

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2023年4月6日(06.04.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/054142 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 290/12 (2006.01) *C08F 2/44* (2006.01)
G01J 1/04 (2006.01) *G02B 5/02* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2022/035284
- (22) 国際出願日: 2022年9月22日(22.09.2022)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2021-159034 2021年9月29日(29.09.2021) JP
- (71) 出願人: 富士フイルム株式会社 (FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布2丁目2番30号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 大井 翔太 (OI Shota); 〒4210396 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 Shizuoka (JP). 荒山 恭平 (ARAYAMA Kyohei); 〒4210396 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 Shizuoka (JP). 瀧下 大貴 (TAKISHITA Hirotaka); 〒4210396 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 Shizuoka (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人特許事務所サイクス (SIKS & Co.); 〒1040031 東京都中央区京橋一丁目8番7号 京橋日殖ビル8階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: COMPOSITION, RESIN, FILM AND OPTICAL SENSOR

(54) 発明の名称: 組成物、樹脂、膜および光センサ

(57) Abstract: The present invention pertains to: a composition which contains particles having a refractive index of at least 2.0 and an average primary particle diameter of at most 200nm, a film-forming component, and a solvent, wherein the film-forming component contains two or more types of resin, or contains one or more types of resin and one or more types of polymerizable monomer, and the one or more types of resin include a resin (a) which has a partial structure represented by formula (1); a film and optical sensor which use said composition; and a resin containing one or more types of repeating unit selected from the repeating unit represented by formula (1-1) and the repeating unit represented by formula (1-2).

(57) 要約: 屈折率が2.0以上で平均一次粒子径が200nm以下の粒子と、膜形成成分と、溶剤と、を含む組成物であって、膜形成成分は、樹脂を2種以上含むか、あるいは、1種以上の樹脂と1種以上の重合性モノマーとを含み、樹脂の少なくとも1種は、式(1)で表される部分構造を有する樹脂aを含む組成物、前述の組成物を用いた膜および光センサ、並びに、式(1-1)で表される繰り返し単位および式(1-2)で表される繰り返し単位から選ばれる少なくとも1種の繰り返し単位を含む樹脂。

WO 2023/054142 A1

明 細 書

発明の名称：組成物、樹脂、膜および光センサ

技術分野

[0001] 本発明は、屈折率の高い粒子を含む組成物、樹脂、膜、および光センサに関する。

背景技術

[0002] 酸化チタンは屈折率が高い粒子である。このような屈折率の高い粒子を光散乱膜などに用いる試みが検討されている。

[0003] 一方、特許文献1には、多官能性不飽和二重結合含有モノマーと、不飽和二重結合含有アクリル共重合体と、平均粒径が0.1～10.0 μ m、かつ、屈折率が1.34～1.75である微粒子と、を含む防眩コーティング組成物に関する発明が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2019-070714号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 近年では、可視光を適度に遮光し、かつ、光散乱性の高い膜についての需要が増えている。膜の光散乱性を高めるには、屈折率が高い粒子を用いる方法が知られている。

[0006] しかしながら、屈折率が高い粒子を含む組成物を用いて膜を形成した場合、硬化反応が膜深部まで到達しにくい傾向にあることが分かった。

[0007] また、本発明者の検討によれば、特許文献1に記載されている防眩コーティング組成物の硬化性についても更なる改善の余地があることが分かった。

[0008] よって、本発明の目的は、硬化性に優れた組成物を提供することにある。また、本発明は、樹脂、膜および光センサを提供することにある。

課題を解決するための手段

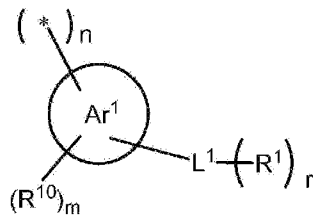
[0009] かかる状況のもと、本発明者が鋭意検討を行った結果、後述する組成物により上記目的を達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。本発明は以下を提供する。

[0010] <1> 屈折率が2.0以上で平均一次粒子径が200nm以下の粒子と、膜形成成分と、溶剤と、を含む組成物であって、

上記膜形成成分は、樹脂を2種以上含むか、あるいは、1種以上の樹脂と1種以上の重合性モノマーとを含み、

上記樹脂の少なくとも1種は、式(1)で表される部分構造を有する樹脂aを含む、組成物；

[化1]



(1)

式(1)中、Ar¹は芳香族環を表し、L¹は単結合またはr+1価の連結基を表し、R¹はエチレン性不飽和結合含有基を表し、R¹⁰は置換基を表し、*は連結手を表し、nは1または2を表し、mは0または1以上の整数を表し、rは1以上の整数を表し、

mが2以上の場合、m個のR¹⁰は同じであってもよく、異なってもよく、

rが2以上の場合、r個のR¹は同じであってもよく、異なってもよい。

<2> 上記樹脂aのエチレン性不飽和結合含有基価が0.1~2.0 mol/gである、<1>に記載の組成物。

<3> 上記膜形成成分は、上記粒子の分散剤としての樹脂と、バインダーとしての樹脂とを含み、上記粒子の分散剤としての樹脂および上記バインダーとしての樹脂から選ばれる少なくとも1種が、上記樹脂aである、<1>

>または<2>に記載の組成物。

<4> 上記膜形成成分は、上記粒子の分散剤としての樹脂の100質量部に対して、上記バインダーとしての樹脂を40~250質量部含む、<3>に記載の組成物。

<5> 上記膜形成成分は、3価以上の連結基に複数個のポリマー鎖が結合した構造の樹脂と、グラフト鎖を有する繰り返し単位を有する樹脂と、を含み、

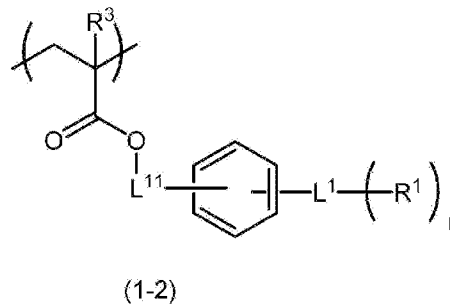
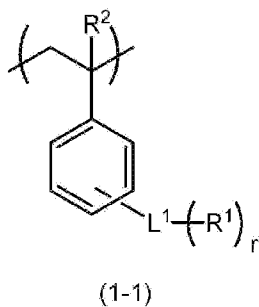
上記3価以上の連結基に複数個のポリマー鎖が結合した構造の樹脂、および、上記グラフト鎖を有する繰り返し単位を有する樹脂から選ばれる少なくとも1種が、上記樹脂aである、

<1>~<4>のいずれか1つに記載の組成物。

<6> 上記グラフト鎖がポリエステル構造の繰り返し単位を含む、<5>に記載の組成物。

<7> 上記樹脂aは、式(1-1)で表される繰り返し単位および式(1-2)で表される繰り返し単位から選ばれる少なくとも1種の繰り返し単位を含む樹脂である、<1>~<6>のいずれか1つに記載の組成物；

[化2]



式中、L¹は単結合またはr+1価の連結基を表し、

R¹はエチレン性不飽和結合含有基を表し、

R²およびR³はそれぞれ独立して、水素原子またはアルキル基を表し、

L¹¹は単結合または2価の連結基を表し、

rは1以上の整数を表し、

rが2以上の場合、r個のR¹は同じであってもよく、異なってもよい

。

<8> 上記樹脂 a の重量平均分子量が 8000~120000 である、<1>~<7>のいずれか 1 つに記載の組成物。

<9> 上記樹脂 a の酸価が 20~200 mg KOH/g である、<1>~<8>のいずれか 1 つに記載の組成物。

<10> 上記組成物を用いて、200℃で5分加熱して厚さ 8 μm の膜を製膜した際に、上記膜中には上記粒子を含む第 1 の相と、上記第 1 の相よりも上記粒子の含有量が少ない第 2 の相との相分離構造が形成されている、<1>~<9>のいずれか 1 つに記載の組成物。

<11> 上記相分離構造は海島構造または共連続相構造である、<10>に記載の組成物。

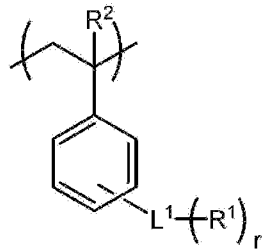
<12> 上記粒子の平均一次粒子径が 100 nm 以下である、<1>~<11>のいずれか 1 つに記載の組成物。

<13> 上記粒子が無機粒子である、<1>~<12>のいずれか 1 つに記載の組成物。

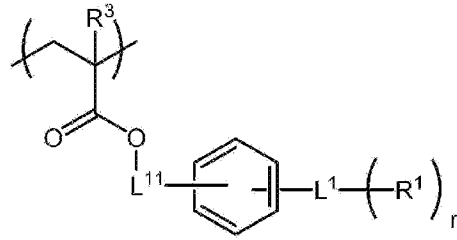
<14> 上記無機粒子は、酸化チタン粒子、チタン酸ストロンチウム粒子、チタン酸バリウム粒子、酸化亜鉛粒子、酸化マグネシウム粒子、酸化ジルコニウム粒子、酸化アルミニウム粒子、水酸化アルミニウム粒子、硫酸バリウム粒子および硫化亜鉛粒子から選ばれる少なくとも 1 種を含む、<13>に記載の組成物。

<15> 式 (1-1) で表される繰り返し単位および式 (1-2) で表される繰り返し単位から選ばれる少なくとも 1 種の繰り返し単位を含む樹脂
;

[化3]



(1-1)



(1-2)

式中、 L^1 は単結合または $r + 1$ 価の連結基を表し、

R^1 はエチレン性不飽和結合含有基を表し、

R^2 および R^3 はそれぞれ独立して、水素原子またはアルキル基を表し、

L^{11} は単結合または2価の連結基を表し、

r は1以上の整数を表し、

r が2以上の場合、 r 個の R^1 は同じであってもよく、異なってもよい。

。

<16> <1>~<14>のいずれか1つに記載の組成物を用いて得られる膜。

<17> <16>に記載の膜を含む光センサ。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、硬化性に優れた組成物を提供することができる。また、樹脂、膜および光センサを提供することができる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]本発明の光センサの一実施形態を示す概略図である。

[図2]本発明の光センサの他の実施形態を示す概略図である。

発明を実施するための形態

[0013] 以下において、本発明の内容について詳細に説明する。

以下に記載する構成要件の説明は、本発明の代表的な実施態様に基づいてなされることがあるが、本発明はそのような実施態様に限定されるものではない。

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

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

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

本明細書において、化学式中のMeはメチル基を、Etはエチル基を、Prはプロピル基を、Buはブチル基を、Phはフェニル基をそれぞれ示す。

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

本明細書において、重量平均分子量および数平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ（GPC）により測定したポリスチレン換算値として定義される。本明細書において、重量平均分子量（Mw）及び数平均分子量（Mn）は、例えば、HLC-8220GPC（東ソー（株）製）を用い、カラムとして、TOSOH TSKgel Super HZM-HとTOSOH TSKgel Super HZ4000とTOSOH TSKgel Super HZ2000とを連結したカラムを用い、展開溶媒としてテトラヒドロフランを用いることによって求めることができる。

本明細書において、屈折率の値は、特に断りがない限り、23℃での波長589nmの光に対する屈折率の値である。

[0014] <組成物>

本発明の組成物は、屈折率が2.0以上で平均一次粒子径が200nm以下の粒子と、膜形成成分と、溶剤と、を含む組成物であって、

膜形成成分は、樹脂を2種以上含むか、あるいは、1種以上の樹脂と1種以上の重合性モノマーとを含み、

樹脂の少なくとも1種は、式(1)で表される部分構造を有する樹脂aを含むことを特徴とする。

[0015] 本発明の組成物は、膜形成成分として、樹脂を2種以上含むか、あるいは、1種以上の樹脂と1種以上の重合性モノマーとを含み、上記樹脂の少なくとも1種が式(1)で表される部分構造を有する樹脂aを含む。上記樹脂aは式(1)で表される部分構造を有するため、芳香族環同士の $\pi-\pi$ 相互作用により、製膜時に樹脂a同士が近接し易くなり、樹脂aの硬化反応が進行し易くなると推測される。また、樹脂aが式(1)で表される部分構造を有することにより、樹脂aと、樹脂a以外の膜形成成分との硬化反応も促進させることができ、膜形成時において、硬化反応が膜深部まで到達させやすくできると推測される。このため、本発明の組成物は、硬化性に優れている。本発明の組成物は硬化性に優れていることから、例えば、本発明の組成物を用いてフォトリソグラフィ法でパターン形成した際において、アンダーカットの発生を抑制することができる。また、本発明の組成物を用いることで、支持体との密着性に優れた膜を形成することもできる。

[0016] なお、一般的に、屈折率の高い粒子を含む組成物について、露光により硬化する場合、粒子によって露光光が散乱してしまうため、露光光が膜深部(支持体側)まで到達しにくい傾向にある。このため、特に膜深部においては、露光時の硬化反応が低い傾向にあった。膜深部の硬化反応が不十分であると、得られる膜について、アンダーカットが発生し易くなったり、支持体との密着性が不足しやすい。しかしながら、本発明の組成物は、露光により膜を硬化する場合であっても、膜深部における硬化反応を十分に進行させることができる。このため、本発明の組成物が光硬化性組成物である場合におい

て、特に効果的である。本発明の組成物を光硬化性組成物として用いる場合には、本発明の組成物は更に光重合開始剤（好ましくは光ラジカル重合開始剤）を含むことが好ましい。

[0017] また、本発明の組成物は、屈折率が2.0以上の粒子と、上記膜形成成分を含むため、本発明の組成物を用いて膜を形成することで、膜中に上記粒子を含む第1の相と、第1の相よりも上記粒子の含有量が少ない第2の相との相分離構造を形成することもできる。また、上記樹脂aは、式(1)で表される部分構造を有するため、芳香族環同士の $\pi-\pi$ 相互作用、芳香族環とエチレン性不飽和結合含有基との $\pi-\pi$ 相互作用などにより、製膜時に上記樹脂a同士が近接し易くなって、樹脂a同士の凝集が適度に促進され、上記相分離構造が形成されやすくなると推測される。膜中にこのような相分離構造が形成されることにより、膜中で粒子の存在位置に偏りができ、膜中に屈折率の大きい領域である第1の相と屈折率の小さい領域である第2の相とが混在すると考えられる。この2つの相の間で光の散乱が生じるため、本発明の組成物により得られた膜は光散乱性に優れる。

[0018] また、本発明の組成物を用いて得られる膜は、耐熱性にも優れている。膜中で上記樹脂aによる強固なネットワークが形成されているため、加熱による膜中の粒子の分散状態などの変動を抑制できるためであると推測される。

[0019] また、本発明の組成物は、保存安定性にも優れる。屈折率が2.0以上の粒子は一般的に比重の大きいものが多いが、本発明の組成物は、屈折率が2.0以上の粒子として、平均一次粒子径が200nm以下と、比較的小さい粒子径のものを用いているので、溶剤を含む組成物中での上記粒子の沈降を抑制でき、その結果優れた保存安定性が得られる。

[0020] 本発明の組成物は、200℃で5分加熱して厚さ8 μ mの膜を製膜した際に、上記膜中には上記粒子を含む第1の相と、上記第1の相よりも上記粒子の含有量が少ない第2の相との相分離構造が形成されることが好ましい。膜中にこのような相分離構造が形成されることにより、光散乱性が向上し、また、散乱光の角度依存性を低減させることもできる。

[0021] 第1の相及び第2の相の母材は、膜形成成分又は膜形成成分由来の硬化物である。また、上記粒子の単なる凝集物は粒子の一形態であって、上記粒子の単なる凝集物そのものは第1の相ではない。膜形成成分又は膜形成成分由来の硬化物中に、上記粒子が存在しているものが上記第1の相である。また、第2の相は、第1の相よりも上記粒子の含有量が少ないものであればよく、上記粒子を実質的に含んでいなくてもよい。より優れた光散乱性が得られやすいという理由から第2の相は、上記粒子を実質的に含んでいないことが好ましい。

[0022] 膜中に第1の相と、第2の相との相分離構造が形成されていることは、走査型電子顕微鏡（SEM）、透過型電子顕微鏡（TEM）又は光学顕微鏡を用いて観測することができる。例えば、組成物をガラス基板などの支持体上に塗布し、例えば200℃で5分加熱して厚さ4 μmの膜を製膜した後、得られた膜の厚み方向の断面を、走査型電子顕微鏡（SEM）、透過型電子顕微鏡（TEM）又は光学顕微鏡を用いて観察することで膜中に第1の相と、第2の相との相分離構造が形成されているかどうか調べることができる。

また、例えば組成物が膜形成成分として重合性化合物及び光重合開始剤を含む場合、上記加熱の前に重合性化合物の硬化のための露光を行ってもよい。

[0023] 上記相分離構造を形成するためには、膜形成成分に用いられる樹脂や重合性モノマーの種類などを適宜変更することで達成できる。

[0024] 一態様として、膜形成成分として第1の樹脂と、第1の樹脂との相溶性の低い第2の樹脂とを含むものを用いる方法が挙げられる。このような膜形成成分を用いた場合には、膜形成時に第1の樹脂を主成分として含む相と、第2の樹脂を主成分として含む相との相分離構造を形成することができる。例えば、第1の樹脂および第2の樹脂の一方が粒子の分散剤としての樹脂で、他方がバインダー樹脂であるものを用いた場合には、分散剤としての樹脂を主成分として含む相には粒子を多く偏在させることができる。

[0025] また、別の態様として、膜形成成分として第1の樹脂と、第1の樹脂との

相溶性の低い重合性モノマーを含むものを用いる方法が挙げられる。このような膜形成成分を用いた場合には、膜形成時に第1の樹脂を主成分として含む相と、重合性モノマー由来の硬化物を主成分として含む相との相分離構造を形成することができる。

[0026] また、別の態様としては、膜形成成分に用いられる樹脂や重合性モノマーの種類などを適宜変更し、製膜時に膜形成成分をスピノーダル分解させて、第1の相と、第2の相との相分離構造を形成する方法が挙げられる。

[0027] 上記膜における相分離構造は、膜中で相界面が等方的に存在することが好ましく、例えば海島構造または共連続相構造であることがより好ましい。これらの相分離構造が形成されていることにより、第1の相と第2の相との間で光を効果的に散乱することができ、特に優れた光散乱性が得られやすい。なお、海島構造とは、連続領域である海領域と、非連続領域である島領域により形成される構造のことである。海島構造においては、第2の相が海で、第1の相が島を形成していてもよく、第1の相が海で、第2の相が島を形成していてもよい。第1の相が海で、第2の相が島を形成している場合は、透過率の観点で好ましい。第1の相が島で、第2の相が海を形成して場合は、角度依存性の観点で好ましい。また、共連続相構造とは、第1の相と第2の相のそれぞれが相互貫入的に連続相構造を形成しているネットワーク構造のことである。

[0028] 本発明の組成物を用いて200℃で5分加熱して厚さ8 μ mの膜を形成した際において、この膜の波長400~700nmの範囲の光の透過率の最大値は、光散乱の波長依存性低減の観点から80%以下であることが好ましく、70%以下であることがより好ましく、60%以下であることが更に好ましく、50%以下であることが特に好ましい。上記透過率の最大値の下限は1%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く、10%以上であることが更に好ましく、15%以上であることがより一層好ましく、20%以上であることが特に好ましい。

また、上記膜の400~1000nmの光の透過率の最大値は、80%以

下であることが好ましく、75%以下であることがより好ましく、70%以下であることが更に好ましく、60%以下であることがより一層好ましく、50%以下であることが特に好ましい。上記透過率の最大値の下限は1%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く、10%以上であることが更に好ましく、15%以上であることがより一層好ましく、20%以上であることが特に好ましい。

[0029] 上記膜中の相間屈折率差の平均値は、0.1以上であることが好ましく、0.2以上であることがより好ましく、0.3以上であることがさらに好ましく、0.4以上であることが特に好ましい。

[0030] 上記膜のJIS K 7136に基づくヘイズは、30~100%であることが好ましい。上限は99%以下であることが好ましく、95%以下であることがより好ましく、90%以下であることが更に好ましい。下限は35%以上であることが好ましく、40%以上であることがより好ましく、50%以上であることが更に好ましい。

[0031] このような分光特性を有する膜を形成するには、相分離構造の形状、粒子の屈折率、粒子の膜中の存在量や偏在具合などを適宜調整することで達成することができる。この際、粒子の屈折率、粒子の存在量、粒子の偏在具合は高いほどよい。

[0032] 本発明の組成物の固形分濃度は、5~80質量%であることが好ましい。上限は、75質量%以下が好ましく、70質量%以下がより好ましい。下限は、10質量%以上であることが好ましく、15質量%以上であることがより好ましく、20質量%以上であることが更に好ましい。

[0033] 以下、本発明の組成物に用いられる各成分について説明する。

[0034] <<粒子P1（屈折率が2.0以上で平均一次粒子径が200nm以下の粒子）>>

本発明の組成物は、屈折率が2.0以上で平均一次粒子径が200nm以下の粒子（以下、粒子P1ともいう）を含む。

[0035] 粒子P1の平均一次粒子径は、200nm以下であり、組成物の保存安定

性の観点から100nm以下であることが好ましい。また、粒子P1の平均一次粒子径は、組成物の保存安定性および得られる膜の光散乱性の観点から5nm以上100nm以下であることが好ましく、10nm以上100nm以下であることがより好ましく、20nm以上100nm以下であることが更に好ましく、30nm以上100nm以下であることがより一層好ましく、40nm以上100nm以下であることが更に一層好ましく、50nm以上100nm以下であることが特に好ましい。

[0036] なお、本明細書において、粒子の平均一次粒子径は以下の方法で測定した値である。すなわち、粒子の一次粒子径は、粒子を透過型電子顕微鏡（TEM）で観察し、粒子が凝集していない部分（一次粒子）を観測することで求めることができる。粒子の粒度分布については、一次粒子を、透過型電子顕微鏡を用いて透過型電子顕微鏡写真を撮影した後、その写真を用いて画像処理装置で粒度分布を測定して求めることができる。本明細書において、粒子の平均一次粒子径は、粒度分布から算出された個数基準の算術平均径を平均一次粒子径とした。本明細書では、透過型電子顕微鏡として（株）日立製作所製電子顕微鏡（H-7000）を用い、画像処理装置として（株）ニレコ製ルーゼックスAPを用いる。

[0037] 粒子P1の屈折率は、2.0以上であり、2.2以上であることが好ましく、2.4以上であることが更に好ましい。粒子P1の屈折率の上限は特に限定はないが5以下とすることができ、4以下とすることもできる。

[0038] なお、粒子の屈折率は以下の方法で測定した値である。まず、粒子と、屈折率が既知である樹脂（分散剤）と、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートとを用いて分散液を作製する。その後、作製した分散液と屈折率が既知の樹脂とを混合し、塗布液の全固形分中における粒子の濃度が10質量%、20質量%、30質量%、40質量%の塗布液を作製する。これらの塗布液をシリコンウエハ上に300nmの厚さで製膜した後、得られる膜の屈折率をエリプソメトリー（ラムダエースRE-3300、（株）SCREENホールディングス製）を用いて測定する。その後、粒子の濃度に対

応する屈折率をグラフ上にプロットし、粒子の屈折率を導出する。

[0039] 粒子P1の比重は、 $1\sim 7\text{ g/cm}^3$ であることが好ましい。上限は 6 g/cm^3 以下であることが好ましく、 5 g/cm^3 以下であることがより好ましい。比重の下限は特に限定はないが、 1.5 g/cm^3 以上とすることができ、 2 g/cm^3 以上とすることもできる。

[0040] なお、本明細書において、粒子の比重は、以下の方法で測定した値である。まず、 100 mL メスフラスコ中に 50 g の粒子を投入する。続いて別の 100 mL メスシリンダーを用いて水を 100 mL 量り取る。その後、まず粒子が浸る程度、量り取った水をメスフラスコに入れ、続いて、メスフラスコに超音波を加えて、粒子と水をなじませた。その後、メスフラスコの標線に到達するまで追加で水を入れ、 $50\text{ g}/(\text{メスフラスコに残った水の体積})$ ＝比重として算出する。

[0041] 粒子P1は、透明または白色の粒子であることが好ましい。また、粒子P1は無機粒子であることが好ましい。無機粒子の具体例としては、酸化チタン粒子、チタン酸ストロンチウム粒子、チタン酸バリウム粒子、酸化亜鉛粒子、酸化マグネシウム粒子、酸化ジルコニウム粒子、酸化アルミニウム粒子、硫酸バリウム粒子、硫化亜鉛粒子などが挙げられる。粒子P1として用いられる無機粒子は、チタン原子を有する粒子であることが好ましく、酸化チタン粒子であることがより好ましい。

[0042] 酸化チタン粒子は、二酸化チタン(TiO_2)の含有量(純度)が70質量%以上であることが好ましく、80質量%以上であることがより好ましく、85質量%以上であることが更に好ましい。酸化チタン粒子は、 $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ (n は2~4の数を表す。)で表される低次酸化チタン、酸窒化チタン等の含有量が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。

[0043] 酸化チタンは、ルチル型酸化チタンであってもよく、アナターゼ型酸化チタンでもよい。着色性、分散液や組成物の経時安定性の観点から、ルチル型酸化チタンが好ましい。特にルチル型酸化チタンは加熱しても、色差の変化

が少なく、良好な着色性を有している。また、酸化チタンのルチル化率は、95%以上が好ましく、99%以上がより好ましい。

[0044] ルチル型酸化チタンとしては、公知のものを使用することができる。ルチル型酸化チタンの製造方法には、硫酸法と塩素法の2種類あり、いずれの製造方法により製造された酸化チタンも好適に使用することができる。ここで、硫酸法は、イルメナイト鉱石やチタンスラグを原料とし、これを濃硫酸に溶解して鉄分を硫酸鉄として分離し、分離した溶液を加水分解して水酸化物の沈殿物を得て、これを高温で焼成してルチル型酸化チタンを取り出す製造方法をいう。また、塩素法は、合成ルチルや天然ルチルを原料とし、これを約1000℃の高温で塩素ガスとカーボンを反応させて四塩化チタンを合成し、これを酸化してルチル型酸化チタンを取り出す製造方法をいう。ルチル型酸化チタンは、塩素法で得られるルチル型酸化チタンが好ましい。

[0045] 酸化チタン粒子の比表面積は、BET (Brunauer, Emmett, Teller) 法にて測定した値が10~400 m²/gであることが好ましく、10~200 m²/gであることがより好ましく、10~150 m²/gであることが更に好ましく、10~40 m²/gであることが特に好ましく、10~20 m²/gであることが最も好ましい。酸化チタンのpHは、6~8が好ましい。酸化チタンの吸油量は、10~60 (g/100g)であることが好ましく、10~40 (g/100g)であることがより好ましい。

[0046] 酸化チタン粒子は、Fe₂O₃、Al₂O₃、SiO₂、Nb₂O₅およびNa₂Oの合計量が、0.1質量%以下であることが好ましく、0.05質量%以下であることがより好ましく、0.02質量%以下であることがさらに好ましく、これらを実質的に含まないことが特に好ましい。

[0047] 酸化チタン粒子の形状には特に制限はない。例えば、等方性形状（例えば、球状、多面体状等）、異方性形状（例えば、針状、棒状、板状等）、不定形状等の形状が挙げられる。酸化チタン粒子の硬度（モース硬度）は、5~8であることが好ましく、7~7.5であることがより好ましい。

[0048] 酸化チタン粒子などの無機粒子は、有機化合物などの表面処理剤により表

面処理されていてもよい。酸化チタンの表面処理に用いる表面処理剤としては、ポリオール、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、シリカ（酸化ケイ素）、含水シリカ、アルカノールアミン、ステアリン酸、オルガノシロキサン、酸化ジルコニウム、ヒドロゲンジメチコン、シランカップリング剤、チタネートカップリング剤などが挙げられる。中でもシランカップリング剤が好ましい。表面処理は、1種類単独の表面処理剤を用いて実施してもよく、2種類以上の表面処理剤を組み合わせる実施してもよい。

[0049] 酸化チタン粒子などの無機粒子は、塩基性金属酸化物又は塩基性金属水酸化物により被覆されていることも好ましい。塩基性金属酸化物又は塩基性金属水酸化物として、マグネシウム、ジルコニウム、セリウム、ストロンチウム、アンチモン、バリウム又はカルシウム等を含有する金属化合物が挙げられる。

[0050] また、酸化チタン粒子としては「酸化チタン 物性と応用技術 清野学著 13～45ページ 1991年6月25日発行、技報堂出版発行」に記載の酸化チタン粒子も好適に使用できる。

[0051] 粒子P1は、市販されているものを好ましく用いることができる。市販品はそのまま使用してもよく、分級処理したものをを用いてもよい。酸化チタン粒子の市販品としては、例えば、石原産業（株）製の商品名タイペークR-550、R-580、R-630、R-670、R-680、R-780、R-780-2、R-820、R-830、R-850、R-855、R-930、R-980、CR-50、CR-50-2、CR-57、CR-58、CR-58-2、CR-60、CR-60-2、CR-63、CR-67、CR-Super70、CR-80、CR-85、CR-90、CR-90-2、CR-93、CR-95、CR-953、CR-97、PF-736、PF-737、PF-742、PF-690、PF-691、PF-711、PF-739、PF-740、PC-3、S-305、CR-EL、PT-301、PT-401M、PT-401L、PT-501A、PT-501R、UT771、TTO-51、TTO-80A、TTO-S-2

、 A-220、 MPT-136、 MPT-140、 MPT-141；

堺化学工業（株）製の商品名 R-3L、 R-5N、 R-7E、 R-11P、 R-21、 R-25、 R-32、 R-42、 R-44、 R-45M、 R-62N、 R-310、 R-650、 SR-1、 D-918、 GTR-100、 FTR-700、 TCR-52、 A-110、 A-190、 SA-1、 SA-1L、 STR-100A-LP、 STR-100C-LP、 TCA-123E；

テイカ（株）製の商品名 JR、 JRNC、 JR-301、 JR-403、 JR-405、 JR-600A、 JR-600E、 JR-603、 JR-605、 JR-701、 JR-800、 JR-805、 JR-806、 JR-1000、 MT-01、 MT-05、 MT-10EX、 MT-100S、 MT-100TV、 MT-100Z、 MT-100AQ、 MT-100WP、 MT-100SA、 MT-100HD、 MT-150EX、 MT-150W、 MT-300HD、 MT-500B、 MT-500SA、 MT-500HD、 MT-600B、 MT-600SA、 MT-700B、 MT-700BS、 MT-700HD、 MT-700Z；

チタン工業（株）製の商品名 KR-310、 KR-380、 KR-380N、 ST-485SA15；

富士チタン工業（株）製の商品名 TR-600、 TR-700、 TR-750、 TR-840、 TR-900；

白石カルシウム（株）製の商品名 Brilliant1500等が挙げられる。また、特開2015-067794号公報の段落番号0025~0027に記載の酸化チタン粒子を用いることもできる。

[0052] チタン酸ストロンチウム粒子の市販品としては、SW-100（チタン工業（株）製）などが挙げられる。硫酸バリウム粒子の市販品としては、BF-1L（堺化学工業（株）製）などが挙げられる。酸化亜鉛粒子の市販品としては、Zincox Super F-1（ハクスイテック（株）製）などが挙げられる。酸化ジルコニウム粒子の市販品としては、Z-NX（太陽

鉾工（株）製）、Zirconeo-Cp（（株）アイテック製）などが挙げられる。

[0053] 粒子P1の含有量は、組成物の全固形分中5～90質量%であることが好ましい。上限は、85質量%以下であることが好ましく、80質量%以下であることがより好ましく、70質量%以下であることが更に好ましい。下限は、6質量%以上であることが好ましく、10質量%以上であることがより好ましく、15質量%以上であることが更に好ましい。

[0054] 本発明の組成物は、粒子P1を1種類のみ含んでいてもよく、2種以上含んでいてもよい。粒子P1を1種類のみ含む場合はより優れた保存安定性が得られやすい。また、粒子P1を2種以上含む場合は、光散乱の角度依存性をより低減することができる。粒子P1を2種以上含む場合は、それらの合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0055] <<粒子P2>>

本発明の組成物は、屈折率が2.0未満で、平均一次粒子径が500nm以上で、粒子P1よりも比重の小さい粒子（以下、粒子P2ともいう）を含有することができる。本発明の組成物がP1のほかにP2を含む場合は、粒子P1と粒子P2との間で散乱が生じて、膜に照射された光を効率よく散乱して透過させることができる。このため、このような組成物を用いることでより光散乱性に優れた膜を形成することができる。

[0056] 粒子P2の平均一次粒子径は、500nm以上であり、500nm以上6000nm以下であることが好ましく、500nm以上5000nm以下であることがより好ましく、500nm以上3000nm未満であることが更に好ましく、500nm以上2500nm以下であることがより一層好ましく、500nm以上2000nm以下であることが更に一層好ましく、500nm以上1500nm以下であることが特に好ましく、500nm以上1000nm以下であることが最も好ましい。

[0057] 粒子P2の屈折率は、2.0未満であり、1.9以下であることが好ましく、1.8以下であることが更に好ましく、1.7以下であることが特に好

ましい。粒子P2の屈折率の下限は特に限定はないが1.0以上とすることができ、1.1以上とすることもできる。

[0058] 粒子P1の屈折率と粒子P2の屈折率の差は、光散乱性に優れた膜が得られやすいという理由から、0.5以上であることが好ましく、0.7以上であることがより好ましく、0.9以上であることが更に好ましい。なお、本発明の組成物が粒子P1を2種以上含む場合は、上記屈折率の差の算出にあたり、粒子P1の屈折率の値は、2種以上の粒子P1の屈折率の質量平均値を用いる。本発明の組成物が粒子P2を2種以上含む場合についても同様である。

[0059] 粒子P2の比重は、 2.5 g/cm^3 以下であることが好ましく、 2.4 g/cm^3 以下であることがより好ましく、 2.2 g/cm^3 以下であることが更に好ましく、 2.0 g/cm^3 以下であることが特に好ましい。粒子P2の比重の下限は特に限定はないが、 0.5 g/cm^3 以上とすることができ、 0.9 g/cm^3 以上とすることもできる。

[0060] 粒子P2は、透明または白色の粒子であることが好ましい。粒子P2としては、無機粒子および樹脂粒子などが挙げられる。無機粒子の種類としては、シリカ粒子、中空酸化チタン粒子、中空ジルコニア粒子などが挙げられ、シリカ粒子であることが好ましい。無機粒子の市販品としては、富士シリシア化学（株）製のサイリシアシリーズ（例えば、サイリシア310Pなど）、（株）日本触媒製のシーホスターシリーズ（例えば、シーホスターKES250）などが挙げられる。

[0061] 樹脂粒子としては、（メタ）アクリル樹脂、スチレン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリウレア樹脂、ポリエステル樹脂、メラニン樹脂、シリコーン樹脂などの合成樹脂からなる粒子、及び、キチン、キトサン、セルロース、架橋澱粉、架橋セルロース等の天然高分子からなる粒子などが挙げられる。なかでも、合成樹脂粒子は、粒子サイズを制御しやすいなどの利点があり、好ましく用いられる。

[0062] 樹脂粒子の製造方法としては、ポリメチルメタクリレート（PMMA）の

ような比較的硬い樹脂の場合では、破砕法による微粒子化も可能であるが、乳化懸濁重合法により樹脂粒子を製造する方法が、粒子径制御の容易性、精度から好ましい。樹脂粒子の製造方法については、「超微粒子と材料」日本材料科学会編、裳華房、1993年発刊、「微粒子・粉体の作製と応用」川口春馬監修、シーエムシー出版、2005年発刊等に詳細に記載されている。

[0063] 樹脂粒子は市販品としても入手可能であり、例えば、MX-40T、MX-80H3wT、MX-150、MX-180TA、MX-300、MX-500、MX-1000、MX-1500H、MR-2HG、MR-7HG、MR-10HG、MR-3GSN、MR-5GSN、MR-7G、MR-10G、MR-5C、MR-7GC（以上、綜研化学（株）製、アクリル樹脂粒子）、SX-130H、SX-350H、SX-500H（以上、綜研化学（株）製、スチレン樹脂粒子）、MBX-5、MBX-8、MBX-12MBX-15、MBX-20、MB20X-5、MB30X-5、MB30X-8、MB30X-20、SBX-6、SBX-8、SBX-12、SBX-17（以上、積水化成工業（株）製、アクリル樹脂粒子）、ケミパールW100、W200、W300、W308、W310、W400、W401、W405、W410、W500、WF640、W700、W800、W900、W950、WP100（以上、三井化学（株）製、ポリオレフィン樹脂粒子）、トスパール120（モメンティブ・パフォーマンス・テクノロジーズ社製、シリコン樹脂粒子）、オプトビーズ2000M（日産化学（株）製、メラニン樹脂粒子）などが挙げられる。

[0064] 粒子P2は、中空粒子であることも好ましい。中空粒子とは、粒子表面より内部に粒子を構成する素材が存在しない空隙部分を持つ粒子のことを指す。空隙部分のサイズや形状、数は特に限定されない。中心部分に空隙部分を持つ外殻構造であってもよいし、粒子内部に微細な空隙部が複数分散した構造であってもよい。

