

(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
2024年3月14日(14.03.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/053471 A1

(51) 国際特許分類:

C08F 2/50 (2006.01) C08F 289/00 (2006.01)
C08F 2/44 (2006.01) C08L 51/00 (2006.01)
C08F 265/00 (2006.01) G02B 1/04 (2006.01)

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.

(21) 国際出願番号: PCT/JP2023/031066

(22) 国際出願日: 2023年8月29日(29.08.2023)

(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 2022-143581 2022年9月9日(09.09.2022) 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: 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).

(74) 代理人: 弁理士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, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY,

(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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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: PHOTOCURABLE COMPOSITION, FILM, LIGHT SENSOR, AND METHOD FOR PRODUCING LIGHT SENSOR

(54) 発明の名称: 光硬化性組成物、膜、光センサおよび光センサの製造方法

(57) Abstract: A photocurable composition containing particles having a refractive index of 1.8 or more and an average primary particle size of 200 nm or less, a resin, a polymerizable monomer having a (meth)acryloyl group, a photopolymerization initiator, a sensitizer, and a solvent, in which the resin contains a resin A containing a repeating unit represented by formula (a1) and a repeating unit represented by formula (a2) and the sensitizer contains at least one compound S selected from compounds represented by formula (s1) and compounds represented by formula (s2). A film, a light sensor, and a method for producing a light sensor using the photocurable composition.

(57) 要約: 屈折率が1.8以上で平均一次粒子径が200nm以下の粒子と、樹脂と、(メタ)アクリロイル基を有する重合性モノマーと、光重合開始剤と、増感剤と、溶剤とを含み、上記樹脂は、式(a1)で表される繰り返し単位と、式(a2)で表される繰り返し単位とを含む樹脂Aを含み、上記増感剤は、式(s1)で表される化合物および式(s2)で表される化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物Sを含む、光硬化性組成物。光硬化性組成物を用いた膜、光センサおよび光センサの製造方法。



WO 2024/053471 A1

明 細 書

発明の名称：

光硬化性組成物、膜、光センサおよび光センサの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、屈折率の高い粒子を含む光硬化性組成物、ならびに、それを用いた膜、光センサおよび光センサの製造方法に関する。

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] 特許文献1には、互いに屈折率の異なる複数のポリマーを含み、かつ少なくとも一部の領域で共連続相構造を有する光散乱層を含む光散乱シートであって、入射光を等方的に透過して散乱し、かつ散乱光強度の極大値を示す散乱角が $2 \sim 40^\circ$ であるとともに、全光線透過率が $70 \sim 100\%$ である光散乱シートに関する発明が記載されている。共連続相構造を形成するいずれかの連続相は、高屈折微粒子を含んでもよいとされている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2016-161859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、粒径が大きく、かつ、屈折率が高い粒子を用いる方法が知られている。しかしながら、屈折率の高い粒子は、一般的に比重が大きい傾向がある。このような比重の大きい粒子を、溶剤を含む組成物中に含有させて用いた場合、組成物の保管時に粒子が沈降することがある。このため、従来知られている組成物では、保存安定性と、得られる膜の光散乱性とを高い水準で両立させることは困難であった。

[0006] また、屈折率が高い粒子を含む光硬化性組成物を用い、フォトリソグラフィ法でパターン形成して、パターン状に形成された膜を形成した場合、上記粒子によって露光光が散乱し易く、露光時の硬化反応が膜深部まで到達しにくい傾向にあった。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、支持体との密着性が不足しやすい。

[0007] よって、保存安定性が良好で、密着性および光散乱性に優れた膜を形成できる光硬化性組成物、ならびに、それを用いた膜、光センサおよび光センサの製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0008] かかる状況のもと、本発明者が鋭意検討を行った結果、後述する光硬化性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。

[0009] < 1 > 屈折率が 1.8 以上で平均一次粒子径が 200 nm 以下の粒子と、

樹脂と、

(メタ) アクリロイル基を有する重合性モノマーと、

光重合開始剤と、

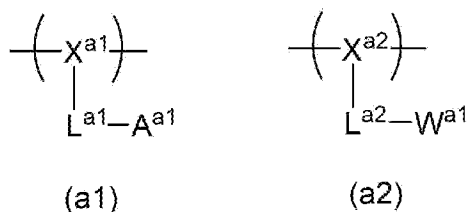
増感剤と、

溶剤と、を含み、

上記樹脂は、式 (a1) で表される繰り返し単位と、式 (a2) で表される繰り返し単位とを含む樹脂 A を含み、

上記増感剤は、式 (s1) で表される化合物および式 (s2) で表される化合物から選ばれる少なくとも 1 種の化合物 S を含む、光硬化性組成物；

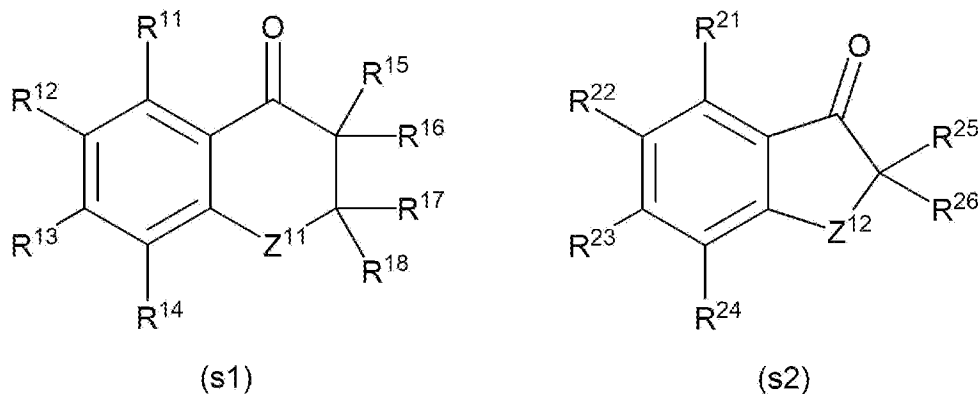
[化1]



式 (a 1) 中、 X^{a1} は 3 価の連結基を表し、 L^{a1} は単結合または 2 価の連結基を表し、 A^{a1} は酸基を表す；

式 (a 2) 中、 X^{a2} は 3 価の連結基を表し、 L^{a2} は単結合または 2 価の連結基を表し、 W^{a1} は、ポリエステル構造またはポリエーテル構造の繰り返し単位を含むグラフト鎖を表す；

[化2]



式 (s 1) 中、 Z^{11} は、O、S、または NR^{z1} を表し、 R^{z1} は、水素原子、アルキル基、またはアシル基を表し、 $R^{11} \sim R^{18}$ は、それぞれ独立して、水素原子または置換基を表し、 $R^{11} \sim R^{14}$ の隣接する 2 つは互いに連結して脂肪族環または芳香族環を形成していてもよく、 R^{15} または R^{16} と、 R^{17} または R^{18} とが互いに連結して脂肪族環を形成してもよい；

式 (s 2) 中、 Z^{12} は、O、S、または NR^{z2} を表し、 R^{z2} は、水素原子、アルキル基、またはアシル基を表し、 $R^{21} \sim R^{26}$ は、それぞれ独立して、水素原子または置換基を表し、 $R^{21} \sim R^{24}$ の隣接する 2 つは互いに連結して脂肪族環または芳香族環を形成していてもよい。

<2> 上記粒子が無機粒子である、<1>に記載の光硬化性組成物。

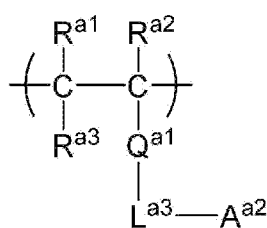
<3> 上記樹脂 A は、

式 (a 1-1) で表される繰り返し単位と、式 (a 2-1) で表される繰り返し単位とを含む樹脂 A 1、および、

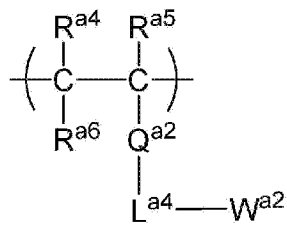
式 (a 1-2) で表される繰り返し単位と、式 (a 2-2) で表される繰り返し単位とを含む樹脂 A 2 から選ばれる少なくとも 1 種を含む、<1>ま

たは< 2 >に記載の光硬化性組成物；

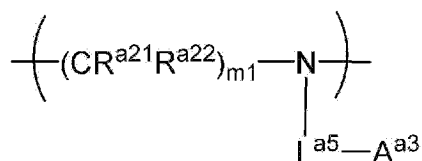
[化3]



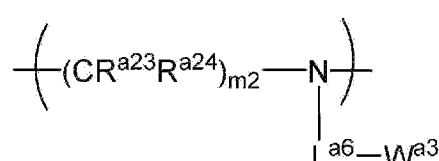
(a1-1)



(a2-1)



(a1-2)



(a2-2)

式（a1-1）中、 $\text{R}^{\text{a}1} \sim \text{R}^{\text{a}3}$ は、それぞれ独立して水素原子またはアルキル基を表し、 $\text{Q}^{\text{a}1}$ は、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ またはフェニレン基を表し、 $\text{L}^{\text{a}3}$ は単結合または2価の連結基を表し、 $\text{A}^{\text{a}2}$ は酸基を表す；

式（a2-1）中、 $\text{R}^{\text{a}4} \sim \text{R}^{\text{a}6}$ は、それぞれ独立して水素原子またはアルキル基を表し、 $\text{Q}^{\text{a}2}$ は、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ またはフェニレン基を表し、 $\text{L}^{\text{a}4}$ は単結合または2価の連結基を表し、 $\text{W}^{\text{a}2}$ は、ポリエステル構造またはポリエーテル構造の繰り返し単位を含むグラフト鎖を表す；

式（a1-2）中、 $\text{R}^{\text{a}21}$ および $\text{R}^{\text{a}22}$ は、それぞれ独立して水素原子またはアルキル基を表し、 $\text{m}1$ は1～5の整数を表し、 $\text{L}^{\text{a}5}$ は単結合または2価の連結基を表し、 $\text{A}^{\text{a}3}$ は酸基を表す；

式（a2-2）中、 $\text{R}^{\text{a}23}$ および $\text{R}^{\text{a}24}$ は、それぞれ独立して水素原子またはアルキル基を表し、 $\text{m}2$ は1～5の整数を表し、 $\text{L}^{\text{a}6}$ は単結合または2価

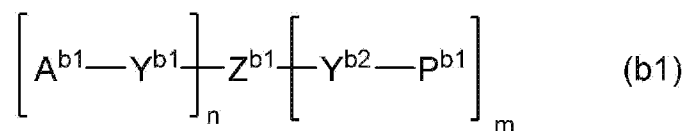
の連結基を表し、 W^{a3} は、ポリエステル構造またはポリエーテル構造の繰り返し単位を含むグラフト鎖を表す。

<4> 上記光重合開始剤は、 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少なくとも1種を含む、<1>~<3>のいずれか1つに記載の光硬化性組成物。

<5> 上記樹脂は、上記樹脂Aとは異なる樹脂であって、(メタ)アクリレート化合物由来の繰り返し単位を有する樹脂Bを含む、<1>~<4>のいずれか1つに記載の光硬化性組成物。

<6> 上記樹脂Bが式(b1)で表される樹脂である、<5>に記載の光硬化性組成物；

[化4]



式(b1)中、 Z^{b1} は、 $(m+n)$ 価の連結基を表し、 Y^{b1} および Y^{b2} は、それぞれ独立して単結合または連結基を表し、 A^{b1} 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^{b1} は(メタ)アクリレート化合物由来の繰り返し単位を含むポリマー鎖を表し、 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^{b1} および A^{b1} 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^{b2} および P^{b1} はそれぞれ同一であってもよく、異なってもよい。

<7> 上記樹脂Aがバインダーであり、上記樹脂Bが上記粒子の分散剤である、<5>または<6>に記載の光硬化性組成物。

<8> 上記光硬化性組成物を用いて、200℃で5分加熱して厚さ4 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ている、＜1＞～＜7＞のいずれか1つに記載の光硬化性組成物。

＜9＞ 上記相分離構造は海島構造または共連続相構造である、＜8＞に記載の光硬化性組成物。

＜10＞ 上記光硬化性組成物を用いて、200℃で5分加熱して厚さ4μmの膜を製膜した際に、上記膜の波長400～1000nmの範囲の光の透過率の最大値が80%以下である、＜1＞～＜9＞のいずれか1つに記載の光硬化性組成物。

＜11＞ ＜1＞～＜10＞のいずれか1つに記載の光硬化性組成物を用いて得られる膜。

＜12＞ ＜11＞に記載の膜を含む光センサ。

＜13＞ ＜1＞～＜10＞のいずれか1つに記載の光硬化性組成物を支持体上に適用して組成物層を形成する工程と、

上記組成物層を露光する工程と、を含む、

光センサの製造方法。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、保存安定性が良好で、密着性および光散乱性に優れた膜を形成できる光硬化性組成物、ならびに、それを用いた膜、光センサおよび光センサの製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0011] [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

[0012] 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。

[0013] <光硬化性組成物>

本発明の光硬化性組成物は、

屈折率が1.8以上で平均一次粒子径が200nm以下の粒子と、

樹脂と、

(メタ)アクリロイル基を有する重合性モノマーと、

光重合開始剤と、

増感剤と、

溶剤と、を含み、

上記樹脂は、式(a1)で表される繰り返し単位と、式(a2)で表される繰り返し単位とを含む樹脂Aを含み、

上記増感剤は、式(s1)で表される化合物および式(s2)で表される化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物Sを含む、ことを特徴とする。

以下、屈折率が1.8以上で平均一次粒子径が200nm以下の粒子のことを、特定粒子ともいう。

[0014] 本発明の光硬化性組成物は保存安定性に優れる。屈折率が1.8以上の粒子は一般的に比重の大きいものが多いが、本発明の光硬化性組成物は、屈折率が1.8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を用いているので、溶剤を含む光硬化性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。

[0015] また、本発明の光硬化性組成物により得られた膜は、光散乱性が良好で、支持体との密着性に優れている。このような効果が得られる理由は以下によるものと推測される。本発明の光硬化性組成物は、(メタ)アクリロイル基を有する重合性モノマーと、上記樹脂Aと、上記化合物Sとを含むが、(メタ)アクリロイル基を有する重合性モノマーと上記樹脂Aは相溶性が低いいため、本発明の光硬化性組成物を支持体上に塗布して光照射した際に、(メタ)アクリロイル基を有する重合性モノマーが重合した相と、上記樹脂Aの相との相分離構造が形成されると推測される。また、上記化合物Sは、(メタ)アクリロイル基との親和性が高く、(メタ)アクリロイル基を有する重合性モノマーが重合した相に偏在しやすいと推測される。このため、重合後期

の重合性モノマーの重合性をより高めることができ、相分離構造をより形成しやすくすることができると推測される。そのため、膜中には上記特定粒子を含む第1の相と、第1の相よりも上記特定粒子の含有量が少ない第2の相とが形成されていると推測される。この相分離構造により、膜中で特定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、本発明の光硬化性組成物により得られた膜は光散乱性に優れると推測される。

また、上述したように上記化合物Sは（メタ）アクリロイル基との親和性が高く、（メタ）アクリロイル基を有する重合性モノマーが重合した相に偏在しやすいため、重合後期の重合性モノマーの重合性をより高めて、膜の硬化をより促進させることができると推測される。このため、本発明の光硬化性組成物により得られた膜は支持体との密着性に優れていると推測される。

[0016] 本発明の光硬化性組成物を用いて、200℃で5分加熱して厚さ4 μm の膜を製膜した際に、上記膜中には上記特定粒子を含む第1の相と、第1の相よりも上記特定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、膜の光散乱性が向上し、更には、散乱光の角度依存性を低減させることもできる。

[0017] 第1の相及び第2の相の母材は、樹脂などの膜形成成分又は膜形成成分由来の硬化物である。また、上記特定粒子の単なる凝集物は粒子の一形態であって、上記特定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、上記特定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の相よりも上記特定粒子の含有量が少ないものであればよく、上記特定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、上記特定粒子の含有量は、光硬化性組成物に含まれる上記粒子の全量の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、1

0質量%以下であることが更に好ましく、5質量%以下であることがより一層好ましく、第2の相は、上記特定粒子を実質的に含まないことが特に好ましい。ここで、第2の相が上記特定粒子を実質的に含まないとは、上記特定粒子の含有量は、光硬化性組成物に含まれる上記特定粒子の全量の1質量%以下であることを意味し、0.5質量%以下であることが好ましく、第2の相は、上記特定粒子を含まないことが特に好ましい。

[0018] 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、光硬化性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。

[0019] 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。

[0020] 本発明の光硬化性組成物を用いて200℃で5分加熱して厚さ4 μm の膜を形成した際において、この膜の波長400～700 nm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10%以上であることが好ましく、15%以上であることがより好ましく、20%以上であることが更に好ましい。

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、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10%以上であることが好ましく、15%以上であることがより好ましく、20%以上であることが更に好ましい。

[0021] 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以上であることが更に好ましく、0.4以上であることが特に好ましい。

[0022] 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。

[0023] 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。

[0024] 本発明の光硬化性組成物の固形分濃度は、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、75質量%以下であることが更に好ましく、70質量%以下がより一層好ましく、60質量%以下であることが更に一層好ましい。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。

[0025] 以下、本発明の光硬化性組成物に用いられる各成分について説明する。

[0026] <<特定粒子>>

本発明の光硬化性組成物は、屈折率が1.8以上で平均一次粒子径が200nm以下の粒子（以下、特定粒子ともいう）を含む。

[0027] 特定粒子の平均一次粒子径は、200nm以下であり、光硬化性組成物の保存安定性の観点から180nm以下であることが好ましく、150nm以下であることがより好ましく、100nm以下であることが更に好ましい。また、特定粒子の平均一次粒子径は、得られる膜の光散乱性の観点から10nm以上であることが好ましく、20nm以上であることがより好ましく、30nm以上であることが更に好ましく、40nm以上であることがより一層好ましく、50nm以上であることが特に好ましい。

