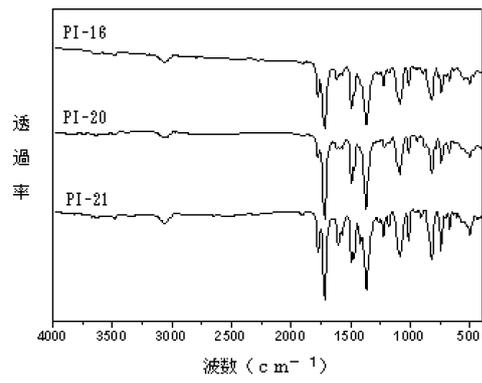
10

20

【 図 1 】



【 図 2 】



フロントページの続き

- (72)発明者 劉 金剛
東京都目黒区大岡山2丁目12番1号 国立大学法人東京工業大学内
- (72)発明者 芝崎 祐二
東京都目黒区大岡山2丁目12番1号 国立大学法人東京工業大学内
- (72)発明者 中村 康広
東京都目黒区大岡山2丁目12番1号 国立大学法人東京工業大学内
- (72)発明者 菅原 周一
東京都中央区築地五丁目6番10号 JSR株式会社内
- (72)発明者 有行 美和
東京都中央区築地五丁目6番10号 JSR株式会社内
- (72)発明者 江利山 祐一
東京都中央区築地五丁目6番10号 JSR株式会社内
- (72)発明者 栗山 敬祐
東京都中央区築地五丁目6番10号 JSR株式会社内
- (72)発明者 高瀬 英明
東京都中央区築地五丁目6番10号 JSR株式会社内

審査官 内田 靖恵

- (56)参考文献 特開昭62-084124(JP,A)
特開平08-225645(JP,A)
特開2001-354853(JP,A)
特開2007-332185(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08G 73/10
C08L 79/08
C08K 3/22
C08K 9/02