[0065] 中空粒子の空隙率は1～90%であることが好ましい。空隙率の下限は5

%以上であることが好ましく、10%以上であることがより好ましい。空隙率の上限は85%以下であることが好ましく、80%以下であることがより好ましい。なお、中空粒子の空隙率とは、中空粒子の体積の総量に対する空隙が占める体積の割合を言う。中空粒子の空隙率は、透過型電子顕微鏡を用いて中空粒子を観察して外径と空隙径を測長し、下記の式によって「体積の総量に対する空隙が占める体積の割合」を算出することで測ることが出来る。

$$\text{式：} \{ (\text{空隙径})^3 / (\text{外径})^3 \} \times 100\%$$

[0066] より具体的には、透過型電子顕微鏡によって観察された中空粒子を任意に100個選定し、これらの中空粒子についてそれぞれ外側と空隙の円相当径を測長して外径、空隙径とし、上記式によって空隙率を算出してその平均値を空隙率とする方法が挙げられる。また、粒子のシェルの材料（その屈折率）と中空状であることがわかっている場合には、粒子屈折率の測定から知ることも出来る。

[0067] 中空粒子の形状は、球形であることが好ましいが、不定形等の球形以外の形状であってもよい。

[0068] 中空粒子は、無機材料で構成された中空粒子（以下、中空無機粒子ともいう）であってもよく、樹脂材料で構成された中空粒子（以下、中空樹脂粒子ともいう）であってもよい。

[0069] 中空樹脂粒子を構成する材料としては、（メタ）アクリル樹脂、スチレン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリウレア樹脂、ポリエステル樹脂、シリコーン樹脂、メラニン樹脂などが挙げられ、（メタ）アクリル樹脂およびスチレン樹脂が好ましく、（メタ）アクリル樹脂がより好ましい。中空樹脂粒子の製造方法としては、例えば、樹脂粒子に発泡剤を含有させておき、後に発泡剤を発泡させる方法や、樹脂粒子中に揮発性物質を封入しておき、後に揮発性物質をガス化させて膨張させる方法や、樹脂粒子を溶融させ、これに空気等の気体を注入する方法や、重合性単量体と非重合性の溶剤を混合して重合し、溶剤を内包した

樹脂粒子を得た後、溶剤を除去する方法（以下、溶剤除去法ともいう）等が挙げられる。

[0070] 中空無機粒子としては、中空シリカ粒子であることが好ましい。すなわち、中空無機粒子は、中心部分に空隙部分を持つシリカ粒子であることが好ましい。中空シリカ粒子の具体例としては、特開2013-237593号公報、国際公開第2007/060884号などに記載されている中空粒子が挙げられる。

[0071] 粒子P2の含有量は、組成物の全固形分中1～70質量%であることが好ましい。上限は、60質量%以下であることが好ましく、50質量%以下であることがより好ましい。下限は、2質量%以上であることが好ましく、5質量%以上であることがより好ましく、10質量%以上であることが更に好ましい。本発明の組成物は、粒子P2を1種類のみ含んでいてもよく、2種以上含んでいてもよい。粒子P2を1種類のみ含む場合はより優れた保存安定性が得られやすい。また、粒子P2を2種以上含む場合は、光散乱の角度依存性をより低減することができる。粒子P2を2種以上含む場合は、それらの合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0072] 組成物の全固形分中における粒子P1と粒子P2との合計の含有量は、30質量%以上であることが好ましく、35質量%以上であることがより好ましく、40質量%以上であることが更に好ましい。上限は、90質量%以下であることが好ましく、80質量%以下であることがより好ましく、70質量%以下であることが更に好ましい。

[0073] 組成物における粒子P1と粒子P2との割合については、粒子P2の100質量部に対して粒子P1が20～500質量部であることが好ましい。上限は、450質量部以下であることが好ましく、400質量部以下であることがより好ましく、300質量部以下であることが更に好ましい。下限は、25質量部以上であることが好ましく、30質量部以上であることがより好ましく、35質量部以上であることが更に好ましい。

[0074] <<膜形成成分>>

本発明の組成物は膜形成成分を含む。本発明で用いられる膜形成成分は、樹脂を2種以上含むか、あるいは、1種以上の樹脂と1種以上の重合性モノマーとを含むものである。そして、樹脂の少なくとも1種は、式(1)で表される部分構造を有する樹脂a(以下、樹脂aともいう)を含む。

[0075] [樹脂]

膜形成成分は、樹脂を含む。樹脂は、上記粒子P1の分散剤としての樹脂と、バインダーとしての樹脂とを含み、分散剤としての樹脂およびバインダーとしての樹脂から選ばれる少なくとも1種が、樹脂aであることが好ましい。

[0076] 分散剤としての樹脂およびバインダーとしての樹脂の両方が樹脂aである場合は、硬化性が良好であり、アンダーカット、耐熱性、テープ剥離耐性の改良効果が更に大きくなるという効果が得られる。樹脂aがバインダーであり、後述する樹脂bが分散剤である場合、相分離樹脂間の相互作用による凝集により相分離性が高まり、光散乱性が良化する。また、後述する樹脂bがバインダーであり、樹脂aが分散剤である場合においては、分散剤間の相互作用による凝集により相分離性が高まり、光散乱性が良化する。

[0077] 膜形成成分が、分散剤としての樹脂と、バインダーとしての樹脂とを含む場合、膜形成成分は、分散剤としての樹脂の100質量部に対して、バインダーとしての樹脂を30~250質量部含むことが好ましい。下限は、40質量部以上であることが好ましく、50質量部以上であることがより好ましい。上限は、225質量部以下であることが好ましく、200質量部以下であることがより好ましい。

また、組成物中における分散剤の含有量は、上述した粒子P1の100質量部に対して5~150質量部であることが好ましい。上限は、140質量部以下であることが好ましく、125質量部以下であることがより好ましく、100質量部以下であることが更に好ましい。下限は、10質量部以上であることが好ましく、15質量部以上であることがより好ましく、25質量部以上であることが更に好ましい。

[0078] また、バインダーとしての樹脂は、粒子の分散剤としての樹脂との相溶性が低いものが好ましい。このような樹脂を組み合わせることで、組成物を用いて得られる膜中に、上述した第1の相と第2の相との相分離構造を形成しやすく、得られる膜の光散乱性をより向上させやすい。

[0079] 膜形成成分は、3価以上の連結基に複数個のポリマー鎖が結合した構造の樹脂（以下、樹脂A1ともいう）と、グラフト鎖を有する繰り返し単位を有する樹脂（以下、樹脂A2ともいう）と、を含み、樹脂A1および樹脂A2から選ばれる少なくとも1種が、樹脂aであることが好ましい。本発明の組成物がこのような膜形成成分を含むことで、製膜時に膜中に上述した相分離構造を形成でき、光散乱性に優れた膜を形成することができる。そして、樹脂A1および樹脂A2から選ばれる少なくとも1種が、樹脂aであることにより、製膜時に樹脂a同士の凝集が適度に促進され、第1の相や、第2の相の大きさを適度に成長させることもでき、相分離構造の形成をより促進できる。このため、より光散乱性に優れた膜を形成することができる。

樹脂A1および樹脂A2の両方が樹脂aであってもよく、樹脂A1および樹脂A2の一方が樹脂aで、他方が後述する樹脂bであってもよい。

樹脂A1および樹脂A2の両方が樹脂aである場合は、硬化性が良好であり、アンダーカット、耐熱性、テープ剥離耐性の改良効果が更に大きくなる。また、樹脂A1が樹脂aであり、後述する樹脂bが樹脂A2である場合、相分離性が向上し、光散乱性が良化する。また、樹脂A2が樹脂aであり、後述する樹脂bが樹脂A1である場合、相分離性が向上し、光散乱性が良化する。

製膜時に膜中に上述した相分離構造を形成しやすいという理由から樹脂A1および樹脂A2の一方が分散剤で、他方が後述するバインダーであることが好ましく、樹脂A1が分散剤で、樹脂A2がバインダーであることがより好ましい。

[0080] 樹脂A1と樹脂A2の好ましい組み合わせとしては、樹脂A1における3価以上の連結基に結合したポリマー鎖が、ポリ（メタ）アクリル構造および

ポリスチレン構造から選ばれる少なくとも1種の構造の繰り返し単位を含むポリマー鎖である樹脂であり、樹脂A2のグラフト鎖がポリエステル構造の繰り返し単位を含むグラフト鎖である樹脂である組み合わせが挙げられる。このような樹脂A1と樹脂A2とを組み合わせることで、製膜時に膜中に上述した第1の相と第2の相との相分離構造を形成しやすく、得られる膜の光散乱性をより向上させやすい。

[0081] 樹脂aは、ランダムポリマーやブロックポリマーであってもよい。

[0082] 樹脂の含有量は、組成物の全固形分中0.1～60質量%であることが好ましい。下限は、1質量%以上が好ましく、5質量%以上がより好ましい。上限は、50質量%以下が好ましく、45質量%以下がより好ましい。

また、膜形成成分は、3価以上の連結基に複数個のポリマー鎖が結合した構造の樹脂（樹脂A1）の100質量部に対して、グラフト鎖を有する繰り返し単位を有する樹脂（樹脂A2）を40～250質量部含むことが好ましい。下限は、50質量部以上であることが好ましく、60質量部以上であることがより好ましい。上限は、225質量部以下であることが好ましく、200質量部以下であることがより好ましい。

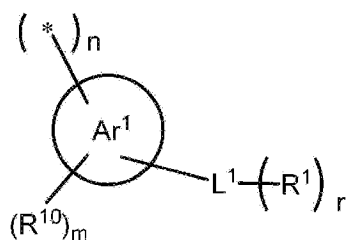
また、組成物に含まれる樹脂全量における3価以上の連結基に複数個のポリマー鎖が結合した構造の樹脂（樹脂A1）とグラフト鎖を有する繰り返し単位を有する樹脂（樹脂A2）との合計の含有量は、50質量%以上含であることが好ましく、80質量%以上であることがより好ましく、90質量%以上であることが更に好ましい。

[0083] 次に、樹脂aについて説明する。

[0084] (樹脂a)

樹脂aは、式(1)で表される部分構造を有する樹脂である。

[化4]



(1)

[0085] 式(1)中、 Ar^1 は芳香族環を表し、 L^1 は単結合または $r+1$ 個の連結基を表し、 R^1 はエチレン性不飽和結合含有基を表し、 R^{10} は置換基を表し、 $*$ は連結手を表し、 n は1または2を表し、 m は0または1以上の整数を表し、 r は1以上の整数を表し、

m が2以上の場合、 m 個の R^{10} は同じであってもよく、異なってもよく、

r が2以上の場合、 r 個の R^1 は同じであってもよく、異なってもよい。

[0086] 式(1)の Ar^1 が表す芳香族環は、芳香族炭化水素環および芳香族複素環が挙げられ、芳香族炭化水素環であることが好ましい。芳香族複素環に含まれるヘテロ原子としては、窒素原子、硫黄原子および酸素原子が挙げられる。芳香族複素環は5員環または6員環であることが好ましい。

Ar^1 が表す芳香族環は、縮合環であってもよいが、単環の芳香族環であることが好ましい。

芳香族炭化水素環の具体例としては、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フルオレン環などが挙げられる。

芳香族複素環の具体例としては、ピロール環、フラン環、チオフェン環、ピリジン環、イミダゾール環、ピラゾール環、オキサゾール環、チアゾール環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環、インドール環、イソインドール環、ベンゾイミダゾール環、ベンゾオキサゾール環、ベンゾチアゾール環、ベンゾトリアゾール環、キノリン環、イソキノリン環、キナゾリン環、

キノキサリン環などが挙げられる。

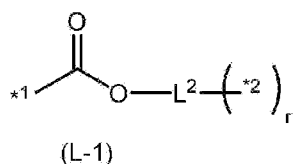
A r¹が表す芳香族環は、ベンゼン環であることが好ましい。

[0087] 式(1)のR¹⁰が表す置換基としては、後述する置換基Tで挙げた基が挙げられ、アルキル基、アリール基、ヘテロアリール基またはハロゲン原子であることが好ましい。

[0088] 式(1)のL¹が表すr+1価の連結基としては、脂肪族炭化水素基、-O-、-CO-、-COO-、-OCO-、-CONH-、-NHCO-、-NH-、-S-およびこれらの2種以上を組み合わせた基が挙げられる。脂肪族炭化水素基の炭素数は、1~30が好ましく、1~20がより好ましく、1~15が更に好ましい。アルキレン基は、直鎖、分岐、環状のいずれでもよい。脂肪族炭化水素基は置換基を有していてもよい。置換基としては、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、アミノ基、チオール基などが挙げられ、ヒドロキシ基であることが好ましい。

[0089] L¹が表すr+1価は、式(L-1)で表される基であることが好ましい。

[化5]



[0090] 式中、*¹は、A r¹との結合手であり、*²はR¹との結合手であり、L²はr+1価の連結基を表し、rは1以上の整数を表す。

[0091] L²が表すr+1価の連結基は、脂肪族炭化水素基を含む基であることが好ましい。

L²が表すr+1価の連結基の好ましい態様として、L²が脂肪族炭化水素基である態様が挙げられる。

また、L²が表すr+1価の連結基の好ましい別の態様として、2個以上の脂肪族炭化水素基を、-O-、-CO-、-COO-、-OCO-、-CONH-、-NHCO-、-NH-または-S-を介して結合した基である態様が挙げられる。

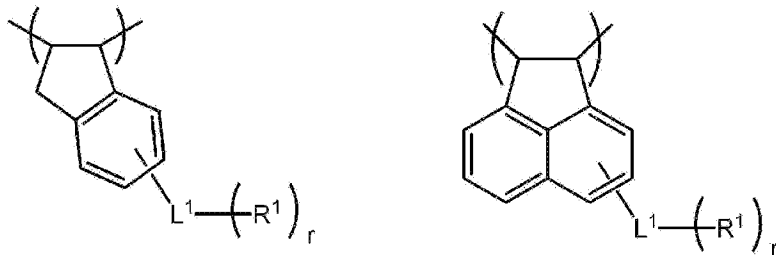
[0092] 式(1)のR¹が表すエチレン性不飽和結合含有基としては、ビニル基、スチレン基、マレイミド基、(メタ)アリル基、(メタ)アクリロイル基、(メタ)アクリロイルオキシ基、(メタ)アクリロイルアミド基などが挙げられ、(メタ)アクリロイル基、(メタ)アクリロイルオキシ基または(メタ)アクリロイルアミド基であることが好ましく、(メタ)アクリロイルオキシ基であることがより好ましく、アクリロイルオキシ基であることが更に好ましい。

[0093] 式(1)のnは、1または2を表し、1であることが好ましい。

[0094] 式(1)のnが1である部分構造を含む樹脂としては、後述する式(1-1)で表される繰り返し単位を含む樹脂、式(1-2)で表される繰り返し単位を含む樹脂などが挙げられる。

[0095] 式(1)のnが2である部分構造を含む樹脂としては、以下に示す構造の繰り返し単位を含む樹脂などが挙げられる。

[化6]



[0096] 式(1)のmは0または1以上の整数を表し、0、1または2であることが好ましく、0または1であることがより好ましく、0であることが更に好ましい。

式(1)のrは、1以上の整数を表し、1または2であることが好ましく、2であることがより好ましい。

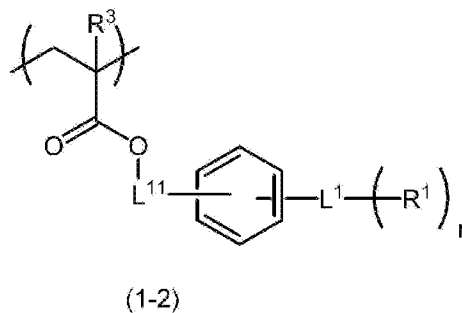
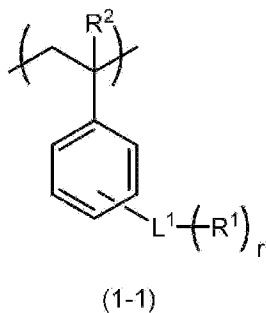
[0097] 上述した置換基Tとして、次の基が挙げられる。ハロゲン原子(例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子)、アルキル基(好ましくは炭素数1~30のアルキル基)、アルケニル基(好ましくは炭素数2~30のアルケニル基)、アルキニル基(好ましくは炭素数2~30のアルキニル基)。

基)、アリール基(好ましくは炭素数6~30のアリール基)、ヘテロアリール基(好ましくは炭素数1~30のヘテロアリール基)、アミノ基(好ましくは炭素数0~30のアミノ基)、アルコキシ基(好ましくは炭素数1~30のアルコキシ基)、アリールオキシ基(好ましくは炭素数6~30のアリールオキシ基)、ヘテロアリールオキシ基(好ましくは炭素数1~30のヘテロアリールオキシ基)、アシル基(好ましくは炭素数2~30のアシル基)、アルコキシカルボニル基(好ましくは炭素数2~30のアルコキシカルボニル基)、アリールオキシカルボニル基(好ましくは炭素数7~30のアリールオキシカルボニル基)、ヘテロアリールオキシカルボニル基(好ましくは炭素数2~30のヘテロアリールオキシカルボニル基)、アシルオキシ基(好ましくは炭素数2~30のアシルオキシ基)、アシルアミノ基(好ましくは炭素数2~30のアシルアミノ基)、アミノカルボニルアミノ基(好ましくは炭素数2~30のアミノカルボニルアミノ基)、アルコキシカルボニルアミノ基(好ましくは炭素数2~30のアルコキシカルボニルアミノ基)、アリールオキシカルボニルアミノ基(好ましくは炭素数7~30のアリールオキシカルボニルアミノ基)、スルファモイル基(好ましくは炭素数0~30のスルファモイル基)、スルファモイルアミノ基(好ましくは炭素数0~30のスルファモイルアミノ基)、カルバモイル基(好ましくは炭素数1~30のカルバモイル基)、アルキルチオ基(好ましくは炭素数1~30のアルキルチオ基)、アリールチオ基(好ましくは炭素数6~30のアリールチオ基)、ヘテロアリールチオ基(好ましくは炭素数1~30のヘテロアリールチオ基)、アルキルスルホニル基(好ましくは炭素数1~30のアルキルスルホニル基)、アルキルスルホニルアミノ基(好ましくは炭素数1~30のアルキルスルホニルアミノ基)、アリールスルホニル基(好ましくは炭素数6~30のアリールスルホニル基)、アリールスルホニルアミノ基(好ましくは炭素数6~30のアリールスルホニルアミノ基)、ヘテロアリールスルホニル基(好ましくは炭素数1~30のヘテロアリールスルホニル基)、ヘテロアリールスルホニルアミノ基(好ましくは炭素数1~30のヘ

テロアリアルスルホニルアミノ基)、アルキルスルフィニル基(好ましくは炭素数1~30のアルキルスルフィニル基)、アリアルスルフィニル基(好ましくは炭素数6~30のアリアルスルフィニル基)、ヘテロアリアルスルフィニル基(好ましくは炭素数1~30のヘテロアリアルスルフィニル基)、ウレイド基(好ましくは炭素数1~30のウレイド基)、ヒドロキシ基、ニトロ基、カルボキシ基、スルホ基、リン酸基、カルボン酸アミド基、スルホンアミド基、イミド基、ホスフィノ基、メルカプト基、シアノ基、アルキルスルフィノ基、アリアルスルフィノ基、アリアルアゾ基、ヘテロアリアルアゾ基、ホスフィニル基、ホスフィニルオキシ基、ホスフィニルアミノ基、シリル基、ヒドラジノ基、イミノ基。これらの基は、更に置換可能な基である場合、更に置換基を有してもよい。

[0098] 樹脂aは、式(1-1)で表される繰返し単位および式(1-2)で表される繰返し単位から選ばれる少なくとも1種の繰返し単位を含む樹脂であることが好ましい。式(1-1)で表される繰返し単位および式(1-2)で表される繰返し単位は、上述した式(1)で表される部分構造を含む繰返し単位である。

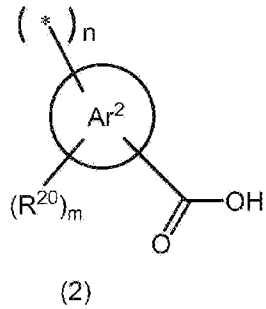
[化7]



[0099] 式中、 L^1 は単結合または $r+1$ 価の連結基を表し、
 R^1 はエチレン性不飽和結合含有基を表し、
 R^2 および R^3 はそれぞれ独立して、水素原子またはアルキル基を表し、
 L^{11} は単結合または2価の連結基を表し、
 r は1以上の整数を表し、
 r が2以上の場合、 r 個の R^1 は同じであってもよく、異なってもよい

- 。
- [0100] 式(1-1)および式(1-2)の L^1 、 R^1 および r 、式(1)の L^1 、 R^1 および r と同義である。
- [0101] 式(1-1)の R^2 が表すアルキル基の炭素数は、1~10であることが好ましく、1~5であることがより好ましく、1~3であることが更に好ましい。アルキル基は、直鎖、分岐、環状のいずれでもよいが、直鎖であることが好ましい。 R^2 は水素原子またはメチル基であることが好ましく、水素原子であることがより好ましい。
- [0102] 式(1-2)の R^3 が表すアルキル基の炭素数は、1~10であることが好ましく、1~5であることがより好ましく、1~3であることが更に好ましい。アルキル基は、直鎖、分岐、環状のいずれでもよいが、直鎖であることが好ましい。 R^3 は水素原子またはメチル基であることが好ましく、メチル基であることがより好ましい。
- [0103] 式(1-2)の L^{11} が表す2価の連結基としては、アルキレン基、アリーレン基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-NH-$ 、 $-S-$ およびこれらの2種以上を組み合わせた基が挙げられる。アルキレン基の炭素数は、1~30が好ましく、1~20がより好ましく、1~15が更に好ましい。アルキレン基は、直鎖、分岐、環状のいずれでもよい。アリーレン基の炭素数は、6~30が好ましく、6~20がより好ましく、6~10が更に好ましい。アルキレン基およびアリーレン基は置換基を有していてもよい。置換基としては、上述した置換基Tで挙げた基が挙げられる。
- L^{11} が表す2価の連結基は、アルキレン基を含む基であることが好ましい。
- 。
- [0104] 樹脂aは、酸基を有することも好ましい。酸基としては、カルボキシ基、スルホ基、リン酸基が挙げられ、カルボキシ基が好ましい。
- [0105] 樹脂aは、式(2)で表される部分構造を含むことも好ましい。

[化8]

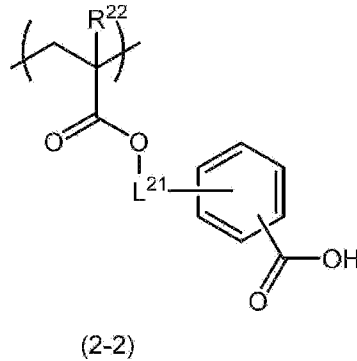
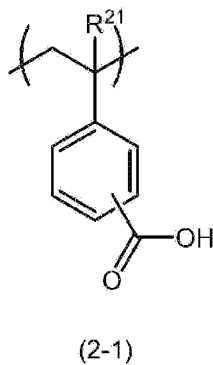


[0106] 式(2)中、 Ar^2 は芳香族環を表し、 R^{20} は置換基を表し、 $*$ は連結手を表し、 n は1以上の整数を表し、 m は0または1以上の整数を表し、 m が2以上の場合、 m 個の R^{20} は同じであってもよく、異なってもよい。

[0107] 式(2)の Ar^2 、 R^{20} 、 n および m は、式(1)の Ar^1 、 R^{10} 、 n および m と同義である。

[0108] 樹脂aが式(2)で表される部分構造を含む場合、樹脂aは、式(2-1)で表される繰り返し単位および式(2-2)で表される繰り返し単位から選ばれる少なくとも1種の繰り返し単位を含む樹脂であることが好ましい。

[化9]



[0109] 式中、 R^{21} および R^{22} はそれぞれ独立して、水素原子またはアルキル基を表し、

L^{21} は単結合または2価の連結基を表す。

[0110] 式(2-1)の R^{21} の詳細は、式(1-1)の R^2 で説明した内容と同様であり、好ましい範囲も同様である。

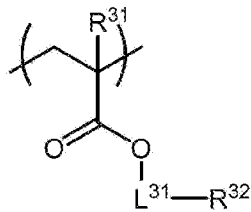
式(2-2)の R^{22} の詳細は、式(1-2)の R^3 で説明した内容と同様で

あり、好ましい範囲も同様である。

式(2-2)の L^{21} の詳細は、式(1-2)の L^{11} で説明した内容と同様であり、好ましい範囲も同様である。

[0111] 樹脂aは、更に式(3-1)で表される繰り返し単位を含んでいてもよい。この態様によれば、耐熱性とテープ剥離耐性の更なる向上が可能である。

[化10]



(3-1)

[0112] 式中、 R^{31} は、水素原子またはアルキル基を表し、

L^{31} は、単結合または2価の連結基を表し、

R^{32} は、アルキル基またはアリール基を表す。

[0113] 式(3-1)の R^{31} が表すアルキル基の炭素数は、1~10であることが好ましく、1~5であることがより好ましく、1~3であることが更に好ましい。アルキル基は、直鎖、分岐、環状のいずれでもよいが、直鎖であることが好ましい。 R^3 は水素原子またはメチル基であることが好ましく、メチル基であることがより好ましい。

[0114] 式(3-1)の L^{31} が表す2価の連結基としては、アルキレン基、アリーレン基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-NH-$ 、 $-S-$ およびこれらの2種以上を組み合わせた基が挙げられる。アルキレン基の炭素数は、1~30が好ましく、1~20がより好ましく、1~15が更に好ましい。アルキレン基は、直鎖、分岐、環状のいずれでもよい。アリーレン基の炭素数は、6~30が好ましく、6~20がより好ましく、6~10が更に好ましい。

L^{31} は、単結合またはアルキレン基であることが好ましく、アルキレン基であることがより好ましい。

[0115] 式(3-1)の $R^{3,2}$ は、アルキル基またはアリール基を表し、アリール基であることが好ましい。

$R^{3,2}$ が表すアルキル基の炭素数は、1~30が好ましく、1~20がより好ましく、1~15が更に好ましい。アルキル基は、直鎖、分岐、環状のいずれでもよい。

$R^{3,2}$ が表すアリール基の炭素数は、6~30が好ましく、6~20がより好ましく、6~10が更に好ましい。

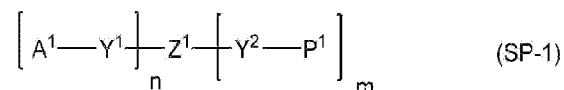
[0116] 樹脂aとしては、3価以上の連結基に複数個のポリマー鎖が結合した構造の樹脂(樹脂A1)、グラフト鎖を有する繰り返し単位を有する樹脂(樹脂A2)、ランダムポリマーおよびブロックポリマーが挙げられ、3価以上の連結基に複数個のポリマー鎖が結合した構造の樹脂(樹脂A1)、または、グラフト鎖を有する繰り返し単位を有する樹脂(樹脂A2)であることが好ましい。

[0117] 3価以上の連結基に複数個のポリマー鎖が結合した構造の樹脂(樹脂A1) -

樹脂aが3価以上の連結基に複数個のポリマー鎖が結合した構造の樹脂である場合、3価以上の連結基に結合しているポリマー鎖が、上述した式(1)で表される部分構造を含むことが好ましく、上述した式(1-1)または式(1-2)で表される繰り返し単位を含むことがより好ましい。3価以上の連結基に複数個のポリマー鎖が結合した構造の樹脂は、バインダーとして用いてもよく、分散剤として用いてもよい。分散剤として用いることが好ましい。

[0118] 樹脂aが3価以上の連結基に複数個のポリマー鎖が結合した構造の樹脂である場合、樹脂aは、下記式(SP-1)で表される構造の樹脂であることが好ましい。

[化11]



式中、 Z^1 は、 $(m+n)$ 価の連結基を表し、

Y^1 および Y^2 は、それぞれ独立して単結合または連結基を表し、

A^1 は、複素環基、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、炭素数4以上の炭化水素基、アルコキシシリル基、エポキシ基、イソシアネート基およびヒドロキシ基から選ばれる官能基を含む基を表し、

P^1 は、上述した式(1)で表される部分構造を有するポリマー鎖を表し、

n は1~20を表し、 m は2~20を表し、 $m+n$ は3~21であり、

n 個の Y^1 および A^1 はそれぞれ同一であってもよく、異なってもよく

、

m 個の Y^2 および P^1 はそれぞれ同一であってもよく、異なってもよい

。

[0119] 式(S P-1)において、 n は1~20を表し、1~10であることが好ましく、1~6であることがより好ましく、1~4であることが更に好ましい。 n の下限は2以上とすることもでき、3以上とすることもできる。

式(S P-1)において、 m は2~20を表し、2~10であることが好ましく、2~6であることがより好ましく、2~4であることが更に好ましい。

式(S P-1)において、 $m+n$ は3~21であり、3~12であることが好ましく、3~10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。 $m+n$ の下限は4以上とすることもでき、5以上とすることもできる。

[0120] 式(S P-1)において、 A^1 は上述した官能基を含む基を表す。 A^1 が有する官能基としては、複素環基、酸基、塩基性窒素原子を有する基、炭素数4以上の炭化水素基およびヒドロキシ基が好ましく、酸基がより好ましい。酸基としては、カルボキシ基、スルホ基、リン酸基が挙げられ、カルボキシ基が好ましい。

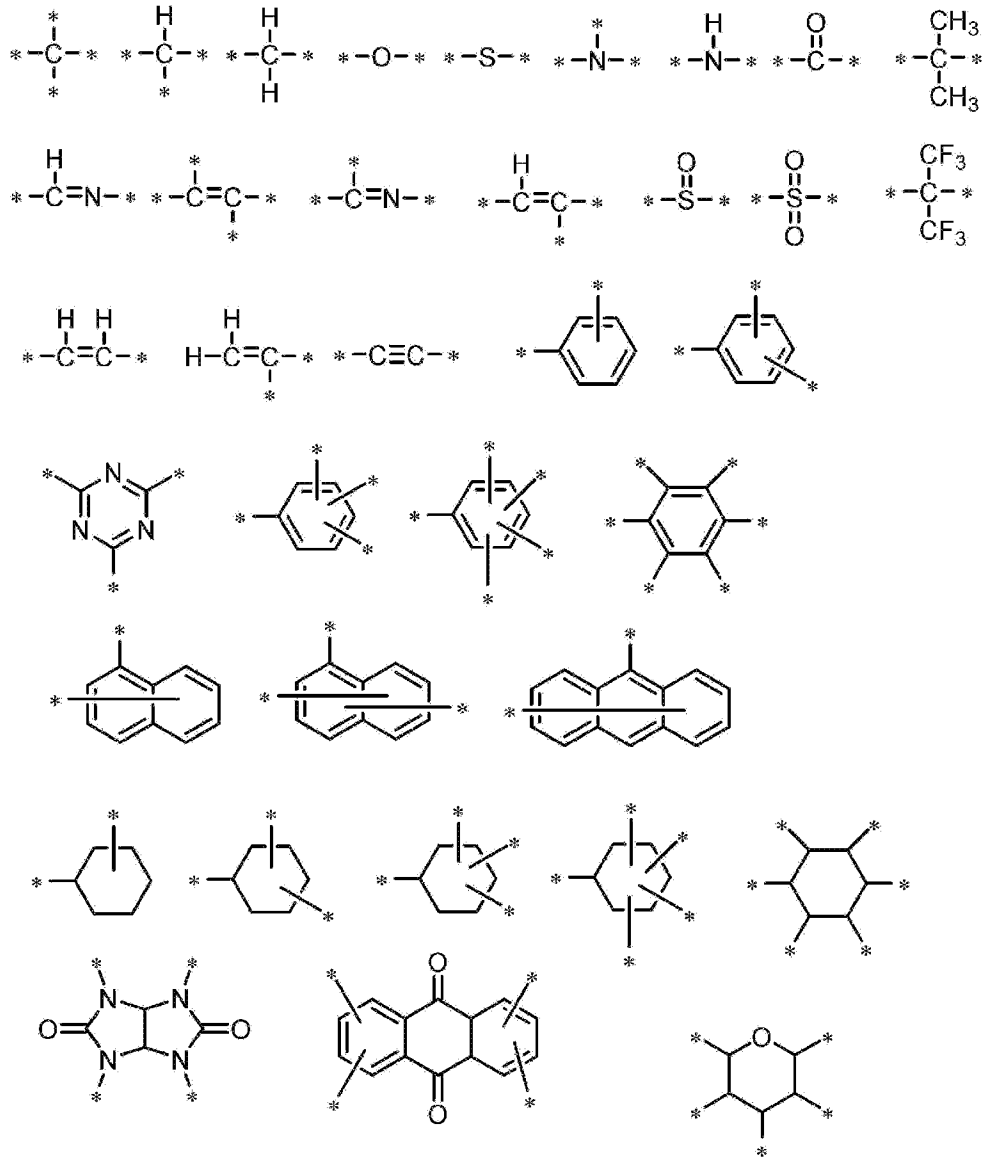
[0121] 上述した官能基は、1つの A^1 中に、少なくとも1個含まれていればよく、

2個以上を含んでもよい。A¹は、上述した置換基を1～10個含むことが好ましく、1～6個含むことがより好ましい。また、A¹が表す上述した官能基を含む基としては、上述した官能基と、1～200個の炭素原子、0～20個の窒素原子、0～100個の酸素原子、1～400個の水素原子、および0～40個の硫黄原子から成り立つ連結基とが結合して形成された基が挙げられる。例えば、炭素数1～10の鎖状飽和炭化水素基、炭素数3～10の環状飽和炭化水素基、または、炭素数5～10の芳香族炭化水素基を介して1個以上の酸基が結合して形成された基等が挙げられる。上記の鎖状飽和炭化水素基、環状飽和炭化水素基および芳香族炭化水素基はさらに置換基を有していてもよい。置換基としては炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～16のアリール基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アミノ基、スルホンアミド基、N-スルホニルアミド基、炭素数1～6のアシルオキシ基、炭素数1～20のアルコキシ基、ハロゲン原子、炭素数2～7のアルコキシカルボニル基、シアノ基、炭酸エステル基、およびエチレン性不飽和結合含有基等が挙げられる。また、上記官能基そのものがA¹であってもよい。

[0122] A¹の化学式量は、30～2000であることが好ましい。上限は、1000以下であることが好ましく、800以下であることがより好ましい。下限は、50以上であることが好ましく、100以上であることがより好ましい。

[0123] 式(SP-1)において、Z¹は、(m+n)価の連結基を表す。(m+n)価の連結基としては、1～100個の炭素原子、0～10個の窒素原子、0～50個の酸素原子、1～200個の水素原子、および0～20個の硫黄原子から成り立つ基が挙げられる。(m+n)価の連結基としては、下記の構造単位または以下の構造単位が2以上組み合わさって構成される基(環構造を形成していてもよい)が挙げられる。以下の式中の*は結合手を表す。

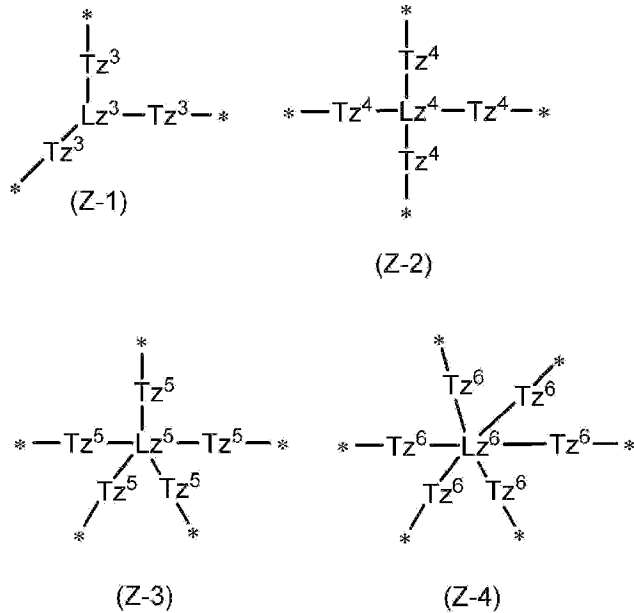
[化12]



[0124] (m+n) 価の連結基は、置換基を有していてもよい。置換基としては、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～16のアリール基、ヒドロキシ基、アミノ基、カルボキシ基、スルホンアミド基、N-スルホニルアミド基、炭素数1～6のアシルオキシ基、炭素数1～20のアルコキシ基、ハロゲン原子、炭素数2～7のアルコキシカルボニル基、シアノ基、炭酸エステル基、エチレン性不飽和結合含有基等が挙げられる。

[0125] Z¹が表す(m+n) 価の連結基は、式(Z-1)～(Z-4)のいずれかで表される基であることが好ましい。

[化13]