[0028] 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。一次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、一次粒子の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。

[0029] 特定粒子について、粒子径の粒度分布における累積体積が50%となるD50粒子径は、330nm以下であることが好ましく、240nm以下であることがより好ましく、160nm以下であることが更に好ましい。D50粒子径の下限は、20nm以上であることが好ましく、50nm以上であることがより好ましく、80nm以上であることが更に好ましい。

[0030] 特定粒子について、粒子径の粒度分布における累積体積が90%となるD90粒子径は、580nm以下であることが好ましく、430nm以下であ

ることがより好ましく、290 nm以下であることが更に好ましい。D90粒子径の下限は、30 nm以上であることが好ましく、90 nm以上であることがより好ましく、140 nm以上であることが更に好ましい。

[0031] なお、本明細書において、特定粒子の粒子径の粒度分布は、動的光散乱法によって測定した値である。測定装置としては、日機装（株）製のMICROTRACUPA 150などが挙げられる。

[0032] 特定粒子の屈折率は、1.8以上であり、得られる膜の光散乱性の観点から2.0以上であることが好ましく、2.2以上であることがより好ましく、2.4以上であることが更に好ましい。特定粒子の屈折率の上限は特に限定はないが5.0以下とすることができ、4.0以下とすることもできる。

[0033] 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300 nm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。

[0034] 特定粒子の比重は、1～7 g/cm³であることが好ましい。上限は6 g/cm³以下であることが好ましく、5 g/cm³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/cm³以上とすることができ、2 g/cm³以上とすることもできる。

[0035] 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、 $50\text{ g} / (\text{メスフラスコに残った水の体積}) = \text{比重}$ として算出する。

[0036] 特定粒子は、透明または白色の粒子であることが好ましい。また、特定粒子は無機粒子であることが好ましい。特定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、硫酸バリウム粒子、硫化亜鉛粒子、五酸化ニオブ粒子、五酸化タンタル粒子およびリン酸イットリウム粒子などが挙げられる。

特定粒子は、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。この態様によれば、光散乱性に優れた膜を形成することができる。

特定粒子は、リン酸イットリウムであることも好ましい。この態様によれば、光硬化性組成物の硬化性をより向上させることができ、光硬化性組成物により得られた膜の支持体との密着性を向上させることができる。

[0037] 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。

[0038] 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。

[0039] 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。

[0040] 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。

[0041] 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。

[0042] 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。

[0043] 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、ハイドロゲンジメチコン、シランカップリング剤、チタネートカップリング剤などが挙げられる。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で実施してもよい。

[0044] 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。

[0045] 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。

[0046] 特定粒子は、市販されているものを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、S

A-1L、STR-100A-LP、STR-100C-LP、TCA-123E；

テイカ（株）製の商品名JR、J RNC、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。

[0047] 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、Zincos 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（太陽鋳工（株）製）、Zirconeo-Cp（（株）アイテック製）などが挙げられる。

[0048] 特定粒子の含有量は、光硬化性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、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く、25質量%以上であることがより一層好ましく、30質量%以上であることが更に一層好ましく、35質量%以上であることが特に好ましい。

[0049] 本発明の光硬化性組成物は、特定粒子を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。特定粒子を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、特定粒子を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。特定粒子を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。

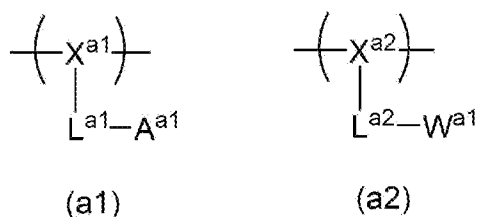
[0050] <<樹脂>>

本発明の光硬化性組成物は、樹脂を含有する。樹脂は、例えば、粒子などを光硬化性組成物中で分散させる用途や、バインダーの用途で配合される。なお、主に粒子などを光硬化性組成物中で分散させるために用いられる樹脂を分散剤ともいう。ただし、樹脂のこのような用途は一例であって、このような用途以外を目的として樹脂を使用することもできる。本発明の光硬化性組成物に含まれる樹脂は、バインダーとしての樹脂と、分散剤としての樹脂とを含むものであることが好ましい。

[0051] (樹脂A)

本発明の光硬化性組成物に含まれる樹脂は、式(a1)で表される繰り返し単位と、式(a2)で表される繰り返し単位とを含む樹脂Aを含むものが用いられる。

[0052] [化5]



式(a1)中、 X^{a1} は3価の連結基を表し、 L^{a1} は単結合または2価の連結基を表し、 A^{a1} は酸基を表す；

式 (a 2) 中、 X^{a2} は3価の連結基を表し、 L^{a2} は単結合または2価の連結基を表し、 W^{a1} は、ポリエステル構造またはポリエーテル構造の繰り返し単位を含むグラフト鎖を表す。

[0053] 式 (a 1) の X^{a1} が表す3価の連結基、および、式 (a 2) の X^{a2} 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) アクリル系連結基または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。

[0054] 式 (a 1) の L^{a1} が表す2価の連結基、および、式 (a 2) の L^{a2} 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)、 $-NH-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $O-CO-$ 、 $-S-$ およびこれらの2以上を組み合わせる基が挙げられる。

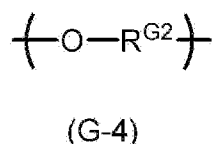
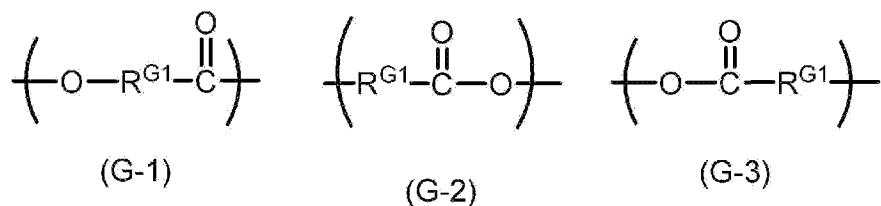
[0055] 式 (a 1) の A^{a1} は酸基を表す酸基としては、カルボキシ基、リン酸基、スルホ基、および、フェノール性ヒドロキシ基が挙げられ、カルボキシ基であることが好ましい。

[0056] 式 (a 1) の W^{a1} は、ポリエステル構造またはポリエーテル構造の繰り返し単位を含むグラフト鎖を表す。膜中に相分離構造を形成し易く、より光散乱性に優れた膜を形成できるという理由から、 W^{a1} は、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ことが好ましい。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。

[0057] ポリエステル構造の繰り返し単位としては、式 (G-1) ~ (G-3) 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、式（G-4）で表される構造の繰り返し単位が挙げられる。

[化6]

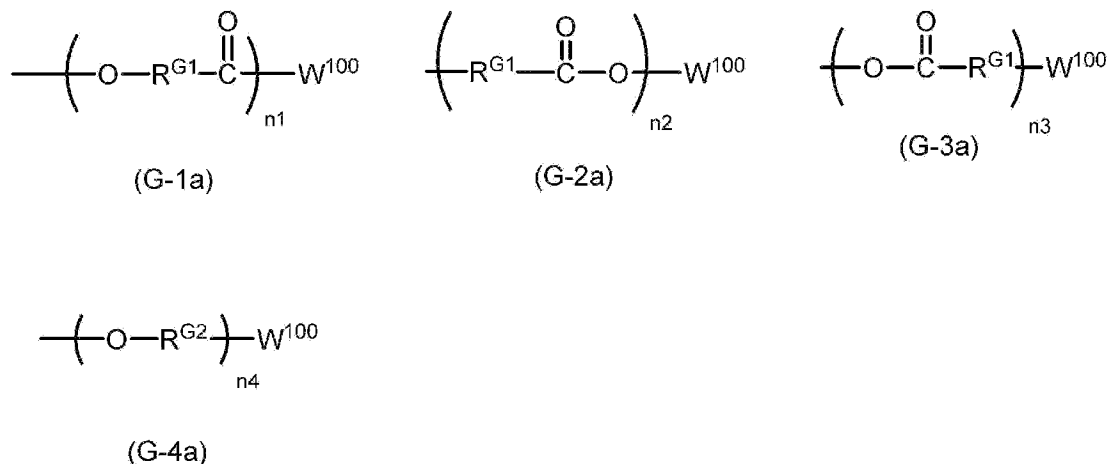


[0058] 上記式中、 $\text{R}^{\text{G}1}$ および $\text{R}^{\text{G}2}$ はそれぞれ独立してアルキレン基を表す。 $\text{R}^{\text{G}1}$ および $\text{R}^{\text{G}2}$ が表すアルキレン基の炭素数は、1～20が好ましく、2～16がより好ましく、3～12が更に好ましい。アルキレン基は、直鎖または分岐であることが好ましい。

[0059] 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。

[0060] ポリエステルグラフト鎖は、式（G-1 a）～（G-3 a）のいずれかで表される構造であることが好ましい。ポリエーテル構造の繰り返し単位は、式（G-4 a）で表される構造であることが好ましい。

[化7]



[0061] 上記式中、 $\text{R}^{\text{G}1}$ 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し、 W^{100} は、それぞれ独立して水素原子または置換基を表し、 $n1 \sim n4$ は、それぞれ独立して2以上の整数を表す。

[0062] $\text{R}^{\text{G}1}$ および $\text{R}^{\text{G}2}$ については、式(G-1)～(G-4)で説明した $\text{R}^{\text{G}1}$ および $\text{R}^{\text{G}2}$ と同義であり、好ましい範囲も同様である。

[0063] 式(G-1a)～(G-4a)の 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。

[0064] 式(G-1a)～(G-4a)の $n1 \sim n3$ は、それぞれ独立して2～100の整数であることが好ましく、2～80の整数であることがより好ましく、8～60の整数であることが更に好ましい。

[0065] 式(G-1a)において、 $n1$ が2以上の場合における各繰り返し単位中の $\text{R}^{\text{G}1}$ 同士は、同一であってもよく、異なってもよい。また、 $\text{R}^{\text{G}1}$ 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-2a)、式(G-3a)、式(G-4a)においても同様である。

[0066] 樹脂Aにおいて、式(a2)で表される繰り返し単位の重量平均分子量は

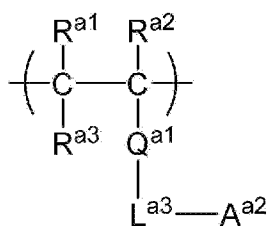
、1000以上であることが好ましく、1000～10000であることがより好ましく、1000～7500であることが更に好ましい。なお、本明細書において、式(a2)で表される繰返し単位の重量平均分子量は、同繰返し単位の重合に用いた原料モノマーの重量平均分子量から算出した値である。例えば、式(a2)で表される繰返し単位は、マクロモノマーを重合することで形成できる。ここで、マクロモノマーとは、ポリマー末端に重合性基が導入された高分子化合物を意味する。マクロモノマーを用いて式(a2)で表される繰返し単位を形成した場合においては、マクロモノマーの重量平均分子量が式(a2)で表される繰返し単位の重量平均分子量に該当する。

[0067] 樹脂Aにおいて、式(a1)で表される繰返し単位の含有量は、樹脂Aの全繰返し単位中、10～80モル%であることが好ましい。上限は、70モル%以下であることが好ましく、60モル%以下であることがより好ましい。下限は、15モル%以上であることが好ましく、20モル%以上であることがより好ましい。

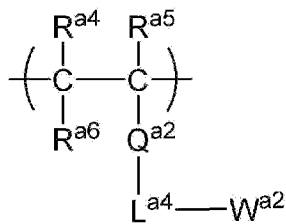
[0068] 樹脂Aにおいて、式(a2)で表される繰返し単位の含有量は、樹脂Aの全繰返し単位中、1～70モル%であることが好ましい。上限は、60モル%以下であることが好ましく、50モル%以下であることがより好ましい。下限は、3モル%以上であることが好ましく、5モル%以上であることがより好ましい。

[0069] 樹脂Aは、式(a1-1)で表される繰返し単位と、式(a2-1)で表される繰返し単位とを含む樹脂A1、および、式(a1-2)で表される繰返し単位と、式(a2-2)で表される繰返し単位とを含む樹脂A2から選ばれる少なくとも1種を含むものであることが好ましく、上述した樹脂A1を含むものであることがより好ましい。

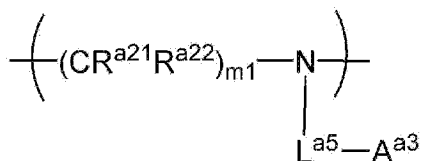
[化8]



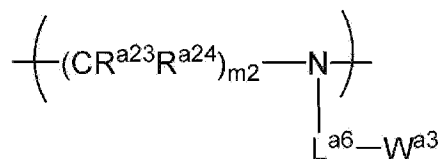
(a1-1)



(a2-1)



(a1-2)



(a2-2)

式(a1-1)中、 $\text{R}^{\text{a}1} \sim \text{R}^{\text{a}3}$ は、それぞれ独立して水素原子またはアルキル基を表し、 $\text{Q}^{\text{a}1}$ は、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ またはフェニレン基を表し、 $\text{L}^{\text{a}3}$ は単結合または2価の連結基を表し、 $\text{A}^{\text{a}2}$ は酸基を表す；

式(a2-1)中、 $\text{R}^{\text{a}4} \sim \text{R}^{\text{a}6}$ は、それぞれ独立して水素原子またはアルキル基を表し、 $\text{Q}^{\text{a}2}$ は、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ またはフェニレン基を表し、 $\text{L}^{\text{a}4}$ は単結合または2価の連結基を表し、 $\text{W}^{\text{a}2}$ は、ポリエステル構造またはポリエーテル構造の繰り返し単位を含むグラフト鎖を表す；

式(a1-2)中、 $\text{R}^{\text{a}21}$ および $\text{R}^{\text{a}22}$ は、それぞれ独立して水素原子またはアルキル基を表し、 $\text{m}1$ は1～5の整数を表し、 $\text{L}^{\text{a}5}$ は単結合または2価の連結基を表し、 $\text{A}^{\text{a}3}$ は酸基を表す；

式(a2-2)中、 $\text{R}^{\text{a}23}$ および $\text{R}^{\text{a}24}$ は、それぞれ独立して水素原子またはアルキル基を表し、 $\text{m}2$ は1～5の整数を表し、 $\text{L}^{\text{a}6}$ は単結合または2価の連結基を表し、 $\text{W}^{\text{a}3}$ は、ポリエステル構造またはポリエーテル構造の繰り返し単位を含むグラフト鎖を表す；

返し単位を含むグラフト鎖を表す。

[0070] 式 (a 1 - 1) の A^{a2} および式 (a 1 - 2) の A^{a3} は、式 (a 1) の A^{a1} と同義であり、好ましい範囲も同様である。

式 (a 2 - 1) の W^{a2} および式 (a 2 - 2) の W^{a3} は、式 (a 2) の W^{a1} と同義であり、好ましい範囲も同様である。

[0071] 上記式の $R^{a1} \sim R^{a6}$ 、 $R^{a21} \sim R^{a24}$ が表すアルキル基の炭素数は、1 ~ 10 が好ましく、1 ~ 3 がより好ましい。

上記式の $R^{a1} \sim R^{a6}$ 、 $R^{a21} \sim R^{a24}$ は、それぞれ独立して、水素原子またはメチル基であることが好ましい。

[0072] 式 (a 1 - 1) の Q^{b1} および式 (a 2 - 1) の Q^{b2} は、それぞれ独立して $-COO-$ または $-CONH-$ であることが好ましく、 $-COO-$ であることがより好ましい。

[0073] 上記式の $L^{a3} \sim L^{a6}$ 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。

[0074] 式 (a 1 - 2) の $m1$ 、および、式 (a 2 - 2) の $m2$ は、それぞれ独立して1 ~ 5の整数を表し、1 ~ 3の整数であることが好ましく、1または2であることがより好ましく、1であることが更に好ましい。

[0075] 樹脂A1において、式 (a 1 - 1) で表される繰り返し単位の含有量は、樹脂A1の全繰り返し単位中、10 ~ 50モル%であることが好ましい。上限は、40モル%以下であることが好ましく、30モル%以下であることがより好ましい。下限は、15モル%以上であることが好ましく、20モル%以上であることがより好ましい。式 (a 2 - 1) で表される繰り返し単位の含有量は、樹脂A1の全繰り返し単位中、20 ~ 70モル%であることが好ましい。上限は、60モル%以下であることが好ましく、50モル%以下であることがより好ましい。下限は、30モル%以上であることが好ましく、

40モル%以上であることがより好ましい。

[0076] 樹脂A2において、式(a1-2)で表される繰返し単位の含有量は、樹脂A2の全繰返し単位中、10～80モル%であることが好ましい。上限は、70モル%以下であることが好ましく、60モル%以下であることがより好ましい。下限は、20モル%以上であることが好ましく、30モル%以上であることがより好ましい。式(a2-2)で表される繰返し単位の含有量は、樹脂A2の全繰返し単位中、1～70モル%であることが好ましい。上限は、60モル%以下であることが好ましく、50モル%以下であることがより好ましい。下限は、3モル%以上であることが好ましく、5モル%以上であることがより好ましい。

[0077] 樹脂Aは、更にエチレン性不飽和結合含有基を有する繰返し単位を含んでいてもよい。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、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。

樹脂Aが、エチレン性不飽和結合含有基を有する繰返し単位を含む場合、樹脂A中におけるエチレン性不飽和結合含有基を有する繰返し単位の含有量は、1～50モル%であることが好ましい。下限は3モル%以上であることが好ましく、5モル%以上であることがより好ましい。上限は、40モル%以下であることが好ましく、30モル%以下であることがより好ましい。

[0078] 樹脂Aの重量平均分子量は、10000～50000であることが好ましい。下限は、12000以上であることが好ましく、13000以上であることがより好ましい。上限は、45000以下であることが好ましく、40000以下であることがより好ましい。