[0126] 式 (Z-1) 中、 Lz^3 は 3 価の基を表し、 Tz^3 は単結合又は 2 価の連結基を表し、3 個存在する Tz^3 は互いに同一であっても異なってもよい。

式 (Z-2) 中、 Lz^4 は 4 価の基を表し、 Tz^4 は単結合又は 2 価の連結基を表し、4 個存在する Tz^4 は互いに同一であっても異なってもよい。

式 (Z-3) 中、 Lz^5 は 5 価の基を表し、 Tz^5 は単結合又は 2 価の連結基を表し、5 個存在する Tz^5 は互いに同一であっても異なってもよい。

式 (Z-4) 中、 Lz^6 は 6 価の基を表し、 Tz^6 は単結合又は 2 価の連結基を表し、6 個存在する Tz^6 は互いに同一であっても異なってもよい。

上記式中、* は結合手を表す。

[0127] $Tz^3 \sim Tz^6$ が表す 2 価の連結基としては、アルキレン基、アリーレン基、複素環基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-NR-$ 、 $-CONR-$ 、 $-NRCO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ およびこれらを 2 個以上連結して形成される連結基が挙げられる。ここで、R は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基またはアリール基を表す。

[0128] アルキル基およびアルキレン基の炭素数は、1~30 が好ましい。上限は、25 以下がより好ましく、20 以下が更に好ましい。下限は、2 以上がより好ましく、3 以上が更に好ましい。アルキル基およびアルキレン基は、直

鎖、分岐、環状のいずれでもよい。

アリアル基およびアリーレン基の炭素数は、6～20が好ましく、6～12がより好ましい。

複素環基は、5員環または6員環が好ましい。複素環基が有するヘテロ原子は、酸素原子、窒素原子および硫黄原子が好ましい。複素環基が有するヘテロ原子の数は、1～3個が好ましい。

アルキレン基、アリーレン基、複素環基、アルキル基およびアリアル基は、無置換であってもよく、置換基を有してもよい。置換基としては、上述した置換基Tで挙げた基が挙げられる。

[0129] Lz^3 が表す3価の基としては、上記の2価の連結基から水素原子を1個除いた基が挙げられる。 Lz^4 が表す4価の基としては、上記の2価の連結基から水素原子を2個除いた基が挙げられる。 Lz^5 が表す5価の基としては、上記の2価の連結基から水素原子を3個除いた基が挙げられる。 Lz^6 が表す6価の基としては、上記の2価の連結基から水素原子を4個除いた基が挙げられる。 $Lz^3\sim Lz^6$ が表す3～6価の基は、置換基を有してもよい。置換基としては上述した置換基Tで挙げた基が挙げられる。

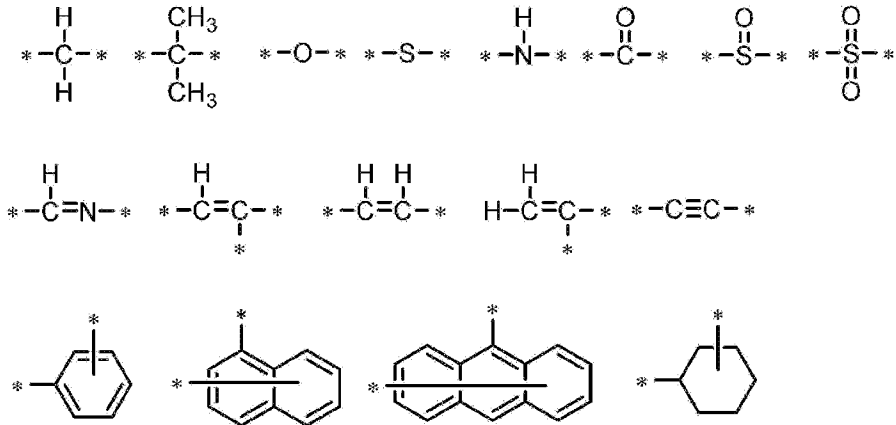
[0130] Z^1 の化学式量としては、20～3000であることが好ましい。上限は、2000以下であることが好ましく、1500以下であることがより好ましい。下限は、50以上であることが好ましく、100以上であることがより好ましい。 Z^1 の化学式量が上記範囲であれば、組成物中での顔料の分散性を向上できる。なお、 Z^1 の化学式量は、構造式から計算した値である。

[0131] $(m+n)$ 価の連結基の具体例については、特開2014-177613号公報の段落番号0043～0055を参酌でき、この内容は本明細書に組み込まれる。

[0132] 式(SP-1)において、 Y^1 および Y^2 は、それぞれ独立して単結合または連結基を表す。連結基としては、1～100個の炭素原子、0～10個の窒素原子、0～50個の酸素原子、1～200個の水素原子、および0～20個の硫黄原子から成り立つ基が挙げられる。上述の基は、上述した置換基

を更に有していてもよい。Y¹およびY²が表す連結基としては、下記の構造単位または以下の構造単位が2以上組み合わせられて構成される基を挙げることができる。

[化14]



[0133] Y¹およびY²は、硫黄原子を含む基であることが好ましい。

[0134] 式(SP-1)において、P¹は上述した式(1)で表される部分構造を有するポリマー鎖を表す。P¹が表すポリマー鎖は、ポリ(メタ)アクリル構造およびポリスチレン構造から選ばれる少なくとも1種の構造の繰り返し単位を含むポリマー鎖であることが好ましい。また、P¹が表すポリマー鎖は、上述した式(1-1)で表される繰り返し単位および式(1-2)で表される繰り返し単位から選ばれる少なくとも1種の繰り返し単位を含むポリマー鎖であることがより好ましい。式(1-1)で表される繰り返し単位は、ポリスチレン構造の繰り返し単位であり、式(1-2)で表される繰り返し単位はポリ(メタ)アクリル構造の繰り返し単位である。以下、式(1-1)で表される繰り返し単位と式(1-2)で表される繰り返し単位とを合わせて繰り返し単位(1)ともいう。

また、P¹を構成する全繰り返し単位中における繰り返し単位(1)の含有量は、10~80質量%であることが好ましい。上限は、75質量%以下であることが好ましく、70質量%以下であることがより好ましい。下限は、15質量%以上であることが好ましく、20質量%以上であることがより好ましい。

[0135] P¹が表すポリマー鎖は、酸基を有する繰り返し単位を含んでいてもよいが、分散性の観点から酸基を有する繰り返し単位は含まないことが好ましい。また、酸基を有する繰り返し単位は、上述した式(2-1)で表される繰り返し単位および式(2-2)で表される繰り返し単位から選ばれる少なくとも1種の繰り返し単位であることが好ましい。以下、式(2-1)で表される繰り返し単位と式(2-2)で表される繰り返し単位とを合わせて繰り返し単位(2)ともいう。

P¹を構成する全繰り返し単位中における酸基を有する繰り返し単位の含有量は、0~90質量%であることが好ましい。上限は、85質量%以下であることが好ましく、80質量%以下であることがより好ましい。下限は、1質量%以上とすることができ、10質量%以上とすることもできる。

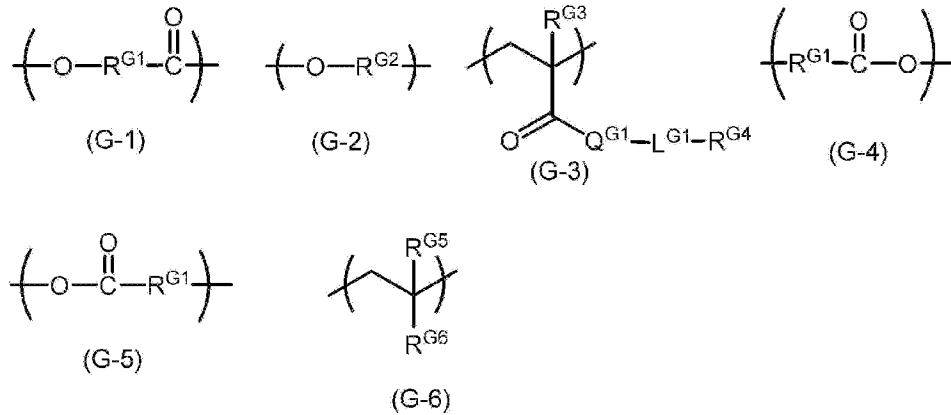
また、P¹を構成する全繰り返し単位中における繰り返し単位(2)の含有量は、0~90質量%であることが好ましい。上限は、85質量%以下であることが好ましく、80質量%以下であることがより好ましい。下限は、1質量%以上とすることができ、10質量%以上とすることもできる。

[0136] P¹が表すポリマー鎖は、更に上述した式(3-1)で表される繰り返し単位を含むことも好ましい。この態様によれば、耐熱性とテープ剥離耐性をより向上させることができる。また、P¹を構成する全繰り返し単位中における式(3-1)で表される繰り返し単位の含有量は、10~90質量%であることが好ましい。上限は、85質量%以下であることが好ましく、80質量%以下であることがより好ましい。下限は、15質量%以上であることが好ましく、20質量%以上であることがより好ましい。

[0137] P¹が表すポリマー鎖の重量平均分子量は、1000以上であることが好ましく、1500~50000であることがより好ましい。上限は、30000以下であることが好ましく、10000以下であることがより好ましい。下限は、1800以上であることが好ましく、2000以上であることがより好ましい。なお、P¹の重量平均分子量は、同ポリマー鎖の導入に用いた原料の重量平均分子量から算出した値である。

- [0138] グラフト鎖を有する繰り返し単位を有する樹脂（樹脂A2）
樹脂aがグラフト鎖を有する繰り返し単位を有する樹脂である場合、樹脂aは、グラフト鎖を有する繰り返し単位と、上述した式（1）で表される部分構造を有する繰り返し単位とを含む樹脂であることが好ましい。グラフト鎖を有する繰り返し単位を有する樹脂は、バインダーとして用いてもよく、分散剤として用いてもよい。バインダーとして用いることが好ましい。
- [0139] なお、本明細書において、グラフト鎖とは、繰り返し単位の主鎖から枝分かれして伸びるポリマー鎖のことを意味する。グラフト鎖の長さについては特に制限されないが、グラフト鎖が長くなると立体反発効果が高くなり、粒子の分散性を高めたり、相分離構造を形成しやすくすることができる。グラフト鎖としては、水素原子を除いた原子数が40～10000であることが好ましく、水素原子を除いた原子数が50～2000であることがより好ましく、水素原子を除いた原子数が60～500であることが更に好ましい。
- [0140] グラフト鎖は、ポリエーテル構造、ポリエステル構造、ポリ（メタ）アクリル構造、ポリスチレン構造、ポリウレタン構造、ポリウレア構造およびポリアミド構造から選ばれる少なくとも1種の構造の繰り返し単位を含むことが好ましく、ポリエーテル構造、ポリエステル構造、ポリ（メタ）アクリル構造およびポリスチレン構造から選ばれる少なくとも1種の構造の繰り返し単位を含むことがより好ましく、ポリエーテル構造またはポリエステル構造の繰り返し単位を含むことが更に好ましく、ポリエステル構造の繰り返し単位を含むことが特に好ましい。
- [0141] ポリエステル構造の繰り返し単位としては、下記の式（G-1）、式（G-4）または式（G-5）で表される構造の繰り返し単位が挙げられる。ポリエーテル構造の繰り返し単位としては、下記の式（G-2）で表される構造の繰り返し単位が挙げられる。ポリ（メタ）アクリル構造の繰り返し単位としては、下記の式（G-3）で表される構造の繰り返し単位が挙げられる。ポリスチレン構造の繰り返し単位としては、下記の式（G-6）で表される構造の繰り返し単位が挙げられる。

[化15]



[0142] 上記式において、 $\text{R}^{\text{G}1}$ および $\text{R}^{\text{G}2}$ は、それぞれ独立してアルキレン基を表す。 $\text{R}^{\text{G}1}$ および $\text{R}^{\text{G}2}$ が表すアルキレン基としては特に制限されないが、炭素数1～20の直鎖状又は分岐状のアルキレン基が好ましく、炭素数2～16の直鎖状又は分岐状のアルキレン基がより好ましく、炭素数3～12の直鎖状又は分岐状のアルキレン基が更に好ましい。

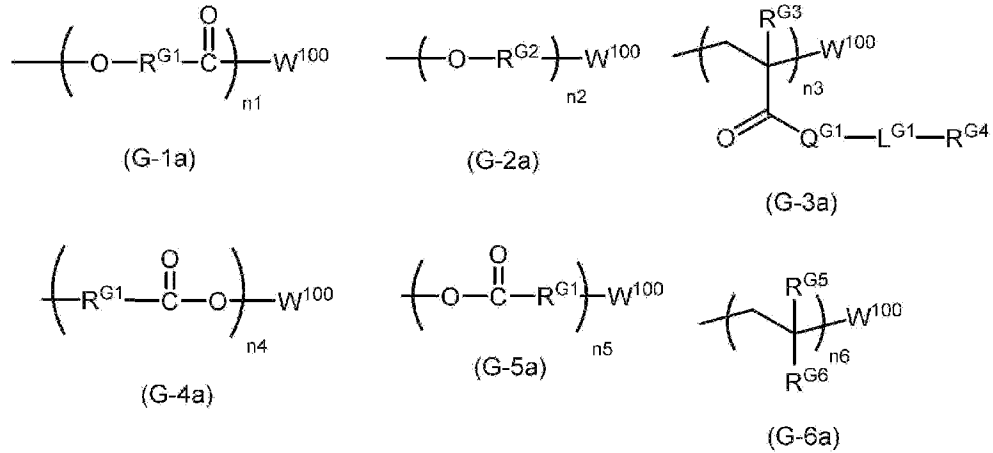
[0143] 上記式において、 $\text{R}^{\text{G}3}$ は、水素原子またはメチル基を表し、 $\text{Q}^{\text{G}1}$ は、 $-\text{O}-$ または $-\text{NH}-$ を表し、 $\text{L}^{\text{G}1}$ は、単結合または2価の連結基を表し、 $\text{R}^{\text{G}4}$ は、水素原子または置換基を表す。

$\text{L}^{\text{G}1}$ が表す2価の連結基としては、アルキレン基（好ましくは炭素数1～12のアルキレン基）、アルキレンオキシ基（好ましくは炭素数1～12のアルキレンオキシ基）、オキシアルキレンカルボニル基（好ましくは炭素数1～12のオキシアルキレンカルボニル基）、アリーレン基（好ましくは炭素数6～20のアリーレン基）、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $\text{OCO}-$ 、 $-\text{S}-$ およびこれらの2以上を組み合わせる基が挙げられる。

$\text{R}^{\text{G}4}$ が表す置換基としては、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アルキル基、アリール基、複素環基、アルコキシ基、アリールオキシ基、複素環オキシ基、アルキルチオエーテル基、アリールチオエーテル基、複素環チオエーテル基、エチレン性不飽和結合含有基、エポキシ基、オキセタニル基およびブロックイソシアネート基等が挙げられる。

- [0144] R^{G5} は、水素原子またはメチル基を表し、 R^{G6} はアリール基を表す。 R^{G6} が表すアリール基の炭素数は、6～30が好ましく、6～20がより好ましく、6～12が更に好ましい。 R^{G6} が表すアリール基は置換基を有していてもよい。置換基としては、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アルキル基、アリール基、複素環基、アルコキシ基、アリールオキシ基、複素環オキシ基、アルキルチオエーテル基、アリールチオエーテル基、複素環チオエーテル基、エチレン性不飽和結合含有基、エポキシ基、オキセタニル基およびブロックイソシアネート基等が挙げられる。
- [0145] グラフト鎖の末端構造としては、特に限定されない。水素原子であってもよく、置換基であってもよい。置換基としては、アルキル基、アリール基、ヘテロアリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロアリールオキシ基、アルキルチオエーテル基、アリールチオエーテル基、ヘテロアリールチオエーテル基等が挙げられる。なかでも、粒子の分散性向上、製膜時における相分離構造の形成のしやすさなどの観点から、立体反発効果を有する基が好ましく、炭素数5～24のアルキル基又はアルコキシ基が好ましい。アルキル基およびアルコキシ基は、直鎖状、分岐状、及び、環状のいずれでもよく、直鎖状または分岐状が好ましい。
- [0146] グラフト鎖としては、下記式 (G-1 a)、式 (G-2 a)、式 (G-3 a)、式 (G-4 a)、式 (G-5 a) または式 (G-6 a) で表される構造であることが好ましく、式 (G-1 a)、式 (G-4 a) または式 (G-5 a) で表される構造であることがより好ましい。

[化16]



[0147] 上記式において、 $\text{R}^{\text{G}1}$ および $\text{R}^{\text{G}2}$ は、それぞれアルキレン基を表し、 $\text{R}^{\text{G}3}$ は、水素原子またはメチル基を表し、 $\text{Q}^{\text{G}1}$ は、 $-\text{O}-$ または $-\text{NH}-$ を表し、 $\text{L}^{\text{G}1}$ は、単結合または2価の連結基を表し、 $\text{R}^{\text{G}4}$ は、水素原子または置換基を表し、 $\text{R}^{\text{G}5}$ は、水素原子またはメチル基を表し、 $\text{R}^{\text{G}6}$ はアリアル基を表し、 W^{100} は水素原子または置換基を表し、 $n1 \sim n6$ は、それぞれ独立して2以上の整数を表す。 $\text{R}^{\text{G}1} \sim \text{R}^{\text{G}6}$ 、 $\text{Q}^{\text{G}1}$ 、 $\text{L}^{\text{G}1}$ については、式(G-1)～(G-6)で説明した $\text{R}^{\text{G}1} \sim \text{R}^{\text{G}6}$ 、 $\text{Q}^{\text{G}1}$ 、 $\text{L}^{\text{G}1}$ と同義であり、好ましい範囲も同様である。

[0148] 式(G-1a)～(G-6a)において、 W^{100} は置換基であることが好ましい。置換基としては、アルキル基、アリアル基、ヘテロアリアル基、アルコキシ基、アリアルオキシ基、ヘテロアリアルオキシ基、アルキルチオエーテル基、アリアルチオエーテル基、ヘテロアリアルチオエーテル基等が挙げられる。なかでも、粒子の分散性向上、製膜時における相分離構造の形成のしやすさなどの観点から、立体反発効果を有する基が好ましく、炭素数5～24のアルキル基又はアルコキシ基が好ましい。アルキル基およびアルコキシ基は、直鎖状、分岐状、及び、環状のいずれでもよく、直鎖状または分岐状が好ましい。

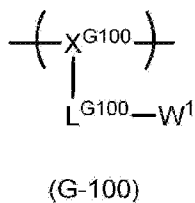
[0149] 式(G-1a)～(G-6a)において、 $n1 \sim n6$ は、それぞれ2～100の整数が好ましく、2～80の整数がより好ましく、8～60の整数が

更に好ましい。

[0150] 式 (G-1 a) において、 n_1 が 2 以上の場合における各繰り返し単位中の R^{G1} 同士は、同一であってもよく、異なってもよい。また、 R^{G1} が異なる繰り返し単位を 2 種以上含む場合においては、各繰り返し単位の配列は特に限定は無く、ランダム、交互、及び、ブロックのいずれであってもよい。式 (G-2 a) ~ 式 (G-6 a) においても同様である。また、グラフト鎖は、式 (G-1 a)、式 (G-4 a) または式 (G-5 a) で表される構造であって、 R^{G1} が異なる繰り返し単位を 2 種以上含む構造であることも好ましい。

[0151] グラフト鎖を有する繰り返し単位としては、式 (G-100) で表される繰り返し単位が挙げられる。

[化17]



[0152] 式中、 X^{G100} は 3 価の連結基を表し、 L^{G100} は単結合または 2 価の連結基を表し、 W^1 はグラフト鎖を表す。

[0153] X^{G100} が表す 3 価の連結基としては、ポリ (メタ) アクリル系連結基、ポリアルキレンイミン系連結基、ポリエステル系連結基、ポリウレタン系連結基、ポリウレア系連結基、ポリアミド系連結基、ポリエーテル系連結基、ポリスチレン系連結基などが挙げられ、ポリ (メタ) アクリル系連結基、ポリアルキレンイミン系連結基であることが好ましく、ポリ (メタ) アクリル系連結基であることがより好ましい。

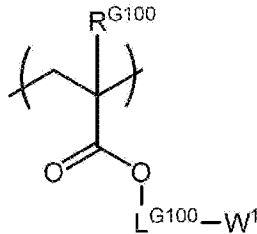
[0154] L^{G100} が表す 2 価の連結基としては、アルキレン基 (好ましくは炭素数 1 ~ 12 のアルキレン基)、アリーレン基 (好ましくは炭素数 6 ~ 20 のアリーレン基)、 $-NH-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $OCO-$ 、 $-S-$ およびこれらの 2 以上を組み合わせる基が挙げら

れる。

[0155] W^1 が表すグラフト鎖としては、上述したグラフト鎖が挙げられる。

[0156] グラフト鎖を有する繰り返し単位は、式 (G-101) で表される繰り返し単位であることが好ましい。

[化18]



(G-101)

[0157] 式中、 R^G は、水素原子またはアルキル基を表し、 L^{G100} は単結合または2価の連結基を表し、 W^1 はグラフト鎖を表す。

[0158] 式 (G-101) の L^{G100} および W^1 は、式 (G-100) の L^{G100} および W^1 と同義である。

式 (G-101) の R^{G100} が表すアルキル基の炭素数は、1~10であることが好ましく、1~5であることがより好ましく、1~3であることが更に好ましい。アルキル基は、直鎖、分岐、環状のいずれでもよいが、直鎖であることが好ましい。 R^{G100} は水素原子またはメチル基であることが好ましく、メチル基であることがより好ましい。

[0159] グラフト鎖を有する繰り返し単位の重量平均分子量は、1000以上であることが好ましく、1000~10000であることがより好ましく、1000~7500であることが更に好ましい。なお、本明細書において、グラフト鎖を有する繰り返し単位の重量平均分子量は、同繰り返し単位の重合に用いた原料モノマーの重量平均分子量から算出した値である。例えば、グラフト鎖を有する繰り返し単位は、マクロモノマーを重合することで形成できる。ここで、マクロモノマーとは、ポリマー末端に重合性基が導入された高分子化合物を意味する。マクロモノマーを用いてグラフト鎖を有する繰り返し

し単位を形成した場合においては、マクロモノマーの重量平均分子量がグラフト鎖を有する繰り返し単位に該当する。

[0160] 樹脂 a がグラフト鎖を有する繰り返し単位を含む樹脂である場合、樹脂 a の全質量中におけるグラフト鎖を有する繰り返し単位の含有量は、1～90質量%であることが好ましい。上限は、80質量%以下であることが好ましく、70質量%以下であることがより好ましく、75質量%以下であることが更に好ましく、60質量%以下であることがより一層好ましい。下限は、5質量%以上であることが好ましく、10質量%以上であることがより好ましい。

[0161] 樹脂 a がグラフト鎖を有する繰り返し単位を有する樹脂である場合、樹脂 a は、グラフト鎖を有する繰り返し単位の他に、更に上述した式 (1) で表される部分構造を有する繰り返し単位を含むことが好ましい。

[0162] 式 (1) で表される部分構造を有する繰り返し単位は、上述した式 (1-1) で表される繰り返し単位および式 (1-2) で表される繰り返し単位 (繰り返し単位 (1)) であることが好ましい。また、樹脂 a の全質量中における繰り返し単位 (1) の含有量は、1～80質量%であることが好ましい。上限は、75質量%以下であることが好ましく、70質量%以下であることがより好ましい。下限は、5質量%以上であることが好ましく、10質量%以上であることがより好ましい。

[0163] 樹脂 a がグラフト鎖を有する繰り返し単位を有する樹脂である場合、樹脂 a は、更に酸基を有する繰り返し単位を含むことが好ましい。この態様によれば、より優れた硬化性を有する組成物とすることができる。また、酸基を有する繰り返し単位は、上述した式 (2-1) で表される繰り返し単位および式 (2-2) で表される繰り返し単位から選ばれる少なくとも1種の繰り返し単位 (繰り返し単位 (2)) であることが好ましい。また、樹脂 a の全質量中における繰り返し単位 (2) の含有量は、1～80質量%であることが好ましい。上限は、75質量%以下であることが好ましく、70質量%以下であることがより好ましい。下限は、5質量%以上であることが好ましく

、10質量%以上であることがより好ましい。

[0164] 樹脂aがグラフト鎖を有する繰り返し単位を有する樹脂である場合、樹脂aは、更に上述した式(3-1)で表される繰り返し単位を含むことも好ましい。この態様によれば、耐熱性とテープ剥離耐性をより向上させることができる。また、樹脂aの全質量中における式(3-1)で表される繰り返し単位の含有量は、1~80質量%であることが好ましい。上限は、75質量%以下であることが好ましく、70質量%以下であることがより好ましい。下限は、5質量%以上であることが好ましく、10質量%以上であることがより好ましい。

[0165] 樹脂aの具体例としては、後述の実施例における樹脂B-1~B-32、D-1~D-11等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0166] 樹脂aの重量平均分子量は、3000~120000であることが好ましく、5000~120000であることがより好ましく、8000~120000であることが更に好ましい。樹脂aの重量平均分子量が上記範囲であれば、製膜時に適切な相分離サイズになりやすく、散乱性をより向上させることができる。上限は、80000以下であることが好ましく、60000以下であることがより好ましい。下限は、9000以上であることが好ましく、10000以上であることがより好ましい。

[0167] 樹脂aのエチレン性不飽和結合含有基価は0.05~2.1mmol/gであることが好ましく、0.1~2.0mmol/gであることがより好ましい。樹脂aのエチレン性不飽和結合含有基価が上記範囲であれば、硬化性が良好であり、アンダーカットの発生などをより抑制することができる。上限は、1.9mmol/g以下であることが好ましく、1.8mmol/g以下であることがより好ましい。下限は、0.2mmol/g以上であることが好ましく、0.3mmol/g以上であることがより好ましい。

なお、樹脂のエチレン性不飽和結合含有基価は、樹脂の固形分1gあたりのエチレン性不飽和結合含有基価のモル量を表した数値である。樹脂のエチレン性不飽和結合含有基価は、樹脂の合成に用いた原料から算出できるもの

については仕込みの原料から算出した値を用いる。また、樹脂のエチレン性不飽和結合含有基価について、樹脂の合成に用いた原料から算出ができないものについては、加水分解法を用いて測定した値を用いる。具体的には、アルカリ処理によって樹脂からエチレン性不飽和結合含有基部位の成分 (a) を取り出し、その含有量を高速液体クロマトグラフィー (HPLC) により測定し、下記式から算出する。また、樹脂から上記成分 (a) をアルカリ処理で抽出することができない場合においては、NMR法 (核磁気共鳴) にて測定した値を用いる。

樹脂のエチレン性不飽和結合含有基価 $[\text{mmol/g}] = (\text{成分 (a) の含有量} [\text{ppm}] / \text{成分 (a) の分子量} [\text{g/mol}]) / (\text{樹脂の秤量値} [\text{g}] \times (\text{樹脂の固形分濃度} [\text{質量\%}] / 100) \times 10)$

[0168] 樹脂 a の酸価は、 $10 \sim 250 \text{ mg KOH/g}$ であることが好ましく、 $20 \sim 200 \text{ mg KOH/g}$ であることがより好ましい。樹脂 a の酸価が上記範囲であれば、製膜時に適切な相分離サイズになりやすく、散乱性をより向上させることができる。上限は、 180 mg KOH/g 以下であることが好ましく、 170 mg KOH/g 以下であることがより好ましい。下限は、 30 mg KOH/g 以上であることが好ましく、 40 mg KOH/g 以上であることがより好ましい。

また、樹脂 a が分散剤である場合には、樹脂 a の酸価は $80 \sim 250 \text{ mg KOH/g}$ であることが好ましい。上限は、 200 mg KOH/g 以下であることが好ましく、 180 mg KOH/g 以下であることがより好ましく、 170 mg KOH/g 以下であることが更に好ましい。下限は、 90 mg KOH/g 以上であることが好ましく、 100 mg KOH/g 以上であることがより好ましく、 120 mg KOH/g 以上であることが更に好ましい。

また、樹脂 a がバインダーである場合には、樹脂 a の酸価は $10 \sim 150 \text{ mg KOH/g}$ であることが好ましい。上限は、 130 mg KOH/g 以下であることが好ましく、 110 mg KOH/g 以下であることがより好ましく、 90 mg KOH/g 以下であることが更に好ましい。下限は、 20 mg

KOH/g以上であることが好ましく、30mg KOH/g以上であることがより好ましく、40mg KOH/g以上であることが更に好ましい。

[0169] 樹脂aの含有量は、組成物の全固形分中、5～70質量%であることが好ましい。上限は、60質量%以下であることが好ましく、50質量%以下であることがより好ましい。下限は、10質量%以上であることが好ましく、15質量%以上であることがより好ましい。

また、組成物に含まれる樹脂全量中における樹脂aの含有量は、10～100質量%であることが好ましく、20～100質量%であることがより好ましく、30～100質量%であることが更に好ましい。

本発明の組成物は、樹脂aを1種類のみ含んでいてもよいし、2種類以上含んでいてもよい。樹脂aを2種類以上含む場合は、それらの合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0170] (樹脂b)

本発明の組成物における膜形成成分は、上記樹脂aとは異なる樹脂である樹脂bを更に含むことができる。なお、樹脂bは、樹脂aに該当しない樹脂である。すなわち、樹脂bは上述した式(1)で表される部分構造を含まない樹脂である。樹脂bは、粒子の分散剤であってもよく、バインダーであってもよい。

[0171] 樹脂bとしては、公知の樹脂を任意に使用できる。例えば、(メタ)アクリル樹脂、(メタ)アクリルアミド樹脂、エポキシ樹脂、エン・チオール樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリフェニレン樹脂、ポリアリーレンエーテルフォスフィンオキシド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリオレフィン樹脂、環状オレフィン樹脂、ポリエステル樹脂、スチレン樹脂、シリコーン樹脂、ウレタン樹脂などが挙げられる。

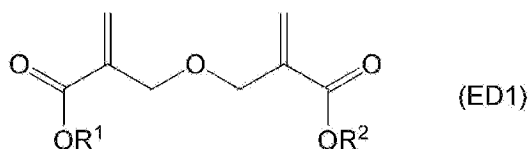
[0172] 樹脂bの重量平均分子量は、2000～2000000が好ましい。上限は、1000000以下が好ましく、500000以下がより好ましい。下限は、3000以上が好ましく、4000以上がより好ましく、5000以

上が更に好ましい。

[0173] 樹脂bとしては、酸基を有する樹脂を用いることができる。酸基を有する樹脂としては、酸基を有する繰り返し単位を有する樹脂などが挙げられる。酸基としては、例えば、カルボキシ基、リン酸基、スルホ基、フェノール性ヒドロキシ基などが挙げられ、カルボキシ基が好ましい。酸基を有する樹脂の酸価は、30～500 mg KOH/g が好ましい。下限は、50 mg KOH/g 以上がより好ましく、70 mg KOH/g 以上が更に好ましい。上限は、400 mg KOH/g 以下がより好ましく、200 mg KOH/g 以下がさらに好ましく、150 mg KOH/g 以下が特に好ましく、120 mg KOH/g 以下が最も好ましい。酸基を有する樹脂については、特開2012-208494号公報の段落番号0558～0571（対応する米国特許出願公開第2012/0235099号明細書の段落番号0685～0700）の記載、特開2012-198408号公報の段落番号0076～0099の記載を参酌でき、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

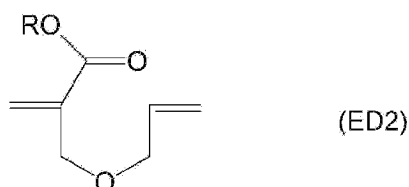
[0174] 樹脂bとしては、下記式（ED1）で示される化合物および／または下記式（ED2）で表される化合物（以下、これらの化合物を「エーテルダイマー」と称することもある。）由来の繰り返し単位を含む樹脂を用いることができる。

[0175] [化19]



[0176] 式（ED1）中、R¹およびR²は、それぞれ独立して、水素原子または置換基を有していてもよい炭素数1～25の炭化水素基を表す。

[化20]

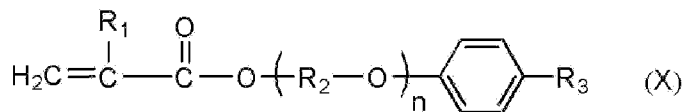


式 (ED2) 中、R は、水素原子または炭素数 1～30 の有機基を表す。
式 (ED2) の具体例としては、特開 2010-168539 号公報の記載を参酌できる。

[0177] エーテルダイマーの具体例については、特開 2013-029760 号公報の段落番号 0317 を参酌することができ、この内容は本明細書に組み込まれる。

[0178] 樹脂 b としては、下記式 (X) で示される化合物に由来する繰り返し単位を含む樹脂を用いることができる。

[化21]



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

[0179] 樹脂 b としては、グラフト鎖を有する繰り返し単位を含む樹脂を用いることもできる。樹脂がグラフト鎖を有する繰り返し単位を含むことにより、グラフト鎖による立体障害により、組成物中での粒子の凝集などをより効果的に抑制でき、優れた保存安定性が得られる。また、製膜時に膜中に相分離構造を形成しやすくできる。グラフト鎖を有する繰り返し単位を含む樹脂は、分散剤として用いてもよく、バインダーとして用いてもよい。

[0180] グラフト鎖は、ポリエーテル構造、ポリエステル構造、ポリ(メタ)アクリル構造、ポリスチレン構造、ポリウレタン構造、ポリウレア構造およびポリアミド構造から選ばれる少なくとも 1 種の構造の繰り返し単位を含むことが好ましく、ポリエーテル構造、ポリエステル構造、ポリ(メタ)アクリル構造およびポリスチレン構造から選ばれる少なくとも 1 種の構造の繰り返し単位を含むことがより好ましく、ポリエーテル構造またはポリエステル構造の繰り返し単位を含むことが更に好ましく、ポリエステル構造の繰り返し単

位を含むことが特に好ましい。

[0181] グラフト鎖を有する繰り返し単位としては、上述した式 (G-100) で表される繰り返し単位が挙げられる。

[0182] グラフト鎖を有する繰り返し単位を含む樹脂中におけるグラフト鎖を有する繰り返し単位の含有量は、10~90質量%であることが好ましい。上限は、80質量%以下であることが好ましく、70質量%以下であることがより好ましい。下限は、15質量%以上であることが好ましく、20質量%以上であることがより好ましい。

[0183] グラフト鎖を有する繰り返し単位を含む樹脂は、更に酸基を有する繰り返し単位を含むことが好ましい。酸基を有する繰り返し単位が有する酸基としては、例えば、カルボキシ基、リン酸基、スルホ基、フェノール性ヒドロキシ基などが挙げられ、カルボキシ基が好ましい。また、酸基を有する繰り返し単位は上述した式 (2-1) で表される繰り返し単位および式 (2-2) で表される繰り返し単位から選ばれる少なくとも1種の繰り返し単位 (繰り返し単位 (2)) であることが好ましい。グラフト鎖を有する繰り返し単位を含む樹脂中における酸基を有する繰り返し単位の含有量は、1~50質量%であることが好ましい。上限は、40質量%以下であることが好ましく、35質量%以下であることがより好ましい。下限は、3質量%以上であることが好ましく、5質量%以上であることがより好ましい。

[0184] グラフト鎖を有する繰り返し単位を含む樹脂は、更に、重合性基を有する繰り返し単位を含んでもよい。重合性基としては、エチレン性不飽和結合含有基や、エポキシ基、オキセタン基などの環状エーテル基が挙げられる。グラフト鎖を有する繰り返し単位を含む樹脂中における重合性基を有する繰り返し単位の含有量は、1~50質量%であることが好ましい。上限は、40質量%以下であることが好ましく、35質量%以下であることがより好ましい。下限は、3質量%以上であることが好ましく、5質量%以上であることがより好ましい。

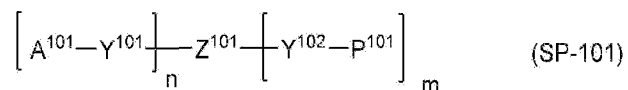
[0185] グラフト鎖を有する繰り返し単位を含む樹脂は、更に、グラフト鎖、酸基

及び架橋性基のいずれも有さない繰り返し単位を含むことが好ましい。この態様によれば、膜中で相分離サイズが過剰に大きくなるのを抑制でき、より光散乱性に優れた膜を形成することができる。グラフト鎖、酸基及び架橋性基のいずれも有さない繰り返し単位としては、上述した式(3-1)で表される繰り返し単位が挙げられる。グラフト鎖を有する繰り返し単位を含む樹脂中におけるグラフト鎖、酸基及び架橋性基のいずれも有さない繰り返し単位の含有量は、1~50質量%であることが好ましい。上限は、40質量%以下であることが好ましく、35質量%以下であることがより好ましい。下限は、3質量%以上であることが好ましく、5質量%以上であることがより好ましい。

[0186] 樹脂bとして用いられるグラフト鎖を有する繰り返し単位を含む樹脂の重量平均分子量は、10000~50000であることが好ましく、12000~40000であることがより好ましく、13000~36000であることが更に好ましい。