[0079] 樹脂Aの酸価は、 $20 \sim 200 \text{ mg KOH/g}$ であることが好ましい。下限は、 25 mg KOH/g 以上であることが好ましく、 30 mg KOH/g 以上であることがより好ましい。上限は、 150 mg KOH/g 以下であることが好ましく、 120 mg KOH/g 以下であることがより好ましい。

[0080] 樹脂Aのエチレン性不飽和結合含有基価は $0.1 \sim 2.0 \text{ mmol/g}$ であることが好ましい。上限は、 1.9 mmol/g 以下であることが好ましく、 1.8 mmol/g 以下であることがより好ましい。下限は、 0.2 mmol/g 以上であることが好ましく、 0.3 mmol/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 1 g 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 $[\text{mmol/g}] = (\text{成分(a)の含有量} [\text{ppm}] / \text{成分(a)の分子量} [\text{g/mol}]) / (\text{樹脂の秤量値} [\text{g}] \times (\text{樹脂の固形分濃度} [\text{質量\%}] / 100) \times 10)$

[0081] 樹脂A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。

[0082] (他の樹脂)

本発明の光硬化性組成物は、上述した樹脂A以外の樹脂(以下、他の樹脂ともいう)を更に含有してもよい。他の樹脂は、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

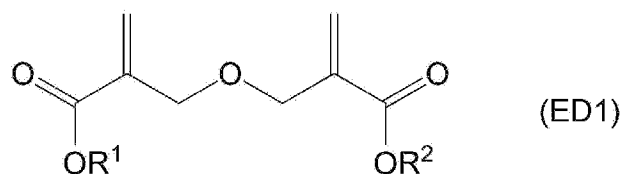
キシ樹脂、エン・チオール樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリフェニレン樹脂、ポリアリーレンエーテルフォスフィンオキシド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリオレフィン樹脂、環状オレフィン樹脂、ポリエステル樹脂、スチレン樹脂、シリコーン樹脂、ウレタン樹脂などが挙げられる。他の樹脂は、バインダーとして用いてもよく、分散剤として用いてもよい。

[0083] 他の樹脂としては、酸基を有する樹脂を用いることができる。酸基としては、例えば、カルボキシ基、リン酸基、スルホ基、フェノール性ヒドロキシ基などが挙げられる。

[0084] 他の樹脂としては、塩基性基を有する樹脂を用いることができる。塩基性基としては、アミノ基などが挙げられる。

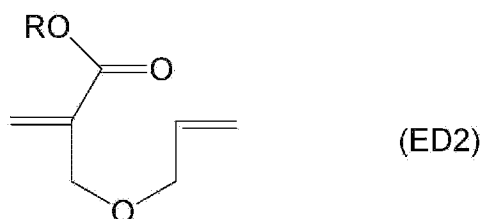
[0085] 他の樹脂としては、下記式（ED1）で示される化合物および／または下記式（ED2）で表される化合物（以下、これらの化合物を「エーテルダイマー」と称することもある。）由来の繰り返し単位を含む樹脂を用いることができる。

[0086] [化9]



[0087] 式（ED1）中、 R^1 および R^2 は、それぞれ独立して、水素原子または置換基を有していてもよい炭素数1～25の炭化水素基を表す。

[化10]



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。

[0088] 他の樹脂としては、分散剤を用いることもできる。分散剤の市販品としては、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）製のソルスパスシリーズ（例えば、ソルスパス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分散剤として用いることもできる。

[0089] 他の樹脂としては、ランダムポリマーやブロックポリマーを用いることもできる。

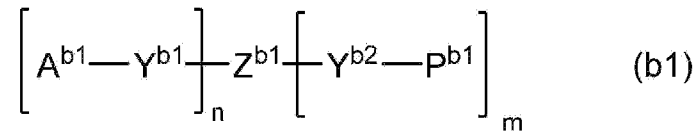
[0090] 他の樹脂としては、3価以上の連結基に複数個のポリマー鎖が結合した構造の樹脂を用いることが好ましい。このような樹脂を用いることにより、ポリマー鎖による立体障害により、光硬化性組成物中での粒子の凝集などをより効果的に抑制でき、優れた保存安定性が得られる。また、製膜時に膜中に上述した相分離構造を形成し易く、得られる膜の光散乱性をより向上させやすい。

[0091] 他の樹脂は、（メタ）アクリレート化合物由来の繰り返し単位を有する樹脂（以下、樹脂Bともいう）であることが好ましい。樹脂Aと樹脂Bは相溶性が低いため、このような樹脂を組み合わせることで、製膜時に膜中に上述した相分離構造が形成されやすくなり、得られる膜の光散乱性をより向上させることができる。

[0092] 樹脂Bは、酸基を有する樹脂であることが好ましい。酸基としては、例えば、カルボキシ基、リン酸基、スルホ基、フェノール性ヒドロキシ基などが挙げられる。

[0093] 樹脂Bは、式（b1）で表される樹脂であることが好ましい。

[化11]



式 (b 1) 中、 Z^{b1} は、 $(m+n)$ 価の連結基を表し、 Y^{b1} および Y^{b2} は、それぞれ独立して単結合または連結基を表し、 A^{b1} 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^{b1} は (メタ) アクリレート化合物由来の繰り返し単位を含むポリマー鎖を表し、 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^{b1} および A^{b1} 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^{b2} および P^{b1} はそれぞれ同一であってもよく、異なってもよい。

[0094] 式 (b 1) の A^{b1} は上述した官能基 (以下、特定官能基ともいう) を含む基を表す。 A^{b1} が有する特定官能基は、複素環基、酸基、塩基性窒素原子を有する基、炭素数 4 以上の炭化水素基またはヒドロキシ基であることが好ましく、酸基であることがより好ましい。酸基としては、上述した酸基が挙げられ、カルボキシ基であることが好ましい。

[0095] A^{b1} は、特定官能基を少なくとも 1 個含んでいればよく、2 個以上を含んでいてもよい。特定官能基そのものが A^{b1} であってもよい。

A^{b1} は、特定官能基を 1～10 個含む基であることが好ましく、特定官能基を 1～6 個含む基であることがより好ましい。また、 A^{b1} が表す特定官能基を含む基としては、特定官能基と、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

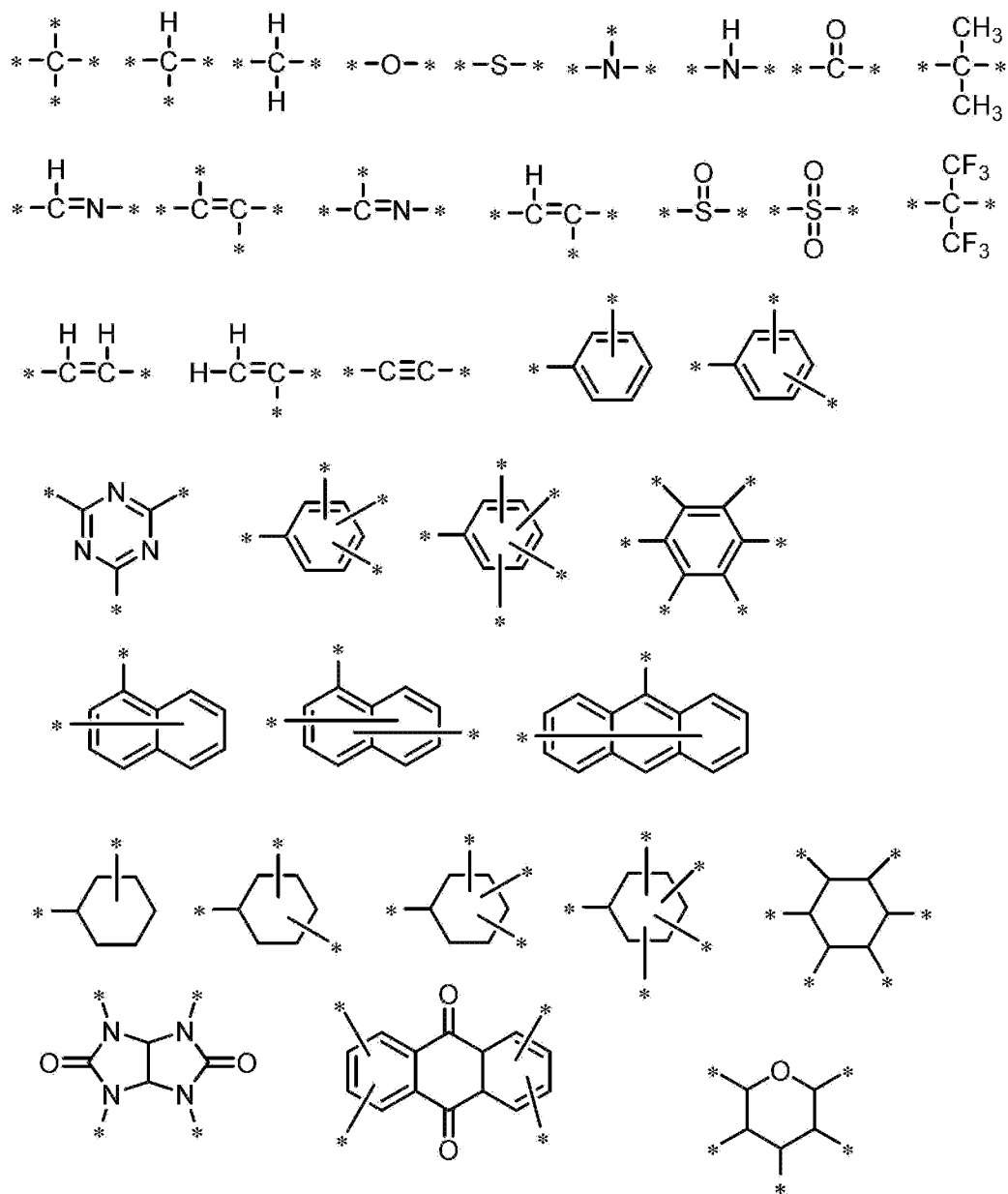
個以上の酸基などの特定官能基が結合して形成された基等が挙げられる。上記の鎖状飽和炭化水素基、環状飽和炭化水素基および芳香族炭化水素基はさらに置換基を有していてもよい。置換基としては炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～16のアリール基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アミノ基、スルホンアミド基、N-スルホニルアミド基、炭素数1～6のアシルオキシ基、炭素数1～20のアルコキシ基、ハロゲン原子、炭素数2～7のアルコキシカルボニル基、シアノ基、炭酸エステル基、およびエチレン性不飽和結合含有基等が挙げられる。

[0096] A^{b1} 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。なお、 A^{b1} の化学式量は、構造式から計算した値である。

[0097] 式(b1)の Z^{b1} が表す(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。

[0098]

[化12]

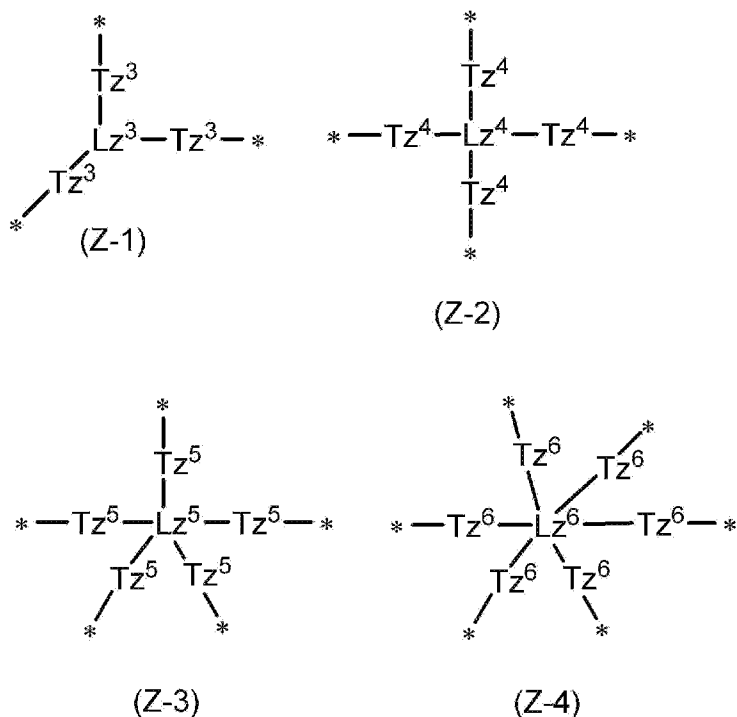


[0099] (m + n) 価の連結基は、置換基を有していてもよい。置換基としては、炭素数 1 ～ 20 のアルキル基、炭素数 6 ～ 16 のアリール基、ヒドロキシ基、アミノ基、カルボキシ基、スルホンアミド基、N-スルホニルアミド基、炭素数 1 ～ 6 のアシルオキシ基、炭素数 1 ～ 20 のアルコキシ基、ハロゲン原子、炭素数 2 ～ 7 までのアルコキシカルボニル基、シアノ基、炭酸エステル基、エチレン性不飽和結合含有基等が挙げられる。

[0100] Z^{b1} が表す $(m+n)$ 価の連結基は、式 $(Z-1) \sim (Z-4)$ のいずれ

かで表される基であることが好ましい。

[化13]



[0101] 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。

[0102] $Tz^3 \sim Tz^6$ 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。

[0103] 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。

アリー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ール基は、無置換であってもよく、上述した置換基を有してもよい。

[0104] 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、上述した置換基を有してもよい。

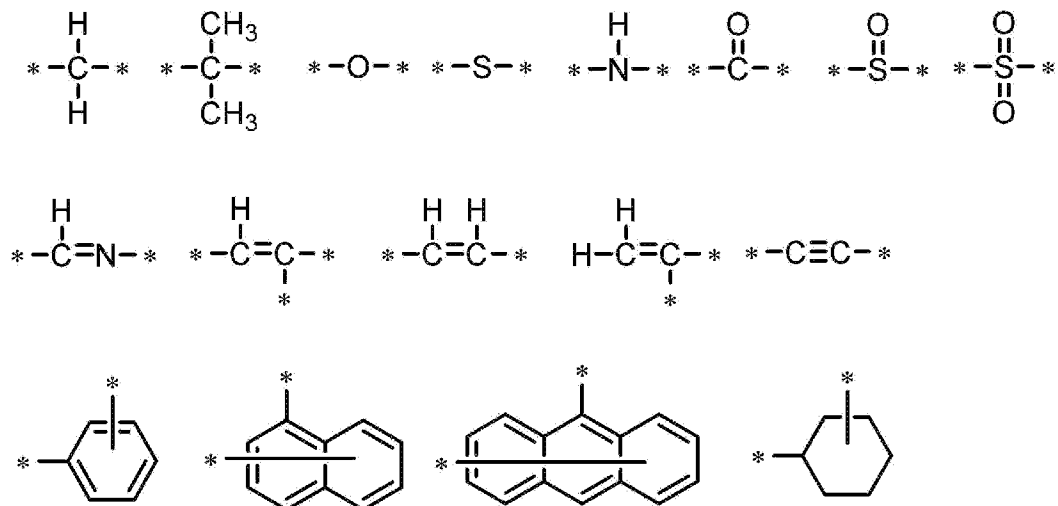
[0105] Z^{b1} の化学式量は、20～3000であることが好ましい。上限は、2000以下であることが好ましく、1500以下であることがより好ましい。下限は、50以上であることが好ましく、100以上であることがより好ましい。なお、 Z^{b1} の化学式量は、構造式から計算した値である。

[0106] $(m+n)$ 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。

[0107] 式(b1)において、 Y^{b1} および Y^{b2} 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。Y^{b1}およびY^{b2}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以上組み合わさって構成される基を挙げることができる。以下の式中の*は結合手を表す。

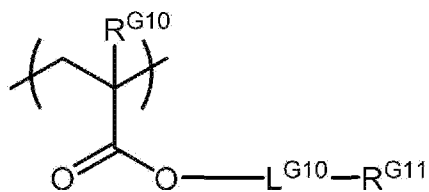
[0108] [化14]



[0109] 式(b1)において、P^{b1}は(メタ)アクリレート化合物由来の繰り返し単位を含むポリマー鎖を表す。

[0110] (メタ)アクリレート化合物由来の繰り返し単位としては、式(G-10)で表される構造の繰り返し単位が挙げられる。

[化15]



(G-10)

[0111] 式(G-10)中、R^{G10}は、水素原子またはメチル基を表し、L^{G10}は、単結合または2価の連結基を表し、R^{G11}は、水素原子または置換基を表す。

[0112] L^{G10}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)、 $-NH-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $OOC-$ 、 $-S-$ およびこれらの2以上を組み合わせる基が挙げられる。

R^{G11} 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。

[0113] P^{b1} 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、 P^{b1} は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。

[0114] 式(b1)で表される樹脂の重量平均分子量は、5000~50000であることが好ましい。下限は、6000以上であることが好ましく、7000以上であることがより好ましい。上限は、40000以下であることが好ましく、30000以下であることがより好ましい。

[0115] 式(b1)で表される樹脂の酸価は、20~250mg KOH/gが好ましい。下限は、25mg 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い。上限は、200mg KOH/g以下であることが好ましい。

[0116] 本発明の光硬化性組成物が、上述した樹脂Aと樹脂Bとを含む場合、樹脂Aがバインダーであり、樹脂Bが上述した特定粒子の分散剤であることが好ましい。

[0117] 光硬化性組成物の全固形分中における樹脂の含有量は、1～50質量%であることが好ましい。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。上限は、45質量%以下であることが好ましく、40質量%以下であることがより好ましく、35質量%以下であることが更に好ましい。

[0118] 光硬化性組成物に含まれる樹脂中における上述した樹脂Aの含有量は、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く、15質量%以上であることが更に好ましい。上限は、100質量%以下とすることもでき、50質量%以下とすることもできる。

[0119] 本発明の光硬化性組成物が、上述した樹脂Aと樹脂Bとを含む場合、樹脂Bの含有量は、樹脂Aの100質量部に対して1～200質量部であることが好ましい。上限は、150質量部以下であることが好ましく、100質量部以下であることがより好ましい。下限は、30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。