[0187] 樹脂bとしては、3価以上の連結基に複数個のポリマー鎖が結合した構造の樹脂を用いることもできる。このような樹脂としては、式(SP-101)で表される構造の樹脂(以下、樹脂(SP-101)ともいう)が挙げられる。樹脂(SP-101)は、分散剤として好ましく用いることができるが、バインダーとして用いてもよい。

[化22]



式中、 Z^{101} は、 $(m+n)$ 価の連結基を表し、

Y^{101} および Y^{102} は、それぞれ独立して単結合または連結基を表し、

A^{101} は、複素環基、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、炭素数4以上の炭化水素基、アルコキシシリル基、エポキシ基、イソシアネート基およびヒドロキシ基から選ばれる官能基を含む基を表し、

P^{101} は、ポリマー鎖を表し、
 n は1～20を表し、 m は2～20を表し、 $m+n$ は3～21であり、
 n 個の Y^{101} および A^{101} はそれぞれ同一であってもよく、異なってもよく、
 m 個の Y^{102} および P^{101} はそれぞれ同一であってもよく、異なってもよい。

[0188] 式(SP-101)の Z^{101} 、 A^{101} 、 Y^{101} 、 Y^{102} 、 m 、 n 、 $m+n$ の詳細は、上述した式(SP-1)の Z^{101} 、 A^{101} 、 Y^{101} 、 Y^{102} 、 m 、 n 、 $m+n$ で説明した内容と同様であり、好ましい範囲も同様である。

[0189] 式(SP-101)において、 P^{101} はポリマー鎖を表す。 P^{101} が表すポリマー鎖としては、ポリエーテル構造、ポリエステル構造、ポリ(メタ)アクリル構造、ポリスチレン構造、ポリウレタン構造、ポリウレア構造およびポリアミド構造から選ばれる少なくとも1種の構造の繰り返し単位を含むことが好ましく、ポリエーテル構造、ポリエステル構造、ポリ(メタ)アクリル構造およびポリスチレン構造から選ばれる少なくとも1種の構造の繰り返し単位を含むことがより好ましく、ポリ(メタ)アクリル構造およびポリスチレン構造から選ばれる少なくとも1種の構造の繰り返し単位を含むことが更に好ましく、ポリ(メタ)アクリル構造の繰り返し単位を含むことが特に好ましい。

[0190] ポリエステル構造の繰り返し単位としては、上述した式(G-1)、式(G-4)または式(G-5)で表される構造の繰り返し単位が挙げられる。ポリエーテル構造の繰り返し単位としては、上述した式(G-2)で表される構造の繰り返し単位が挙げられる。ポリ(メタ)アクリル構造の繰り返し単位としては、上述した式(G-3)で表される構造の繰り返し単位が挙げられる。ポリスチレン構造の繰り返し単位としては、上述した式(G-6)で表される構造の繰り返し単位が挙げられる。

[0191] P^{101} における、前述の繰り返し単位の繰り返し数は、3～2000であることが好ましい。上限は、1500以下であることが好ましく、1000以

下であることがより好ましい。下限は、5以上であることが好ましく、7以上であることがより好ましい。また、P¹⁰¹は、酸基を有する繰り返し単位を含むことも好ましい。また、P¹⁰¹を構成する全繰り返し単位中における、酸基を有する繰り返し単位の含有量は、10～80質量%であることが好ましい。下限は、15質量%以上であることが好ましく、20質量%以上であることがより好ましい。上限は、70質量%以下であることが好ましく、60質量%以下であることがより好ましい。

[0192] P¹⁰¹が表すポリマー鎖の重量平均分子量は、1000以上であることが好ましく、1000～10000であることがより好ましい。上限は、9000以下であることが好ましく、6000以下であることがより好ましく、3000以下であることが更に好ましい。下限は、1200以上であることが好ましく、1400以上であることがより好ましい。なお、P¹⁰¹の重量平均分子量は、同ポリマー鎖の導入に用いた原料の重量平均分子量から算出した値である。

[0193] 樹脂bとして用いられる3価以上の連結基に複数個のポリマー鎖が結合した構造の樹脂の重量平均分子量は、5000～20000であることが好ましく、6000～18000であることがより好ましく、7000～15000であることが更に好ましい。

[0194] 樹脂(SP-101)の具体例としては、特開2013-043962号公報の段落番号0196～0209に記載された高分子化合物C-1～C-31、特開2014-177613号公報の段落番号0256～0269に記載された高分子化合物(C-1)～(C-61)、国際公開第2018/163668号の段落番号0061に記載された構造の樹脂が挙げられ、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

[0195] 樹脂bは、市販品としても入手可能であり、そのような具体例としては、ビックケミー社製のDisperbykシリーズ(例えば、Disperbyk-111、2001など)、日本ルーブリゾール(株)製のソルスパーズシリーズ(例えば、ソルスパーズ20000、76500など)、味の素

ファインテクノ（株）製のアジスパーシリーズ等が挙げられる。また、特開2012-137564号公報の段落番号0129に記載された製品、特開2017-194662号公報の段落番号0235に記載された製品を樹脂bとして用いることもできる。

[0196] 樹脂bの含有量は、上述した樹脂aの100質量部に対して150質量部以下であることが好ましく、140質量部以下であることがより好ましく、130質量部以下であることが更に好ましい。下限は、10質量部以上であることが好ましく、20質量部以上であることがより好ましい。本発明の組成物は、樹脂bを1種類のみ含んでいてもよいし、2種類以上含んでいてもよい。樹脂bを2種類以上含む場合は、それらの合計量が上記範囲となることが好ましい。

また、本発明の組成物は、樹脂bを実質的に含有しないものであってもよい。なお、本発明の組成物が樹脂bを実質的に含有しない場合とは、組成物の全固形分中における樹脂bの含有量が、0.5質量%以下であることを意味し、0.1質量%以下であることが好ましく、樹脂bを含有しないことが更に好ましい。

[0197] [重合性モノマー]

膜形成成分は重合性モノマーを含有するものであってもよい。重合性モノマーとしては、ラジカル、酸あるいは熱により架橋可能な公知の化合物を用いることができる。例えば、エチレン性不飽和結合含有基を有する化合物、環状エーテル基を有する化合物等が挙げられる。エチレン性不飽和結合含有基としては、ビニル基、(メタ)アリル基、(メタ)アクリロイル基および(メタ)アクリロイルオキシ基などが挙げられる。環状エーテル基としては、エポキシ基、オキセタニル基などが挙げられる。重合性モノマーは、ラジカル重合性モノマーまたはカチオン重合性モノマーが好ましく、ラジカル重合性モノマーがより好ましい。

[0198] また、本発明で用いられる重合性モノマーは環構造を含む重合性モノマーであってもよく、その場合、環構造を含むラジカル重合性モノマーであるこ

とがより好ましい。環構造を含む重合性モノマーとして環構造を含むものを用いた場合においては、樹脂との相分離を生じやすい傾向にある。特に、環構造を含むラジカル重合性モノマーを用いた場合においては上記の効果が顕著である。重合性モノマーに含まれる環構造は、上記効果がより顕著に得られやすいという理由から脂肪族環であることが好ましい。また、脂肪族環は、脂肪族架橋環であることが好ましい。脂肪族架橋環とは、1つの脂肪族環において、互いに隣接しない2個以上の原子が連結した構造の脂肪族環のことである。脂肪族架橋環の具体例としては、トリシクロデカン環、アダマンタン環などが挙げられ、トリシクロデカン環であることが好ましい。重合性モノマー中に含まれる環構造の数は、モノマーの運動性の観点から1~5個であることが好ましく、1~3個であることがより好ましく、1個であることがより好ましい。環構造を含むラジカル重合性モノマーの具体例としては、ジメチロールトリシクロデカンジアクリレート、1,3-アダマンタンジオールジアクリレートなどが挙げられる。

[0199] ラジカル重合性モノマーとしては、ラジカルの作用により重合可能な化合物であればよく、特に限定はない。ラジカル重合性モノマーとしては、エチレン性不飽和結合含有基を有する化合物が好ましく、エチレン性不飽和結合含有基を2個以上有する化合物がより好ましく、エチレン性不飽和結合含有基を3個以上有する化合物が更に好ましい。エチレン性不飽和結合含有基の個数の上限は、たとえば、15個以下が好ましく、6個以下がより好ましい。エチレン性不飽和結合含有基としては、ビニル基、スチレン基、(メタ)アリル基、(メタ)アクリロイル基および(メタ)アクリロイルオキシ基などが挙げられ、(メタ)アクリロイル基および(メタ)アクリロイルオキシ基であることが好ましい。ラジカル重合性モノマーは、3~15官能の(メタ)アクリレート化合物であることが好ましく、3~6官能の(メタ)アクリレート化合物であることがより好ましい。また、ラジカル重合性モノマーは環構造を含むものであることも好ましい。

[0200] ラジカル重合性モノマーの分子量は、200~3000であることが好ま

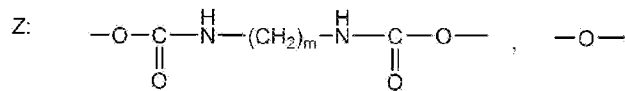
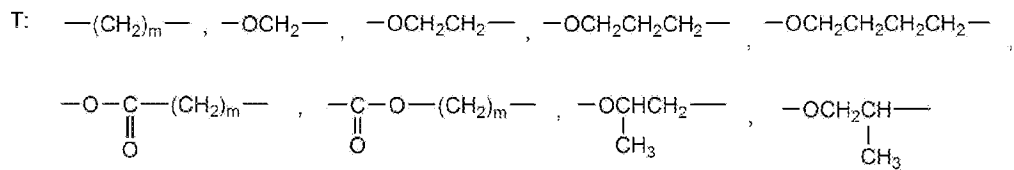
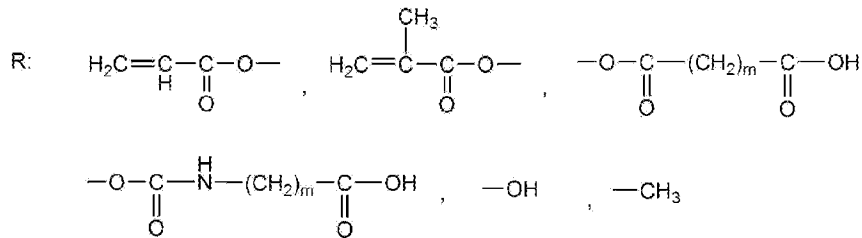
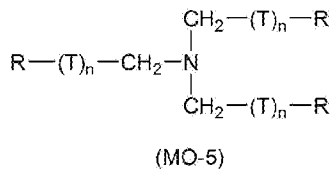
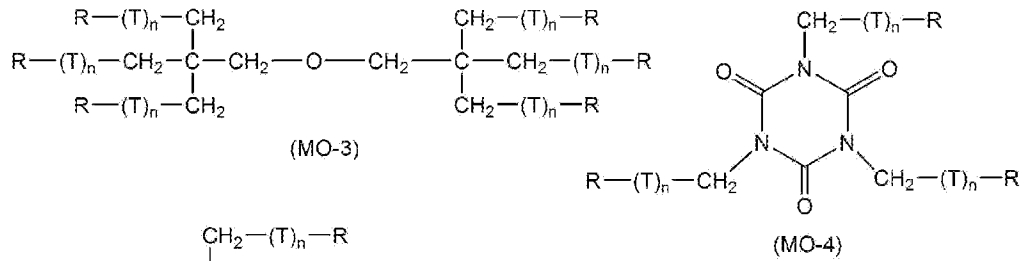
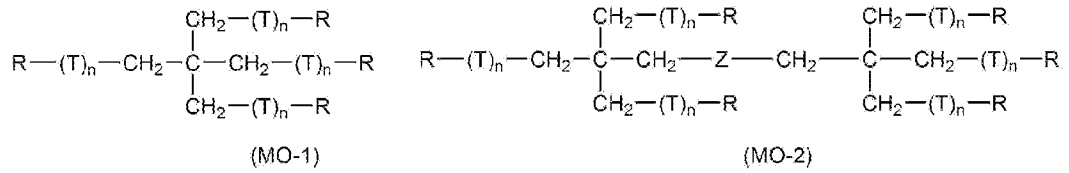
しい。分子量の上限は、2500以下が好ましく、2000以下が更に好ましい。分子量の下限は、250以上が好ましく、300以上が更に好ましい。

[0201] ラジカル重合性モノマーは、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結合含有基を持つ化合物であることも好ましい。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クリレート；ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールエタントリ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、ヘキサンジオール(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(アクリロイルオキシプロピル)エーテル、トリ(アクリロイルオキシエチル)イソシアヌレート及びこれらの混合物を挙げることができ、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレートであることが好ましい。

[0202] ラジカル重合性モノマーとしては、式(MO-1)～式(MO-5)で表される化合物も好適に用いることができる。なお、式中、Tがオキシアルキレン基の場合には、Tにおける炭素原子側の末端がRに結合する。

[0203]

[化23]



[0204] 上記式において、nは0～14であり、mは1～8である。同一分子内に複数存在するR、T、は、各々同一であっても、異なってもよい。式(MO-1)～(MO-5)で表される化合物の各々において、複数存在するRの少なくとも1つは、 $-\text{OC}(=\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2$ 、又は、 $-\text{OC}(=\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ で表される基を表す。式(MO-1)～(MO-5)で

表される化合物の具体例としては、特開2007-269779号公報の段落番号0248~0251に記載されている化合物が挙げられ、この内容は本明細書に組み込まれる。

[0205] ラジカル重合性モノマーとしては、ジペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート（市販品としてはKAYARAD D-330；日本化薬（株）製）、ジペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート（市販品としてはKAYARAD D-320；日本化薬（株）製）、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート（市販品としてはKAYARAD D-310；日本化薬（株）製）、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート（市販品としてはKAYARAD DPHA；日本化薬（株）製、NKエステルA-DPH-12E；新中村化学工業（株）製）、およびこれらの（メタ）アクリロイル基がエチレングリコールおよび／またはプロピレングリコール残基を介して結合している構造の化合物（例えば、サートマー社から市販されている、SR454、SR499）、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（株）製）、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート（新中村化学工業（株）製、NKエステルA-TMMT）、1,6-ヘキサジオールジアクリレート（日本化薬（株）製、KAYARAD HDDA）、KAYARAD RP-1040（日本化薬（株）製）、アロニックスTO-2349（東亜合成（株）製）、NKオリゴUA-7200（新中村化学工業（株）製）、8UH-1006、8UH-1012（大成ファインケミカル（株）製）、ライトアクリレートPOB-A0（共栄社化学（株）製）などを用いることもできる。

[0206] また、ラジカル重合性モノマーとして、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンプロピレンオキシド変性トリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンエチレンオキシド変性トリ（メタ）アクリレート、イソシアヌル酸エチレンオキシド変性トリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレートなどの3官能

の(メタ)アクリレート化合物を用いることも好ましい。3官能の(メタ)アクリレート化合物の市販品としては、アロニックスM-309、M-310、M-321、M-350、M-360、M-313、M-315、M-306、M-305、M-303、M-452、M-450(東亜合成(株)製)、NKエステル A9300、A-GLY-9E、A-GLY-20E、A-TMM-3、A-TMM-3L、A-TMM-3LM-N、A-TMPT、TMPT(新中村化学工業(株)製)、KAYARAD GPO-303、TMPTA、THE-330、TPA-330、PET-30(日本化薬(株)製)などが挙げられる。

[0207] ラジカル重合性モノマーは、カルボキシ基、スルホ基、リン酸基等の酸基を有していてもよい。酸基を有するラジカル重合性モノマーとしては、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などが挙げられる。市販品としては、例えば、東亜合成株式会社製のアロニックスシリーズのM-305、M-510、M-520などが挙げられる。酸基を有するラジカル重合性モノマーの酸価は、0.1~40mg KOH/gが好ましい。下限は5mg KOH/g以上が好ましい。上限は、30mg KOH/g以下が好ましい。

[0208] カチオン重合性モノマーとしては、カチオン重合性基を有する化合物が挙げられる。カチオン重合性基としては、エポキシ基、オキセタニル基などの環状エーテル基などが挙げる。カチオン重合性モノマーは、環状エーテル基を有する化合物であることが好ましく、エポキシ基を有する化合物(エポキシ化合物ともいう)であることがより好ましい。

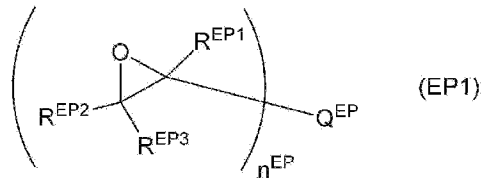
[0209] カチオン重合性モノマーの分子量は、200~3000であることが好ましい。分子量の上限は、2500以下が好ましく、2000以下が更に好ましい。分子量の下限は、250以上が好ましく、300以上が更に好ましい。

[0210] エポキシ化合物としては、1分子内にエポキシ基を1個以上有する化合物が挙げられ、エポキシ基を2個以上有する化合物が好ましい。エポキシ基は

、1分子内に1～100個有することが好ましい。エポキシ基の上限は、例えば、10個以下とすることもでき、5個以下とすることもできる。エポキシ基の下限は、2個以上が好ましい。

[0211] エポキシ化合物としては、下記式 (EP1) で表される化合物が挙げられる。

[化24]



[0212] 式 (EP1) 中、 $R^{EP1} \sim R^{EP3}$ は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子またはアルキル基を表す。アルキル基は、環状構造を有するものであってもよく、また、置換基を有していてもよい。 R^{EP1} と R^{EP2} 、 R^{EP2} と R^{EP3} は、互いに結合して環構造を形成していてもよい。 Q^{EP} は単結合または n^{EP} 価の有機基を表す。 $R^{EP1} \sim R^{EP3}$ は、 Q^{EP} と結合して環構造を形成していてもよい。 n^{EP} は2以上の整数を表し、好ましくは2～10であり、より好ましくは2～6である。但し Q^{EP} が単結合の場合、 n^{EP} は2である。 $R^{EP1} \sim R^{EP3}$ 、 Q^{EP} の詳細について、特開2014-089408号公報の段落番号0087～0088の記載を参酌でき、この内容は本明細書に組み込まれる。式 (EP1) で表される化合物の具体例としては、特開2014-089408号公報の段落0090に記載の化合物、特開2010-054632号公報の段落番号0151に記載の化合物が挙げられ、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

[0213] カチオン重合性モノマーとしては、市販品を用いることもできる。例えば、(株) ADEKA製のアデカグリシロールシリーズ (例えば、アデカグリシロール ED-505 など)、(株) ダイセル製のエポリードシリーズ (例えば、エポリード GT401 など) などが挙げられる。

[0214] 重合性モノマーの含有量は、組成物の全固形分中0.1～40質量%であ

ることが好ましい。下限は、0.5質量%以上であることが好ましく、1質量%以上であることがより好ましい。上限は、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い。重合性モノマーは、1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。重合性モノマーを2種以上併用する場合は、合計量が上記範囲となることが好ましい。また、重合性モノマーを2種併用する場合は、ラジカル重合性モノマーのみを2種以上用いてもよく、ラジカル重合性モノマーとカチオン重合性モノマーとを併用してもよい。

[0215] また、重合性モノマーと樹脂との合計の含有量は、組成物の全固形分中10～90質量%であることが好ましい。上限は、80質量%以下であることが好ましく、75質量%以下であることがより好ましく、70質量%以下であることが更に好ましい。下限は、20質量%以上であることが好ましく、30質量%以上であることがより好ましい。

[0216] また、重合性モノマーと樹脂との比率は、樹脂100質量部に対して重合性モノマーが10～400質量部であることが好ましい。下限は、15質量部以上が好ましく、20質量部以上がより好ましい。上限は、380質量部以下が好ましく、350質量部以下がより好ましい。

[0217] <<溶剤>>

本発明の組成物は、溶剤を含有する。溶剤としては、有機溶剤が挙げられる。溶剤は、各成分の溶解性や組成物の塗布性を満足すれば基本的には特に制限はない。有機溶剤としては、エステル系溶剤、ケトン系溶剤、アルコール系溶剤、アミド系溶剤、エーテル系溶剤、炭化水素系溶剤などが挙げられる。これらの詳細については、国際公開第2015/166779号の段落番号0223の記載を参酌でき、この内容は本明細書に組み込まれる。また、環状アルキル基が置換したエステル系溶剤、環状アルキル基が置換したケトン系溶剤も好ましく用いることもできる。有機溶剤の具体例としては、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸シクロヘキシル、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、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、2-メトキシエタノール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、3-メトキシプロピルアセテート、N, N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、 γ -ブチロラクトン、乳酸メチル、乳酸エチル、ブチルジグリコールアセテート、3-メトキシブチルアセテート、3-メトキシ-N, N-ジメチルプロパンアミド、3-ブトキシ-N, N-ジメチルプロパンアミド、ガンマブチロラクトン、スルホラン、アニソール、1, 4-ジアセトキシブタン、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、二酢酸ブタン-1, 3-ジイル、ジプロピレングリコールメチルエーテルアセテート、2-メトキシプロピルアセテート、2-メトキシ-1-プロパノール、イソプロピルアルコールなどが挙げられる。これらの有機溶剤は、単独にて、又は混合して使用することができる。

[0218] 本発明においては、金属含有量の少ない有機溶剤を用いることが好ましく、有機溶剤の金属含有量は、例えば10質量ppb (parts per billion) 以下であることが好ましい。必要に応じて質量ppt (parts per trillion) レベルの有機溶剤を用いてもよく、そのような有機溶剤は例えば東洋合成社が提供している（化学工業日報、2015年11月13日）。

[0219] 有機溶剤から金属等の不純物を除去する方法としては、例えば、蒸留（分

子蒸留や薄膜蒸留等) やフィルタを用いたろ過を挙げることができる。ろ過に用いるフィルタのフィルタ孔径としては、 $10\ \mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $5\ \mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $3\ \mu\text{m}$ 以下が更に好ましい。フィルタの材質は、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレンまたはナイロンが好ましい。

[0220] 有機溶剤は、異性体（原子数が同じであるが構造が異なる化合物）が含まれていてもよい。また、異性体は、1種のみが含まれていてもよいし、複数種含まれていてもよい。

[0221] 有機溶剤中の過酸化物の含有率は $0.8\ \text{mmol/L}$ 以下であることが好ましく、過酸化物を実質的に含まないことがより好ましい。

[0222] 組成物中における溶剤の含有量は $10\sim 95$ 質量%であることが好ましい。下限は、 20 質量%以上であることが好ましく、 30 質量%以上であることがより好ましく、 40 質量%以上であることが更に好ましい。上限は、 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く、 80 質量%以下であることが更に好ましい。溶剤は、1種のみを用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。溶剤を2種以上併用する場合は、それらの合計が上記範囲であることが好ましい。

[0223] <<光重合開始剤>>

本発明の組成物は、光重合開始剤を含有することができる。光重合開始剤としては、光ラジカル重合開始剤、光カチオン重合開始剤などが挙げられる。重合性モノマーの種類に応じて選択して用いることが好ましい。重合性モノマーとしてラジカル重合性モノマーを用いた場合においては、光重合開始剤として光ラジカル重合開始剤を用いることが好ましい。また、重合性モノマーとしてカチオン重合性モノマーを用いた場合においては、光重合開始剤として光カチオン重合開始剤を用いることが好ましい。光重合開始剤としては、特に制限はなく、公知の光重合開始剤の中から適宜選択することができる。例えば、紫外領域から可視領域の光線に対して感光性を有する化合物が好ましい。

[0224] 光重合開始剤の含有量は、組成物の全固形分中 $0.1\sim 30$ 質量%である

ことが好ましく、0.5～20質量%であることがより好ましく、1～15質量%であることが更に好ましい。本発明の組成物は、光重合開始剤を1種類のみ含んでいてもよいし、2種類以上含んでいてもよい。光重合開始剤を2種類以上含む場合は、それらの合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0225] (光ラジカル重合開始剤)

光ラジカル重合開始剤としては、ハロゲン化炭化水素誘導体（例えば、トリアジン骨格を有する化合物、オキサジアゾール骨格を有する化合物など）、アシルホスフィン化合物、ヘキサアリールビイミダゾール化合物、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、 α -ヒドロキシケトン化合物、 α -アミノケトン化合物などが挙げられる。光重合開始剤は、露光感度の観点から、トリハロメチルトリアジン化合物、ベンジルジメチルケタール化合物、 α -ヒドロキシケトン化合物、 α -アミノケトン化合物、アシルホスフィン化合物、ホ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、ヘキサアリールビイミダゾール化合物、オニウム化合物、ベンゾチアゾール化合物、ベンゾフェノン化合物、アセトフェノン化合物、シクロペンタジエン-ベンゼン-鉄錯体、ハロメチルオキサジアゾール化合物および3-アリール置換クマリン化合物であることが好ましく、オキシム化合物、 α -ヒドロキシケトン化合物、 α -アミノケトン化合物、および、アシルホスフィン化合物から選ばれる化合物であることがより好ましく、オキシム化合物であることが更に好ましい。また、光重合開始剤としては、特開2014-130173号公報の段落0065～0111に記載された化合物、特許第6301489号公報に記載された化合物、MATERIAL STAGE 37～60p, vol. 19, No. 3, 2019に記載されたパーオキサイド系光重合開始剤、国際公開第2018/221177号に記載の光重合開始剤、国際公開第2018/110179号に記載の光重合開始剤、特開2019-043864号公報に記載の光重合開始剤、特開2019-044030号公報に記載の光重合開始剤、特開2019-167313号公報に記載の過酸化物系開始剤、特開202

0-055992号公報に記載のオキサゾリジン基を有するアミノアセトフェノン系開始剤、特開2013-190459号公報に記載のオキシム系光重合開始剤、特開2020-172619号公報に記載の重合体、国際公開第2020/152120号に記載の式1で表される化合物などが挙げられ、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

[0226] α -ヒドロキシケトン化合物の市販品としては、Omni rad 184、Omni rad 1173、Omni rad 2959、Omni rad 127（以上、IGM Resins B. V. 社製）、Irgacure 184、Irgacure 1173、Irgacure 2959、Irgacure 127（以上、BASF社製）などが挙げられる。 α -アミノケトン化合物の市販品としては、Omni rad 907、Omni rad 369、Omni rad 369E、Omni rad 379EG（以上、IGM Resins B. V. 社製）、Irgacure 907、Irgacure 369、Irgacure 369E、Irgacure 379EG（以上、BASF社製）などが挙げられる。アシルホスフィン化合物の市販品としては、Omni rad 819、Omni rad TPO H（以上、IGM Resins B. V. 社製）、Irgacure 819、Irgacure TPO（以上、BASF社製）などが挙げられる。

[0227] オキシム化合物としては、特開2001-233842号公報に記載の化合物、特開2000-080068号公報に記載の化合物、特開2006-342166号公報に記載の化合物、J. C. S. Perkin II (1979年、pp. 1653-1660) に記載の化合物、J. C. S. Perkin II (1979年、pp. 156-162) に記載の化合物、Journal of Photopolymer Science and Technology (1995年、pp. 202-232) に記載の化合物、特開2000-066385号公報に記載の化合物、特表2004-534797号公報に記載の化合物、特開2006-342166号公報に

記載の化合物、特開2017-019766号公報に記載の化合物、特許第6065596号公報に記載の化合物、国際公開第2015/152153号に記載の化合物、国際公開第2017/051680号に記載の化合物、特開2017-198865号公報に記載の化合物、国際公開第2017/164127号の段落番号0025~0038に記載の化合物、国際公開第2013/167515号に記載の化合物、特許第5430746号に記載の化合物、特許第5647738号に記載の化合物などが挙げられる。オキシム化合物の具体例としては、3-ベンゾイルオキシイミノブタン-2-オン、3-アセトキシイミノブタン-2-オン、3-プロピオニルオキシイミノブタン-2-オン、2-アセトキシイミノペンタン-3-オン、2-アセトキシイミノ-1-フェニルプロパン-1-オン、2-ベンゾイルオキシイミノ-1-フェニルプロパン-1-オン、3-(4-トルエンシルホニルオキシ)イミノブタン-2-オン、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、1-[4-(フェニルチオ)フェニル]-3-シクロヘキシルプロパン-1,2-ジオン-2-(O-アセチルオキシム)などが挙げられる。市販品としては、Irgacure OXE01、Irgacure OXE02、Irgacure OXE03、Irgacure OXE04(以上、BASF社製)、TR-PBG-304、TR-PBG-327(トロンリー社製)、アデカオプトマーN-1919((株)ADEKA製、特開2012-014052号公報に記載の光重合開始剤2)が挙げられる。また、オキシム化合物としては、着色性が無い化合物や、透明性が高く変色し難い化合物を用いることも好ましい。市販品としては、アデカアークルズNCI-730、NCI-831、NCI-930(以上、(株)ADEKA製)などが挙げられる。

[0228] 光ラジカル重合開始剤として、フルオレン環を有するオキシム化合物を用いることもできる。フルオレン環を有するオキシム化合物の具体例としては、特開2014-137466号公報に記載の化合物が挙げられる。

[0229] 光ラジカル重合開始剤として、カルバゾール環の少なくとも1つのベンゼ

ン環がナフタレン環となった骨格を有するオキシム化合物を用いることもできる。そのようなオキシム化合物の具体例としては、国際公開第2013/083505号に記載の化合物が挙げられる。

[0230] 光ラジカル重合開始剤として、フッ素原子を有するオキシム化合物を用いることもできる。フッ素原子を有するオキシム化合物の具体例としては、特開2010-262028号公報に記載の化合物、特表2014-500852号公報に記載の化合物24、36~40、特開2013-164471号公報に記載の化合物(C-3)などが挙げられる。

[0231] 光ラジカル重合開始剤として、ニトロ基を有するオキシム化合物を用いることができる。ニトロ基を有するオキシム化合物は、二量体とすることも好ましい。ニトロ基を有するオキシム化合物の具体例としては、特開2013-114249号公報の段落番号0031~0047、特開2014-137466号公報の段落番号0008~0012、0070~0079に記載されている化合物、特許4223071号公報の段落番号0007~0025に記載されている化合物、アデカアークルズNCI-831((株)ADEKA製)が挙げられる。

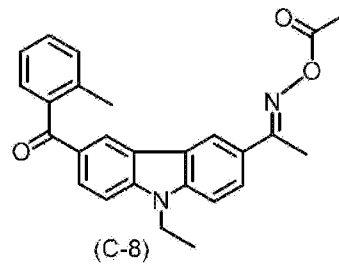
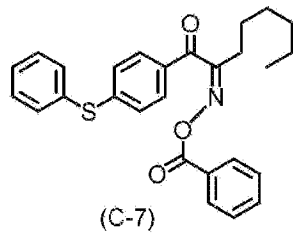
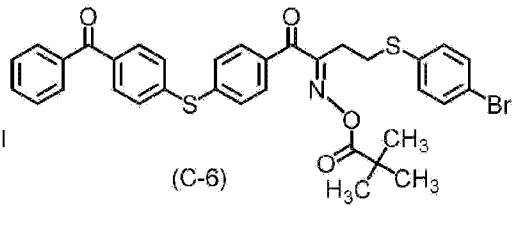
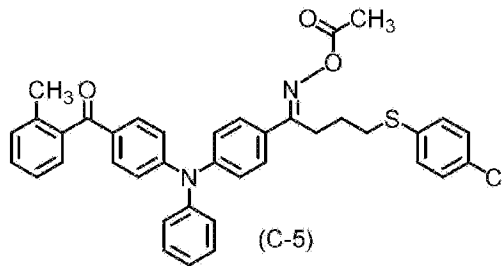
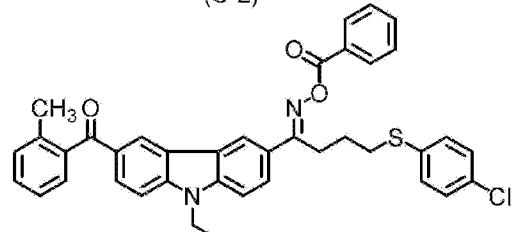
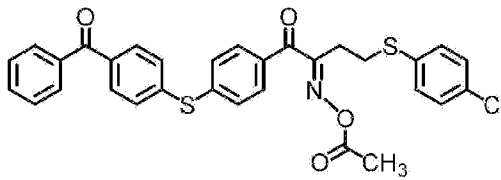
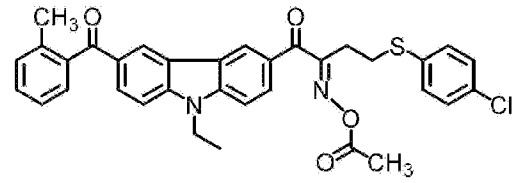
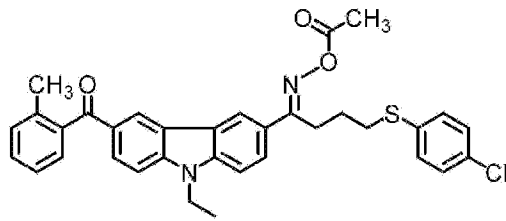
[0232] 光ラジカル重合開始剤として、ベンゾフラン骨格を有するオキシム化合物を用いることもできる。具体例としては、国際公開第2015/036910号に記載されるOE-01~OE-75が挙げられる。

[0233] 光ラジカル重合開始剤としては、カルバゾール骨格にヒドロキシ基を有する置換基が結合したオキシム化合物を用いることもできる。このような光重合開始剤としては国際公開第2019/088055号に記載された化合物などが挙げられる。

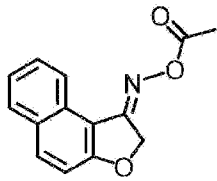
[0234] オキシム化合物の具体例としては、以下に示す構造の化合物が挙げられる。

[0235]

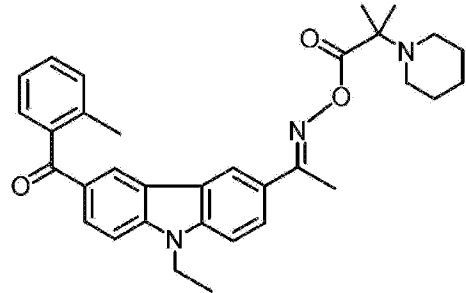
[化25]



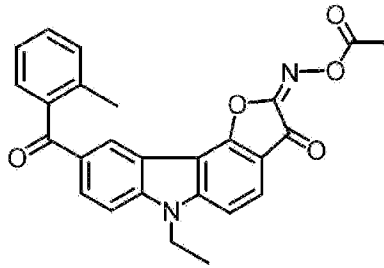
[化26]



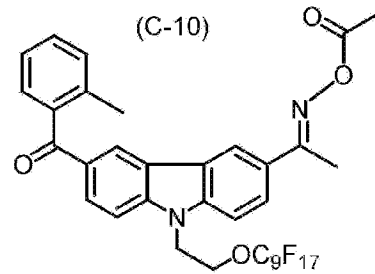
(C-9)



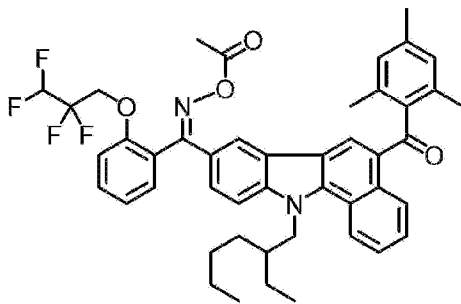
(C-10)



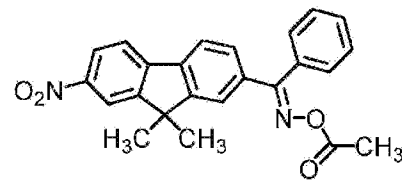
(C-11)



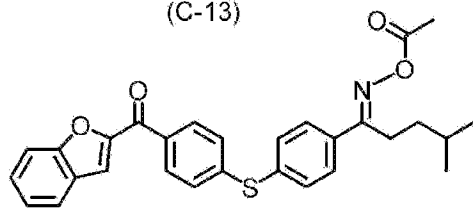
(C-12)



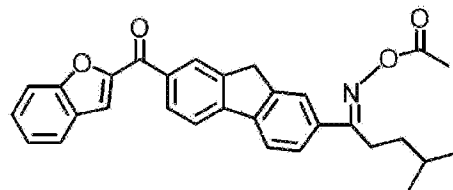
(C-13)



(C-14)

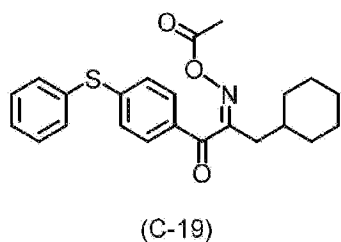
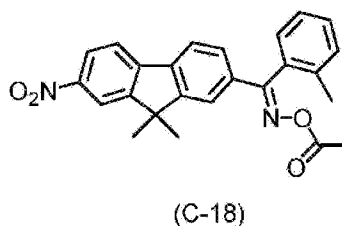
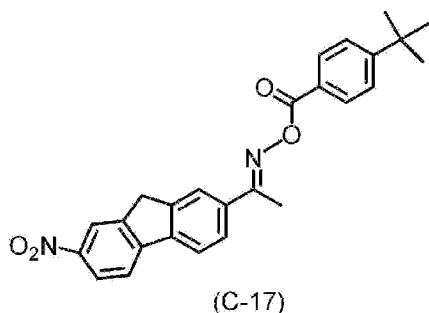