樹脂は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。樹脂を2種以上併用する場合は、それらの合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0120] <<重合性モノマー>>

本発明の光硬化性組成物は、(メタ)アクリロイル基を有する重合性モノマーを含有する。以下、「(メタ)アクリロイル基を有する重合性モノマー」のことを、「重合性モノマー」ともいう。重合性モノマーは、ラジカル重合性モノマーであることが好ましい。

[0121] 重合性モノマーは、(メタ)アクリロイル基を2個以上含む化合物であることが好ましく、(メタ)アクリロイル基を3個以上含む化合物であることがより好ましく、(メタ)アクリロイル基を4個以上含む化合物であることが更に好ましい。(メタ)アクリロイル基の個数の上限は、15個以下であることが好ましく、10個以下であることがより好ましく、6個以下であることが更に好ましい。重合性モノマーは、2官能以上の(メタ)アクリレー

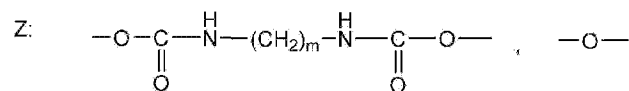
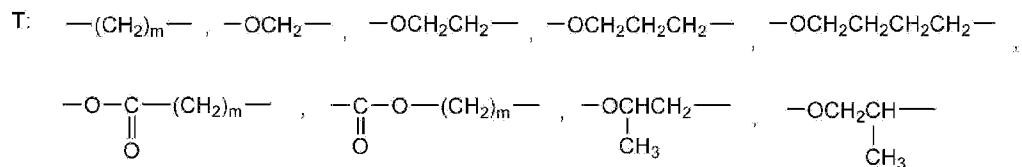
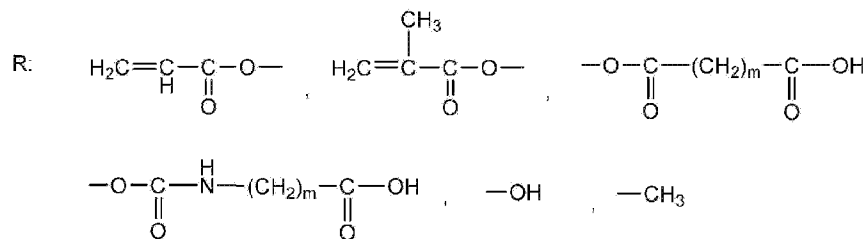
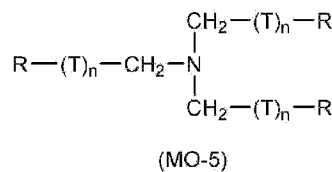
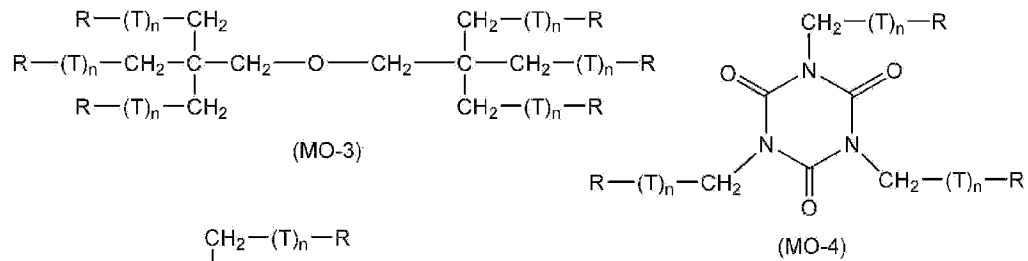
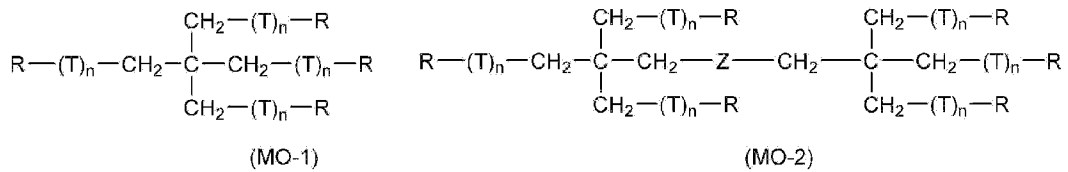
ト化合物であることが好ましく、3官能以上の（メタ）アクリレート化合物であることがより好ましく、3～15官能の（メタ）アクリレート化合物であることが更に好ましく、3～10官能の（メタ）アクリレート化合物であることがより一層好ましく、3～6官能の（メタ）アクリレート化合物であることが特に好ましい。

[0122] 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。

[0123] 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。

[0124]

[化16]



[0125] 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 、 Z 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。

[0126] 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-ヘキサン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-AO（共栄社化学（株）製）などを用いることもできる。

[0127] 重合性モノマーは、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。

[0128] 重合性モノマーは、酸基を有する化合物であってもよい。酸基としては、カルボキシ基、スルホ基、リン酸基等が挙げられる。酸基を有する重合性モノマーの酸価は、0.1～40 mg KOH/g が好ましい。下限は5 mg KOH/g 以上が好ましい。上限は、30 mg KOH/g 以下が好ましい。

[0129] 重合性モノマーは環構造を含む化合物であってもよい。環構造を含む重合性モノマーを用いることで、製膜時に膜中に相分離構造を形成させやすく、より光散乱性に優れた膜を形成することができる。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。

[0130] 光硬化性組成物の全固形分中における重合性モノマーの含有量は、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く、5質量%以上である

ことが更に好ましく、10質量%以上であることがより一層好ましい。上限は、35質量%以下であることが好ましく、33質量%以下であることがより好ましく、30質量%以下であることが更に好ましい。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、それらの合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0131] また、重合性モノマーの含有量は、樹脂100質量部に対して、10～400質量部であることが好ましい。下限は、15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。上限は、380質量部以下であることが好ましく、350質量部以下であることがより好ましい。

[0132] また、光硬化性組成物の全固形分中における重合性モノマーと樹脂との合計の含有量は、10～80質量%であることが好ましい。上限は、70質量%以下であることが好ましく、65質量%以下であることがより好ましく、60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。

[0133] <<光重合開始剤>>

本発明の光硬化性組成物は光重合開始剤を含有する。光重合開始剤としては、特に制限はなく、公知の光重合開始剤の中から適宜選択することができる。例えば、紫外線領域から可視領域の光線に対して感光性を有する化合物が好ましい。光重合開始剤は、光ラジカル重合開始剤であることが好ましい。

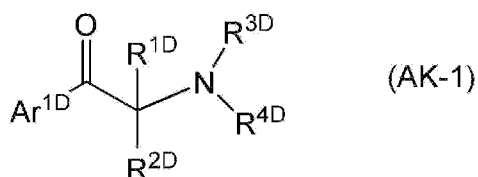
[0134] 光重合開始剤としては、ハロゲン化炭化水素誘導体（例えば、トリアジン骨格を有する化合物、オキサジアゾール骨格を有する化合物など）、アシルホスフィン化合物、ヘキサアリアルビミダゾール化合物、オキシム化合物、有機過酸化物、チオ化合物、ケトン化合物、芳香族オニウム塩、 α -ヒドロキシケトン化合物、 α -アミノケトン化合物などが挙げられる。光重合開始剤は、特開2014-130173号公報の段落0065～0111に記載された化合物、特許第6301489号公報に記載された化合物、MAT

ERIAL 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2020-055992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、特開2021-181406号公報に記載の化合物、特開2022-013379号公報に記載の光重合開始剤、特開2022-015747号公報に記載の式(1)で表される化合物、特表2021-507058号公報に記載のフッ素含有フルオレンオキシムエステル系光開始剤などを用いることもできる。

[0135] 光重合開始剤は、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から選ばれる少なくとも1種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少なくとも1種であることがより好ましく、 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少なくとも1種であることが更に好ましく、アシルホスフィン化合物であることが特に好ましい。

[0136] α -アミノケトン化合物としては、式(AK-1)で表される化合物が挙げられる。

[化17]



[0137] 式中、 Ar^{1D} は、 $-SR^{A1}$ または $-N(R^{A2})(R^{A3})$ を置換基として有するフェニル基を表し、 $R^{A1} \sim R^{A3}$ はそれぞれ独立して水素原子、または、アルキル基を表し、 R^{A2} と R^{A3} は互いに結合して環を形成していてもよく、 R^{1D} および R^{2D} は、それぞれ独立してアルキル基を表し、 R^{1D} と R^{2D} は互いに結合して環を形成していてもよく、

R^{3D} および R^{4D} は、それぞれ独立して、水素原子またはアルキル基を表し、 R^{3D} と R^{4D} とは互いに結合して環を形成していてもよい。

[0138] R^{1D} 、 R^{2D} 、 R^{3D} および R^{4D} が表すアルキル基の炭素数は1～20が好ましく、1～10がより好ましく、1～8が更に好ましい。

R^{1D} 、 R^{2D} 、 R^{3D} および R^{4D} が表すアルキル基は、直鎖、分岐、環状のいずれでもよく、直鎖または分岐が好ましく、直鎖がより好ましい。

R^{1D} 、 R^{2D} 、 R^{3D} および R^{4D} が表すアルキル基は、無置換であってもよく、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、アルキル基、アリール基、複素環基、シアノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、アミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミド基、アリールアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、アルコキシカルボニル基、複素環オキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、シリルオキシ基、アリールオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニルアミノ基、イミド基、複素環チオ基、スルフィニル基、ホスホリル基、アシル基、カルボキシ基およびスルホ基などが挙げられ、アリール基であることが好ましい。

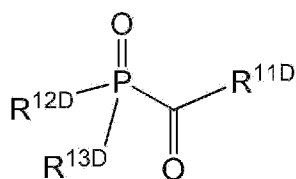
[0139] R^{1D} および R^{2D} のいずれか一方は無置換のアルキル基で、他方は、アリール基で置換されたアルキル基であることが好ましい。

R^{3D} および R^{4D} は、無置換のアルキル基であることが好ましい。

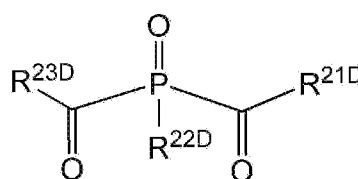
[0140] α -アミノケトン化合物の具体例としては、2-メチル-1-フェニル-2-モルフォリノプロパン-1-オン、2-メチル-1-[4-(ヘキシル)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン、2-エチル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタノン-1、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタノン-1、2-(ジメチルアミノ)-2-[(4-メチルフェニル)メチル]-1-[4-(4-モルホリニル)フェニル]-1-ブタノン等が挙げられる。 α -アミノケトン化合物の市販品としては、Omni rad 907、Omni rad 369、Omni rad 369E、Omni rad 379EG (以上、IGM Resins B. V. 社製) などが挙げられる。

[0141] アシルホスフィン化合物としては、式 (AP-1) または式 (AP-2) で表される化合物が挙げられ、式 (AP-1) で表される化合物であることが好ましい。

[化18]



(AP-1)



(AP-2)

[0142] 式 (AP-1) 中、 R^{11D} は、アルキル基、アリール基または複素環基を表し、 R^{12D} および R^{13D} は、それぞれ独立して、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、複素環基または複素環オキシ基を表す。

式 (AP-2) 中、 R^{21D} および R^{23D} は、それぞれ独立してアルキル基、アリール基または複素環基を表し、 R^{22D} は、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、複素環基または複素環オキシ基を表す。

[0143] 上記アルキル基の炭素数は1~20が好ましく、1~10がより好ましく

、1～8が更に好ましい。上記アルキル基は、直鎖、分岐、環状のいずれでもよい。

上記アルコキシ基の炭素数は1～20が好ましく、1～10がより好ましく、1～8が更に好ましい。上記アルコキシ基は、直鎖、分岐、環状のいずれでもよい。

上記アリール基およびアリールオキシ基の炭素数は、6～20が好ましく、6～15がより好ましく、6～10が更に好ましい。アリール基およびアリールオキシ基は、単環であってもよく、縮合環であってもよい。

上記複素環基および複素環オキシ基は、5員環または6員環が好ましい。複素環基および複素環オキシ基は、単環であってもよく、縮合環であってもよい。複素環基の環および複素環オキシ基の環を構成する炭素原子の数は1～30が好ましく、1～18がより好ましく、1～12がより好ましい。複素環基の環および複素環オキシ基の環を構成するヘテロ原子の数は1～3が好ましい。複素環基の環および複素環オキシ基の環を構成するヘテロ原子は、窒素原子、酸素原子または硫黄原子が好ましい。

[0144] 上記のアルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、複素環基および複素環オキシ基は、無置換であってもよく、置換基を有していてもよい。置換基としては、上述した R^{1D} 、 R^{2D} 、 R^{3D} および R^{4D} が表すアルキル基が有することのできる置換基として挙げた基が挙げられる。

[0145] アシルフォスフィン化合物の具体例としては、特開2010-026094号公報の段落番号0079～0081に記載の化合物が挙げられる。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）などが挙げられる。

[0146] 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）などが挙げられる。

[0147] オキシム化合物としては、国際公開第2022/085485号の段落0142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、特開2021-173858号公報の一般式(1)で表される化合物や段落0022から0024に記載の化合物、特開2021-170089号公報の一般式(1)で表される化合物や段落0117から0120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-トルエンスルホニルオキシ)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(TRONLY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。

[0148] オキシム化合物としては、フルオレン環を有するオキシム化合物、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、フッ素原子を有するオキシム化合物、ニトロ基を有するオキシム化合物、ベンゾフラン骨格を有するオキシム化合物、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、国際公開第

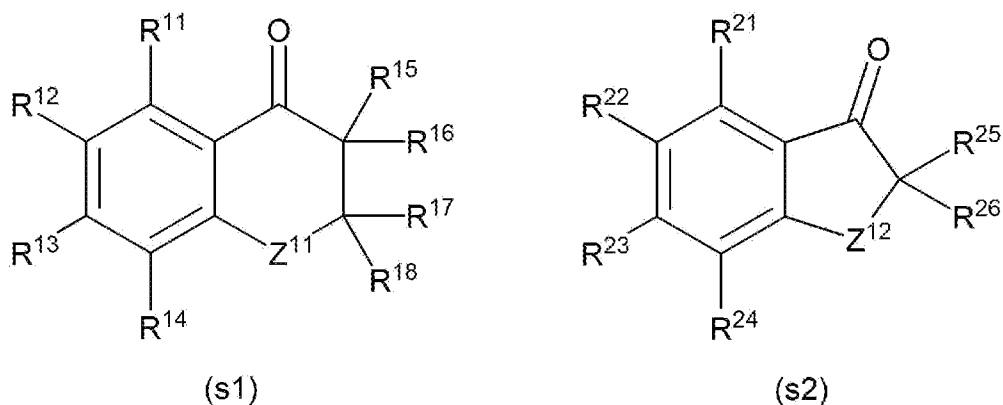
2022/085485号の段落0143～0149に記載の化合物を用いることもできる。

[0149] 光硬化性組成物の全固形分中における光重合開始剤の含有量は、0.1～30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く、2質量%以上であることが更に好ましく、3質量%以上であることがより一層好ましい。上限は、20質量%以下であることが好ましく、15質量%以下であることがより好ましく、10質量%以下であることが更に好ましい。本発明の光硬化性組成物は、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。

[0150] <<増感剤>>

本発明の光硬化性組成物は増感剤を含む。増感剤には、式(s1)で表される化合物および式(s2)で表される化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物Sを含むものが用いられる。

[化19]



式(s1)中、 Z^{11} は、O、S、または NR^{Z1} を表し、 R^{Z1} は、水素原子、アルキル基、またはアシル基を表し、 $R^{11} \sim R^{18}$ は、それぞれ独立して、水素原子または置換基を表し、 $R^{11} \sim R^{14}$ の隣接する2つは互いに連結して脂肪族環または芳香族環を形成していてもよく、 R^{15} または R^{16} と、 R^{17} または R^{18} とが互いに連結して脂肪族環を形成してもよい；

式 (s 2) 中、 Z^{12} は、O、S、または NR^{Z2} を表し、 R^{Z2} は、水素原子、アルキル基、またはアシル基を表し、 $R^{21} \sim R^{26}$ は、それぞれ独立して、水素原子または置換基を表し、 $R^{21} \sim R^{24}$ の隣接する2つは互いに連結して脂肪族環または芳香族環を形成していてもよい。

[0151] 式 (s 1) の Z^{11} は、O、S、または NR^{Z1} を表し、 R^{Z1} は、水素原子、アルキル基、またはアシル基を表す。

Z^{11} は、O、または、Sであることが好ましく、Sであることがより好ましい。

R^{Z1} が表すアルキル基の炭素数は1～20が好ましく、1～10がより好ましく、1～8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、直鎖または分岐が好ましい。

R^{Z1} が表すアシル基の炭素数は2～20が好ましく、2～10がより好ましく、2～8が更に好ましい。

R^{Z1} は、水素原子またはアルキル基であることが好ましい。

[0152] 式 (s 1) の $R^{11} \sim R^{18}$ が表す置換基としては、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、複素環基、シアノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、アミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミド基、アリールアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、アルコキシカルボニル基、複素環オキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、シリルオキシ基、アリールオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニルアミノ基、イミド基、複素環チオ基、スルフィニル基、ホスホリル基、アシル基、カルボキシ基およびスルホ基などが挙げられ、ハロゲン原子、アルキル基、シアノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、アミノ基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルコキシカルボニル基、アシルオキシ基、アシル基、カルボキシ基またはスルホ基であることが好ましく、ハロゲン原子、アルキル基またはアルコキシ基であることがより好ましく、ハロゲン原子またはアルキル基であることが更に好ましい。