(C-15)



(C-16)

[化27]



[0236] オキシム化合物は、波長350～500nmの範囲に極大吸収波長を有する化合物が好ましく、波長360～480nmの範囲に極大吸収波長を有する化合物がより好ましい。また、オキシム化合物の波長365nm又は波長405nmにおけるモル吸光係数は、感度の観点から、高いことが好ましく、1000～300000であることがより好ましく、2000～300000であることが更に好ましく、5000～200000であることが特に好ましい。化合物のモル吸光係数は、公知の方法を用いて測定することができる。例えば、分光光度計（Varian社製Cary-5 spectrophotometer）にて、酢酸エチルを用い、0.01g/Lの濃度で測定することが好ましい。

[0237] 光ラジカル重合開始剤としては、2官能あるいは3官能以上の光ラジカル重合開始剤を用いてもよい。そのような光ラジカル重合開始剤を用いることにより、光ラジカル重合開始剤の1分子から2つ以上のラジカルが発生するため、良好な感度を得られる。また、非対称構造の化合物を用いた場合においては、結晶性が低下して溶剤などへの溶解性が向上して、経時で析出しにくくなり、樹脂組成物の経時安定性を向上させることができる。2官能あるいは3官能以上の光ラジカル重合開始剤の具体例としては、特表2010-

527339号公報、特表2011-524436号公報、国際公開第2015/004565号、特表2016-532675号公報の段落番号0407~0412、国際公開第2017/033680号の段落番号0039~0055に記載されているオキシム化合物の2量体、特表2013-522445号公報に記載されている化合物(E)および化合物(G)、国際公開第2016/034963号に記載されているCmpd1~7、特表2017-523465号公報の段落番号0007に記載されているオキシムエステル類光開始剤、特開2017-167399号公報の段落番号0020~0033に記載されている光開始剤、特開2017-151342号公報の段落番号0017~0026に記載されている光重合開始剤(A)、特許第6469669号公報に記載されているオキシムエステル光開始剤などが挙げられる。

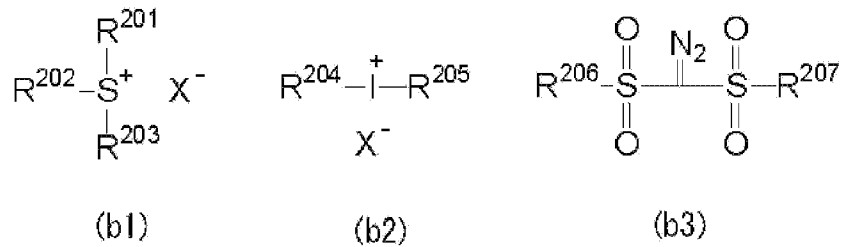
[0238] 光ラジカル重合開始剤の含有量は、組成物の全固形分中0.1~30質量%であることが好ましく、0.5~20質量%であることがより好ましく、1~15質量%であることが更に好ましい。本発明の組成物は、光重合開始剤を1種類のみ含んでいてもよいし、2種類以上含んでいてもよい。光重合開始剤を2種類以上含む場合は、それらの合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0239] (光カチオン重合開始剤)

光カチオン重合開始剤としては、光酸発生剤が挙げられる。光酸発生剤としては、光照射により分解して酸を発生する、ジアゾニウム塩、ホスホニウム塩、スルホニウム塩、ヨードニウム塩などのオニウム塩化合物、イミドスルホネート、オキシムスルホネート、ジアゾジスルホン、ジスルホン、オーニトロベンジルスルホネート等のスルホネート化合物などを挙げるができる。

[0240] 光カチオン重合開始剤としては、例えば、下記式(b1)、(b2)、(b3)で表される化合物が挙げられる。

[化28]



[0241] 上記式において、 $\text{R}^{201} \sim \text{R}^{207}$ は、各々独立に有機基を表す。有機基の炭素数は、1～30であることが好ましい。有機基としては、アルキル基、アリール基などが挙げられる。式(b1)において、 $\text{R}^{201} \sim \text{R}^{203}$ のうち2つが結合して環構造を形成してもよく、環内に酸素原子、硫黄原子、エステル結合、アミド結合、カルボニル基を含んでいてもよい。上記式において、 X^- は、非求核性アニオンを表す。非求核性アニオンとしては、例えばスルホン酸アニオン、カルボン酸アニオン、ビス(アルキルスルホニル)アミドアニオン、トリス(アルキルスルホニル)メチドアニオン、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 SbF_6^- などが挙げられる。式(b1)、(b2)、(b3)で表される化合物の詳細については特開2009-258603号公報の段落番号0139～0214の記載を参酌でき、この内容は本明細書に組み込まれる。

[0242] 光カチオン重合開始剤は市販品を用いることもできる。光カチオン重合開始剤の市販品としては、(株)ADEKA製のアデカアークルズSPシリーズ(例えば、アデカアークルズSP-606など)、(株)BASF製のIRGACURE250、IRGACURE270、IRGACURE290などが挙げられる。

[0243] 光カチオン重合開始剤の含有量は、組成物の全固形分中0.1～30質量%であることが好ましく、0.5～20質量%であることがより好ましく、1～15質量%であることが更に好ましい。本発明の組成物は、光重合開始剤を1種類のみ含んでいてもよいし、2種類以上含んでいてもよい。光重合開始剤を2種類以上含む場合は、それらの合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0244] <<顔料誘導体>>

本発明の組成物は、更に顔料誘導体を含有することができる。顔料誘導体としては、発色団の一部を、酸性基、塩基性基またはフタルイミドメチル基で置換した構造を有する化合物が挙げられる。酸基としては、スルホ基、カルボキシ基及びその4級アンモニウム塩基などが挙げられる。塩基性基としては、アミノ基などが挙げられる。顔料誘導体の詳細は、特開2011-252065号公報の段落番号0162~0183の記載を参酌でき、この内容は本明細書に組み込まれる。顔料誘導体の含有量は、顔料100質量部に対し、1~30質量部であることが好ましく、3~20質量部であることがより好ましい。顔料誘導体は、1種のみを用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。顔料誘導体を2種以上併用する場合は、それらの合計が上記範囲であることが好ましい。

[0245] <<着色防止剤>>

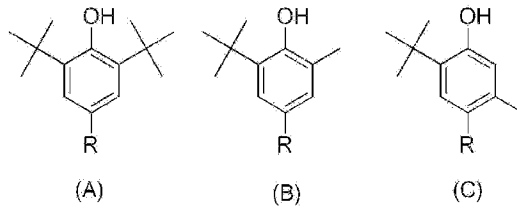
本発明の組成物は、着色防止剤を含有することができる。着色防止剤としては、フェノール化合物、亜リン酸エステル化合物、チオエーテル化合物などが挙げられ、分子量500以上のフェノール化合物、分子量500以上の亜リン酸エステル化合物又は分子量500以上のチオエーテル化合物がより好ましい。また、着色防止剤は、フェノール化合物であることが好ましく、分子量500以上のフェノール化合物であることがより好ましい。

[0246] フェノール化合物としては、ヒンダードフェノール化合物が挙げられる。特に、フェノール性ヒドロキシ基に隣接する部位（オルト位）に置換基を有する化合物が好ましい。前述の置換基としては炭素数1~22の置換又は無置換のアルキル基が好ましい。また、同一分子内にフェノール基と亜リン酸エステル基を有する化合物も好ましい。

[0247] フェノール性ヒドロキシ基含有化合物類としては、特に多置換フェノール系化合物が好適に用いられる。多置換フェノール系化合物には、安定なフェノキシラジカル生成に起因する捕捉するパーオキシラジカルへの反応性から、置換位置および構造の異なる3種類（下記式（A）ヒンダードタイプ、式（B）セミヒンダードタイプおよび式（C）レスヒンダードタイプ）がある

。

[化29]



式 (A) ~ (C) において、R は水素原子または置換基である。R は、水素原子、ハロゲン原子、置換基を有してもよいアミノ基、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいアリールオキシ基、置換基を有してもよいアルキルアミノ基、置換基を有してもよいアリールアミノ基、置換基を有してもよいアルキルスルホニル基、置換基を有してもよいアリールスルホニル基が好ましく、置換基を有してもよいアミノ基、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいアリールオキシ基、置換基を有してもよいアルキルアミノ基、置換基を有してもよいアリールアミノ基がより好ましい。

。

[0248] さらに好ましい形態は、上記式 (A) ~ (C) で表される酸化防止機能を発現する構造が同一分子内に複数存在する複合系着色防止剤であり、具体的には上記式 (A) ~ (C) で表される酸化防止機能を発現する構造が同一分子内に 2 ~ 4 個存在する化合物が好ましい。これらの中では、式 (B) セミヒンダードタイプがより好ましい。市販品として入手できる代表例としては、(A) としては Sumilizer BHT (住友化学製)、Irganox 1010、1222 (BASF 社製)、アデカスタブ AO-20、AO-50、AO-60 ((株) ADEKA 製) などが挙げられる。(B) としては Sumilizer BBM-S (住友化学 (株) 製)、Irganox 245 (BASF 社製)、アデカスタブ AO-80 ((株) ADEKA 製) などが挙げられる。(C) としてはアデカスタブ AO-30、AO-

40（（株）ADEKA製）などが挙げられる。

[0249] 亜リン酸エステル化合物及びチオエーテル化合物としては、国際公開第2017/159910号の段落0213～0214に記載の化合物及び市販品が挙げられる。着色防止剤の市販品としては、上述の代表例のほかに、アデカスタブ AO-50F、アデカスタブ AO-60G、アデカスタブ AO-330（（株）ADEKA）などが挙げられる。また、着色防止剤には、特開2015-034961号公報の段落0211～0223に記載の化合物を用いることもできる。

[0250] 着色防止剤の含有量は、組成物の全固形分中0.01～20質量%であることが好ましく、0.1～15質量%であることがより好ましく、0.3～5質量%であることが更に好ましい。着色防止剤は、1種類のみを用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。2種類以上を併用する場合は、それらの合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0251] <<紫外線吸収剤>>

本発明の組成物は、紫外線吸収剤を含有することができる。紫外線吸収剤としては、共役ジエン化合物、アミノブタジエン化合物、メチルジベンゾイル化合物、クマリン化合物、サリシレート化合物、ベンゾフェノン化合物、ベンゾトリアゾール化合物、アクリロニトリル化合物、ヒドロキシフェニルトリアジン化合物などが挙げられる。このような化合物の具体例としては、特開2009-217221号公報の段落番号0038～0052、特開2012-208374号公報の段落番号0052～0072、特開2013-068814号公報の段落番号0317～0334、特開2016-162946号公報の段落番号0061～0080に記載された化合物が挙げられ、これらの内容は本明細書に組み込まれる。紫外線吸収剤の市販品としては、例えば、UV-503（大東化学（株）製）、BASF社製のTinuvinシリーズ、Uvinul（ユビナール）シリーズ、住化ケムテックス（株）製のSumisorbシリーズなどが挙げられる。また、ベンゾトリアゾール化合物としては、ミヨシ油脂製のMYUAシリーズ（化学工業日報

、2016年2月1日)が挙げられる。また、紫外線吸収剤は、特許第6268967号公報の段落番号0049~0059に記載された化合物、国際公開第2016/181987号の段落番号0059~0076に記載された化合物、国際公開第2020/137819号に記載されたチオアリアル基置換ベンゾトリアゾール型紫外線吸収剤を用いることもできる。

[0252] 紫外線吸収剤の含有量は、組成物の全固形分中0.1~10質量%であることが好ましく、0.1~7質量%であることがより好ましく、0.1~5質量%であることが更に好ましく、0.1~3質量%であることが特に好ましい。紫外線吸収剤は、1種類のみを用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。2種類以上を併用する場合は、それらの合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0253] <<シランカップリング剤>>

本発明の組成物は、シランカップリング剤を含有することができる。本明細書において、シランカップリング剤とは、加水分解性基とそれ以外の官能基とを有するシラン化合物のことを意味する。また、加水分解性基とは、ケイ素原子に直結し、加水分解反応及び縮合反応の少なくともいずれかによってシロキサン結合を生じ得る置換基をいう。加水分解性基としては、例えば、ハロゲン原子、アルコキシ基、アシルオキシ基などが挙げられ、アルコキシ基が好ましい。すなわち、シランカップリング剤は、アルコキシシリル基を有する化合物が好ましい。また、加水分解性基以外の官能基としては、例えば、ビニル基、(メタ)アリル基、(メタ)アクリロイル基、(メタ)アクリロイルオキシ基、メルカプト基、エポキシ基、オキセタニル基、アミノ基、ウレイド基、スルフィド基、イソシアネート基、フェニル基などが挙げられ、アミノ基、(メタ)アクリロイル基、(メタ)アクリロイルオキシ基およびエポキシ基が好ましい。シランカップリング剤の具体例としては、N-β-アミノエチル-γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン(信越化学工業(株)製、商品名 KBM-602)、N-β-アミノエチル-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン(信越化学工業(株)製、商品名 KB

M-603)、N-β-アミノエチル-γ-アミノプロピルトリエトキシシラン(信越化学工業(株)製、商品名 KBE-602)、γ-アミノプロピルトリメトキシシラン(信越化学工業(株)製、商品名 KBM-903)、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン(信越化学工業(株)製、商品名 KBE-903)、3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン(信越化学工業(株)製、商品名 KBM-502)、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン(信越化学工業(株)製、商品名 KBM-503)等がある。また、シランカップリング剤の具体例については、特開2009-288703号公報の段落番号0018~0036に記載の化合物、特開2009-242604号公報の段落番号0056~0066に記載の化合物が挙げられ、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

[0254] シランカップリング剤の含有量は、組成物の全固形分中0.01~10質量%であることが好ましく、0.1~7質量%であることがより好ましく、1~5質量%であることが更に好ましい。シランカップリング剤は、1種類のみを用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。2種類以上を併用する場合は、それらの合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0255] <<重合禁止剤>>

本発明の組成物は、重合禁止剤を含有することができる。重合禁止剤としては、ヒドロキノン、p-メトキシフェノール、ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、ピロガロール、tert-ブチルカテコール、1,4-ベンゾキノン、4,4'-チオビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、N-ニトロソフェニルヒドロキシアミン塩(アンモニウム塩、第一セリウム塩等)が挙げられ、p-メトキシフェノールが好ましい。重合禁止剤の含有量は、組成物の全固形分中0.0001~5質量%であることが好ましく、0.0001~1質量%であることがより好ましい。

[0256] <<連鎖移動剤>>

本発明の組成物は、連鎖移動剤を含有することができる。連鎖移動剤とし

ては、国際公開第2017/159190号の段落0225に記載の化合物を用いることができる。連鎖移動剤の含有量は、組成物の全固形分中0.2～5.0質量%であることが好ましく、0.4～3.0質量%であることがより好ましい。また、連鎖移動剤の含有量は、重合性モノマーの100質量部に対し、1～40質量部であることが好ましく、2～20質量部であることがより好ましい。連鎖移動剤は、1種類のみを用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。2種類以上を併用する場合は、それらの合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0257] <<増感剤>>

本発明の組成物は、更に増感剤を含有することができる。増感剤は、光重合開始剤に対し、電子移動機構又はエネルギー移動機構で増感させる化合物であることが好ましい。増感剤としては、300～450nmの範囲に吸収を有する化合物が挙げられる。増感剤の詳細については、特開2010-106268号公報の段落番号0231～0253（対応する米国特許出願公開第2011/0124824号明細書の段落番号0256～0273）の記載を参酌でき、この内容は本明細書に組み込まれる。増感剤の含有量は、組成物の全固形分中0.1～20質量%であることが好ましく、0.5～15質量%であることがより好ましい。増感剤は、1種類のみを用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。2種類以上を併用する場合は、それらの合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0258] <<共増感剤>>

本発明の組成物は、更に共増感剤を含有することができる。共増感剤は、光重合開始剤や増感剤の活性放射線に対する感度を一層向上させる、あるいは、酸素による重合性モノマーの重合阻害を抑制する等の作用を有する化合物であることが好ましい。共増感剤の詳細については、特開2010-106268号公報の段落番号0254～0257（対応する米国特許出願公開第2011/0124824号明細書の段落番号0277～0279）の記載を参酌でき、この内容は本明細書に組み込まれる。共増感剤の含有量は、

組成物の全固形分中0.1～30質量%であることが好ましく、1～25質量%であることがより好ましく、1.5～20質量%であることが更に好ましい。共増感剤は1種類のみを用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。2種類以上を併用する場合は、それらの合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0259] <<界面活性剤>>

本発明の組成物は、塗布適性をより向上させる観点から、各種の界面活性剤を含有させてもよい。界面活性剤としては、フッ素系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、シリコーン系界面活性剤などの各種界面活性剤を使用することができる。界面活性剤はシリコーン系界面活性剤またはフッ素系界面活性剤であることが好ましい。

[0260] フッ素系界面活性剤中のフッ素含有率は、3～40質量%が好適であり、より好ましくは5～30質量%であり、特に好ましくは7～25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、組成物中における溶解性も良好である。

[0261] フッ素系界面活性剤としては、特開2014-041318号公報の段落番号0060～0064（対応する国際公開第2014/017669号の段落番号0060～0064）等に記載の界面活性剤、特開2011-132503号公報の段落番号0117～0132に記載の界面活性剤、特開2020-008634号公報に記載の界面活性剤が挙げられ、これらの内容は本明細書に組み込まれる。フッ素系界面活性剤の市販品としては、例えば、メガファックF-171、F-172、F-173、F-176、F-177、F-141、F-142、F-143、F-144、F-437、F-475、F-477、F-479、F-482、F-554、F-555-A、F-556、F-557、F-558、F-559、F-560、F-561、F-565、F-563、F-568、F-575、F-780

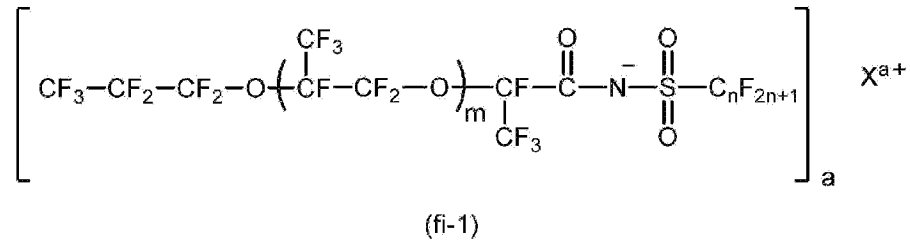
、EXP、MFS-330、R-01、R-40、R-40-LM、R-41、R-41-LM、RS-43、R-43、TF-1956、RS-90、R-94、RS-72-K、DS-21（以上、DIC（株）製）、フロラードFC430、FC431、FC171（以上、住友スリーエム（株）製）、サーフロンS-382、SC-101、SC-103、SC-104、SC-105、SC-1068、SC-381、SC-383、S-393、KH-40（以上、AGC（株）製）、PolyFox PF636、PF656、PF6320、PF6520、PF7002（以上、OMNOVA社製）、フタージェント208G、215M、245F、601AD、601ADH2、602A、610FM、710FL、710FM、710FS、FTX-218（以上、（株）NEOS製）等が挙げられる。

[0262] フッ素系界面活性剤は、フッ素原子を含有する官能基を持つ分子構造を有し、熱を加えるとフッ素原子を含有する官能基の部分が切断されてフッ素原子が揮発するアクリル系化合物も好適に使用できる。このようなフッ素系界面活性剤としては、DIC（株）製のメガファックDSシリーズ（化学工業日報（2016年2月22日）、日経産業新聞（2016年2月23日））、例えば、メガファックDS-21が挙げられる。

[0263] フッ素系界面活性剤は、フッ素化アルキル基またはフッ素化アルキレンエーテル基を有するフッ素原子含有ビニルエーテル化合物と、親水性のビニルエーテル化合物との重合体を用いることも好ましい。このようなフッ素系界面活性剤は、特開2016-216602号公報に記載されたフッ素系界面活性剤が挙げられ、この内容は本明細書に組み込まれる。

[0264] フッ素系界面活性剤は、ブロックポリマーを用いることもできる。フッ素系界面活性剤は、フッ素原子を有する（メタ）アクリレート化合物に由来する繰り返し単位と、アルキレンオキシ基（好ましくはエチレンオキシ基、プロピレンオキシ基）を2以上（好ましくは5以上）有する（メタ）アクリレート化合物に由来する繰り返し単位と、を含む含フッ素高分子化合物も好ましく用いることができる。また、特開2010-032698号公報の段落

[化31]



式 (f i - 1) 中、 m は 1 または 2 を表し、 n は 1 ~ 4 の整数を表し、 a は 1 または 2 を表し、 X^{a+} は a 価の金属イオン、第 1 級アンモニウムイオン、第 2 級アンモニウムイオン、第 3 級アンモニウムイオン、第 4 級アンモニウムイオンまたは NH₄⁺ を表す。

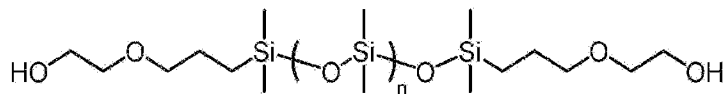
[0268] ノニオン系界面活性剤としては、グリセロール、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン並びにそれらのエトキシレート及びプロポキシレート（例えば、グリセロールプロポキシレート、グリセロールエトキシレート等）、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレート、ソルビタン脂肪酸エステル、プルロニック L 10、L 31、L 61、L 62、10R5、17R2、25R2（BASF社製）、テトロニック 304、701、704、901、904、150R1（BASF社製）、ソルスパース 20000（日本ルーブリゾール（株）製）、NCW-101、NCW-1001、NCW-1002（富士フィルム和光純薬（株）製）、パイオニン D-6112、D-6112-W、D-6315（竹本油脂（株）製）、オルフィン E 1010、サーフィノール 104、400、440（日信化学工業（株）製）などが挙げられる。

[0269] シリコン系界面活性剤としては、DOWSIL SH8400、SH8400 FLUID、FZ-2122、67 Additive、74 Additive、M Additive、SF 8419 OIL（以上、ダウ・東レ（株）製）、TSF-4300、TSF-4445、TSF-4

460、TSF-4452（以上、モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ社製）、KP-341、KF-6000、KF-6001、KF-6002、KF-6003（以上、信越化学工業（株）製）、BYK-307、BYK-322、BYK-323、BYK-330、BYK-333、BYK-3760、BYK-UV3510（以上、ビッケミー社製）等が挙げられる。

[0270] また、シリコン系界面活性剤には下記構造の化合物を用いることもできる。

[化32]



[0271] 界面活性剤の含有量は、組成物の全固形分中0.001～2.0質量%であることが好ましく、0.005～1.0質量%であることがより好ましい。界面活性剤は、1種類のみを用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。2種類以上を併用する場合は、それらの合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0272] <<その他の添加剤>>

更に、組成物に対しては、膜の物性を改良するために可塑剤や感脂化剤等の公知の添加剤を加えてもよい。可塑剤としては、例えば、ジオクチルフタレート、ジドデシルフタレート、トリエチレングリコールジカプリレート、ジメチルグリコールフタレート、トリクレジルホスフェート、ジオクチルアジペート、ジブチルセバケート、トリアセチルグリセリン等が挙げられる。

[0273] <収容容器>

本発明の組成物の収容容器としては、特に限定はなく、公知の収容容器を用いることができる。また、収容容器として、原材料や組成物中への不純物混入を抑制することを目的に、容器内壁を6種6層の樹脂で構成する多層ボトルや6種の樹脂を7層構造にしたボトルを使用することも好ましい。このような容器としては例えば特開2015-123351号公報に記載の容器

が挙げられる。また、容器内壁は、容器内壁からの金属溶出を防ぎ、組成物の保存安定性を高めたり、成分変質を抑制するなどの目的で、ガラス製やステンレス製などにすることも好ましい。

[0274] <組成物の調製方法>

本発明の組成物は、前述の成分を混合して調製できる。組成物の調製に際しては、各成分を一括配合してもよいし、各成分を溶剤に溶解および分散のうち少なくとも一方をした後に逐次配合してもよい。また、配合する際の投入順序や作業条件は特に制約を受けない。

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

[0275] 組成物の調製にあたり、異物の除去や欠陥の低減などの目的で、フィルタ

でろ過することが好ましい。フィルタとしては、従来からろ過用途等に用いられるものであれば特に限定されることなく用いることができる。例えば、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）等のフッ素樹脂、ナイロン（例えばナイロン-6、ナイロン-6,6）等のポリアミド樹脂、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、超高分子量のポリオレフィン樹脂を含む）等の素材を用いたフィルタが挙げられる。これら素材の中でもポリプロピレン（高密度ポリプロピレンを含む）およびナイロンが好ましい。

[0276] フィルタの孔径は、0.01~10.0 μm であることが好ましく、0.05~3.0 μm であることがより好ましく、0.1~2.0 μm 程であることが更に好ましい。フィルタの孔径値については、フィルタメーカーの公称値を参照することができる。フィルタは、日本ポール株式会社（DFA4201NEYなど）、アドバンテック東洋株式会社、日本インテグリス株式会社（旧日本マイクロリス株式会社）および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を用いることができる。

[0277] フィルタとしてファイバ状のろ材を用いることも好ましい。ファイバ状のろ材としては、ポリプロピレンファイバ、ナイロンファイバ、グラスファイバ等が挙げられる。市販品としては、ロキテクノ社製のSBPタイプシリーズ（SBP008など）、TPRタイプシリーズ（TPR002、TPR005など）、SHPXタイプシリーズ（SHPX003など）が挙げられる。

[0278] フィルタを使用する際、異なるフィルタ（例えば、第1のフィルタと第2のフィルタなど）を組み合わせてもよい。その際、各フィルタでのろ過は、1回のみでもよいし、2回以上行ってもよい。また、上述した範囲内で異なる孔径のフィルタを組み合わせてもよい。また、第1のフィルタでのろ過は、分散液のみに対して行い、他の成分を混合した後で、第2のフィルタでろ過を行ってもよい。

[0279] <膜>

本発明の膜は、上述した本発明の組成物を用いて得られる膜である。

本発明の膜の波長400～700nmの範囲の光の透過率の最大値は、80%以下であることが好ましく、70%以下であることがより好ましく、60%以下であることが更に好ましく、50%以下であることが特に好ましい。上記透過率の最大値の下限は1%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く、10%以上であることが更に好ましく、15%以上であることがより一層好ましく、20%以上であることが特に好ましい。

[0280] 本発明の膜の波長400～1000nmの範囲の光の透過率の最大値は、80%以下であることが好ましく、75%以下であることがより好ましく、70%以下であることが更に好ましく、60%以下であることがより一層好ましく、50%以下であることが特に好ましい。上記透過率の最大値の下限は1%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く、10%以上であることが更に好ましく、15%以上であることがより一層好ましく、20%以上であることが特に好ましい。

[0281] 光散乱性の観点から、本発明の膜は、上述した粒子P1（屈折率が2.0以上で平均一次粒子径が200nm以下の粒子）を含む第1の相と、上記第1の相よりも上記粒子P1の含有量が少ない第2の相との相分離構造が形成されていることが好ましい。また、上記相分離構造は、海島構造又は共連続相構造であることが好ましい。これらの相分離構造が形成されていることにより、第1の相と第2の相との間で光を効果的に散乱することができ、特に優れた光散乱性が得られやすい。海島構造においては、第2の相が海で、第1の相が島を形成していてもよく、第1の相が海で、第2の相が島を形成していてもよい。第1の相が海で、第2の相が島を形成している場合は、透過率の観点で好ましい。第1の相が島で、第2の相が海を形成している場合は、角度依存性の観点で好ましい。

[0282] 本発明の膜のJIS K 7136に基づくヘイズは、30～100%であることが好ましい。上限は99%以下であることが好ましく、95%以下であることがより好ましく、90%以下であることが更に好ましい。下限は

35%以上であることが好ましく、40%以上であることがより好ましく、50%以上であることが更に好ましい。膜のヘイズが上記範囲であれば、十分な光透過量を確保しつつ、十分な光散乱能を得ることができる。

[0283] 本発明の膜のCIE1976のL*a*b*表色系におけるL*の値は、35~100であることが好ましい。L*の値は、40以上であることが好ましく、50以上であることがより好ましく、60以上であることが更に好ましい。この態様によれば、白色度に優れた膜とすることができる。また、L*の値は、95以下であることが好ましく、90以下であることがより好ましく、85以下であることが更に好ましい。この態様によれば、適度な可視透明性を有する膜とすることができる。

[0284] また、a*の値は、-15以上が好ましく、-10以上がより好ましく、-5以上が更に好ましい。また、a*の値は、10以下が好ましく、5以下がより好ましく、0以下が更に好ましい。この態様によれば、白色度に優れた膜とすることができる。

[0285] また、b*の値は、-35以上が好ましく、-30以上がより好ましく、-25以上が更に好ましい。また、b*の値は、20以下が好ましく、10以下がより好ましく、0以下が更に好ましい。この態様によれば、白色度に優れた膜とすることができる。

[0286] 本発明の膜の厚さは、1~40 μm であることが好ましい。膜厚の上限は、30 μm 以下が好ましく、20 μm 以下がより好ましく、15 μm 以下が更に好ましい。膜厚の下限は、2 μm 以上が好ましく、4 μm 以上がより好ましく、5 μm 以上が更に好ましい。膜厚が上記範囲であれば、十分な光散乱能を得ることができる。更には、センサの薄膜化、クロストーク抑制によるデバイス光学感度の向上という効果も期待できる。

[0287] 本発明の膜は、高い光散乱性を有しており、光散乱膜として好ましく用いられる。例えば、本発明の膜は、発光素子用の散乱層、表示素子用の散乱層、環境光センサ用の散乱層などに好適に使用できる。

[0288] 本発明の組成物、およびその組成物から得られた膜は、ヘッドマウントデ

ィスプレイにも好適に使用できる。ヘッドマウントディスプレイは表示素子、接眼部、光源、投影部、などからなり、その内部、間、いずれの位置にも使用できる。ヘッドマウントディスプレイの例としては、特開2019-061199号公報、特開2021-032975号公報、特開2019-032434号公報、特開2018-018077号公報、特開2016-139112号公報、米国特許出願公開第2021/0063745号明細書、中国特許出願公開第112394509号明細書、米国特許第10921499号明細書、韓国公開特許第10-2018-0061467号公報、特開2018-101034号公報、特開2020-101671号公報、台湾特許出願公開第202028805号公報等に記載のヘッドマウントディスプレイが挙げられる。

[0289] <膜の製造方法>

本発明の膜は、本発明の組成物を支持体上に適用する工程を経て製造できる。支持体としては、例えば、シリコン、無アルカリガラス、ソーダガラス、パイレックス（登録商標）ガラス、石英ガラスなどの材質で構成された基板が挙げられる。これらの基板には、有機膜や無機膜などが形成されていてもよい。有機膜の材料としては樹脂などが挙げられる。また、支持体としては、樹脂で構成された基板を用いることもできる。また、支持体には、電荷結合素子（CCD）、相補型金属酸化膜半導体（CMOS）、透明導電膜などが形成されていてもよい。また、支持体には、各画素を隔離するブラックマトリクスが形成されている場合もある。また、支持体には、必要により、上部の層との密着性改良、物質の拡散防止或いは基板表面の平坦化のために下塗り層を設けてもよい。また、支持体としてガラス基板を用いる場合においては、ガラス基板上に無機膜を形成したり、ガラス基板を脱アルカリ処理して用いることが好ましい。

[0290] 支持体への組成物の適用方法としては、公知の方法を用いることができる。例えば、滴下法（ドロップキャスト）；スリットコート法；スプレー法；ロールコート法；回転塗布法（スピンコーティング）；流延塗布法；スリッ

トアンドスピン法；プリウエット法（たとえば、特開2009-145395号公報に記載されている方法）；インクジェット（例えばオンデマンド方式、ピエゾ方式、サーマル方式）、ノズルジェット等の吐出系印刷、フレキシソ印刷、スクリーン印刷、グラビア印刷、反転オフセット印刷、メタルマスク印刷などの各種印刷法；金型等を用いた転写法；ナノインプリント法などが挙げられる。インクジェットでの適用方法としては、特に限定されず、例えば「広がる・使えるインクジェットー特許に見る無限の可能性ー、2005年2月発行、住ベテクノリサーチ」に示された特許公報に記載の方法（特に115～133ページ）や、特開2003-262716号公報、特開2003-185831号公報、特開2003-261827号公報、特開2012-126830号公報、特開2006-169325号公報などに記載の方法が挙げられる。スピンコート法での塗布は、塗布適性の観点から、300～6000rpmの範囲でスピン塗布することが好ましく、400～3000rpmの範囲でスピン塗布することが更に好ましい。また、スピンコート時における支持体の温度は、10～100℃が好ましく、20～70℃がより好ましい。上記の範囲であれば、塗布均一性に優れた膜を製造しやすい。滴下法（ドロップキャスト）の場合、所定の膜厚で、均一な膜が得られるように、支持体上にフォトレジストを隔壁とする組成物の滴下領域を形成することが好ましい。組成物の滴下量および固形分濃度、滴下領域の面積を制御することで、所望の膜厚が得られる。

[0291] 支持体上に形成した組成物層は、乾燥（プリベーク）してもよい。プリベーク条件は、例えば、60～150℃の温度で、30秒間～15分間が好ましい。

[0292] 膜の製造方法においては、更にパターンを形成する工程を含んでもよい。パターン形成方法としては、フォトリソグラフィ法を用いたパターン形成方法や、ドライエッチング法を用いたパターン形成方法が挙げられる。なお、本発明の膜を平坦膜として用いる場合には、パターンを形成する工程を行わなくてもよい。以下、パターンを形成する工程について詳細に説明する

。

[0293] (フォトリソグラフィ法でパターン形成する場合)

フォトリソグラフィ法でのパターン形成方法は、本発明の組成物を適用して形成した組成物層に対しパターン状に露光する工程（露光工程）と、未露光部の組成物層を除去することにより現像してパターンを形成する工程（現像工程）と、を含むことが好ましい。必要に応じて、現像されたパターンをベークする工程（ポストベーク工程）を設けてもよい。以下、各工程について説明する。

[0294] <<露光工程>>

露光工程では組成物層をパターン状に露光する。例えば、組成物層に対し、ステッパー等の露光装置を用いて、所定のマスクパターンを有するマスクを介して露光することで、組成物層をパターン露光することができる。これにより、露光部分を硬化することができる。露光に際して用いることができる放射線（光）としては、g線、i線等が挙げられる。また、波長300nm以下の光（好ましくは波長180～300nmの光）を用いることもできる。波長300nm以下の光としては、KrF線（波長248nm）、ArF線（波長193nm）などが挙げられ、KrF線（波長248nm）が好ましい。

[0295] また、露光に際して、光を連続的に照射して露光してもよく、パルス的に照射して露光（パルス露光）してもよい。なお、パルス露光とは、短時間（例えば、ミリ秒レベル以下）のサイクルで光の照射と休止を繰り返して露光する方式の露光方法のことである。パルス露光の場合、パルス幅は、100ナノ秒（ns）以下であることが好ましく、50ナノ秒以下であることがより好ましく、30ナノ秒以下であることが更に好ましい。パルス幅の下限は、特に限定はないが、1フェムト秒（fs）以上とすることができ、10フェムト秒以上とすることもできる。周波数は、1kHz以上であることが好ましく、2kHz以上であることがより好ましく、4kHz以上であることが更に好ましい。周波数の上限は50kHz以下であることが好ましく、2

0 kHz以下であることがより好ましく、10 kHz以下であることが更に好ましい。最大瞬間照度は、 500000000 W/m^2 以上であることが好ましく、 1000000000 W/m^2 以上であることがより好ましく、 2000000000 W/m^2 以上であることが更に好ましい。また、最大瞬間照度の上限は、 10000000000 W/m^2 以下であることが好ましく、 8000000000 W/m^2 以下であることがより好ましく、 5000000000 W/m^2 以下であることが更に好ましい。なお、パルス幅とは、パルス周期における光が照射されている時間のことである。また、周波数とは、1秒あたりのパルス周期の回数のことである。また、最大瞬間照度とは、パルス周期における光が照射されている時間内での平均照度のことである。また、パルス周期とは、パルス露光における光の照射と休止を1サイクルとする周期のことである。

[0296] また、照射量（露光量）は、例えば、 $0.03\sim 2.5\text{ J/cm}^2$ が好ましく、 $0.05\sim 1.0\text{ J/cm}^2$ がより好ましく、 $0.08\sim 0.5\text{ J/cm}^2$ が最も好ましい。露光時における酸素濃度については適宜選択することができる。例えば、大気下で露光してもよく、酸素濃度が19体積%以下の低酸素雰囲気下（例えば、15体積%、5体積%、実質的に無酸素）で露光してもよく、酸素濃度が21体積%を超える高酸素雰囲気下（例えば、22体積%、30体積%、50体積%）で露光してもよい。また、露光照度は適宜設定することができ、 $1000\sim 1000000\text{ W/m}^2$ の範囲から選択することが好ましい。酸素濃度と露光照度は適宜条件を組み合わせるとよく、例えば、酸素濃度10体積%で照度 10000 W/m^2 、酸素濃度35体積%で照度 20000 W/m^2 などとすることができる。