アルキル基の炭素数は1～10が好ましく、1～5がより好ましい。アルキル基は、直鎖、分岐、環状のいずれでもよいが、直鎖または分岐が好ましく、直鎖がより好ましい。

アルコキシ基の炭素数は1～10が好ましく、1～5がより好ましい。アルコキシ基は、直鎖、分岐、環状のいずれでもよいが、直鎖または分岐が好ましく、直鎖がより好ましい。

ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子およびヨウ素原子が挙げられる。

[0153] 式(s 1)の $R^{11} \sim R^{14}$ の少なくとも一つはハロゲン原子またはアルキル基であることが好ましく、 R^{12} および R^{13} の少なくとも一つはハロゲン原子またはアルキル基であることがより好ましい。

[0154] 式(s 1)において、 $R^{11} \sim R^{14}$ の隣接する2つは互いに連結して脂肪族環または芳香族環を形成していてもよい。これらが環を形成する場合の環構造としては、5～6員環の脂肪族環、芳香族環などが挙げられる。これらが結合して形成される環は更に置換基を有していてもよい。置換基としては、上述した置換基が挙げられる。

[0155] 式(s 1)において、 R^{15} または R^{16} と、 R^{17} または R^{18} とが互いに連結して脂肪族環を形成してもよい。脂肪族環は、3～6員環の脂肪族環であることが好ましく、5～6員環の脂肪族環であることがより好ましい。これらが結合して形成される環は更に置換基を有していてもよい。置換基としては、上述した置換基が挙げられる。

[0156] 式(s 2)の Z^{12} は、O、S、または NR^{Z2} を表し、 R^{Z2} は、水素原子、アルキル基、またはアシル基を表す。

Z^{12} は、O、または、Sであることが好ましく、Sであることがより好ましい。

R^{Z2} が表すアルキル基の炭素数は1～20が好ましく、1～10がより好ましく、1～8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、直鎖または分岐が好ましい。

R^{22} が表すアシル基の炭素数は2～20が好ましく、2～10がより好ましく、2～8が更に好ましい。

R^{22} は、水素原子またはアルキル基であることが好ましい。

[0157] 式(s2)の $R^{21} \sim R^{26}$ が表す置換基としては、式(s1)の $R^{11} \sim R^{18}$ が表す置換基として挙げた基が挙げられ、好ましい範囲も同様である。

[0158] 式(s2)の $R^{21} \sim R^{24}$ の少なくとも一つはハロゲン原子またはアルキル基であることが好ましく、 R^{22} および R^{23} の少なくとも一つはハロゲン原子またはアルキル基であることがより好ましい。

[0159] 式(s2)の $R^{21} \sim R^{24}$ の隣接する2つは互いに連結して脂肪族環または芳香族環を形成していてもよい。これらが環を形成する場合の環構造としては、5～6員環の脂肪族環、芳香族環などが挙げられる。これらが結合して形成される環は更に置換基を有していてもよい。置換基としては、上述した置換基が挙げられる。

[0160] 化合物Sは、得られる膜の光散乱性および支持体との密着性をより向上させることができるという理由から式(s1)で表される化合物であることが好ましい。すなわち、本発明の光硬化性組成物に含まれる増感剤は、式(s1)で表される化合物を含むものであることが好ましい。

[0161] 化合物Sの具体例としては、後述する実施例に記載の式(Se-1)～式(Se-5)で表される構造の化合物、特開2010-026094号公報の段落番号0036～0045に記載の化合物が挙げられる。

[0162] 本発明の光硬化性組成物は、上記化合物S以外の増感剤（以下、他の増感剤ともいう）を更に含有することができる。他の増感剤としては、チオキサントン化合物、ベンゾフェノン化合物、3-アシルクマリン化合物、3-（アロイルメチレン）チアゾリン、アントラセン化合物などが挙げられる。これらの化合物の具体例としては、特開2010-026094号公報の段落番号0049～0054に記載の化合物が挙げられる。

[0163] 光硬化性組成物の全固形分中における増感剤の含有量は0.1～20質量％であることが好ましい。上限は、10質量％以下であることが好ましく、

5質量%以下であることがより好ましい。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。

[0164] 光硬化性組成物の全固形分中における上記化合物Sの含有量は0.1～20質量%であることが好ましい。上限は、10質量%以下であることが好ましく、5質量%以下であることがより好ましい。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。

光硬化性組成物に含まれる増感剤中における上記化合物Sの含有量は80質量%以上であることが好ましく、90質量%以上であることがより好ましく、95質量%以上であることが更に好ましい。光硬化性組成物に含まれる増感剤は、実質的に上記化合物Sのみであることが好ましい。なお、本明細書において、増感剤が実質的に上記化合物Sのみである場合とは、増感剤中における上記化合物Sの含有量が99質量%以上であることを意味し、99.9質量%以上であることがより好ましく、増感剤は上記化合物Sのみであることが更に好ましい。

[0165] 上記化合物Sと光重合開始剤との割合は、光重合開始剤の100質量部に対して上記化合物Sが10～60質量部であることが好ましい。上限は、50質量部以下であることが好ましく、40質量部以下であることがより好ましい。下限は、20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い。

[0166] 上記化合物Sと重合性モノマーとの割合は、重合性モノマーの100質量部に対して上記化合物Sが1～30質量部であることが好ましい。上限は、20質量部以下であることが好ましく、10質量部以下であることがより好ましい。下限は、3質量部以上であることが好ましく、5質量部以上であることがより好ましい。

[0167] 増感剤は、1種のみを用いてもよく、2種以上を用いてもよい。2種以上を用いる場合はそれらの合計量が上記範囲であることが好ましい。

[0168] <<溶剤>>

本発明の光硬化性組成物は、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、各成分の溶解性や光硬化性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。

[0169] 本発明の光硬化性組成物に用いられる溶剤は、沸点が90℃を超えるものであることが、得られる膜の光散乱性をより向上できるという理由から好ましい。溶剤の沸点は、100℃以上であることが好ましく、110℃以上であることがより好ましい。

[0170] 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）。

[0171] 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、10μm以下が好ましく、5μm以下がより好ましく、3μm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。

[0172] 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。

[0173] 有機溶剤中の過酸化物の含有率は0.8mmol/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。

[0174] 光硬化性組成物中における溶剤の含有量は10～95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く、25質量%以上であることが更に好ましく、30質量%以上であることがより一層好ましく、40質量%以上であることが更に一層好ましい。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。

光硬化性組成物に含まれる溶剤中における沸点が90℃未満の溶剤の含有量は20質量%以下であることが好ましく、10質量%以下であることがより好ましく、5質量%以下であることが更に好ましい。光硬化性組成物に含まれる溶剤は、沸点が90℃未満の溶剤を実質的に含有しないことも好ましい。なお、本明細書において、光硬化性組成物に含まれる溶剤が、沸点が90℃未満の溶剤を実質的に含有しない場合とは、光硬化性組成物に含まれる溶剤中における沸点が90℃未満の溶剤の含有量が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、含有しないことがより好ましい。

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。

[0175] <<ポリアルキレンイミン>>

本発明の光硬化性組成物は、ポリアルキレンイミンを含有することもできる。ポリアルキレンイミンとは、アルキレンイミンを開環重合したポリマーのことである。ポリアルキレンイミンは、1級アミノ基と、2級アミノ基と、3級アミノ基とをそれぞれ含む分岐構造を有するポリマーである。アルキレンイミンの炭素数は2～6が好ましく、2～4がより好ましく、2または3であることが更に好ましく、2であることが特に好ましい。

[0176] ポリアルキレンイミンの分子量は、200以上であることが好ましく、250以上であることがより好ましい。上限は、100000以下であることが好ましく、50000以下であることがより好ましく、10000以下であることが更に好ましく、2000以下であることが特に好ましい。なお、ポリアルキレンイミンの分子量の値について、構造式から分子量が計算できる場合は、ポリアルキレンイミンの分子量は構造式から計算した値である。一方、特定アミン化合物の分子量が構造式から計算できない、あるいは、計算が困難な場合には、沸点上昇法で測定した数平均分子量の値を用いる。また、沸点上昇法でも測定できない、あるいは、測定が困難な場合は、粘度法

で測定した数平均分子量の値を用いる。また、粘度法でも測定できない、あるいは、粘度法での測定が困難な場合は、GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィ）法により測定したポリスチレン換算値での数平均分子量の値を用いる。

[0177] ポリアルキレンイミンのアミン価は5 mmol/g以上であることが好ましく、10 mmol/g以上であることがより好ましく、15 mmol/g以上であることが更に好ましい。

[0178] アルキレンイミンの具体例としては、エチレンイミン、プロピレンイミン、1,2-ブチレンイミン、2,3-ブチレンイミンなどが挙げられ、エチレンイミンまたはプロピレンイミンであることが好ましく、エチレンイミンであることがより好ましい。ポリアルキレンイミンは、ポリエチレンイミンであることが特に好ましい。また、ポリエチレンイミンは、1級アミノ基を、1級アミノ基と2級アミノ基と3級アミノ基との合計に対して10モル%以上含むことが好ましく、20モル%以上含むことがより好ましく、30モル%以上含むことが更に好ましい。ポリエチレンイミンの市販品としては、エポミンSP-003、SP-006、SP-012、SP-018、SP-200、P-1000（以上、（株）日本触媒製）などが挙げられる。

[0179] 光硬化性組成物の全固形分中におけるポリアルキレンイミンの含有量は0.05～5質量%であることが好ましい。下限は0.10質量%以上であることが好ましく、0.15質量%以上であることがより好ましい。上限は4質量%以下であることが好ましく、3質量%以下であることがより好ましい。また、ポリアルキレンイミンの含有量は、特定粒子100質量部に対して0.5～10質量部であることが好ましい。下限は0.7質量部以上であることが好ましく、1.0質量部以上であることがより好ましい。上限は5質量部以下であることが好ましく、3質量部以下であることがより好ましい。ポリアルキレンイミンは、1種のみを用いてもよく、2種以上を用いてもよい。2種以上を用いる場合はそれらの合計量が上記範囲であることが好ましい。

[0180] <<顔料誘導体>>

本発明の光硬化性組成物は、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、発色団の一部分を、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。

[0181] <<着色防止剤>>

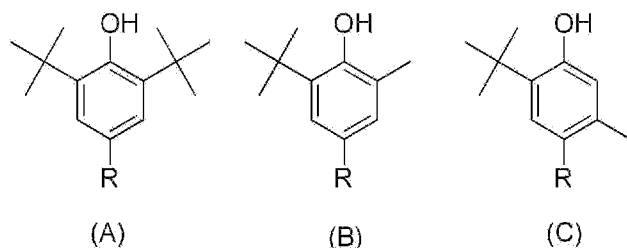
本発明の光硬化性組成物は、着色防止剤を含有することができる。着色防止剤としては、フェノール化合物、亜リン酸エステル化合物、チオエーテル化合物などが挙げられ、分子量500以上のフェノール化合物、分子量500以上の亜リン酸エステル化合物又は分子量500以上のチオエーテル化合物であることが好ましい。着色防止剤は、フェノール化合物であることが好ましく、分子量500以上のフェノール化合物であることがより好ましい。

[0182] 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。

[0183] フェノール性ヒドロキシ基含有化合物類としては、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20]



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。

[0184] 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。

A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。

[0185] 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。

[0186] 光硬化性組成物の全固形分中における着色防止剤の含有量は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。

[0187] <<紫外線吸収剤>>

本発明の光硬化性組成物は、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、国際公開第2021/132247号の段落番号0022~0024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ー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。

[0188] 紫外線吸収剤の極大吸収波長は、波長 200～340 nm の範囲に存在することが好ましく、波長 210～320 nm の範囲に存在することがより好ましく、波長 220～300 nm の範囲に存在することが更に好ましい。

[0189] 光硬化性組成物の全固形分中における紫外線吸収剤の含有量は 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。

本発明の光硬化性組成物は、紫外線吸収剤を実質的に含有しないことも好ましい。なお、本明細書において、紫外線吸収剤を実質的に含有しないとは、光硬化性組成物の全固形分中における紫外線吸収剤の含有量が 0.05 質量%以下であることを意味し、0.01 質量%以下であることが好ましく、紫外線吸収剤を含有しないことがより好ましい。

[0190] <<シランカップリング剤>>

本発明の光硬化性組成物は、シランカップリング剤を含有することができる。シランカップリング剤としては、加水分解性基を有するシラン化合物が挙げられる。シランカップリング剤は、加水分解性基とそれ以外の官能基とを有するシラン化合物であることが好ましい。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。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、国際公開第2022/085485号の段落0177に記載の化合物が挙げられる。

[0191] 光硬化性組成物の全固形分中におけるシランカップリング剤の含有量は、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。

[0192] <<重合禁止剤>>

本発明の光硬化性組成物は、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、ハイドロキノン、p-メトキシフェノール、ジ-tert-ブチルー-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-メチルー6-tert-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-メチルー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。光硬化性組成物の全固形分中における重合禁止剤の含有量は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。

[0193] <<連鎖移動剤>>

本発明の光硬化性組成物は、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、光硬化性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。

[0194] <<界面活性剤>>

本発明の光硬化性組成物は、界面活性剤を含有することができる。界面活性剤としては、フッ素系界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、アニオン性界面活性剤、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。界面活性剤については、国際公開第2015/166779号の段落番号0238～0245に記載された界面活性剤を参照することができ、この内容は本明細書に組み込まれる。

[0195] フッ素系界面活性剤としては、国際公開第2022/085485号の段落番号0167～0173に記載の化合物を用いることができる。

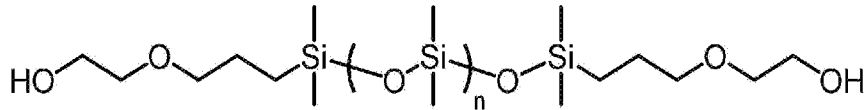
[0196] ノニオン性界面活性剤としては、国際公開第2022/085485号の段落0174に記載の化合物が挙げられる。

[0197] シリコー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-4460、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、B

YK-3760、BYK-UV3510（以上、ビックケミー社製）等が挙げられる。

[0198] 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21]



[0199] 光硬化性組成物の全固形分中における界面活性剤の含有量は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。

[0200] <<その他の添加剤>>

本発明の光硬化性組成物は、可塑剤や感脂化剤等の公知の添加剤を含有することができる。可塑剤としては、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。

[0201] <収容容器>

本発明の光硬化性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、国際公開第2022/085485号の段落番号0187に記載の容器を用いることができる。

[0202] <光硬化性組成物の調製方法>

本発明の光硬化性組成物は、前述の成分を混合して調製できる。光硬化性組成物の調製に際しては、各成分を一括配合してもよいし、各成分を溶剤に溶解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。

[0203] 光硬化性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）における粒子の粉碎においては、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碎効率を高めた条件で処理することが好ましい。また、粉碎処理後にろ過、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。

[0204] 光硬化性組成物の調製にあたり、異物の除去や欠陥の低減などの目的で、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（例えばナイロンー6、ナイロンー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。

[0205] 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（D F A 4 2 0 1 N I E Y 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。

[0206] 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 S B P タイプシリーズ（S B P 0 0 8 など）、T P R タイプシリーズ（T P R 0 0 2、T P R 0 0 5 など）、S H P X タイプシリーズ（S H P X 0 0 3 など）が挙げられる。

[0207] 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。

[0208] <膜>

本発明の膜は、上述した本発明の光硬化性組成物を用いて得られる膜である。

[0209] 本発明の膜の波長 4 0 0 ~ 7 0 0 n m の範囲の光の透過率の最大値は、8 0 % 以下であることが好ましく、7 0 % 以下であることがより好ましく、6 0 % 以下であることが更に好ましく、5 0 % 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 0 % 以上であることが好ましく、1 5 % 以上であることがより好ましく、2 0 % 以上であることが更に好ましい。

[0210] 本発明の膜の波長 4 0 0 ~ 1 0 0 0 n m の範囲の光の透過率の最大値は、8 0 % 以下であることが好ましく、7 0 % 以下であることがより好ましく、6 0 % 以下であることが更に好ましく、5 0 % 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10%以上であることが好ましく、15%以上であることがより好ましく、20%以上であることが更に好ましい。

[0211] 光散乱性の観点から、本発明の膜は、上述した粒子Aを含む第1の相と、上記第1の相よりも上記粒子A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場合は、角度依存性の観点で好ましい。

[0212] 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。

[0213] 本発明の膜のCIE 1976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。

[0214] 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。

[0215] 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。

[0216] 本発明の膜の厚さは、 $1 \sim 50 \mu\text{m}$ であることが好ましい。膜厚の上限は、 $40 \mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $35 \mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $30 \mu\text{m}$ 以下が更に好ましい。膜厚の下限は、 $1 \mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $2 \mu\text{m}$ 以上がより好ましく、 $3 \mu\text{m}$ 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。

[0217] 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。

[0218] 本発明の膜は、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。

[0219] <膜の製造方法>

本発明の膜は、本発明の光硬化性組成物を支持体上に適用する工程を経て製造できる。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

でいてもよい。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が挙げられる。

[0220] フォトリソグラフィ法でのパターン形成方法は、本発明の光硬化性組成物を支持体上に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。

[0221] 光硬化性組成物を適用する支持体としては、特に限定はない。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。

[0222] 支持体への光硬化性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ニング法；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の範囲でスピ塗布することが好ましく、400～3000rpmの範囲でスピ塗布することが更に好ましい。また、スピ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光硬化性組成物の滴下領域を形成することが好ましい。光硬化性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。

[0223] 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。

[0224] 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。

[0225] 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、20kHz以下であることがより好ましく、10kHz以下であることが更に好ましい。最大瞬間照度は、50000000W/m²以上であることが好ましく、100000000W/m²以上であることがより好ましく、200000000W/m²以上であることが更に好ましい。最大瞬間照度の上限は、1000000000W/m²以下であることが好ましく、800000000W/m²以下であることがより好ましく、500000000W/m²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。

[0226] 照射量（露光量）は、0.03～2.5J/cm²が好ましく、0.05～1.0J/cm²がより好ましく、0.08～0.5J/cm²が更に好ましい。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、1000～100000W/m²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よく、例えば、酸素濃度 10 体積%で照度 10000 W/m²、酸素濃度 35 体積%で照度 20000 W/m²などとすることができる。

[0227] 現像工程では、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。

[0228] 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、ペペリジン、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。現像液は、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、ノニオン性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。

[0229] 現像後、乾燥を施した後に追加露光処理や加熱処理（ポストバーク）を行うことが好ましい。追加露光処理やポストバークは、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。ポストバ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。ポストバークは、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。

[0230] <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。

[0231] 本発明の光センサは、上述した膜の製造方法を経て製造することができる。

また、本発明の光センサは、上述した本発明の光硬化性組成物を支持体上に適用して組成物層を形成する工程と、上記組成物層を露光する工程と、を経て製造することもできる。光硬化性組成物を適用する支持体、光硬化性組成物の適用方法、露光条件については、上述した膜の製造方法で説明した内容と同様である。

[0232] 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。

[0233] 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との間には平坦化層が介在していてもよい。

[0234] 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 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 との間には平坦化層が介在していてもよい。

実施例

[0235] 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。また、以下に示す構造式中、Me はメチル基であり、Et はエチル基である。

[0236] <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一次粒子の粒度分布を測定して求めた。粒子の平均一次粒子径は、一次粒子の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。

[0237] <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。

[0238] <粒子の比重の測定>

100mLメスフラスコ中に50gの粒子を投入した。続いて別の100mLメスシリンダーを用いて水を100mL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。

[0239] <樹脂の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 TSKgel Super HZM-Hと、TOSOH TSKgel Super HZ4000と、TOSOH TSKgel 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）：1.0μL（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

[0240] ＜樹脂の酸価の測定＞

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、0.1 mol/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 0.1 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液の使用量（mL）

f：0.1 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液の力価

w：測定サンプルの質量（g）（固形分換算）

[0241] ＜樹脂のアミン価の測定＞

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、0.1 mol/L 塩酸で中和滴定した。滴定 pH 曲線の変曲点を滴定終点として、次式によりアミン価を算出した。

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

A：アミン価（mg KOH/g）

V_s ：滴定に要した 0.1 mol/L 塩酸の使用量（mL）

f：0.1 mol/L 塩酸の力価

w：測定サンプルの質量（g）（固形分換算）

[0242] ＜エチレン性不飽和結合含有基価（C=C 価）の測定＞

樹脂のエチレン性不飽和結合含有基価（C=C 価）は、樹脂の合成に用いた原料から算出した。

[0243] ＜粒子の合成例＞

（合成例 1） 粒子 P-11 の合成

ガラス容器 1 に水 300 g を計量し、60%硝酸（富士フィルム和光純薬（株）製）の 30.8 g と、 Y_2O_3 （日本イットリウム（株）製）の 14.9 g と添加し、80℃に加温して溶解させた。別のガラス容器 2 に水 300 g、85%リン酸（富士フィルム和光純薬（株）製）の 9.4 g を添加した。ガラス容器 1 へガラス容器 2 の内容物を添加後、75℃で 30 分間エージングを行った。得られた沈殿物をデカンテーション洗浄により、上澄みの導電率が $200 \mu S/cm$ 以下になるまで洗浄を行った。洗浄後、減圧濾過で固液分離し、大気中 120℃で 5 時間乾燥させたのち、大気中 400℃で 5 時間焼成し、粒子 P-11 を得た。X 線回折装置を用いて粒子 P-11 の結晶型を測定したところ、単斜晶の YPO_4 （リン酸イットリウム）であることを確認した。また、粒子 P-11 の比重は 4.2、屈折率は 1.85、平均一次粒子径は 31 nm であった。

[0244]（合成例 2） 粒子 P-12 の合成

焼成温度を 1200℃に変更した以外は、合成例 1 と同様の方法を行い、粒子 P-12 を合成した。粒子 P-12 の比重は 4.2、屈折率は 1.85、平均一次粒子径は 180 nm であった。

[0245] <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 mm

ビーズ充填率：65 体積%

周速：6 m/秒

ポンプ供給量：10.8 kg/時

冷却水：水道水

ビーズミル環状通路内容積：0.15 L

分散処理する混合液量：0.65 kg

[0246]

[表1]

分散液 名称	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	B-d-1	11.6	S-1	50.0
分散液2	P-2	38.4	B-d-1	11.6	S-1	50.0
分散液3	P-3	38.4	B-d-1	11.6	S-1	50.0
分散液4	P-4	38.4	B-d-1	11.6	S-1	50.0
分散液5	P-5	38.4	B-d-1	11.6	S-1	50.0
分散液6	P-6	38.4	B-d-1	11.6	S-1	50.0
分散液7	P-7	38.4	B-d-1	11.6	S-1	50.0
分散液8	P-8	38.4	B-d-1	11.6	S-1	50.0
分散液9	P-9	38.4	B-d-1	11.6	S-1	50.0
分散液10	P-10	38.4	B-d-1	11.6	S-1	50.0
分散液11	P-11	38.4	B-d-1	11.6	S-1	50.0
分散液12	P-12	38.4	B-d-1	11.6	S-1	50.0
分散液13	P-2 P-4	19.2 19.2	B-d-1	11.6	S-1	50.0
分散液14	P-4	38.4	B-d-2	11.6	S-1	50.0
分散液15	P-4	38.4	B-d-3	11.6	S-1	50.0
分散液16	P-4	38.4	B-d-4	11.6	S-1	50.0
分散液17	P-4	38.4	B-d-5	11.6	S-1	50.0
分散液18	P-4	38.4	B-d-6	11.6	S-1	50.0
分散液19	P-4	38.4	A-d-1	11.6	S-1	50.0
分散液20	P-4	38.4	A-d-2	11.6	S-1	50.0
分散液21	P-4	38.4	A-d-3	11.6	S-1	50.0
分散液22	P-4	38.4	A-d-4	11.6	S-1	50.0
分散液23	P-4	38.4	A-d-5	11.6	S-1	50.0
分散液24	P-4	38.4	B-d-1	11.6	S-2	50.0
分散液25	P-4	38.4	B-d-1	11.6	S-3	50.0
分散液26	P-4	38.4	B-d-1	11.6	S-1 S-2	25.0 25.0
分散液27	P-10	38.4	B-d-6	11.6	S-1	50.0
分散液28	P-13	38.4	A-d-1	11.6	S-1	50.0
分散液29	P-14	38.4	A-d-1	11.6	S-1	50.0

[0247] 上記表に記載の原料は以下の通りである。

[0248] [粒子（白色粒子）]

[表2]

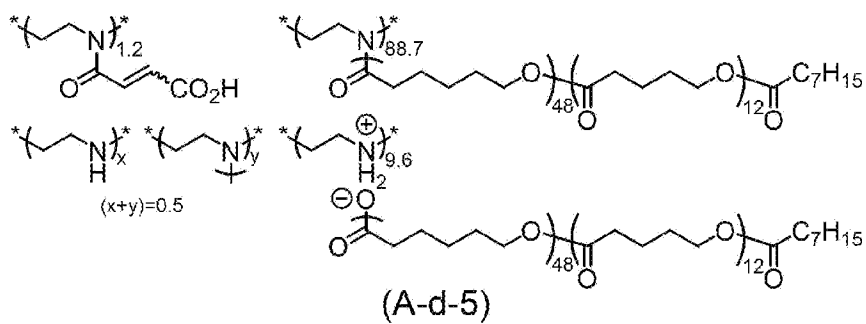
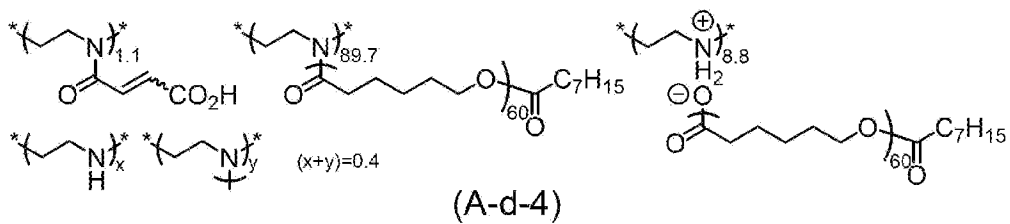
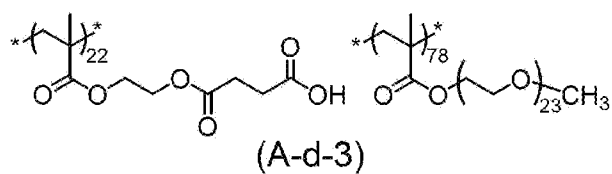
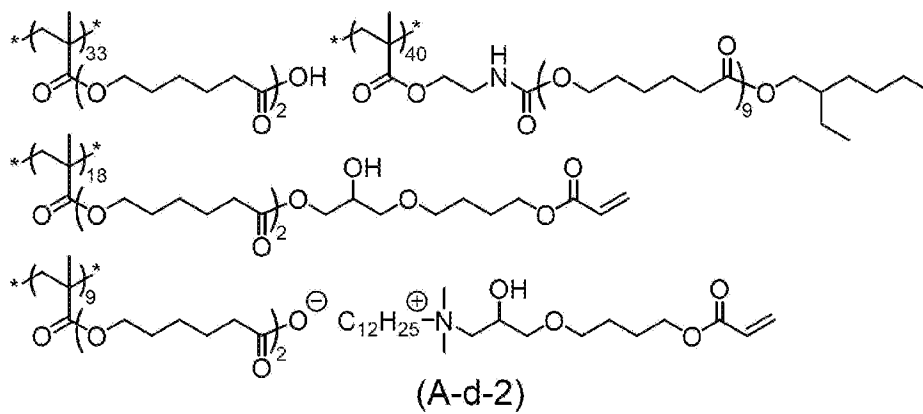
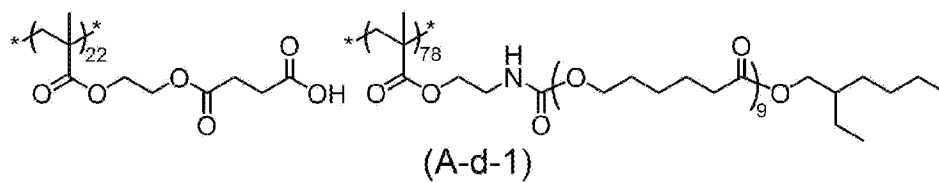
粒子名称	名称(製造元)	種類	比重 [g/cm ³]	屈折率	平均一次粒子径 [nm]
P-1	TTO-51(石原産業(株)製)	酸化チタン粒子	4.1	2.71	20
P-2	TTO-80A(石原産業(株)製)	酸化チタン粒子	4.1	2.71	60
P-3	MPT-136(石原産業(株)製)	酸化チタン粒子	4.1	2.71	80
P-4	MPT-141(石原産業(株)製)	酸化チタン粒子	4.1	2.71	91
P-5	TFP-NA-E(戸田工業(株)製)	チタン酸バリウム粒子	6.0	2.41	20
P-6	TFP-NB-E(戸田工業(株)製)	チタン酸バリウム粒子	6.0	2.41	50
P-7	TFP-NF-E(戸田工業(株)製)	チタン酸バリウム粒子	6.0	2.41	110
P-8	Zirconeo-Cp(アイテック社製)	酸化ジルコニウム粒子	5.7	2.11	10
P-9	UEP(第一稀元素工業(株)製)	酸化ジルコニウム粒子	5.7	2.11	40
P-10	SPZ(第一稀元素工業(株)製)	酸化ジルコニウム粒子	5.7	2.11	150
P-11	合成品(合成例1)	リン酸イットリウム粒子	4.2	1.85	31
P-12	合成品(合成例2)	リン酸イットリウム粒子	4.2	1.85	180
P-13	CR-90-2(石原産業(株)製)	酸化チタン粒子	4.1	2.71	250
P-14	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

なお、上記表中の屈折率の値は、波長589nmの光に対する屈折率である。

[0249] [樹脂(分散剤)]

樹脂A-d-1～A-d-5、B-d-1～B-d-6は、下記式(A-d-1)～(A-d-5)、(B-d-1)～(B-d-6)で表される構造の樹脂である。主鎖に付記した数値は繰り返し単位の質量比を表し、側鎖に付記した数値は繰り返し単位の数を表す。側鎖中の繰り返し単位が複数種ある場合、以下の構造式に示した順で連結して繰り返し単位毎のブロックを形成しているのではなく、各繰り返し単位がランダムに結合している。下記表に各樹脂の、重量平均分子量、酸価、アミン価、及び、C=C価(エチレン性不飽和結合含有基価)をまとめて示した。

[化22]



[表4]

	分散液		樹脂(バンダー)		重合性モノマー		光重合開始剤		増感剤		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	種類	質量部
実施例1	分散液1	52	A-b-1	8.96	M-2	9.58	I-1	2.08	Se-1	0.62	Ad-1 Ad-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	A-b-1	8.96	M-2	9.58	I-1	2.08	Se-1	0.62	Ad-1 Ad-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	A-b-1	8.96	M-2	9.58	I-1	2.08	Se-1	0.62	Ad-1 Ad-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	A-b-1	8.96	M-2	9.58	I-1	2.08	Se-1	0.62	Ad-1 Ad-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	A-b-1	8.96	M-2	9.58	I-1	2.08	Se-1	0.62	Ad-1 Ad-3	0.25 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24
実施例6	分散液6	52	A-b-1	8.96	M-2	9.58	I-1	2.08	Se-1	0.62	Ad-1 Ad-3	0.25 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24
実施例7	分散液7	52	A-b-1	8.96	M-2	9.58	I-1	2.08	Se-1	0.62	Ad-1 Ad-3	0.25 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24
実施例8	分散液8	52	A-b-1	8.96	M-2	9.58	I-1	2.08	Se-1	0.62	Ad-1 Ad-3	0.25 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24
実施例9	分散液9	52	A-b-1	8.96	M-2	9.58	I-1	2.08	Se-1	0.62	Ad-1 Ad-3	0.25 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24
実施例10	分散液10	52	A-b-1	8.96	M-2	9.58	I-1	2.08	Se-1	0.62	Ad-1 Ad-3	0.25 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24
実施例11	分散液11	52	A-b-1	8.96	M-2	9.58	I-1	2.08	Se-1	0.62	Ad-1 Ad-3	0.25 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24
実施例12	分散液12	52	A-b-1	8.96	M-2	9.58	I-1	2.08	Se-1	0.62	Ad-1 Ad-3	0.25 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24
実施例13	分散液13	52	A-b-1	8.96	M-2	9.58	I-1	2.08	Se-1	0.62	Ad-1 Ad-3	0.25 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24
実施例14	分散液14	52	A-b-1	8.96	M-2	9.58	I-1	2.08	Se-1	0.62	Ad-1 Ad-3	0.25 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24
実施例15	分散液15	52	A-b-1	8.96	M-2	9.58	I-1	2.08	Se-1	0.62	Ad-1 Ad-3	0.25 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24
実施例16	分散液16	52	A-b-1	8.96	M-2	9.58	I-1	2.08	Se-1	0.62	Ad-1 Ad-3	0.25 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24
実施例17	分散液17	52	A-b-1	8.96	M-2	9.58	I-1	2.08	Se-1	0.62	Ad-1 Ad-3	0.25 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24

[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		増感剤		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
実施例18	分散液18	52	A-b-1	8.96	M-2	9.58	I-1	2.08	Se-1	0.62	Ad-1 Ad-3	Su-1	In-1	S-1
実施例19	分散液19	52	B-b-1	8.96	M-2	9.58	I-1	2.08	Se-1	0.62	Ad-1 Ad-3	Su-1	In-1	S-1
実施例20	分散液20	52	B-b-1	8.96	M-2	9.58	I-1	2.08	Se-1	0.62	Ad-1 Ad-3	Su-1	In-1	S-1
実施例21	分散液21	52	B-b-1	8.96	M-2	9.58	I-1	2.08	Se-1	0.62	Ad-1 Ad-3	Su-1	In-1	S-1
実施例22	分散液22	52	B-b-1	8.96	M-2	9.58	I-1	2.08	Se-1	0.62	Ad-1 Ad-3	Su-1	In-1	S-1
実施例23	分散液23	52	B-b-1	8.96	M-2	9.58	I-1	2.08	Se-1	0.62	Ad-1 Ad-3	Su-1	In-1	S-1
実施例24	分散液24	52	A-b-1	8.96	M-2	9.58	I-1	2.08	Se-1	0.62	Ad-1 Ad-3	Su-1	In-1	S-1
実施例25	分散液25	52	A-b-1	8.96	M-2	9.58	I-1	2.08	Se-1	0.62	Ad-1 Ad-3	Su-1	In-1	S-1
実施例26	分散液26	52	A-b-1	8.96	M-2	9.58	I-1	2.08	Se-1	0.62	Ad-1 Ad-3	Su-1	In-1	S-1
実施例27	分散液4	52	A-b-2	8.96	M-2	9.58	I-1	2.08	Se-1	0.62	Ad-1 Ad-3	Su-1	In-1	S-1
実施例28	分散液4	52	A-b-3	8.96	M-2	9.58	I-1	2.08	Se-1	0.62	Ad-1 Ad-3	Su-1	In-1	S-1
実施例29	分散液4	52	A-b-4	8.96	M-2	9.58	I-1	2.08	Se-1	0.62	Ad-1 Ad-3	Su-1	In-1	S-1
実施例30	分散液4	52	A-b-5	8.96	M-2	9.58	I-1	2.08	Se-1	0.62	Ad-1 Ad-3	Su-1	In-1	S-1
実施例31	分散液4	52	A-b-6	8.96	M-2	9.58	I-1	2.08	Se-1	0.62	Ad-1 Ad-3	Su-1	In-1	S-1
実施例32	分散液4	52	A-b-7	8.96	M-2	9.58	I-1	2.08	Se-1	0.62	Ad-1 Ad-3	Su-1	In-1	S-1
実施例33	分散液4	52	A-b-8	8.96	M-2	9.58	I-1	2.08	Se-1	0.62	Ad-1 Ad-3	Su-1	In-1	S-1
実施例34	分散液4	52	A-b-9	8.96	M-2	9.58	I-1	2.08	Se-1	0.62	Ad-1 Ad-3	Su-1	In-1	S-1