[0297] <<現像工程>>

次に、露光後の組成物層における未露光部の組成物層を現像除去してパターンを形成する。未露光部の組成物層の現像除去は、現像液を用いて行うことができる。これにより、露光工程における未露光部の組成物層が現像液に溶出し、光硬化した部分だけが支持体上に残る。現像液の温度は、例えば、

20～30℃が好ましい。現像時間は、20～180秒が好ましい。また、残渣除去性を向上させるため、現像液を60秒ごとに振り切り、さらに新たに現像液を供給する工程を数回繰り返してもよい。

[0298] 現像液は、有機溶剤、アルカリ現像液などが挙げられ、アルカリ現像液が好ましく用いられる。アルカリ現像液としては、アルカリ剤を純水で希釈したアルカリ性水溶液（アルカリ現像液）が好ましい。アルカリ剤としては、例えば、アンモニア、エチルアミン、ジエチルアミン、ジメチルエタノールアミン、ジグリコールアミン、ジエタノールアミン、ヒドロキシアミン、エチレンジアミン、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、エチルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、ベンジルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、ジメチルビス（2-ヒドロキシエチル）アンモニウムヒドロキシド、コリン、ピロール、ピペリジン、1, 8-ジアザビシクロ [5. 4. 0] -7-ウンデセンなどの有機アルカリ性化合物や、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウムなどの無機アルカリ性化合物が挙げられる。アルカリ剤は、分子量が大きい化合物の方が環境面および安全面で好ましい。アルカリ性水溶液のアルカリ剤の濃度は、0.001～10質量%が好ましく、0.01～1質量%がより好ましい。また、現像液は、さらに界面活性剤を含有していてもよい。界面活性剤としては、上述した界面活性剤が挙げられ、ノニオン系界面活性剤が好ましい。現像液は、移送や保管の便宜などの観点より、一旦濃縮液として製造し、使用時に必要な濃度に希釈してもよい。希釈倍率は特に限定されないが、例えば1.5～100倍の範囲に設定することができる。なお、アルカリ性水溶液を現像液として使用した場合には、現像後純水で洗浄（リンス）することが好ましい。また、リンスは、現像後の組成物層が形成された支持体を回転させつつ、現像後の組成物層へリンス液を供給して行うことが好ましい。また、リンス液を吐出させるノズルを支持体の中心部から支持体の周縁

部に移動させて行うことも好ましい。この際、ノズルの支持体中心部から周縁部へ移動させるにあたり、ノズルの移動速度を徐々に低下させながら移動させてもよい。このようにしてリンスを行うことで、リンスの面内ばらつきを抑制できる。また、ノズルの支持体中心部から周縁部へ移動させつつ、支持体の回転速度を徐々に低下させても同様の効果が得られる。

[0299] 現像後、乾燥を施した後に追加露光処理や加熱処理（ポストベーク）を行うことが好ましい。追加露光処理やポストベークは、硬化を完全なものとするための現像後の硬化処理である。ポストベークにおける加熱温度は、例えば100～260℃が好ましい。加熱温度の下限は120℃以上であることが好ましく、160℃以上であることがより好ましい。加熱温度の上限は240℃以下であることが好ましく、220℃以下であることがより好ましい。ポストベークは、現像後の膜を、上記条件になるようにホットプレートやコンベクションオーブン（熱風循環式乾燥機）、高周波加熱機等の加熱手段を用いて、連続式あるいはバッチ式で行うことができる。追加露光処理を行う場合、露光に用いられる光は、波長400nm以下の光であることが好ましい。また、追加露光処理は、韓国公開特許第10-2017-0122130号公報に記載の方法で行ってもよい。

[0300] （ドライエッチング法でパターン形成する場合）

ドライエッチング法でのパターン形成は、本発明の組成物を支持体上に適用して形成した組成物層を硬化して硬化物層を形成し、次いで、この硬化物層上にパターンニングされたレジスト層を形成し、次いで、パターンニングされたレジスト層をマスクとして硬化物層に対してエッチングガスを用いてドライエッチングするなどの方法で行うことができる。ドライエッチング法でのパターン形成については、特開2013-064993号公報の段落番号0010～0067の記載を参酌でき、この内容は本明細書に組み込まれる。

[0301] <光センサ>

本発明の光センサは、本発明の膜を有する。光センサの種類としては、環境光センサ、照度センサなどが挙げられ、環境光センサとして好ましく用い

られる。環境光センサとは、周囲の光（環境光）の色合いを検知するセンサのことである。

[0302] 本発明の光センサは、本発明の膜の他に、着色画素および赤外線透過フィルタの画素から選ばれる少なくとも1種の画素を有する光学フィルタを有することも好ましい。着色画素としては、赤色画素、青色画素、緑色画素、黄色画素、シアン色画素、マゼンタ色画素などが挙げられる。また、本発明の膜は、上記光学フィルタよりも光入射側に設けられていることが好ましい。光学フィルタよりも光入射側に本発明の膜を設けることで、各画素に対して角度依存性をより低減することができる。

[0303] 図面を用いて光センサの一実施形態を示す。図1に示す光センサ1は、光電変換素子101上に画素111～114を有する光学フィルタ110が設けられている。そして、光学フィルタ110上に本発明の膜121が形成されている。光学フィルタ110を構成する画素111～114の一例として、画素111が赤色画素、画素112が青色画素、画素113が緑色画素、画素114が赤外線透過フィルタの画素である組み合わせが挙げられる。なお、図1に示す光センサ1では、光学フィルタ110として、4種類の画素（画素111～114）を有するものを用いたが、画素の種類は1～3種類であってもよく、5種類以上であってもよい。用途に応じて適宜選択することができる。また、光電変換素子101と光学フィルタ110との間、あるいは、光学フィルタ110と本発明の膜121の間には平坦化層が介在していてもよい。

[0304] 図2に光センサの他の実施形態を示す。図2に示す光センサ2においては、光電変換素子101上に画素111～114を有する光学フィルタ110が設けられている。光学フィルタ110は、上述した実施形態と同様の構成のものである。そして、光学フィルタ110上に、透明支持体130の表面に本発明の膜122が形成された部材が配置されている。透明支持体130としては、ガラス基板、樹脂基板などが挙げられる。なお、図2に示す光センサ2では、光学フィルタ110上に、所定の間隔をおいて透明支持体13

0の表面に本発明の膜122が形成された部材が配置されているが、光学フィルタ110と透明支持体130の表面に本発明の膜122が形成された部材とは接していてもよい。また、図2に示す光センサ2では、透明支持体130の片面のみに本発明の膜122が形成されているが、透明支持体130の両面に本発明の膜122が形成されていてもよい。また、図2に示す光センサ2では、透明支持体130の光学フィルタ110側の面に本発明の膜122が形成されているが、透明支持体130の光学フィルタ110側とは反対側の面に本発明の膜122が形成されていてもよい。また、光電変換素子101と光学フィルタ110との間、あるいは、本発明の膜122と透明支持体130の間には平坦化層が介在していてもよい。

実施例

[0305] 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。

[0306] <粒子の平均一次粒子径の測定>

粒子の一次粒子径は、粒子を透過型電子顕微鏡（TEM）で観察し、粒子が凝集していない部分（一次粒子）を観測して求めた。具体的には、一次粒子を透過型顕微鏡を用いて透過型電子顕微鏡写真を撮影した後、その写真を用いて画像処理装置で粒度分布を測定して求めた。粒子の平均一次粒子径は、粒度分布から算出された個数基準の算術平均径を平均一次粒子径とした。透過型電子顕微鏡として（株）日立製作所製電子顕微鏡（H-7000）を用い、画像処理装置として（株）ニレコ製ルーゼックスAPを用いた。

[0307] <粒子の屈折率の測定>

粒子と、屈折率が既知である樹脂（分散剤）と、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートとを用いて分散液を作製した。その後、作製した分散液と屈折率が既知の樹脂とを混合し、塗布液の全固形分中における粒子の濃度が10質量%、20質量%、30質量%、40質量%の塗布液を作製した。これらの塗布液をシリコンウエハ上に300nmの厚さで製膜した後、得られた膜の屈折率をエリプソメトリー（ラムダエースRE-3300

、（株）SCREENホールディングス製）を用いて測定した。その後、粒子の濃度と屈折率をグラフ上にプロットし、粒子の屈折率を導出した。

[0308] <粒子の比重の測定>

100 mLメスフラスコ中に50 gの粒子を投入した。続いて別の100 mLメスシリンダーを用いて水を100 mL量り取った。その後、粒子が浸る程度、量り取った水をメスフラスコに入れ、続いて、メスフラスコに超音波を加えて、粒子と水をなじませた。その後、メスフラスコの標線に到達するまで追加で水を入れ、 $50 \text{ g} / (\text{メスフラスコに残った水の体積}) = \text{比重}$ として算出した。

[0309] <重量平均分子量の測定>

樹脂の重量平均分子量は、以下の条件に従って、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ（GPC）によって測定した。

カラムの種類：TOSOH TSK gel Super HZM-Hと、TOSOH TSK gel Super HZ4000と、TOSOH TSK gel Super HZ2000とを連結したカラム

展開溶媒：テトラヒドロフラン

カラム温度：40℃

流量（サンプル注入量）：1.0 μL（サンプル濃度0.1質量%）

装置名：東ソー（株）製 HLC-8220GPC

検出器：RI（屈折率）検出器

検量線ベース樹脂：ポリスチレン樹脂

[0310] <エチレン性不飽和結合含有基価の測定>

樹脂のエチレン性不飽和結合含有基価については、樹脂の合成に用いた原料から算出した。

[0311] <酸価の測定方法>

酸価は、固形分1 gあたりの酸性成分を中和するのに要する水酸化カリウムの質量を表したものである。測定サンプルをテトラヒドロフラン／水＝9／1混合溶媒に溶解し、電位差滴定装置（商品名：AT-510、京都電子

工業製)を用いて、得られた溶液を、25℃にて、0.1mol/L水酸化ナトリウム水溶液で中和滴定した。滴定pH曲線の変曲点を滴定終点として、次式により酸価を算出した。

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

A : 酸価 (mg KOH / g)

V_s : 滴定に要した0.1mol/L水酸化ナトリウム水溶液の使用量 (mL)

f : 0.1mol/L水酸化ナトリウム水溶液の力価

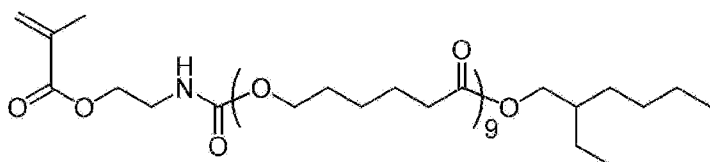
w : 測定サンプル質量 (g) (固形分換算)

[0312] <樹脂の合成方法>

(合成例1) 樹脂B-5の合成

三口フラスコにp-ビニル安息香酸(PVBA)の29.0g(0.20mol)、ベンジルメタクリレート(BzMA)の15.4g(0.09mol)、マクロモノマーMM-1の111.1g(0.04mmol)、1-メトキシ-2-プロパノール(MFG)の66.6gを加えた。なお、マクロモノマーMM-1は、下記構造の化合物の50質量%プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液である。

[化33]



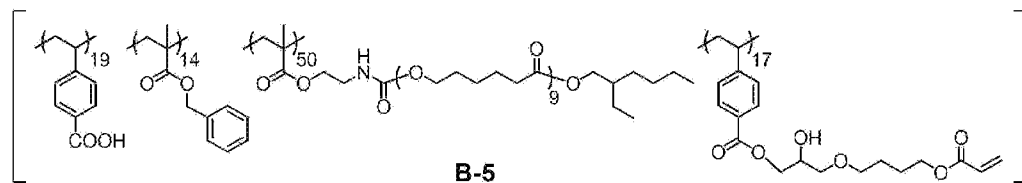
MM-1

[0313] 次に、室温で三口フラスコ内の雰囲気窒素置換して酸素濃度1%以下にした後、80℃に昇温し、攪拌した(窒素流量50mL/min、攪拌速度250rpm)。温度安定化後、1-ドデカンチオール0.90g(4.46mmol)、2,2'-アゾビス(イソ酪酸)ジメチルの0.90g(3.91mmol)を加えて、2時間攪拌した。2,2'-アゾビス(イソ酪酸)ジメチルの0.90g(3.91mmol)を加えて、更に2時間攪

拌した。次いで、2, 2'-アゾビス(イソ酪酸)ジメチルの0.90g (3.91mmol)を加えて、90℃に昇温し、3時間攪拌した。MFGの63.49gを加えて希釈した後に、室温まで冷却し、プレポリマーB-5'の35質量%溶液を得た(収量:289g、重量平均分子量:2.5×10⁴、酸価:110mgKOH/g)。

次に、プレポリマーB-5'の溶液に対して、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン 1-オキシル(TEMPO)の0.59g (3.80mmol)、4-ヒドロキシブチルアクリレートグリシジルエーテル(4HBA GE)の11.00g (55.00mmol)、テトラブチルアンモニウムブロミドの2.96g (9.00mmol)を加えた後に、酸素濃度20%以上で、90℃、48時間攪拌して、下記構造の樹脂B-5得た(収量:290.0g、重量平均分子量:2.8×10⁴、酸価:70.0mgKOH/g、エチレン性不飽和結合含有基価(以下、C=C価ともいう):0.05mmol/g)。以下の構造式中、主鎖に付記した数値は質量比であり、側鎖に付記した数値は繰り返し単位の数である。

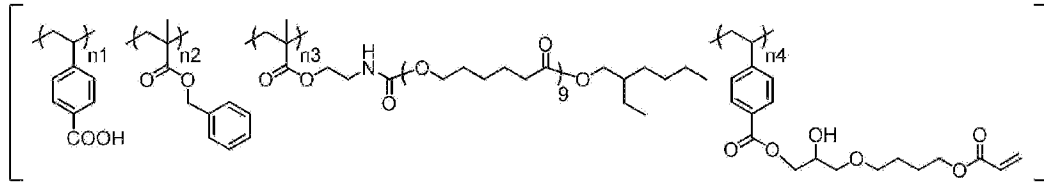
[化34]



[0314] (合成例2~11) 樹脂B-1~B-4、B-6~B-11の合成

合成例1において、原料の割合を変更したこと以外は合成例1と同様の方法で下記構造の樹脂B-1~B-4、B-6~B-11をそれぞれ合成した。以下の構造式中、n1、n2、n3、n4は質量比である。なお、樹脂の重量平均分子量は1-ドデカンチオールで制御した。

[化35]

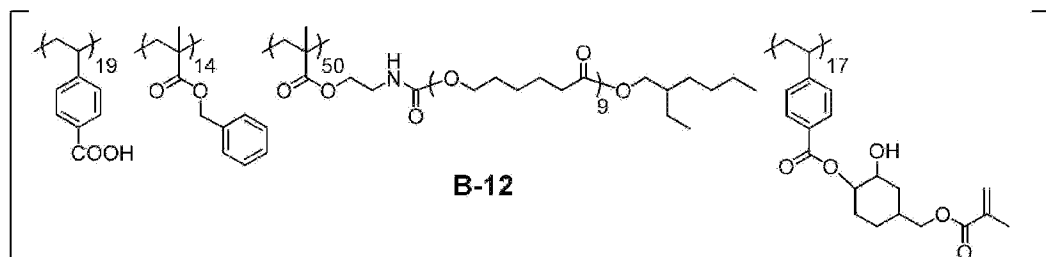


$n1/n2/n3/n4 = 18/30/50/2$ (B-1)
 19/1/7/73 (B-2)
 19/62/12/7 (B-3)
 19/10/8/63 (B-4)
 19/14/50/17 (B-5)
 19/14/50/17 (B-6)
 19/14/50/17 (B-7)
 19/14/50/17 (B-8)
 19/14/50/17 (B-9)
 4/29/50/17 (B-10)
 27/3/50/20 (B-11)

[0315] (合成例 1 2) 樹脂 B-1 2 の合成

合成例 1 において、4HBAGE の代わりに、サイクロマー M100 ((株) ダイセル製) を用いたこと以外は合成例 1 と同様の方法で下記構造の樹脂 B-1 2 を合成した (重量平均分子量: 2.8×10^4 、酸価: 70.0 mg KOH/g 、C=C 価: 0.5 mmol/g)。以下の構造式中、主鎖に付記した数値は質量比であり、側鎖に付記した数値は繰り返し単位の数である。

[化36]



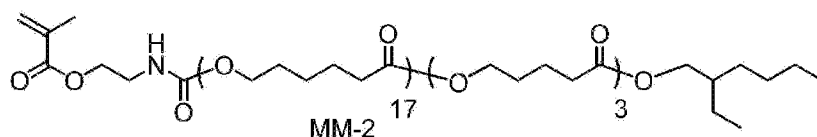
[0316] (合成例 1 3) 樹脂 B-1 3 の合成

-マクロモノマー MM-2 の合成-

三口フラスコに、 ϵ -カプロラクトン (1204.6 g)、 δ -バレロラクトン (212.6 g)、及び、2-エチル-1-ヘキサノール (82.5 g) を導入し、窒素を吹き込みながら、混合物を攪拌した。次に、混合物に

モノブチル錫オキシド (0.71 g) を加え、得られた混合物を 90°C に加熱した。7 時間後、¹H-NMR (nuclear magnetic resonance) にて、原料である 2-エチル-1-ヘキサノールに由来するシグナルが消失したのを確認後、混合物を 110°C に加熱した。窒素下に 110°C で 12 時間重合反応を続けた後、¹H-NMR で ε-カプロラクトン及び δ-バレロラクトンに由来するシグナルの消失を確認し、混合物を 80°C まで降温した。フラスコ内を空気置換した後、混合物に 2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール (0.40 g) を添加した。さらに、得られた混合物に対して、カレンズ MOI (昭和電工 (株) 製、メタクリル酸 2-イソシアナトエチル) (100.3 g) を 30 分かけて滴下した。空気下に 1 時間反応を続けた後、¹H-NMR にてメタクリル酸 2-イソシアナトエチルに由来するシグナルが消失したのを確認した。プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PGMEA) (1600.0 g) を混合物に添加し、下記構造のマクロモノマー MM-2 の 50 質量% PGMEA 溶液 (3200 g) を得た。マクロモノマー MM-2 の構造は ¹H-NMR により確認した。繰り返し単位の数、原料の ε-カプロラクトン、δ-バレロラクトン及び 2-エチル-1-ヘキサノールの仕込みモル数から算出し、20 であった。重量平均分子量は 6000、結晶化温度は 6°C であった。

[化37]

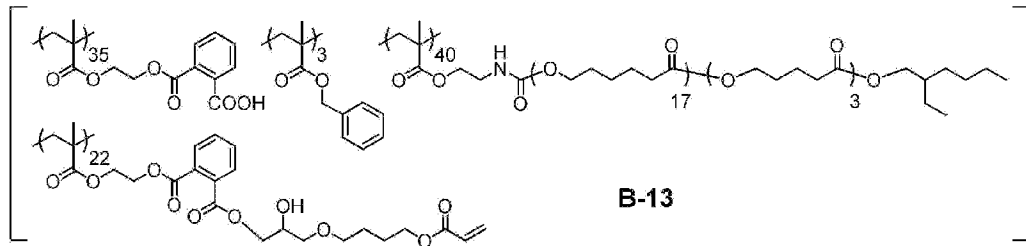


[0317] ー樹脂 B-13 の合成ー

合成例 1 において、PVBA のかわりに NK エステル CB-1 (新中村化学工業 (株) 製) を用い、マクロモノマー MM-1 のかわりにマクロモノマー MM-2 を用いたこと以外は合成例 1 と同様の方法で下記構造の樹脂 B-13 を合成した (重量平均分子量: 2.8×10^4 、酸価: 70.0 mg KOH/g、C=C 価: 0.35 mmol/g)。以下の構造式中、主鎖に付記

した数値は質量比であり、側鎖に付記した数値は繰り返し単位の数である。

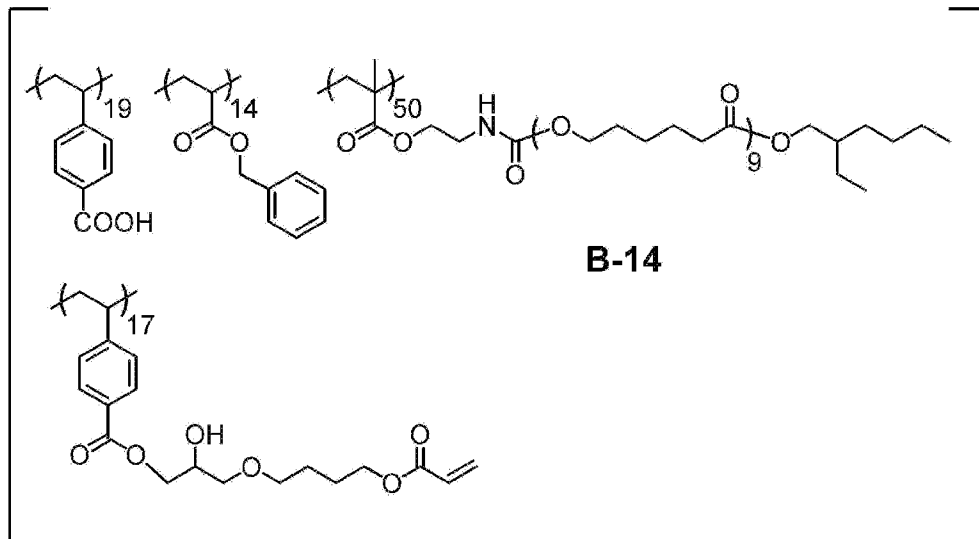
[化38]



[0318] (合成例14) 樹脂B-14の合成

合成例1において、メタクリル酸ベンジルのかわりにアクリル酸ベンジルを用いたこと以外は合成例1と同様の方法で下記構造の樹脂B-14を合成した(重量平均分子量: 2.8×10^4 、酸価: 70.0 mg KOH/g 、 $\text{C}=\text{C}$ 価: 0.5 mmol/g)。以下の構造式中、主鎖に付記した数値は質量比であり、側鎖に付記した数値は繰り返し単位の数である。

[化39]

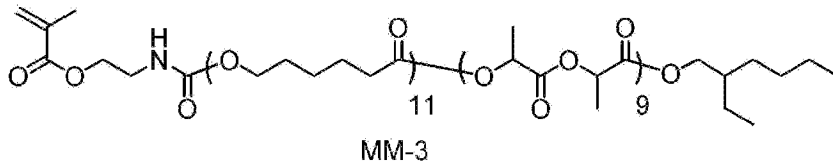


[0319] (合成例15) 樹脂B-15の合成

マクロモノマーMM-3の合成

マクロモノマーMM-2の合成において用いたラクトン化合物の種類、及び、その仕込み量を変更した以外は、同様の操作を行い、マクロモノマーMM-3を合成した。

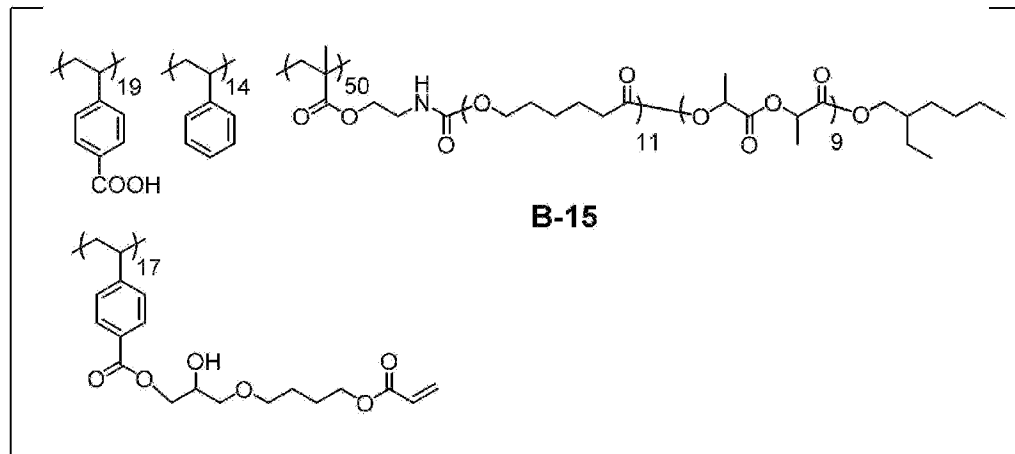
[化40]



-樹脂B-15の合成-

合成例1において、メタクリル酸ベンジルのかわりにスチレンを用い、マクロモノマーMM-1のかわりにマクロモノマーMM-3を用いたこと以外は合成例1と同様の方法で下記構造の樹脂B-15を合成した（重量平均分子量： 2.8×10^4 、酸価： 70.0 mg KOH/g 、C=C価： 0.5 mol/g ）。以下の構造式中、主鎖に付記した数値は質量比であり、側鎖に付記した数値は繰り返し単位の数である。

[化41]

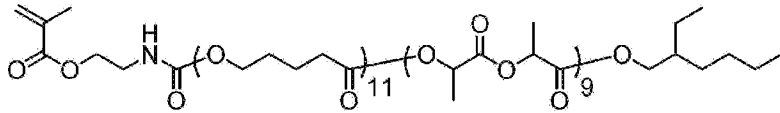


[0320] (合成例16) 樹脂B-16の合成

-マクロモノマーMM-4の合成

マクロモノマーMM-2の合成において用いたラクトン化合物の種類、及び、その仕込み量を変更した以外は、同様の操作を行い、マクロモノマーMM-4を合成した。

[化42]

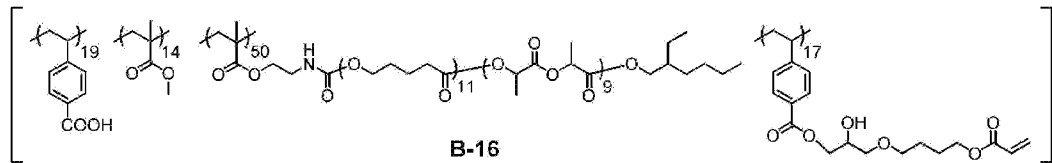


MM-4

[0321] ー樹脂B-16の合成ー

合成例1において、メタクリル酸ベンジルのかわりにメタクリル酸メチルを用い、マクロモノマーMM-1のかわりにマクロモノマーMM-4を用いたこと以外は合成例1と同様の方法で下記構造の樹脂B-16を合成した（重量平均分子量： 2.8×10^4 、酸価：70.0 mg KOH/g、C=C価：0.5 mmol/g）。以下の構造式中、主鎖に付記した数値は質量比であり、側鎖に付記した数値は繰り返し単位の数である。

[化43]



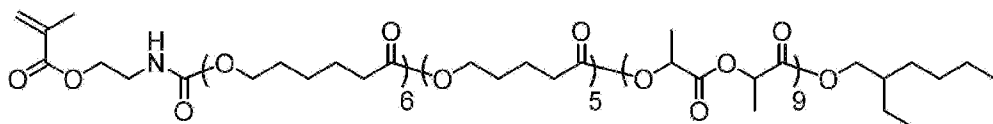
B-16

[0322] (合成例17) 樹脂B-17の合成

ーマクロモノマーMM-5の合成

マクロモノマーMM-2の合成において用いたラクトン化合物（ε-カプロラクトンとδ-バレロラクトン）の種類、及び、その仕込み量を変更した以外は、同様の操作を行い、マクロモノマーMM-5を合成した。

[化44]



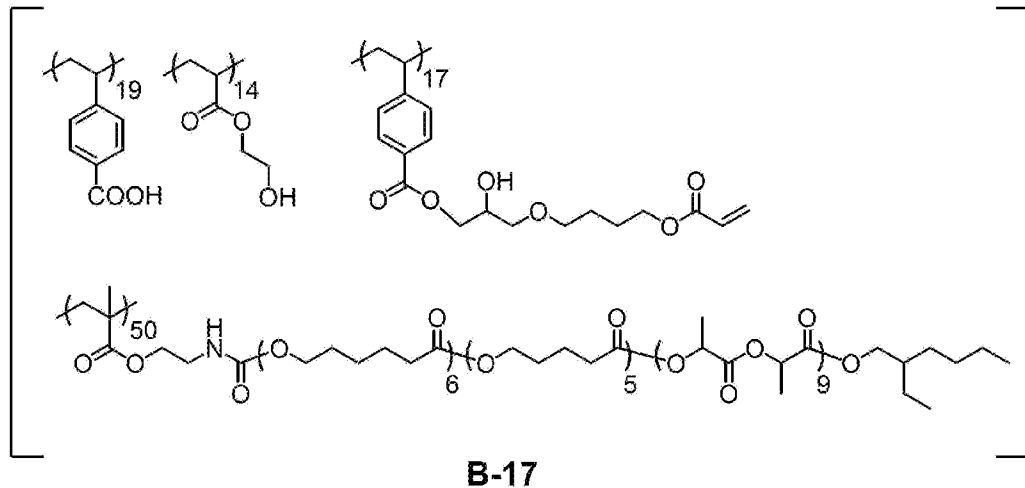
MM-5

[0323] ー樹脂B-17の合成

合成例1において、メタクリル酸ベンジルのかわりにアクリル酸-2-ヒドロキシエチルを用い、マクロモノマーMM-1のかわりにマクロモノマー

MM-5を用いたこと以外は合成例1と同様の方法で下記構造の樹脂B-17を合成した（重量平均分子量： 2.8×10^4 、酸価：70.0 mg KOH/g、C=C価：0.5 mmol/g）。以下の構造式中、主鎖に付記した数値は質量比であり、側鎖に付記した数値は繰り返し単位の数である。

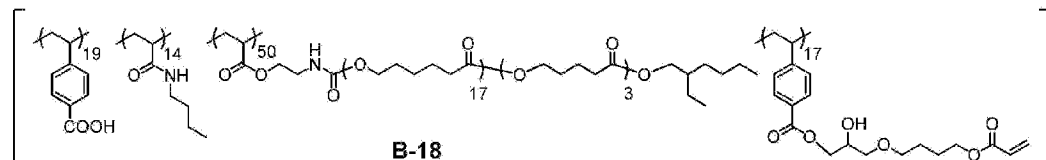
[化45]



[0324] (合成例18) 樹脂B-18の合成

合成例1において、メタクリル酸ベンジルのかわりにN-ブチルアクリルアミドを用い、マクロモノマーMM-1のかわりにマクロモノマーMM-2を用いたこと以外は合成例1と同様の方法で下記構造の樹脂B-18を合成した（重量平均分子量： 2.8×10^4 、酸価：70.0 mg KOH/g、C=C価：0.5 mmol/g）。以下の構造式中、主鎖に付記した数値は質量比であり、側鎖に付記した数値は繰り返し単位の数である。

[化46]

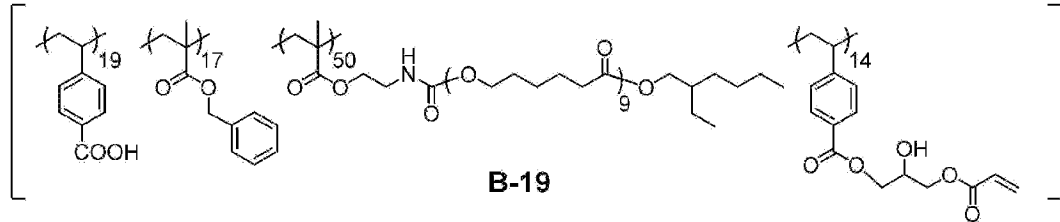


[0325] (合成例19) 樹脂B-19の合成

合成例1において、4HBAGEのかわりにアクリル酸グリシジルを用いたこと以外は合成例1と同様の方法で下記構造の樹脂B-19を合成した（重量平均分子量： 2.7×10^4 、酸価：70.0 mg KOH/g、C=C価

: 0.5 mmol/g)。以下の構造式中、主鎖に付記した数値は質量比であり、側鎖に付記した数値は繰り返し単位の数である。

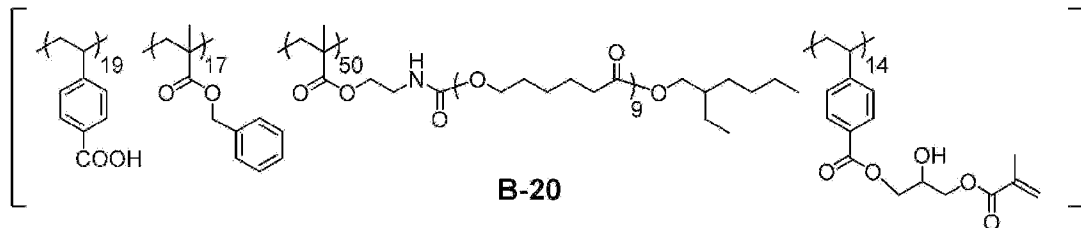
[化47]



[0326] (合成例20) 樹脂B-20の合成

合成例1において、4HBAGEのかわりにメタクリル酸グリシジルを用いたこと以外は合成例1と同様の方法で下記構造の樹脂B-20を合成した(重量平均分子量: 2.7×10^4 、酸価: 70.0 mg KOH/g、C=C価: 0.5 mmol/g)。以下の構造式中、主鎖に付記した数値は質量比であり、側鎖に付記した数値は繰り返し単位の数である。

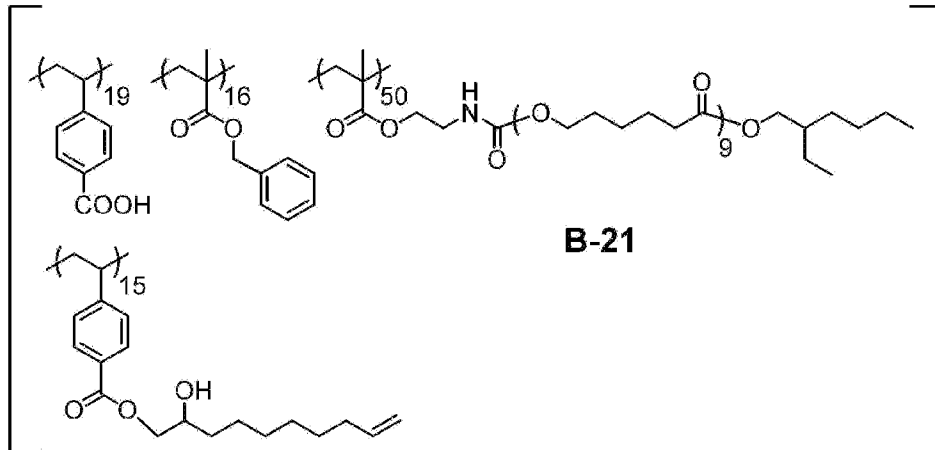
[化48]



[0327] (合成例21) 樹脂B-21の合成

合成例1において、4HBAGEのかわりに1,2-エポキシ-9-デセンを用いたこと以外は合成例1と同様の方法で下記構造の樹脂B-21を合成した(重量平均分子量: 2.8×10^4 、酸価: 70.0 mg KOH/g、C=C価: 0.5 mmol/g)。以下の構造式中、主鎖に付記した数値は質量比であり、側鎖に付記した数値は繰り返し単位の数である。

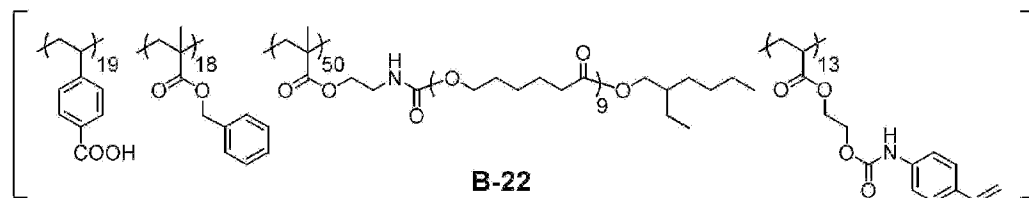
[化49]



[0328] (合成例22) 樹脂B-22の合成

合成例1のプレポリマーB-5'の合成において、原料として4-ビニル安息香酸(27.7g, 0.189mol)、マクロモノマーMM-1(106.1g, 0.04mol)、メタクリル酸ベンジル(19.3g, 0.11mol)、アクリル酸2-ヒドロキシエチル(6.0g, 0.05mol)を用いたこと以外は同様の合成法で、プレポリマーB-22'を合成した。プレポリマーB-22'の溶液に1-イソシアナト-4-ビニルベンゼン(7.6g, 0.05mol)を加えて、80℃1h攪拌することで、下記構造の樹脂B-22を合成した(重量平均分子量: 2.8×10^4 、酸価: 70.0mg KOH/g、C=C価: 0.5mmol/g)

[化50]

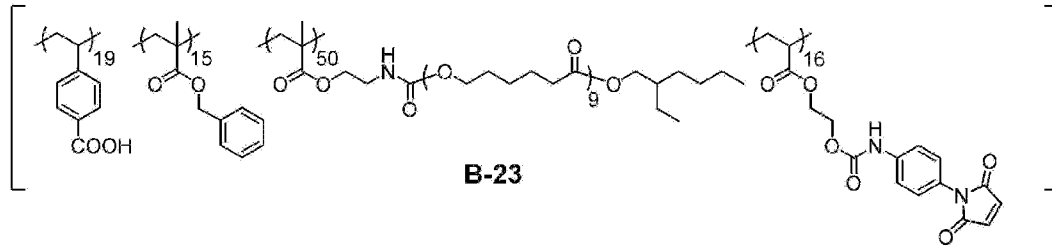


[0329] (合成例23) 樹脂B-23の合成

合成例22において、プレポリマーの原料の割合とイソシアナ酸4-マレイミドフェニルを用いたこと以外は同様の合成法で、下記構造の樹脂B-23を合成した(重量平均分子量: 2.8×10^4 、酸価: 70.0mg KOH

／g、C=C価：0.5 mmol／g)

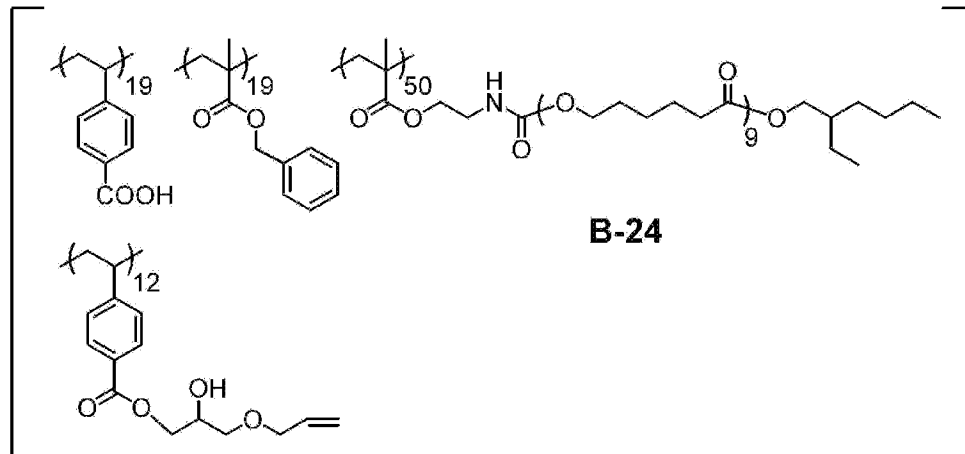
[化51]



[0330] (合成例24) 樹脂B-24の合成

合成例1において、4HBAGEのかわりにアリルグリシジルエーテルを用いたこと以外は合成例1と同様の方法で下記構造の樹脂B-24を合成した(重量平均分子量： 2.8×10^4 、酸価：70.0 mg KOH／g、C=C価：0.5 mmol／g)。以下の構造式中、主鎖に付記した数値は質量比であり、側鎖に付記した数値は繰り返し単位の数である。

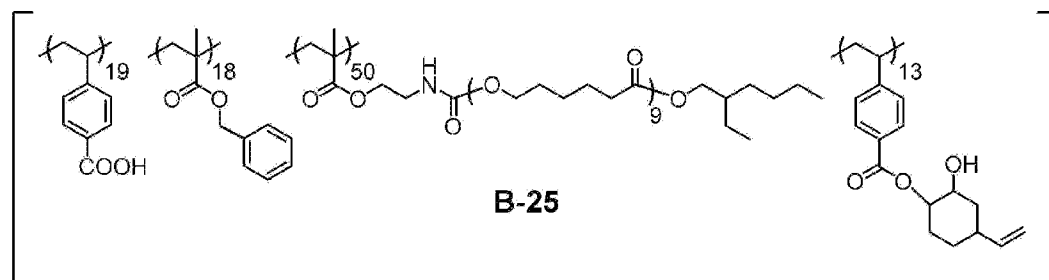
[化52]



[0331] (合成例25) 樹脂B-25の合成

合成例1において、4HBAGEのかわりに1,2-エポキシ-4-ビニルシクロヘキサンを用いたこと以外は合成例1と同様の方法で下記構造の樹脂B-25を合成した(重量平均分子量： 2.8×10^4 、酸価：70.0 mg KOH／g、C=C価：0.5 mmol／g)。以下の構造式中、主鎖に付記した数値は質量比であり、側鎖に付記した数値は繰り返し単位の数である。

[化53]

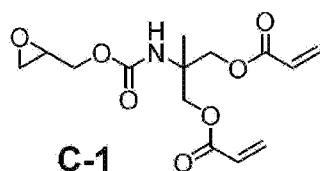


[0332] (合成例 26) 樹脂 B-26 の合成

-化合物 C-1 の合成-

200 mL の 3 口フラスコに、グリシドール (アルドリッチ社製) 5.0 g、酢酸ブチル 5.3 g、p-メトキシフェノール 0.04 g、カレンズ BE I (昭和電工 (株) 製) 14.5 g、ネオスタン U600 (日東化成 (株) 製) 0.04 g を加え、ゆっくりと 60°C に昇温させた。60°C で 4 時間重合反応を続けた後、¹H-NMR でカレンズ BE I に由来するシグナルの消失を確認し、水 50 g を加え攪拌させた。分液し水層を廃棄することにより得られた有機層を再度水 50 g で洗浄した。洗浄後の有機層に、硫酸マグネシウム 3 g を加え、ろ過した後、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール (0.4 g) を加えて濃縮することで化合物 C-1 を 12 g 得た。

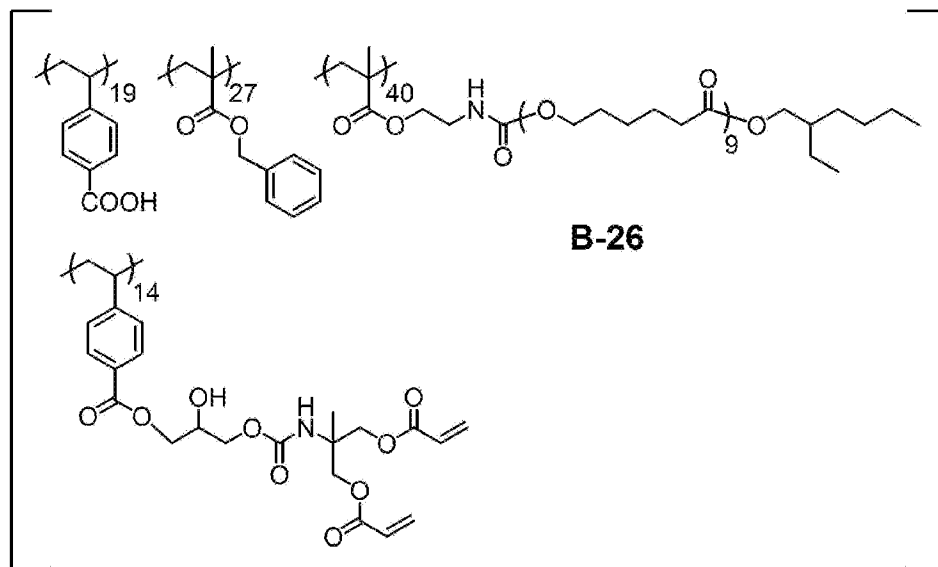
[化54]



[0333] -樹脂 B-26 の合成-

合成例 1 において、4HBAGE のかわりに化合物 C-1 を用いたこと以外は合成例 1 と同様の方法で下記構造の樹脂 B-26 を合成した (重量平均分子量: 2.8×10^4 、酸価: 70.0 mg KOH/g、C=C 価: 0.5 mmol/g)。以下の構造式中、主鎖に付記した数値は質量比であり、側鎖に付記した数値は繰り返し単位の数である。

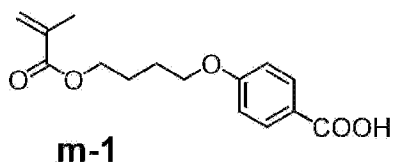
[化55]



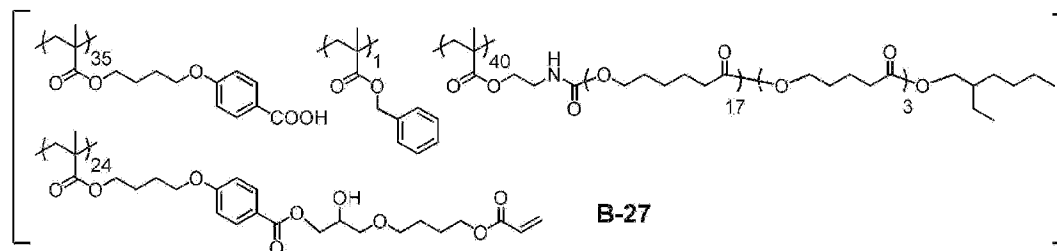
[0334] (合成例 27) 樹脂 B-27 の合成

合成例 1 において、p-ビニル安息香酸 (PVBA) のかわりに化合物 m-1 (下記構造の化合物) を用いたこと以外は合成例 1 と同様の方法で下記構造の樹脂 B-27 を合成した (重量平均分子量: 2.8×10^4 、酸価: 70.0 mg KOH/g 、C=C 価: 0.5 mmol/g)。以下の構造式中、主鎖に付記した数値は質量比であり、側鎖に付記した数値は繰り返し単位の数である。

[化56]



[化57]

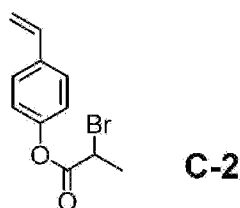


[0335] (合成例 28) 樹脂 B-28 の合成

－化合物C－2の合成－

500 mLの3口フラスコに、4－ビニルフェノール（富士フィルム和光純薬社製）60.0 g、2－ブロモプロピオニルクロリド（TCI社製）85.6 g、塩化メチレン100 gを加え、室温で4時間反応させた。反応後、水で分液した後に有機層を取り出し、ヘキサンで晶析して析出した固体をろ過することで、化合物C－2を140 g得た。

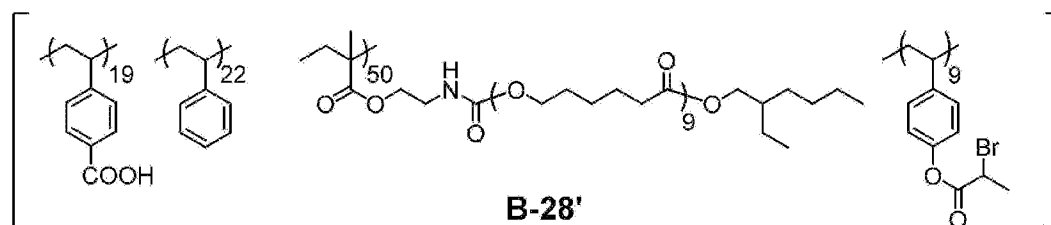
[化58]



[0336] －プレポリマーB－28'の合成－

合成例1において、メタクリル酸ベンジルのかわりにスチレンおよび化合物C－2を用いて、比率を変更したこと以外は合成例1と同様の方法で下記構造のプレポリマーB－28'を合成した（35質量%溶液）。以下の構造式中、主鎖に付記した数値は質量比であり、側鎖に付記した数値は繰り返し単位の数である。

[化59]

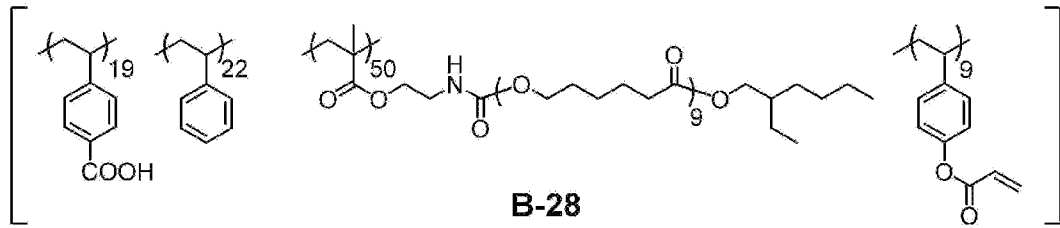


[0337] －樹脂B－28の合成－

プレポリマーB－28'の溶液300 gにジアザビスクロウンデセン（DBU）6.00 gを加えて、室温で2時間攪拌した後に、水500 mLと0.1 N塩酸200 mLで分液し、樹脂－B－28を合成した（重量平均分子量： 2.8×10^4 、酸価：70.0 mg KOH/g、C=C価：0.5 mmol/g）。以下の構造式中、主鎖に付記した数値は質量比であり、側鎖に

付記した数値は繰り返し単位の数である。

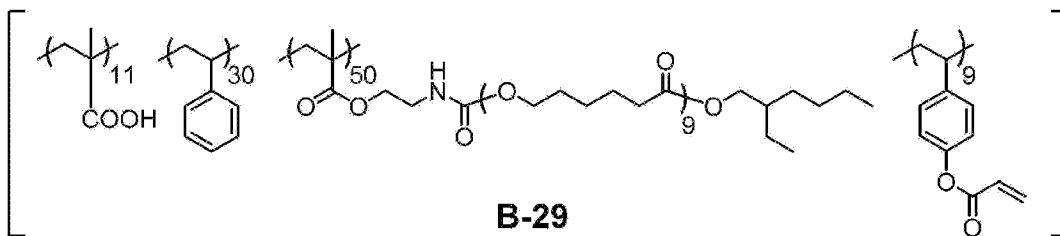
[化60]



[0338] (合成例29) 樹脂B-29の合成

合成例28において、p-ビニル安息香酸(PVBA)のかわりにメタクリル酸を用いたこと以外は合成例28と同様の方法で下記構造の樹脂B-29を合成した(重量平均分子量: 2.8×10^4 、酸価: 70.0 mg KOH/g 、 $\text{C}=\text{C}$ 価: 0.5 mmol/g)。以下の構造式中、主鎖に付記した数値は質量比であり、側鎖に付記した数値は繰り返し単位の数である。

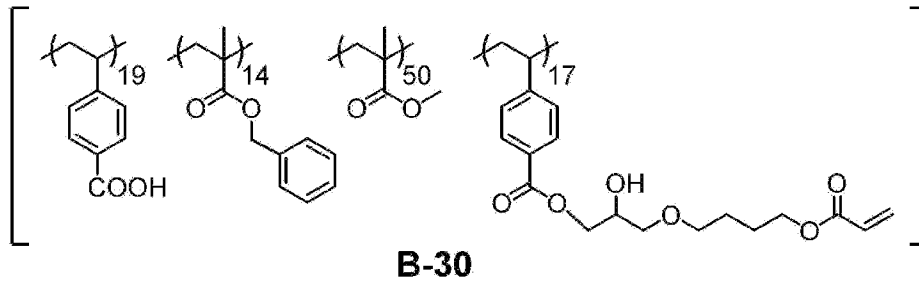
[化61]



[0339] (合成例30) 樹脂B-30の合成

合成例1において、マクロモノマーMM-1のかわりにメタクリル酸メチルを用いたこと以外は合成例1と同様の方法で下記構造の樹脂B-30を合成した(重量平均分子量: 2.8×10^4 、酸価: 70.0 mg KOH/g 、 $\text{C}=\text{C}$ 価: 0.5 mmol/g)。以下の構造式中、主鎖に付記した数値は質量比であり、側鎖に付記した数値は繰り返し単位の数である。

[化62]

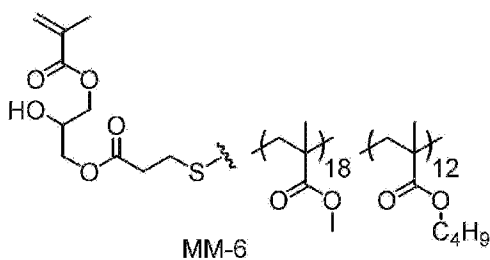


[0340] (合成例 3 1) 樹脂 B-3 1 の合成

—マクロモノマー MM-6 の合成—

3000 mL メスシリンダーに、メタクリル酸メチル 435.8 g、メタクリル酸ブチル 412.6 g、3-メルカプトプロピオン酸 38.5 g 及び重合開始剤 (V-601、富士フィルム和光純薬社製) 4.20 g を加え、酪酸ブチル 570.0 g に溶解してモノマー溶液を調製した。5000 mL の3つ口フラスコに PGMEA 713.0 g を加え、80℃で攪拌し、上記モノマー溶液を2時間かけて滴下し、更に80℃で2時間攪拌した。重合開始剤 (V-601、富士フィルム和光純薬社製) を更に4.20 g 追加後、95℃に昇温して更に2時間攪拌した。得られた溶液に、更に、メタクリル酸グリシジル 62.0 g、4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン1-オキシルフリーラジカル 2.0 g 及びテトラブチルアンモニウムブロミド 26.0 g を加え、100℃で更に3時間攪拌した。得られた反応溶液をメタノールで再沈殿することにより、マクロモノマー MM-6 を合成した。

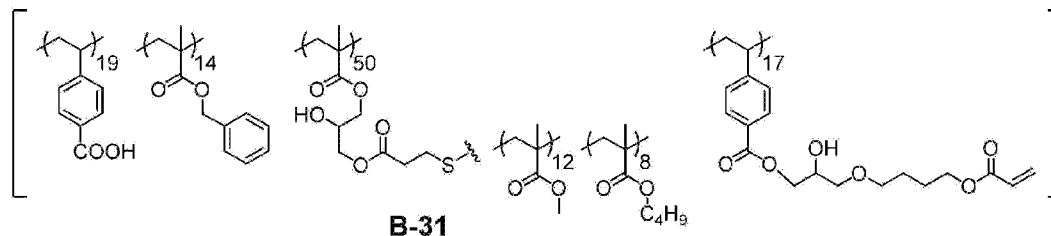
[化63]



[0341] 合成例 1 において、マクロモノマー MM-1 のかわりにマクロモノマー M

M-6を用いたこと以外は合成例1と同様の方法で下記構造の樹脂B-31を合成した。以下の構造式中、主鎖に付記した数値は質量比であり、側鎖に付記した数値は繰り返し単位の数である。

[化64]

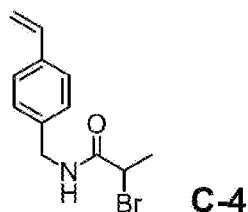


[0342] (合成例32) 樹脂B-32の合成

—化合物C-4の合成—

合成例28のC-2の合成において、4-ビニルフェノールの代わりに4-ビニルベンジルアミンを用いたこと以外は同様の方法で下記構造のC-4を合成した。

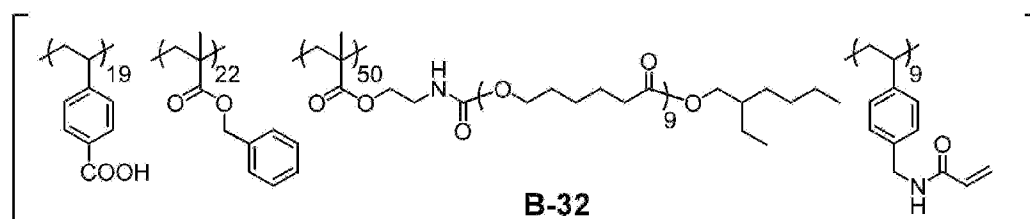
[化65]



—樹脂B-32の合成—

合成例28のB-28の合成において、C-2の代わりにC-4を用いて、原料の割合を変えたこと以外は同様の方法で下記構造のB-32を合成した。

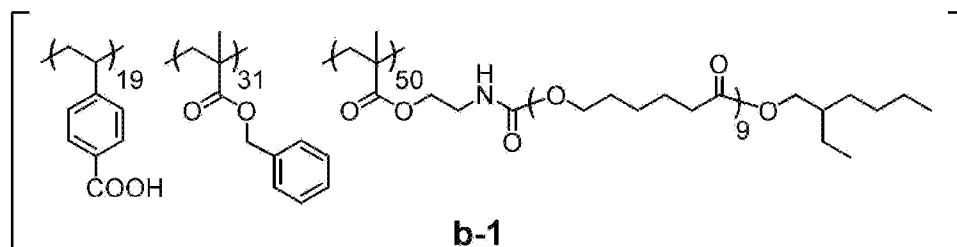
[化66]



[0343] (合成例33) 樹脂b-1の合成

合成例 1 のプレポリマー B-5' の合成において、原料の割合を変更した以外は同様の方法で下記構造の b-1 を合成した（重量平均分子量： 2.8×10^4 、酸価：70.0 mg KOH/g）。以下の構造式中、主鎖に付記した数値は質量比である。

[化67]



[0344] (合成例 34) 樹脂 D-1 の合成

—中間体 D-1' の合成—

三口フラスコ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）（DPMP）の 94.84 g（0.12 mol）、イタコン酸の 55.16 g（0.42 mol）、MFG の 350.00 g を加えた。室温で窒素置換して酸素濃度 1% 以下を確認後、80℃ に昇温し、攪拌した（窒素流量 50 mL/min、攪拌速度 200 rpm）。温度安定化後、2, 2'-アゾビス（イソ酪酸）ジメチルの 0.24 g（1.06 mmol）を加えて、2 時間攪拌した。次いで、2, 2'-アゾビス（イソ酪酸）ジメチルの 0.24 g（1.06 mmol）を加えて、90℃ に昇温し、2 時間攪拌した。室温まで冷却し、中間体 D-1' の 30 質量% 溶液を得た（収量：495.90 g）。

[0345] —プレポリマー D-1' の合成—

三口フラスコ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（PGMEA）の 549.00 g を加え、室温で窒素置換して酸素濃度 1% 以下にしたのち、80℃ に昇温し、攪拌した（窒素流量 50 mL/min、攪拌速度 200 rpm）。

三角フラスコに中間体 D-1' の 412.49 g（0.1 mol）、メ

タクリル酸の230.21g (2.67mol)、化合物C-2の1268.29g (0.4010mol)、PGMEAの937.36g、2,2'-アゾビス(イソ酪酸)ジメチルの5.281g (23.0mmol)を加えた溶液を調製した。三角フラスコ中の溶液を三口フラスコに2.5時間かけて滴下した(滴下速度2.80mL/min)。次いで、三角フラスコに洗い込み用のPGMEA54.90gを加えて三角フラスコ内を洗浄したのち、三角フラスコ内のPGMEAを三口フラスコに滴下した後、2.5時間攪拌した。

次いで、三口フラスコに2,2'-アゾビス(イソ酪酸)ジメチルの5.281g (23.0mmol)を加えて、90℃に昇温し、2時間攪拌した(窒素流量50mL/min、攪拌速度250rpm)。室温まで冷却し、プレポリマーD-1'の40質量%溶液を得た(収量:3300g、重量平均分子量:1.3×10⁴、酸価:153.1mgKOH/g)。

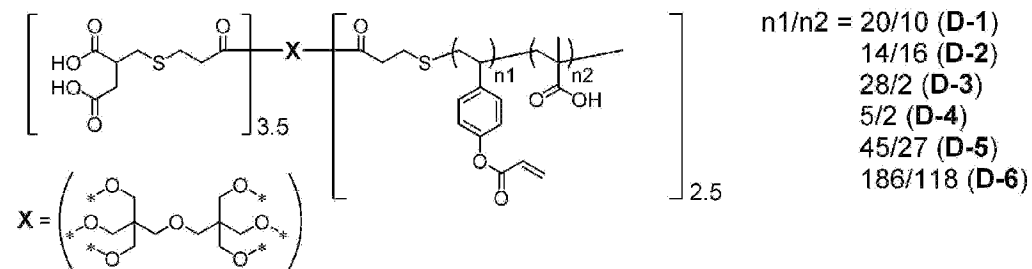
[0346] 樹脂D-1の合成

合成例28の樹脂B-28の合成において、B-28'の代わりにプレポリマーD-1'を用いたこと以外は同様の方法で下記構造のD-1を合成した(重量平均分子量:1.2×10⁴、酸価:155.0mgKOH/g、C=C価:0.28mmol/g)。

[0347] (合成例35~39) 樹脂D-2~D-6の合成

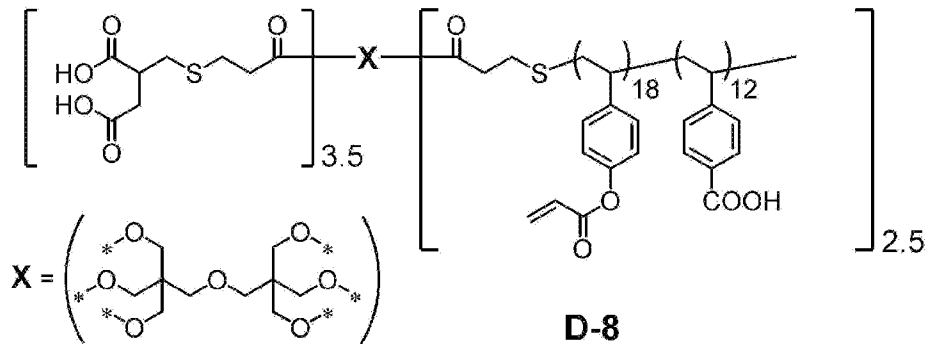
合成例34において、原料の割合を変更した合成例34と同様の方法で下記構造の樹脂D-2~D-6をそれぞれ合成した。以下の構造式中、添え字の数字は繰り返し単位の数である。

[化68]



る。

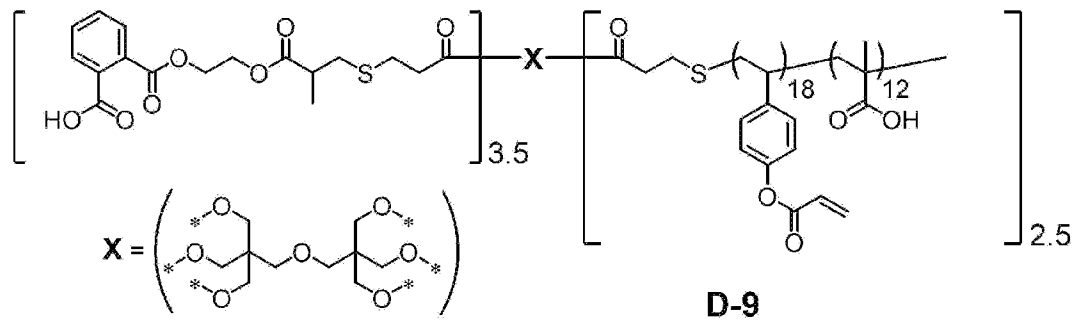
[化71]



[0351] (合成例42) 樹脂D-9の合成

合成例34において、イタコン酸のかわりにNKエステルCB-1（新中村化学工業（株）製）を用いたこと以外は合成例34と同様の方法で下記構造の樹脂D-9を合成した（重量平均分子量： 1.2×10^4 、酸価：158.0 mg KOH/g、C=C価：0.26 mmol/g）。以下の構造式中、添え字の数字は繰り返し単位の数である。

[化72]

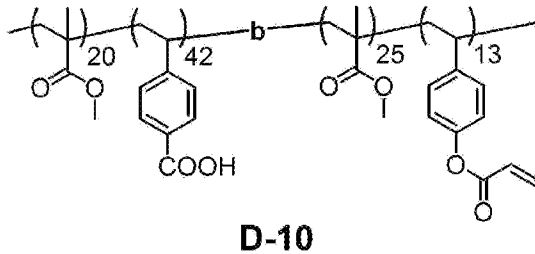


[0352] (合成例43) 樹脂D-10の合成

特開2011-054439号公報の段落0101及び段落0102に記載の実施例1に準拠して、下記化学式に示す組成（構成成分の種類及び含有量）となるように各構成成分を導く化合物を用いて、ブロックポリマーを合成した。合成したブロックポリマーをPGMEAに溶解して、下記構造の樹脂D-10（ポリマー濃度35質量%）を調製した（重量平均分子量： 1.2×10^4 、酸価：158.0 mg KOH/g、C=C価：0.5 mmol/g）。

g)。樹脂D-10は、式中のbの左側の2つユニットと右側の2ユニットがそれぞれひとかたまりのブロックをなしているブロックポリマーである。以下の構造式中、主鎖に付記した数値は質量比である。

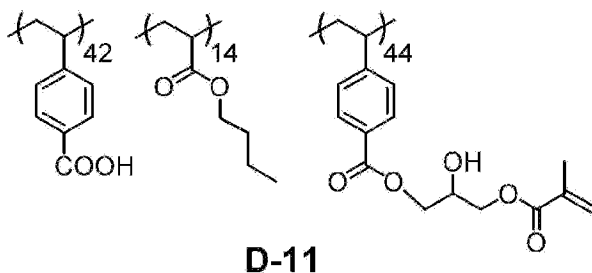
[化73]



[0353] (合成例44) 樹脂D-11の合成

合成例30において、メタクリル酸ベンジルとメタクリル酸メチルのかわりにメタクリル酸ブチルを用い、4HBAGEのかわりにメタクリル酸グリシジルを用いたこと以外は合成例30と同様の方法で下記構造の樹脂D-11を合成した(重量平均分子量: 1.2×10^4 、酸価: 158.0 mg KOH/g 、C=C価: 0.5 mmol/g)。以下の構造式中、主鎖に付記した数値は質量比である。

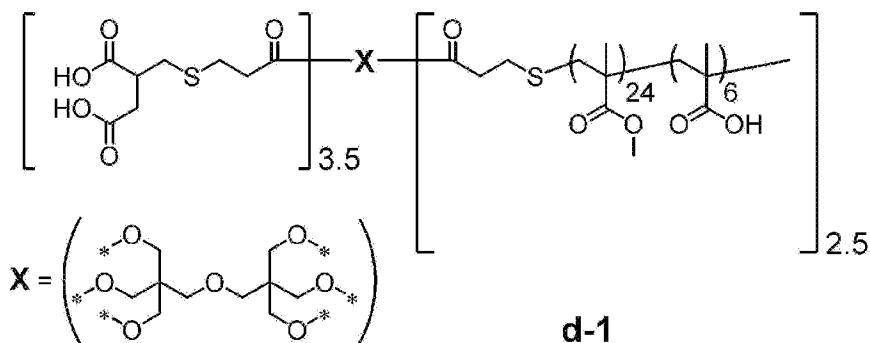
[化74]



[0354] (合成例45) 樹脂d-1の合成

合成例34において、化合物C-2のかわりにメタクリル酸メチルを用いたこと以外は合成例34と同様の方法で下記構造の樹脂d-1を合成した(重量平均分子量: 1.2×10^4 、酸価: 158.0 mg KOH/g)。以下の構造式中、添え字の数字は繰り返し単位の数である。

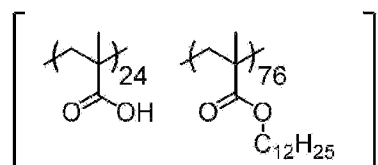
[化75]



[0355] (合成例46) 樹脂d-2の合成

合成例33において、原料の種類をメタクリル酸、メタクリル酸ラウリルにかえて、割合を変更した以外は合成例33と同様の方法で下記構造のd-2を合成した(重量平均分子量: 1.2×10^4 、酸価: 158.0 mg KOH/g)。以下の構造式中、主鎖に付記した数値は質量比である。

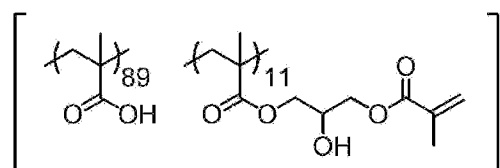
[化76]

**d-2**

[0356] (合成例47) 樹脂T-1の合成

合成例33において、原料の種類をメタクリル酸、メタクリル酸グリシジルにかえて、割合を変更した以外は合成例33と同様の方法で下記構造の樹脂T-1を合成した(重量平均分子量: 2.8×10^4 、酸価: 70.0 mg KOH/g 、 $\text{C}=\text{C}$ 価: 0.5 mmol/g)。以下の構造式中、主鎖に付記した数値は質量比である。

[化77]

**T-1**

[0357] 得られた樹脂の重量平均分子量、酸価およびエチレン性不飽和結合含有基価（C=C価）を下記表に記す。

[0358] [表1]

ポリマーの種類	重量平均分子量	酸価 (mgKOH/g)	C=C価 (mmol/g)
B-1	28000	70	0.05
B-2	28000	70	2.1
B-3	28000	70	0.2
B-4	28000	70	1.8
B-5	28000	70	0.5
B-6	9000	70	0.5
B-7	15000	70	0.5
B-8	60000	70	0.5
B-9	100000	70	0.5
B-10	28000	15	0.5
B-11	28000	120	0.5
B-12	28000	70	0.5
B-13	28000	70	0.35
B-14	28000	70	0.5
B-15	28000	70	0.5
B-16	28000	70	0.5
B-17	28000	70	0.5
B-18	28000	70	0.5
B-19	27000	70	0.5
B-20	27000	70	0.5
B-21	28000	70	0.5
B-22	28000	70	0.5
B-23	28000	70	0.5
B-24	28000	70	0.5
B-25	28000	70	0.5
B-26	28000	70	0.5
B-27	28000	70	0.5
B-28	28000	70	0.5
B-29	28000	70	0.5
B-30	28000	70	0.5
B-31	28000	70	0.5
B-32	28000	70	0.5
b-1	28000	70	0.5
T-1	28000	70	0.5

[0359]

[表2]

ポリマーの種類	重量平均分子量	酸価 (mgKOH/g)	C=C価 (mmol/g)
D-1	12000	155	0.28
D-2	11000	210	0.23
D-3	14000	100	0.35
D-4	4000	158	0.24
D-5	25000	158	0.29
D-6	108000	158	0.3
D-7	14000	158	0.28
D-8	13000	158	0.23
D-9	12000	158	0.26
D-10	12000	158	0.5
D-11	12000	158	0.5
d-1	12000	158	0
d-2	12000	158	0

[0360] <分散液の製造>

下記の表に記載の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）製ウルトラアペックスミルを用いて、以下の分散処理を行い、分散液を製造した。

ビーズ径：直径0. 2 m m

ビーズ充填率：6 5 体積%

周速：6 m / 秒

ポンプ供給量：1 0. 8 k g / 時

冷却水：水道水

ビーズミル環状通路内容積：0. 1 5 L

分散処理する混合液量：0. 6 5 k g

[0361]

[表3]

	粒子		樹脂（分散剤）		溶剤	
	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部
分散液1	P-1	38.4	d-1	11.6	S-1	50.0
分散液2	P-2	38.4	d-1	11.6	S-1	50.0
分散液3	P-3	38.4	d-1	11.6	S-1	50.0
分散液4	P-4	38.4	d-1	11.6	S-1	50.0
分散液5	P-5	38.4	d-1	11.6	S-1	50.0
分散液6	P-6	38.4	d-1	11.6	S-1	50.0
分散液7	P-7	38.4	d-1	11.6	S-1	50.0
分散液8	P-3 P-4	19.2 19.2	d-1	11.6	S-1	50.0
分散液9	P-4	38.4	D-1	11.6	S-1	50.0
分散液10	P-4	38.4	D-2	11.6	S-1	50.0
分散液11	P-4	38.4	D-3	11.6	S-1	50.0
分散液12	P-4	38.4	D-4	11.6	S-1	50.0
分散液13	P-4	38.4	D-5	11.6	S-1	50.0
分散液14	P-4	38.4	D-6	11.6	S-1	50.0
分散液15	P-4	38.4	D-7	11.6	S-1	50.0
分散液16	P-4	38.4	D-8	11.6	S-1	50.0
分散液17	P-4	38.4	D-9	11.6	S-1	50.0
分散液18	P-4	38.4	D-10	11.6	S-1	50.0
分散液19	P-4	38.4	D-11	11.6	S-1	50.0
分散液20	P-4	38.4	d-2	11.6	S-1	50.0
分散液21	P-1	38.4	d-1	11.6	S-2	50.0
分散液22	P-1	38.4	d-1	11.6	S-3	50.0

[0362] 上記表に記載の原料は以下の通りである。

(粒子)

P-1～P-7：下記表に記載の粒子

[表4]

粒子	名称（製造元）	種類	比重 [g/cm ³]	屈折率	平均一次粒径 [nm]
P-1	TTO-51（石原産業（株）製）	酸化チタン粒子	4.1	2.71	20
P-2	TTO-80A（石原産業（株）製）	酸化チタン粒子	4.1	2.71	60
P-3	MPT-136（石原産業（株）製）	酸化チタン粒子	4.1	2.71	80
P-4	MPT-141（石原産業（株）製）	酸化チタン粒子	4.1	2.71	91
P-5	Zirconeo-Cp（アイテック社製）	酸化シリコウム粒子	5.7	2.11	10
P-6	CR-90-2（石原産業（株）製）	酸化チタン粒子	4.1	2.71	250
P-7	酸化アルミニウムナノ粒子（EM Japan製）	酸化アルミニウム粒子	4.0	1.77	80

[0363] (樹脂（分散剤）)

D-1～D-11、d-1、d-2：上述した樹脂D-1～D-11、d-1、d-2

[0364] (溶剤)

S-1：プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGME

A)