[表6]

	分散液		樹脂(バインダー)		重合性モノマー		光重合開始剤		増感剤		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	種類	質量部
実施例35	分散液4	52	A-b-10	8.96	M-2	9.58	I-1	2.08	Se-1	0.62	Ad-1 Ad-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	A-b-11	8.96	M-2	9.58	I-1	2.08	Se-1	0.62	Ad-1 Ad-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	A-b-12	8.96	M-2	9.58	I-1	2.08	Se-1	0.62	Ad-1 Ad-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	A-b-13	8.96	M-2	9.58	I-1	2.08	Se-1	0.62	Ad-1 Ad-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	A-b-14	8.96	M-2	9.58	I-1	2.08	Se-1	0.62	Ad-1 Ad-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	A-b-15	8.96	M-2	9.58	I-1	2.08	Se-1	0.62	Ad-1 Ad-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	A-b-1 A-b-6	4.48 4.48	M-2	9.58	I-1	2.08	Se-1	0.62	Ad-1 Ad-3	0.25 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24
実施例42	分散液19	52	B-b-2	8.96	M-2	9.58	I-1	2.08	Se-1	0.62	Ad-1 Ad-3	0.25 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24
実施例43	分散液19	52	B-b-3	8.96	M-2	9.58	I-1	2.08	Se-1	0.62	Ad-1 Ad-3	0.25 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24
実施例44	分散液19	52	-	-	M-2	18.54	I-1	2.08	Se-1	0.62	Ad-1 Ad-3	0.25 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24
実施例45	分散液19	52	A-b-11	8.96	M-2	9.58	I-1	2.08	Se-1	0.62	Ad-1 Ad-3	0.25 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24
実施例46	分散液4	52	A-b-1	8.96	M-1	9.58	I-1	2.08	Se-1	0.62	Ad-1 Ad-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	A-b-1	8.96	M-3	9.58	I-1	2.08	Se-1	0.62	Ad-1 Ad-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	A-b-1	8.96	M-4	9.58	I-1	2.08	Se-1	0.62	Ad-1 Ad-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	A-b-1	8.96	M-2 M-4	4.79 4.79	I-1	2.08	Se-1	0.62	Ad-1 Ad-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	A-b-1	8.96	M-2	9.58	I-2	2.08	Se-1	0.62	Ad-1 Ad-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	A-b-1	8.96	M-2	9.58	I-3	2.08	Se-1	0.62	Ad-1 Ad-3	0.25 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24

[表7]

	分散液		樹脂(バインダー)		重合性モノマー		光重合開始剤		増感剤		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	種類	質量部
実施例52	分散液4	52	A-b-1	8.96	M-2	9.58	I-1 I-3	1.56 0.52	Se-1	0.62	Ad-1 Ad-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	A-b-1	8.96	M-2	9.58	I-1	2.08	Se-2	0.62	Ad-1 Ad-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	A-b-1	8.96	M-2	9.58	I-1	2.08	Se-3	0.62	Ad-1 Ad-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	A-b-1	8.96	M-2	9.58	I-1	2.08	Se-4	0.62	Ad-1 Ad-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	A-b-1	8.96	M-2	9.58	I-1	2.08	Se-5	0.62	Ad-1 Ad-3	0.25 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24
実施例57	分散液4	52	A-b-1	8.96	M-2	9.58	I-1	2.08	Se-1 Se-2	0.31 0.31	Ad-1 Ad-3	0.25 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24
実施例58	分散液4	52	A-b-1	8.96	M-2	9.58	I-1	2.08	Se-1	0.62	Ad-2 Ad-3	0.25 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24
実施例59	分散液4	52	A-b-1	9.08	M-2	9.71	I-1	2.08	Se-1	0.62	Ad-3	2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24
実施例60	分散液4	52	A-b-1	10.16	M-2	10.88	I-1	2.08	Se-1	0.62	Ad-1	0.25	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24
実施例61	分散液4	52	A-b-1	8.96	M-2	9.58	I-1	2.08	Se-1	0.62	Ad-2 Ad-3	0.25 2.50	Su-2	0.008	In-1	0.005	S-1	24
実施例62	分散液4	52	A-b-1	8.96	M-2	9.58	I-1	2.08	Se-1	0.62	Ad-2 Ad-3	0.25 2.50	Su-3	0.008	In-1	0.005	S-1	24
実施例63	分散液4	52	A-b-1	8.96	M-2	9.58	I-1	2.08	Se-1	0.62	Ad-1 Ad-3	0.25 2.50	Su-1	0.008	In-2	0.005	S-1	24
実施例64	分散液4	52	A-b-1	8.96	M-2	9.58	I-1	2.08	Se-1	0.62	Ad-1 Ad-3	0.25 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-2	24
実施例65	分散液4	52	A-b-1	8.96	M-2	9.58	I-1	2.08	Se-1	0.62	Ad-1 Ad-3	0.25 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-3	24
実施例66	分散液4	52	A-b-1	8.96	M-2	9.58	I-1	2.08	Se-1	0.62	Ad-1 Ad-3	0.25 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	12
実施例67	分散液4	52	A-b-1	8.96	M-2	9.58	I-1	2.08	Se-1	0.62	Ad-1 Ad-3	0.25 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	12
実施例68	分散液27	52	A-b-11	8.96	M-2	9.58	I-1	2.08	Se-1	0.62	Ad-1 Ad-3	0.25 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24

[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		増感剤		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	種類	質量部
比較例1	分散液28	52	-	-	M-2	18.54	I-1	2.08	Se-101	0.62	Ad-1 Ad-3	0.25 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24
比較例2	分散液29	52	-	-	M-2	18.54	I-1	2.08	Se-101	0.62	Ad-1 Ad-3	0.25 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24
比較例3	分散液27	52	A-b-11	8.96	M-2	9.58	I-1	2.08	Se-101	0.62	Ad-1 Ad-3	0.25 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24

[0253] 上記表に記載の原料は以下の通りである。

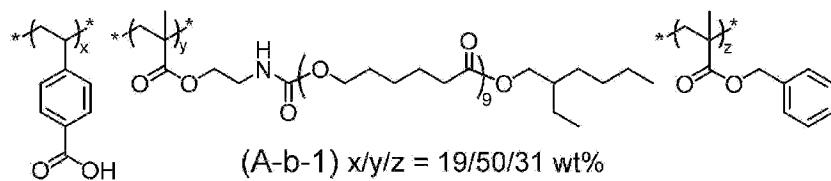
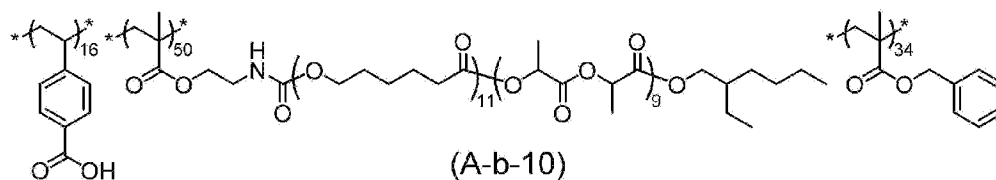
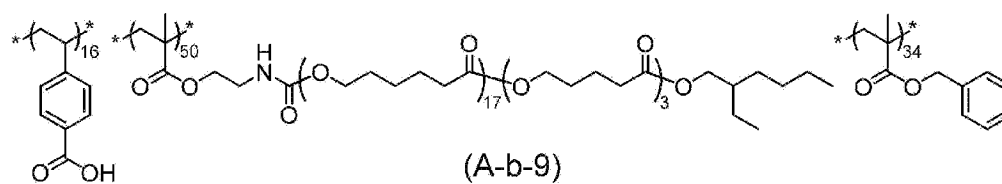
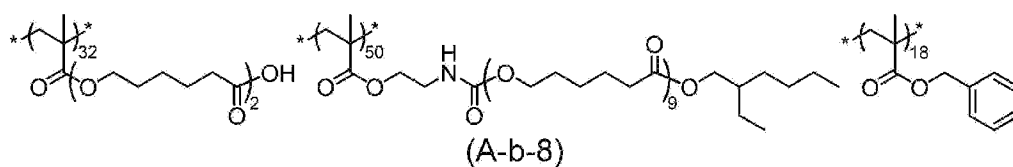
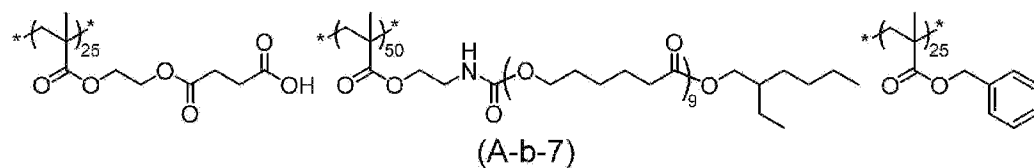
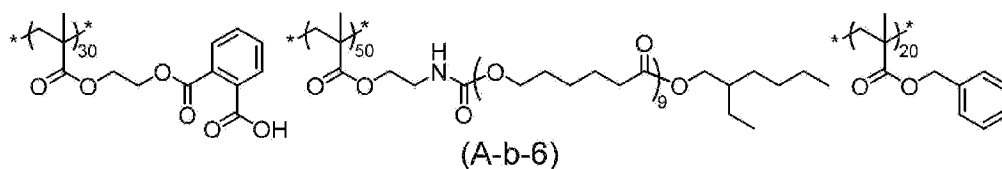
[0254] 〔分散液〕

分散液 1 ～ 29 : 上述した分散液 1 ～ 29

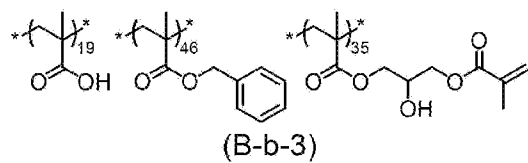
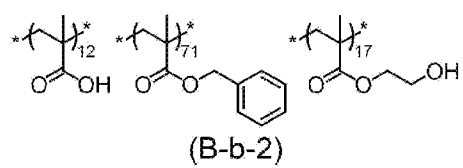
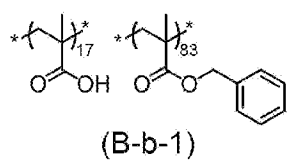
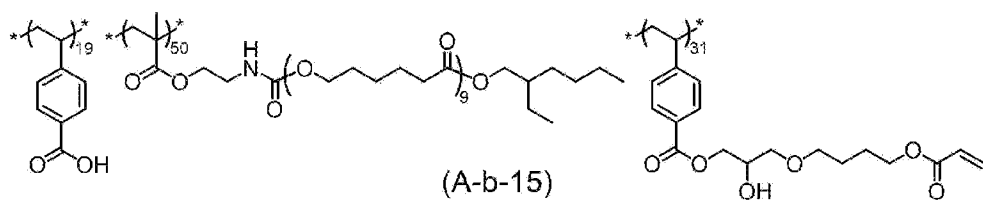
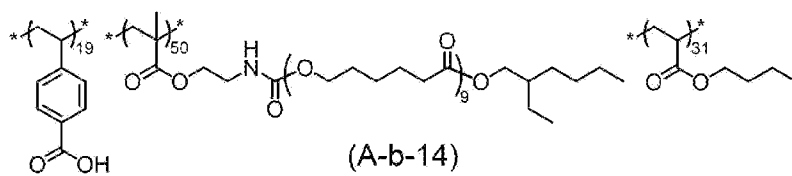
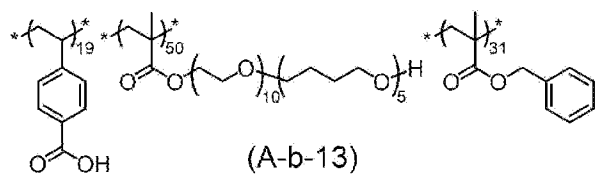
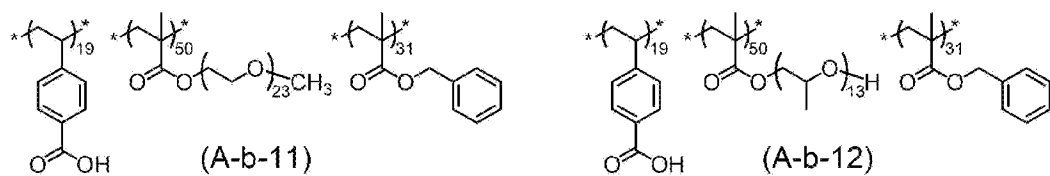
[0255] 〔樹脂（バインダー）〕

樹脂 A - b - 1 ～ A - b - 15、B - b - 1 ～ B - b - 3 は、下記式（A - b - 1）～（A - b - 15）、（B - b - 1）～（B - b - 3）で表される構造の樹脂である。主鎖に付記した数値は繰り返し単位の質量比を表し、側鎖に付記した数値は繰り返し単位の数を表す。側鎖中の繰り返し単位が複数種ある場合、以下の構造式に示した順で連結して繰り返し単位毎のブロックを形成しているのではなく、各繰り返し単位がランダムに結合している。下記表に各樹脂の、重量平均分子量、酸価、及び、C = C 価をまとめて示した。

[化23]

(A-b-2) $x/y/z = 16/50/34$ wt%(A-b-3) $x/y/z = 21/50/29$ wt%(A-b-4) $x/y/z = 19/50/31$ wt%(A-b-5) $x/y/z = 19/50/31$ wt%

[化24]



[表9]

樹脂名称	重量平均 分子量	酸価 [mgKOH/g]	C=C価 [mmol/g]
A-b-1	32500	71	—
A-b-2	33000	61	—
A-b-3	32400	80	—
A-b-4	28100	71	—
A-b-5	36300	71	—
A-b-6	29000	57	—
A-b-7	30100	60	—
A-b-8	25300	57	—
A-b-9	24900	61	—
A-b-10	23700	60	—
A-b-11	30000	71	—
A-b-12	26700	71	—
A-b-13	27200	70	—
A-b-14	31400	69	—
A-b-15	30000	70	0.89
B-b-1	33100	107	—
B-b-2	17100	77	—
B-b-3	23000	125	1.53

[0256] [重合性モノマー]

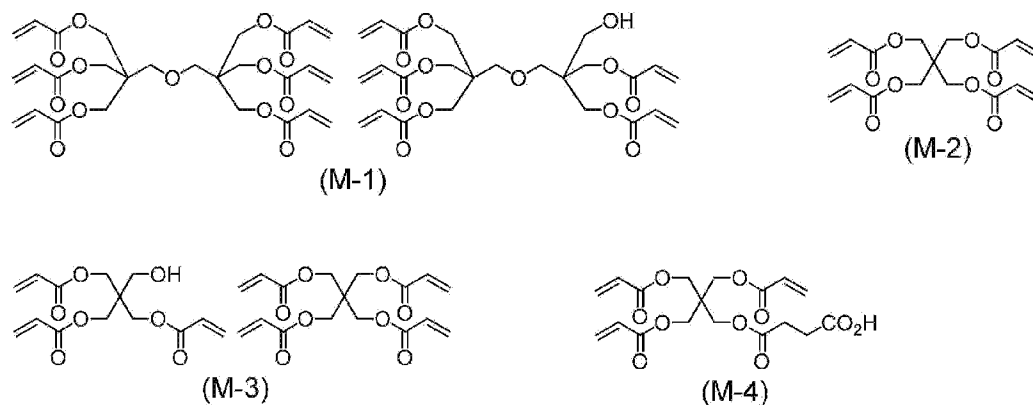
M-1 : KAYARAD DPHA (日本化薬(株)製、ジペンタエリスリトールヘキサ及びペンタメタクリレートの混合物、下記式(M-1)で表される構造の化合物)

M-2 : NKエステルA-TMMT (新中村化学工業(株)製、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、下記式(M-2)で表される構造の化合物)

M-3 : アロニックスM-305 (東亜合成(株)製、ペンタエリスリトールトリ及びテトラアクリレートの混合物(トリアクリレートが55~63%)、下記式(M-3)で表される構造の化合物)

M-4 : 下記式(M-4)で表される構造の化合物(カルボン酸含有トリアクリレート)

[化25]



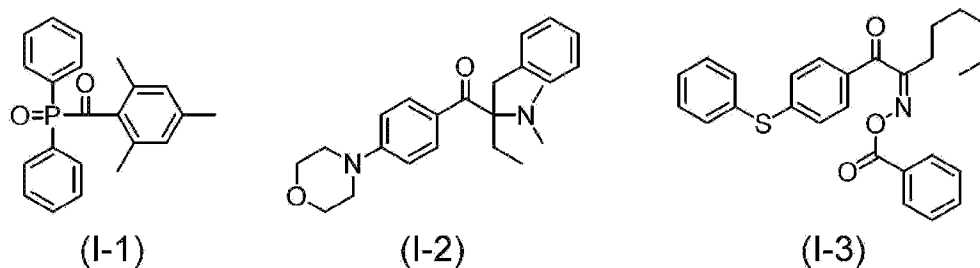
[0257] [光重合開始剤]

I-1 : Omnirad TPO H (IGM Resins B. V. 社製、下記式 (I-1) で表される構造の化合物)

I-2 : Omnirad 369 (IGM Resins B. V. 社製、下記式 (I-2) で表される構造の化合物)

I-3 : Irgacure OXE01 (BASFジャパン (株) 製、下記式 (I-3) で表される構造の化合物)

[化26]



[0258] [増感剤]