S-2 : プロピレングリコールモノメチルエーテル (PGME)

S-3 : シクロペンタノン

[0365] <組成物の調製>

下記表に記載の原料を混合して、組成物を製造した。

[0366] [表5]

	分散液		樹脂 (バインダー)		重合性モノマー		光重合開始剤		添加剤		界面活性剤		重合禁止剤		溶剤	
	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部
実施例1	分散液1	52	B-5	8.96	M-2	9.58	I-3	2.70	A-1 A-3	0.25 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24
実施例2	分散液2	52	B-5	8.96	M-2	9.58	I-3	2.70	A-1 A-3	0.25 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24
実施例3	分散液3	52	B-5	8.96	M-2	9.58	I-3	2.70	A-1 A-3	0.25 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24
実施例4	分散液4	52	B-5	8.96	M-2	9.58	I-3	2.70	A-1 A-3	0.25 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24
実施例5	分散液5	52	B-5	8.96	M-2	9.58	I-3	2.70	A-1 A-3	0.25 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24
実施例6	分散液8	52	B-5	8.96	M-2	9.58	I-3	2.70	A-1 A-3	0.25 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24
実施例7	分散液4	52	B-5	8.96	M-1	9.58	I-3	2.70	A-1 A-3	0.25 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24
実施例8	分散液4	52	B-5	8.96	M-3	9.58	I-3	2.70	A-1 A-3	0.25 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24
実施例9	分散液4	52	B-5	8.96	M-4	9.58	I-3	2.70	A-1 A-3	0.25 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24
実施例10	分散液4	52	B-5	8.96	M-2	9.58	I-1	2.70	A-1 A-3	0.25 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24
実施例11	分散液4	52	B-5	8.96	M-2	9.58	I-2	2.70	A-1 A-3	0.25 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24
実施例12	分散液4	52	B-5	8.96	M-2	9.58	I-3	2.70	A-2 A-3	0.25 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24
実施例13	分散液4	52	B-5	8.96	M-2	9.58	I-3	2.70	A-1 A-3	0.25 2.50	Su-1	0.008	In-2	0.005	S-1	24
実施例14	分散液4	52	B-5	8.96	M-2	9.58	I-3	2.70	A-1 A-3	0.25 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-2	24
実施例15	分散液4	52	B-5	8.96	M-2	9.58	I-3	2.70	A-1 A-3	0.25 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-3	24

[0367] [表6]

	分散液		樹脂 (バンダー)		重合性モノマー		光重合開始剤		添加剤		界面活性剤		重合禁止剤		溶剤	
	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部
実施例16	分散液9	52	b-1	8.96	M-2	9.58	I-3	2.70	A-1 A-3	0.25 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24
実施例17	分散液10	52	b-1	8.96	M-2	9.58	I-3	2.70	A-1 A-3	0.25 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24
実施例18	分散液11	52	b-1	8.96	M-2	9.58	I-3	2.70	A-1 A-3	0.25 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24
実施例19	分散液12	52	b-1	8.96	M-2	9.58	I-3	2.70	A-1 A-3	0.25 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24
実施例20	分散液13	52	b-1	8.96	M-2	9.58	I-3	2.70	A-1 A-3	0.25 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24
実施例21	分散液14	52	b-1	8.96	M-2	9.58	I-3	2.70	A-1 A-3	0.25 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24
実施例22	分散液15	52	b-1	8.96	M-2	9.58	I-3	2.70	A-1 A-3	0.25 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24
実施例23	分散液16	52	b-1	8.96	M-2	9.58	I-3	2.70	A-1 A-3	0.25 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24
実施例24	分散液17	52	b-1	8.96	M-2	9.58	I-3	2.70	A-1 A-3	0.25 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24
実施例25	分散液18	52	b-1	8.96	M-2	9.58	I-3	2.70	A-1 A-3	0.25 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24
実施例26	分散液19	52	b-1	8.96	M-2	9.58	I-3	2.70	A-1 A-3	0.25 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24
実施例27	分散液4	52	B-1	8.96	M-2	9.58	I-3	2.70	A-1 A-3	0.25 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24
実施例28	分散液4	52	B-2	8.96	M-2	9.58	I-3	2.70	A-1 A-3	0.25 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24
実施例29	分散液4	52	B-3	8.96	M-2	9.58	I-3	2.70	A-1 A-3	0.25 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24
実施例30	分散液4	52	B-4	8.96	M-2	9.58	I-3	2.70	A-1 A-3	0.25 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24

[0368]

[表7]

	分散液		樹脂 (バンダー)		重合性モノマー		光重合開始剤		添加剤		界面活性剤		重合禁止剤		溶剤	
	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部
実施例31	分散液4	52	B-6	8.96	M-2	9.58	I-3	2.70	A-1 A-3	0.25 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24
実施例32	分散液4	52	B-7	8.96	M-2	9.58	I-3	2.70	A-1 A-3	0.25 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24
実施例33	分散液4	52	B-8	8.96	M-2	9.58	I-3	2.70	A-1 A-3	0.25 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24
実施例34	分散液4	52	B-9	8.96	M-2	9.58	I-3	2.70	A-1 A-3	0.25 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24
実施例35	分散液4	52	B-10	8.96	M-2	9.58	I-3	2.70	A-1 A-3	0.25 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24
実施例36	分散液4	52	B-11	8.96	M-2	9.58	I-3	2.70	A-1 A-3	0.25 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24
実施例37	分散液4	52	B-12	8.96	M-2	9.58	I-3	2.70	A-1 A-3	0.25 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24
実施例38	分散液4	52	B-13	8.96	M-2	9.58	I-3	2.70	A-1 A-3	0.25 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24
実施例39	分散液4	52	B-14	8.96	M-2	9.58	I-3	2.70	A-1 A-3	0.25 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24
実施例40	分散液4	52	B-15	8.96	M-2	9.58	I-3	2.70	A-1 A-3	0.25 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24
実施例41	分散液4	52	B-16	8.96	M-2	9.58	I-3	2.70	A-1 A-3	0.25 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24
実施例42	分散液4	52	B-17	8.96	M-2	9.58	I-3	2.70	A-1 A-3	0.25 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24
実施例43	分散液4	52	B-18	8.96	M-2	9.58	I-3	2.70	A-1 A-3	0.25 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24
実施例44	分散液4	52	B-19	8.96	M-2	9.58	I-3	2.70	A-1 A-3	0.25 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24
実施例45	分散液4	52	B-20	8.96	M-2	9.58	I-3	2.70	A-1 A-3	0.25 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24

[0369]

[表8]

	分散液		樹脂 (バインダー)		重合性モノマー		光重合開始剤		添加剤		界面活性剤		重合禁止剤		溶剤	
	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部
実施例46	分散液4	52	B-21	8.96	M-2	9.58	I-3	2.70	A-1 A-3	0.25 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24
実施例47	分散液4	52	B-22	8.96	M-2	9.58	I-3	2.70	A-1 A-3	0.25 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24
実施例48	分散液4	52	B-23	8.96	M-2	9.58	I-3	2.70	A-1 A-3	0.25 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24
実施例49	分散液4	52	B-24	8.96	M-2	9.58	I-3	2.70	A-1 A-3	0.25 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24
実施例50	分散液4	52	B-25	8.96	M-2	9.58	I-3	2.70	A-1 A-3	0.25 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24
実施例51	分散液4	52	B-26	8.96	M-2	9.58	I-3	2.70	A-1 A-3	0.25 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24
実施例52	分散液4	52	B-27	8.96	M-2	9.58	I-3	2.70	A-1 A-3	0.25 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24
実施例53	分散液4	52	B-28	8.96	M-2	9.58	I-3	2.70	A-1 A-3	0.25 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24
実施例54	分散液4	52	B-29	8.96	M-2	9.58	I-3	2.70	A-1 A-3	0.25 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24
実施例55	分散液4	52	B-30	8.96	M-2	9.58	I-3	2.70	A-1 A-3	0.25 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24
実施例56	分散液4	52	B-31	8.96	M-2	9.58	I-3	2.70	A-1 A-3	0.25 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24
実施例57	分散液20	52	B-5	8.96	M-2	9.58	I-3	2.70	A-1 A-3	0.25 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24
実施例58	分散液21	52	B-5	8.96	M-2	9.58	I-3	2.70	A-1 A-3	0.25 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24
実施例59	分散液22	52	B-5	8.96	M-2	9.58	I-3	2.70	A-1 A-3	0.25 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24
実施例60	分散液9	52	B-5	8.96	M-2	9.58	I-3	2.70	A-1 A-3	0.25 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24

[0370]

[表9]

	分散液		樹脂 (バンダー)		重合性モノマー		光重合開始剤		添加剤		界面活性剤		重合禁止剤		溶剤	
	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部
実施例61	分散液4	60	B-5	8.96	M-2	5.58	I-3	2.70	A-1 A-3	0.25 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	20
実施例62	分散液4	52	B-5	15.96	M-2	7.58	I-3	2.70	A-1 A-3	0.25 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	19
実施例63	分散液4	55	B-5	10.96	M-2	7.58	I-3	2.70	A-1 A-3	0.25 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	21
実施例64	分散液4	48	B-5	8.96	M-2	11.58	I-3	2.70	A-1 A-3	0.25 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	26
実施例65	分散液4	52	B-5	5.96	M-2	10.58	I-3	2.70	A-1 A-3	0.25 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	26
実施例66	分散液4	48	B-5	5.96	M-2	12.58	I-3	2.70	A-1 A-3	0.25 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	28
実施例67	分散液4	52	B-5	8.96	M-2	9.58	I-4	2.70	A-1 A-3	0.25 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24
実施例68	分散液4	52	B-5	8.96	M-2	9.58	I-3	2.70	A-1 A-3	0.25 2.50	Su-2	0.008	In-1	0.005	S-1	24
実施例69	分散液4	52	B-32	8.96	M-2	9.58	I-3	2.70	A-1 A-3	0.25 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24
実施例70	分散液4	52	B-5	8.96	M-2	9.58	I-3 I-4	2.56 0.14	A-1 A-3	0.25 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24
比較例1	分散液20	52	T-1	8.96	M-2	9.58	I-3	2.70	A-1 A-3	0.25 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24
比較例2	分散液6	52	T-1	8.96	M-2	9.58	I-3	2.70	A-1 A-3	0.25 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24
比較例3	分散液7	52	T-1	8.96	M-2	9.58	I-3	2.70	A-1 A-3	0.25 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24

[0371] 上記表に記載の原料は以下の通りである。

(分散液)

分散液 1～22：上述した分散液 1～22

[0372] (樹脂 (バインダー樹脂))

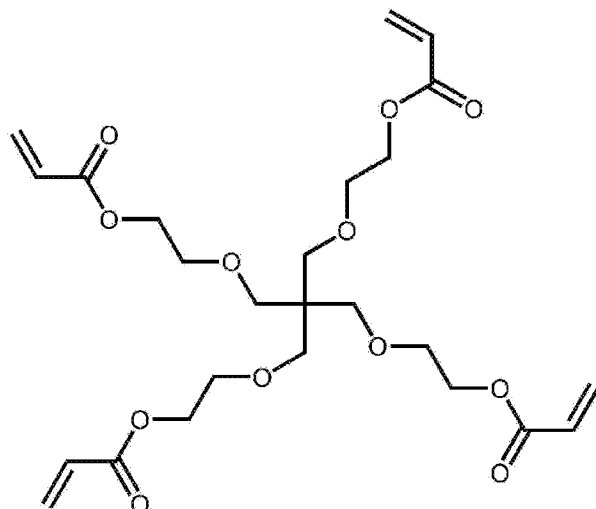
B-1～B-32、b-1、T-1：上述した樹脂 B-1～B-32、b-1、T-1

[0373] (重合性モノマー)

M-1：KAYARAD DPHA (日本化薬 (株) 製、ジペンタエリスリトールヘキサ (メタ) アクリレート)

M-2：KAYARAD RP-1040 (日本化薬 (株) 製、下記構造の化合物)

[化78]



M-3：NKエステルA-TMMT (新中村化学工業 (株) 製)

M-4：ライトアクリレートDCP-A (共栄社化学 (株) 製、ジメチロールトリシクロデカンジアクリレート)

[0374] (光重合開始剤)

I-1：Irgacure OXE01 (BASFジャパン (株) 製)

I-2：OmniRad 369 (IGM Resins B. V. 社製)

I-3：OmniRad TPO H (IGM Resins B. V. 社製)

I-4：Irgacure OXE03 (BASFジャパン (株) 製)

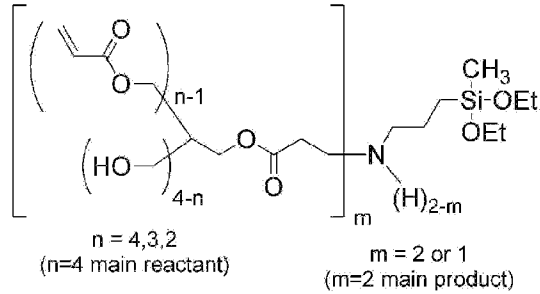
[0375] (添加剤)

A-1 : アデカスタブ AO-80 ((株) ADEKA 製、着色防止剤)

A-2 : Irganox 1010 (BASF 社製、着色防止剤)

A-3 : 下記構造の化合物 (シランカップリング剤)

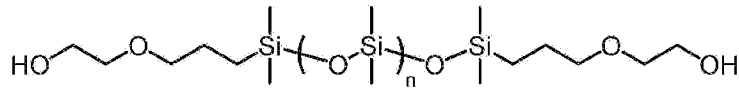
[化79]



[0376] (界面活性剤)

Su-1 : KF-6001 (信越化学工業社製、下記構造のシリコーン系界面活性剤)

[化80]



Su-2 : SH8400 (ダウ・東レ (株) 製、シリコーン系界面活性剤)

[0377] (重合禁止剤)

In-1 : p-メトキシフェノール

In-2 : 1, 4-ベンゾキノン

[0378] (溶剤)

S-1 : プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PGMEA)

S-2 : プロピレングリコールモノメチルエーテル (PGME)

S-3 : シクロペンタノン

[0379] <硬化性の評価>

各組成物を、下塗り層 (富士フィルムエレクトロニクスマテリアルズ (株)

) 製、CT-4000L、厚さ0.1 μm (付き8インチ (=203.2 mm) のガラスウエハ上に、ポストベーク後の厚さが8 μm になるようにスピコートを用いて塗布し、120°Cのホットプレートを用いて2分間加熱処理 (プリベーク) を行った。

次いで、i線ステッパー露光装置FPA-3000i5+ (Canon (株) 製) を使用して、300 μm 四方の開口部を有するマスクを介して365 nmの波長の光を1700 mJ/cm^2 の露光量で照射して露光した。露光後の膜を有するガラスウエハを、スピン・シャワー現像機 (DW-30型、(株) ケミトロニクス製) の水平回転テーブル上に載置し、アルカリ現像液 (CD-2060、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23°Cで60秒間パドル現像した。次いで、パドル現像後のガラスウエハを、真空チャック方式で水平回転テーブルに固定し、回転装置によってガラスウエハを回転数50 rpmで回転させつつ、その回転中心の上方より純水を噴出ノズルからシャワー状に供給してリンス処理 (23秒×2回) を行い、次いで、スピン乾燥を行い、次いで、220°Cで5分間、ホットプレートを用いて加熱処理 (ポストベーク) を行い、パターン (パターンサイズ300 μm) を形成した。

得られたパターンについて、アンダーカット、テープ剥離耐性を評価して硬化性を評価した。

[0380] (アンダーカット)

ガラスウエハ上に形成されたパターン (膜) を光学顕微鏡により撮影し、色の濃淡からパターン (膜) がガラスウエハに密着している領域を特定してパターン (膜) がガラスウエハに密着している領域の面積 S_2 を算出した。

パターンの面積 S_1 (=300 μm × 300 μm) に対するパターンがガラスウエハに密着している領域の面積 S_2 の面積比 Y (= S_2/S_1) を算出し、以下の式よりアンダーカットの長さの平均値 x を算出した。

$$\text{面積比 } Y = (300 - 2x)^2 / (300 \times 300)$$

—評価基準—

- 5 : アンダーカットの長さの平均値が 5 μm 未満
- 4 : アンダーカットの長さの平均値 5 μm 以上、10 μm 未満
- 3 : アンダーカットの長さの平均値 10 μm 以上、15 μm 未満
- 2 : アンダーカットの長さの平均値 15 μm 以上、20 μm 未満
- 1 : アンダーカットの長さの平均値 20 μm 以上

[0381] (テープ剥離耐性)

ガラスウエハ上に形成されたパターンの表面に、紫外線硬化型テープ (D-510TT、リンテック (株) 製) を貼り付けて、露光機 (Portable Cure 100、セン特殊光源 (株) 製) を用いて 1000 mJ / cm^2 の露光量で照射して露光して紫外線硬化型テープを硬化させたのち、パターンの表面からテープを剥離して、テープ剥離耐性を行った。

テープ剥離耐性試験前後のガラスウエハ上のパターンの個数から、パターン剥離率を算出し、以下の基準でテープ剥離耐性を評価した。

$$\text{パターン剥離率} = ((A1 - A2) / A1) \times 100$$

A1 : テープ剥離耐性試験前のガラスウエハ上に形成されているパターンの個数

A2 : テープ剥離耐性試験後のガラスウエハ上に形成されているパターンの個数

—評価基準—

- 5 : パターン剥離率が 10 % 未満
- 4 : パターン剥離率が 10 % 以上、20 % 未満
- 3 : パターン剥離率が 20 % 以上、30 % 未満
- 2 : パターン剥離率が 30 % 以上、40 % 未満
- 1 : パターン剥離率が 40 % 以上

[0382] <光散乱性の評価>

各組成物を、下塗り層 (富士フィルムエレクトロニクスマテリアルズ (株) 製、CT-4000L、厚さ 0.1 μm) 付き 8 インチ (= 203.2 mm) のガラスウエハ上に、ポストベーク後の厚さが 8 μm になるようにスピ

ンコータを用いて塗布し、120℃のホットプレートを用いて2分間加熱処理（プリベーク）を行った。次いで、i線ステッパー露光装置FPA-3000i5+（Canon（株）製）を使用して、365nmの波長の光を1000mJ/cm²の露光量で照射して露光し、その後、220℃のホットプレートを用いて5分間加熱処理（ポストベーク）を行い、厚さ8μmの膜を形成した。

得られた膜の波長400～1000nmの範囲の光の透過率を分光光度計（U-4100、（株）日立ハイテック製）を用いて測定し、前述の範囲における透過率の最大値（ T_{max} ）及び波長940nmの光の透過率（ T_{940} ）と波長450nmの光の透過率（ T_{450} ）との差の絶対値（透過率差 ΔT ）を算出した。

$$\text{透過率差 } \Delta T = | T_{940} - T_{450} |$$

[0383] ー透過率差 ΔT の評価基準ー

- 5：透過率差 ΔT が15%未満である。
- 4：透過率差 ΔT が15%以上25%未満である。
- 3：透過率差 ΔT が25%以上30%未満である。
- 2：透過率差 ΔT が30%以上35%未満である。
- 1：透過率差 ΔT が35%以上である。

[0384] ー透過率の最大値 T_{max} の評価基準ー

- 5：透過率の最大値 T_{max} が60%以下である。
- 4：透過率の最大値 T_{max} が60%を超え70%以下である。
- 3：透過率の最大値 T_{max} が70%を超え75%以下である。
- 2：透過率の最大値 T_{max} が75%を超え80%以下である。
- 1：透過率の最大値 T_{max} が80%を超えている。

[0385] <耐熱性の評価>

上記で作製した膜を265℃で5分間加熱した。加熱後の膜の透過率を測定し、透過率の変化量の最大値を求め、以下の基準にて耐熱性を評価した。透過率の測定は各試料につき5回行い、最大値と最小値を除いた3回の結果

の平均値を採用した。また、透過率の変化量の最大値とは、加熱前後の膜の、波長400～1000nmの範囲における透過率の変化量が最も大きい波長における変化量を意味する。

(評価基準)

- 5：透過率の変化量の最大値が1%以下である。
- 4：透過率の変化量の最大値が1%を超えて2%以下である。
- 3：透過率の変化量の最大値が2%を超えて4%以下である。
- 2：透過率の変化量の最大値が4%を超えて5%以下である。
- 1：透過率の変化量の最大値が5%を超えている。

[0386]

[表10]

	硬化性		光散乱性		耐熱性
	アンダーカット	テープ剥離耐性	透過率の最大値 T_{max}	透過率差 ΔT	
実施例1	3	3	3	3	4
実施例2	4	4	5	5	4
実施例3	4	4	5	5	4
実施例4	4	4	5	5	4
実施例5	3	3	2	2	4
実施例6	4	4	5	5	4
実施例7	4	4	5	5	4
実施例8	4	4	5	5	4
実施例9	3	3	5	5	4
実施例10	4	4	5	5	4
実施例11	4	4	5	5	4
実施例12	4	4	5	5	4
実施例13	4	4	5	5	4
実施例14	4	4	5	5	4
実施例15	4	4	5	5	4
実施例16	4	4	5	5	4
実施例17	3	4	4	4	4
実施例18	5	5	4	4	4
実施例19	3	3	4	4	4
実施例20	4	4	5	5	4
実施例21	4	4	4	4	4
実施例22	2	2	5	5	4
実施例23	4	4	5	5	5
実施例24	4	4	5	5	4
実施例25	4	4	2	2	4
実施例26	4	4	2	2	4
実施例27	3	3	5	5	4
実施例28	4	3	5	5	3
実施例29	4	4	5	5	4
実施例30	4	4	5	5	4
実施例31	3	3	4	4	4
実施例32	4	4	5	5	4
実施例33	4	4	5	5	4
実施例34	4	4	4	4	4
実施例35	5	5	3	3	4

[0387]

[表11]

	硬化性		光散乱性		耐熱性
	アンダーカット	テープ剥離耐性	透過率の最大値 T_{max}	透過率差 ΔT	
実施例36	3	3	4	4	4
実施例37	3	3	5	5	4
実施例38	4	4	5	5	4
実施例39	4	4	5	5	4
実施例40	4	4	5	5	4
実施例41	4	4	5	5	4
実施例42	4	4	5	5	4
実施例43	4	4	5	5	4
実施例44	4	4	5	5	4
実施例45	3	3	5	5	4
実施例46	2	2	5	5	4
実施例47	2	3	5	5	4
実施例48	2	3	5	5	4
実施例49	2	3	5	5	4
実施例50	2	3	5	5	4
実施例51	5	5	5	5	4
実施例52	4	4	5	5	4
実施例53	4	4	5	5	4
実施例54	3	3	4	4	3
実施例55	4	4	3	3	4
実施例56	4	4	4	4	4
実施例57	4	4	2	2	4
実施例58	4	4	5	5	4
実施例59	4	4	5	5	4
実施例60	5	5	5	5	5
実施例61	3	3	4	4	4
実施例62	4	4	3	3	4
実施例63	4	4	5	5	4
実施例64	4	4	2	2	4
実施例65	4	4	4	4	4
実施例66	4	4	3	3	4
実施例67	4	4	5	5	4
実施例68	4	4	5	5	4
実施例69	2	3	5	5	4
実施例70	4	4	5	5	4
比較例1	1	1	2	2	1
比較例2	1	1	1	1	1
比較例3	1	1	1	1	1

[0388] 上記表に示すように、実施例の組成物は、アンダーカット、テープ剥離耐性の評価が良好であり、硬化性に優れていた。また、実施例の組成物を用いて得られた膜は、光散乱性に優れていた。また、実施例の組成物を用いて得られた膜は、耐熱性にも優れていた。

[0389] 実施例1～70の組成物を、下塗り層（富士フィルムエレクトロニクスマテリアルズ（株）製、CT-4000L、厚さ0.1 μ m）付き8インチ（

= 203.2 mm) のガラスウエハ上に、ポストベーク後の厚さが $8 \mu\text{m}$ になるようにスピンコータを用いて塗布し、 120°C のホットプレートを用いて2分間加熱処理（プリベーク）を行った。次いで、i線ステッパー露光装置 FPA-3000i5+（Canon（株）製）を使用して、 365 nm の波長の光を $1000 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ の露光量で照射して露光し、その後、 220°C のホットプレートを用いて5分間加熱処理（ポストベーク）を行い、厚さ $8 \mu\text{m}$ の膜を形成した。得られた膜の厚み方向の断面を、走査型電子顕微鏡（SEM）（S-4800H、（株）日立ハイテク製）を用いて観察（倍率： 10000 倍）し、粒子の偏在状態を確認して相分離状態が形成されているかどうか調べた。

得られた膜は、いずれも、膜中に粒子を含む第1の相と、第1の相よりも粒子の含有量が少ない第2の相との相分離構造が形成されていた。

符号の説明

- [0390] 1、2：光センサ
101：光電変換素子
111～114：画素
110：光学フィルタ
121、122：膜
130：透明支持体

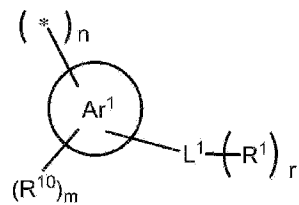
請求の範囲

[請求項1] 屈折率が2.0以上で平均一次粒子径が200nm以下の粒子と、膜形成成分と、溶剤と、を含む組成物であって、

前記膜形成成分は、樹脂を2種以上含むか、あるいは、1種以上の樹脂と1種以上の重合性モノマーとを含み、

前記樹脂の少なくとも1種は、式(1)で表される部分構造を有する樹脂aを含む、組成物；

[化1]



(1)

式(1)中、 Ar^1 は芳香族環を表し、 L^1 は単結合または $r+1$ 価の連結基を表し、 R^1 はエチレン性不飽和結合含有基を表し、 R^{10} は置換基を表し、 $*$ は連結手を表し、 n は1または2を表し、 m は0または1以上の整数を表し、 r は1以上の整数を表し、

m が2以上の場合、 m 個の R^{10} は同じであってもよく、異なってもよく、

r が2以上の場合、 r 個の R^1 は同じであってもよく、異なってもよい。

[請求項2] 前記樹脂aのエチレン性不飽和結合含有基価が0.1~2.0mmol/gである、請求項1に記載の組成物。

[請求項3] 前記膜形成成分は、前記粒子の分散剤としての樹脂と、バインダーとしての樹脂とを含み、前記粒子の分散剤としての樹脂および前記バインダーとしての樹脂から選ばれる少なくとも1種が、前記樹脂aである、請求項1または2に記載の組成物。

[請求項4] 前記膜形成成分は、前記粒子の分散剤としての樹脂の100質量部

に対して、前記バインダーとしての樹脂を40～250質量部含む、請求項3に記載の組成物。

[請求項5] 前記膜形成成分は、3価以上の連結基に複数個のポリマー鎖が結合した構造の樹脂と、グラフト鎖を有する繰り返し単位を有する樹脂と、を含み、

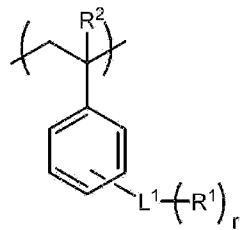
前記3価以上の連結基に複数個のポリマー鎖が結合した構造の樹脂、および、前記グラフト鎖を有する繰り返し単位を有する樹脂から選ばれる少なくとも1種が、前記樹脂aである、

請求項1または2に記載の組成物。

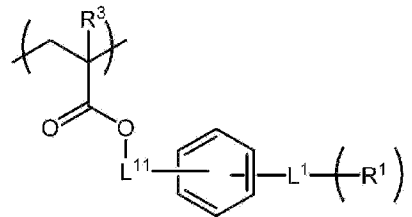
[請求項6] 前記グラフト鎖がポリエステル構造の繰り返し単位を含む、請求項5に記載の組成物。

[請求項7] 前記樹脂aは、式(1-1)で表される繰り返し単位および式(1-2)で表される繰り返し単位から選ばれる少なくとも1種の繰り返し単位を含む樹脂である、請求項1または2に記載の組成物；

[化2]



(1-1)



(1-2)

式中、L¹は単結合またはr+1価の連結基を表し、

R¹はエチレン性不飽和結合含有基を表し、

R²およびR³はそれぞれ独立して、水素原子またはアルキル基を表し、

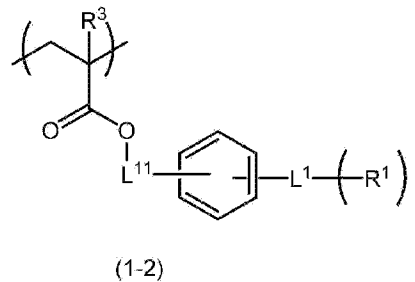
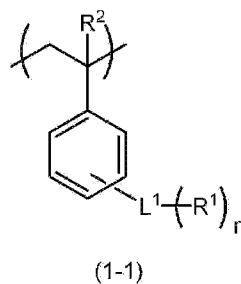
L¹¹は単結合または2価の連結基を表し、

rは1以上の整数を表し、

rが2以上の場合、r個のR¹は同じであってもよく、異なってもよい。

- [請求項8] 前記樹脂 a の重量平均分子量が 8000～120000 である、請求項 1 または 2 に記載の組成物。
- [請求項9] 前記樹脂 a の酸価が 20～200 mg KOH/g である、請求項 1 または 2 に記載の組成物。
- [請求項10] 前記組成物を用いて、200℃で5分加熱して厚さ 8 μm の膜を製膜した際に、前記膜中には前記粒子を含む第 1 の相と、前記第 1 の相よりも前記粒子の含有量が少ない第 2 の相との相分離構造が形成されている、請求項 1 または 2 に記載の組成物。
- [請求項11] 前記相分離構造は海島構造または共連続相構造である、請求項 10 に記載の組成物。
- [請求項12] 前記粒子の平均一次粒子径が 100 nm 以下である、請求項 1 または 2 に記載の組成物。
- [請求項13] 前記粒子が無機粒子である、請求項 1 または 2 に記載の組成物。
- [請求項14] 前記無機粒子は、酸化チタン粒子、チタン酸ストロンチウム粒子、チタン酸バリウム粒子、酸化亜鉛粒子、酸化マグネシウム粒子、酸化ジルコニウム粒子、酸化アルミニウム粒子、水酸化アルミニウム粒子、硫酸バリウム粒子および硫化亜鉛粒子から選ばれる少なくとも 1 種を含む、請求項 13 に記載の組成物。
- [請求項15] 式 (1-1) で表される繰り返し単位および式 (1-2) で表される繰り返し単位から選ばれる少なくとも 1 種の繰り返し単位を含む樹脂；

[化3]



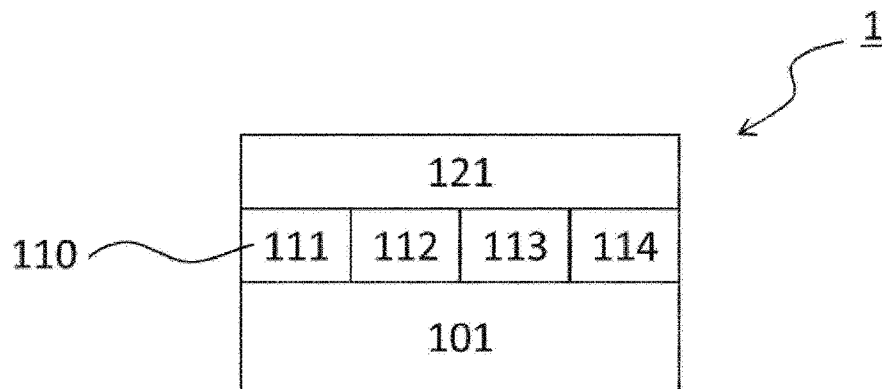
式中、L¹は単結合または r + 1 価の連結基を表し、

R^1 はエチレン性不飽和結合含有基を表し、
 R^2 および R^3 はそれぞれ独立して、水素原子またはアルキル基を表し、
 L^{11} は単結合または2価の連結基を表し、
 r は1以上の整数を表し、
 r が2以上の場合、 r 個の R^1 は同じであってもよく、異なってもよい。

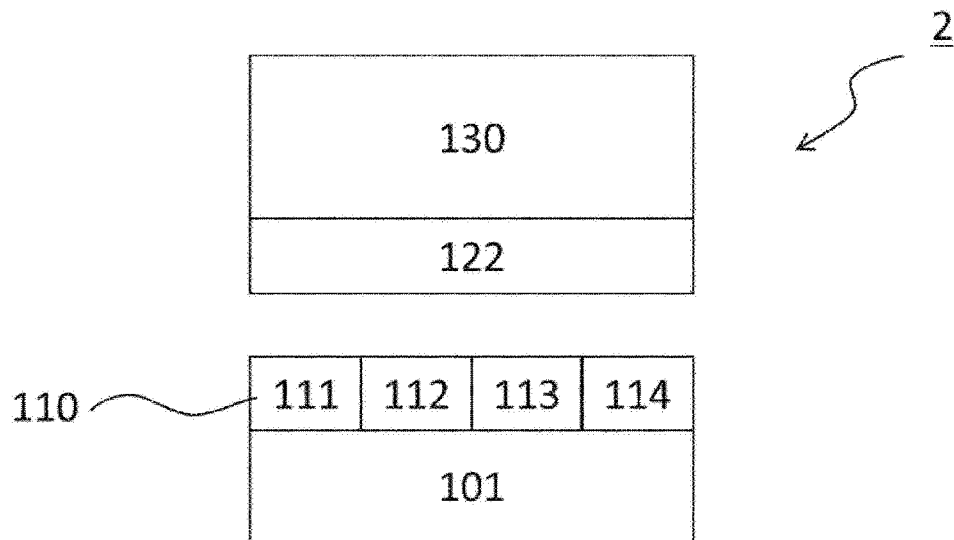
[請求項16] 請求項1または2に記載の組成物を用いて得られる膜。

[請求項17] 請求項16に記載の膜を含む光センサ。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/035284

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C08F 290/12</i> (2006.01)i; <i>G01J 1/04</i> (2006.01)i; <i>C08F 2/44</i> (2006.01)i; <i>G02B 5/02</i> (2006.01)i FI: C08F290/12; C08F2/44 A; G01J1/04 A; G02B5/02 B		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08F290/12; G01J1/04; C08F2/44; G02B5/02		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2020/262270 A1 (FUJIFILM CORP.) 30 December 2020 (2020-12-30) claims, paragraphs [0117]-[0125]	1-17
Y		1-17
X	WO 2019/163505 A1 (FUJIFILM CORP.) 29 August 2019 (2019-08-29) claims, paragraphs [0029], [0038]-[0039], tables 2, 4	15
Y		1-17
X	WO 2018/037812 A1 (FUJIFILM CORP.) 01 March 2018 (2018-03-01) claims, paragraphs [0014], [0017]-[0036], tables 3-4, 6-8	15
Y		1-17
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 26 October 2022		Date of mailing of the international search report 08 November 2022
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/035284

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2020/262270	A1	30 December 2020	EP 3992254 A1 claims, paragraphs [0136]-[0145] KR 10-2022-0010539 A TW 202104284 A	
WO	2019/163505	A1	29 August 2019	US 2020/0369810 A1 claims, paragraphs [0053], [0086]-[0088], tables 2, 4 CN 111727208 A TW 201936680 A	
WO	2018/037812	A1	01 March 2018	US 2019/0185656 A1 claims, paragraphs [0063]-[0064], [0067]-[0131], tables 3-4, 6-8 EP 3505545 A1 KR 10-2019-0032451 A TW 201831545 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08F 290/12(2006.01)i; G01J 1/04(2006.01)i; C08F 2/44(2006.01)i; G02B 5/02(2006.01)i FI: C08F290/12; C08F2/44 A; G01J1/04 A; G02B5/02 B		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C08F290/12; G01J1/04; C08F2/44; G02B5/02 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2022年 日本国実用新案登録公報 1996-2022年 日本国登録実用新案公報 1994-2022年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	WO 2020/262270 A1 (富士フイルム株式会社) 30.12.2020 (2020-12-30) 請求の範囲、[0117]-[0125]	1-17
Y		1-17
X	WO 2019/163505 A1 (富士フイルム株式会社) 29.08.2019 (2019-08-29) 請求の範囲、[0029],[0038]-[0039]、表2,4	15
Y		1-17
X	WO 2018/037812 A1 (富士フイルム株式会社) 01.03.2018 (2018-03-01) 請求の範囲、[0014],[0017]-[0036]、表3-4,6-8	15
Y		1-17
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日	
26.10.2022	08.11.2022	
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 牟田 博一 4J 3343 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2022/035284

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2020/262270	A1	30.12.2020	EP	3992254	A1	
				請求項、[0136]-[0145]			
				KR	10-2022-0010539	A	
				TW	202104284	A	

WO	2019/163505	A1	29.08.2019	US	2020/0369810	A1	
				請求項、[0053],[0086]-[0088]、表2,4			
				CN	111727208	A	
				TW	201936680	A	

WO	2018/037812	A1	01.03.2018	US	2019/0185656	A1	
				請求項、[0063]-[0064],[0067]-[0131]、表3-4,6-8			
				EP	3505545	A1	
				KR	10-2019-0032451	A	
				TW	201831545	A	