Se-1 : 下記式 (Se-1) で表される構造の化合物

Se-2 : 下記式 (Se-2) で表される構造の化合物

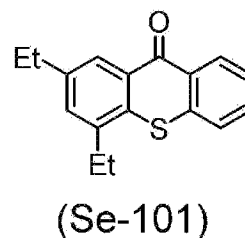
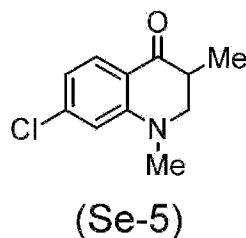
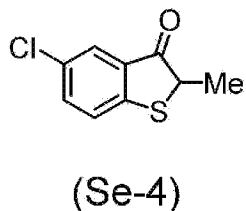
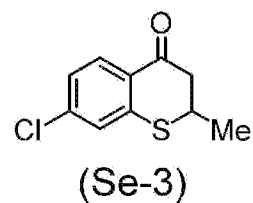
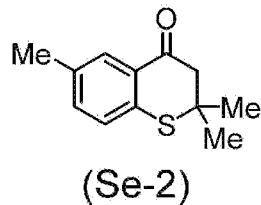
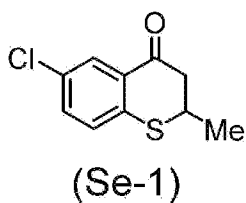
Se-3 : 下記式 (Se-3) で表される構造の化合物

Se-4 : 下記式 (Se-4) で表される構造の化合物

Se-5 : 下記式 (Se-5) で表される構造の化合物

Se-101 : 下記式 (Se-101) で表される構造の化合物

[化27]



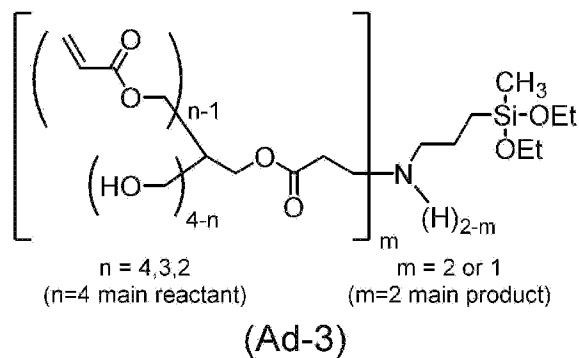
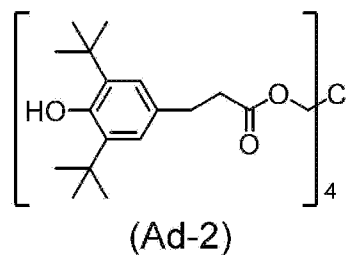
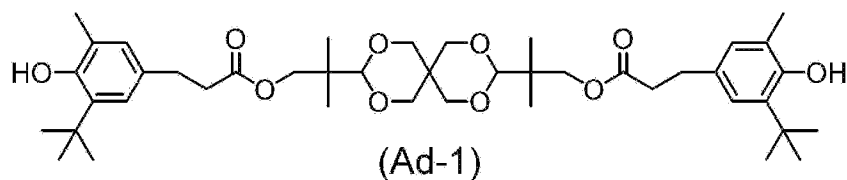
[0259] [添加剤]

Ad-1: アデカスタブAO-80 ((株)ADEKA製、着色防止剤、下記式(Ad-1)で表される構造の化合物)

Ad-2: Irganox 1010 (BASFジャパン(株)製、着色防止剤、下記式(Ad-2)で表される構造の化合物)

Ad-3: 下記式(Ad-3)で表される構造の化合物(シランカップリング剤)

[化28]



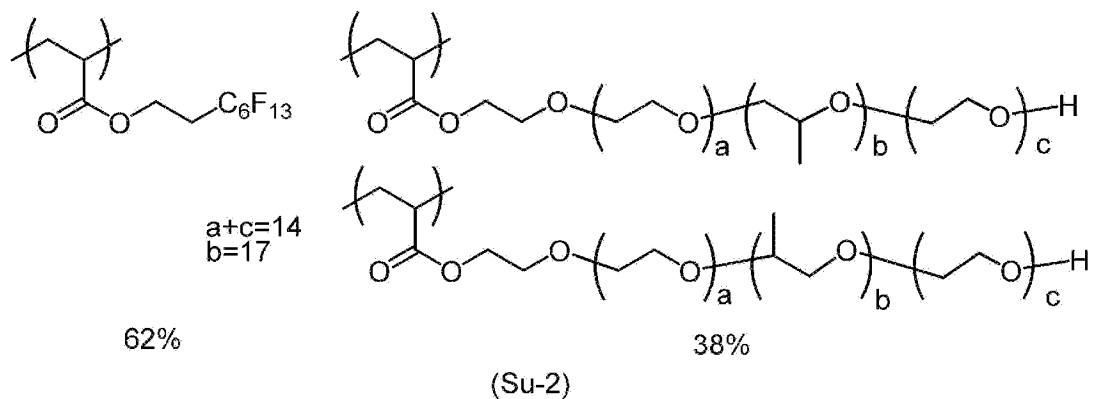
[0260] [界面活性剤]

Su-1 : DOWSIL SH 8400 Fluid (ダウケミカル日本(株)製、シリコン系界面活性剤)

Su-2 : 下記式 (Su-2) で表される構造の化合物 (繰り返し単位の割合を示す%はモル%である。重量平均分子量 : 14000)

Su-3 : フタージェントFTX-218D (ネオス社製、フッ素系界面活性剤)

[化29]



[0261] [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

[0262] [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

[0263] <評価>

[光散乱性の評価]

各光硬化性組成物を、下塗り層 (富士フイ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、ポストバーク後の厚さが4 μm になるようにスピンコータを用いて塗布し、110℃のホットプレートを用いて30

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、波長365nmの光を1000mJ/cm²の露光量で照射して露光し、その後、200℃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、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（（株）日立ハイテク製、U-4100）を用いて測定し、波長400～1000nm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。

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

[0264] ー透過率差 ΔT の評価基準ー

- 5：透過率差 ΔT が13%未満であった。
- 4：透過率差 ΔT が13%以上16%未満であった。
- 3：透過率差 ΔT が16%以上19%未満であった。
- 2：透過率差 ΔT が19%以上25%未満であった。
- 1：透過率差 ΔT が25%以上であった。

ー透過率の最大値（ T_{max} ）の評価基準ー

- 5： T_{max} が50%以下であった。
- 4： T_{max} が50%を超え、60%以下であった。
- 3： T_{max} が60%を超え、70%以下であった。
- 2： T_{max} が70%を超え、80%以下であった。
- 1： T_{max} が80%を超えた。

[0265] [密着性の評価]

各光硬化性組成物を、下塗り層（富士フイルムエレクトロニクスマテリアルズ（株）製CT-4000L；厚さ0.1μm）付き8インチ（=203.2mm）ガラスウエハ上にポストベーク後の膜厚が4μmになるようにスピコートを用いて塗布し、110℃のホットプレートを用いて120秒間

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、波長 365 nm の光を、幅 $100\text{ }\mu\text{m}$ × 長さ $1000\text{ }\mu\text{m}$ のラインを 25 本形成するパターンマスクを介して露光（露光量 $50\sim 1700\text{ mJ}/\text{cm}^2$ ）した。

次いで、露光後の組成物層に対し、現像装置（東京エレクトロン製、Act 8）を使用して現像を行った。現像液には水酸化テトラメチルアンモニウム（TMAH）0.3 質量%水溶液を用い、 23°C で 60 秒間シャワー現像を行った。その後、純水を用いたスピンシャワーにてリンスを行い、次いで、スピン乾燥し、次いで、 200°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）を行ってパターンを得た。

幅 $100\text{ }\mu\text{m}$ × 長さ $1000\text{ }\mu\text{m}$ のパターンを形成するのに要する最小の露光量 E_1 と、上述のパターンがすべて密着するのに要する最小の露光量 E_2 との差 ΔE （ $E_2 - E_1$ ）を求め、以下の評価基準に従って密着性を評価した。評価結果は後述する表の「密着性」の欄に記載した。 ΔE が小さいほど密着性に優れることを意味する。パターンが密着していること、及び、パターンのサイズについては、光学顕微鏡を用いて観察した（倍率 200 倍）。

－評価基準－

5： ΔE が $100\text{ mJ}/\text{cm}^2$ を超えた

4： ΔE が $0\text{ mJ}/\text{cm}^2$ を超え $100\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 以下であった

3： ΔE が $0\text{ mJ}/\text{cm}^2$ であった

2： $50\sim 1700\text{ mJ}/\text{cm}^2$ の露光量にて、幅 $100\text{ }\mu\text{m}$ × 長さ $1000\text{ }\mu\text{m}$ のラインのパターンを少なくとも 1 本形成できたが、25 本すべてのパターンは形成することはできなかった

1： $50\sim 1700\text{ mJ}/\text{cm}^2$ の露光量では、幅 $100\text{ }\mu\text{m}$ × 長さ $1000\text{ }\mu\text{m}$ のパターンを形成できなかった

[0266] 〔保存安定性の評価〕

各光硬化性組成物を、液高さが20cmとなる容器に入れて12ヶ月冷蔵庫（ $4 \pm 1^\circ\text{C}$ ）で静置した。静置後、上から1cmの液と下から1cmの液をサンプリングし、それぞれ下塗り層（富士フイルムエレクトロニクスマテリアルズ（株）製CT-4000L；厚さ $0.1\mu\text{m}$ ）付き8インチ（=203.2mm）ガラスウエハ上にポストベーク後の厚さが $4\mu\text{m}$ になるようにスピコートを用いて塗布し、 110°C のホットプレートを用いて120秒間加熱処理（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、波長365nmの光を $1000\text{mJ}/\text{cm}^2$ の露光量で照射して露光し、その後、 200°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、膜を形成した。

得られた膜の波長400～1000nmの範囲における透過率を分光光度計（（株）日立ハイテック製、U-4100）を用いて測定した。

上から1cmの液を用いて形成した膜の波長400～1000nmの範囲における透過率の最大値（T1）と、下から1cmの液を用いて形成した膜の波長400～1000nmの範囲における透過率の最大値（T2）との差（ $T1 - T2$ ）である ΔT を求め、以下の評価基準に従い保存安定性を評価した。 ΔT が小さいほど保存安定性が優れていることを意味する。評価結果は後述する表の「保存安定性」の欄に記載した。

－評価基準－

- 5： ΔT が3%以下であった
- 4： ΔT が3%より大きく、5%以下であった
- 3： ΔT が5%より大きく、10%以下であった
- 2： ΔT が10%より大きく、20%以下であった
- 1： ΔT が20%より大きく、100%以下であった

[0267]

[表10]

	光散乱性		密着性	保存 安定性
	透過率差 ΔT	透過率の最大値		
実施例1	4	4	4	5
実施例2	5	5	4	4
実施例3	5	5	4	4
実施例4	5	5	4	4
実施例5	3	3	4	4
実施例6	4	4	4	3
実施例7	4	4	4	3
実施例8	2	2	4	4
実施例9	3	3	4	3
実施例10	3	3	4	3
実施例11	2	2	5	5
実施例12	2	2	5	4
実施例13	5	5	4	4
実施例14	5	5	4	4
実施例15	5	5	4	4
実施例16	5	5	4	4
実施例17	5	5	4	4
実施例18	5	5	4	3
実施例19	5	5	4	3
実施例20	5	5	5	3
実施例21	4	4	4	3
実施例22	5	5	4	3
実施例23	5	5	4	3
実施例24	5	5	4	4
実施例25	5	5	4	4
実施例26	5	5	4	4
実施例27	5	5	4	4
実施例28	5	5	4	4
実施例29	5	5	4	4
実施例30	5	5	4	4
実施例31	5	5	4	4
実施例32	5	5	4	4
実施例33	5	5	4	4
実施例34	5	5	4	4
実施例35	5	5	4	4
実施例36	4	4	4	4

[表11]

	光散乱性		密着性	保存 安定性
	透過率差 ΔT	透過率の最大値		
実施例37	4	4	4	4
実施例38	4	4	4	4
実施例39	5	5	4	4
実施例40	5	5	5	4
実施例41	5	5	4	4
実施例42	5	5	4	3
実施例43	5	5	5	3
実施例44	2	2	4	3
実施例45	2	2	4	3
実施例46	5	5	4	4
実施例47	5	5	4	4
実施例48	5	5	4	4
実施例49	5	5	4	4
実施例50	4	4	3	4
実施例51	3	3	2	4
実施例52	5	5	4	4
実施例53	5	5	4	4
実施例54	5	5	4	4
実施例55	4	4	3	4
実施例56	3	3	2	4
実施例57	5	5	4	4
実施例58	5	5	4	4
実施例59	5	5	4	4
実施例60	5	5	3	4
実施例61	5	5	4	4
実施例62	5	5	4	4
実施例63	5	5	4	4
実施例64	5	5	4	4
実施例65	5	5	4	4
実施例66	5	5	4	4
実施例67	5	5	4	4
実施例68	3	3	4	2
比較例1	1	1	1	1
比較例2	1	1	1	3
比較例3	1	1	1	2

[0268] 以上の結果から、実施例に係る光硬化性組成物は保存安定性に優れており、かつ、実施例に係る光硬化性組成物により得られる膜は、光散乱性及び密着性に優れることがわかる。また、特定粒子としてリン酸イットリウムを使用した実施例11および実施例12は密着性が特に優れていた。

[0269] 実施例 1 ～ 68 の光硬化性組成物を、下塗り層（富士フイルムエレクトロニクスマテリアルズ（株）製、CT-4000L；厚さ $0.1\ \mu\text{m}$ ）付き 8 インチ（ $=203.2\ \text{mm}$ ）のガラスウエハ上に、ポストバーク後の厚さが $4\ \mu\text{m}$ 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（プリバーク）を行った。次いで、i 線ステッパ―露光装置 FPA-3000i5+（Canon（株）製）を使用して、波長 $365\ \text{nm}$ 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、 200°C のホットプレートを用いて 5 分間加熱処理（ポストバーク）を行い、厚さ $4\ \mu\text{m}$ 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。

[0270] 国際公開第 2016/091757 号（以下、「文献 A」と記載する。）の記載を参考に光センサを作製した。

文献 A の図 1 に記載された光センサにおいて、ディフューザー 10（diffuser 10）を上述の実施例 1 ～ 68 のいずれかにおいて調製した光硬化性組成物からなる膜に変更した以外は、文献 A の記載を参考に、文献 A の図 1 に記載された光センサを作製した。

得られた光センサは、実施例 1 ～ 68 のうち、いずれにおいて調製した光硬化性組成物を用いた場合であっても、正常に動作した。

符号の説明

[0271] 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

1 3 0 : 透明支持体

請求の範囲

[請求項1]

屈折率が1.8以上で平均一次粒子径が200nm以下の粒子と、
樹脂と、

(メタ)アクリロイル基を有する重合性モノマーと、

光重合開始剤と、

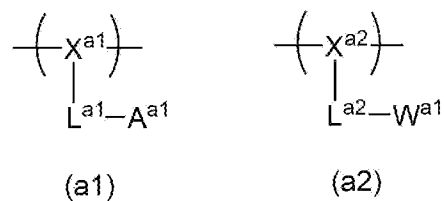
増感剤と、

溶剤と、を含み、

前記樹脂は、式(a1)で表される繰り返し単位と、式(a2)で表される繰り返し単位とを含む樹脂Aを含み、

前記増感剤は、式(s1)で表される化合物および式(s2)で表される化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物Sを含む、光硬化性組成物；

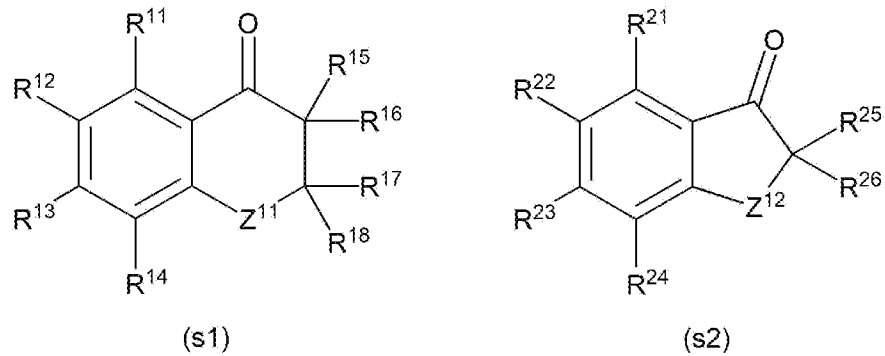
[化1]



式(a1)中、X^{a1}は3価の連結基を表し、L^{a1}は単結合または2価の連結基を表し、A^{a1}は酸基を表す；

式(a2)中、X^{a2}は3価の連結基を表し、L^{a2}は単結合または2価の連結基を表し、W^{a1}は、ポリエステル構造またはポリエーテル構造の繰り返し単位を含むグラフト鎖を表す；

[化2]



式 (s 1) 中、 Z^{11} は、O、S、または NR^{Z1} を表し、 R^{Z1} は、水素原子、アルキル基、またはアシル基を表し、 $R^{11} \sim R^{18}$ は、それぞれ独立して、水素原子または置換基を表し、 $R^{11} \sim R^{14}$ の隣接する2つは互いに連結して脂肪族環または芳香族環を形成していてもよく、 R^{15} または R^{16} と、 R^{17} または R^{18} とが互いに連結して脂肪族環を形成してもよい；

式 (s 2) 中、 Z^{12} は、O、S、または NR^{Z2} を表し、 R^{Z2} は、水素原子、アルキル基、またはアシル基を表し、 $R^{21} \sim R^{26}$ は、それぞれ独立して、水素原子または置換基を表し、 $R^{21} \sim R^{24}$ の隣接する2つは互いに連結して脂肪族環または芳香族環を形成していてもよい。

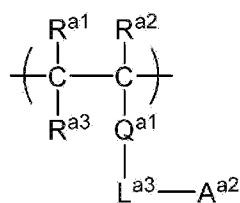
[請求項2] 前記粒子が無機粒子である、請求項 1 に記載の光硬化性組成物。

[請求項3] 前記樹脂Aは、

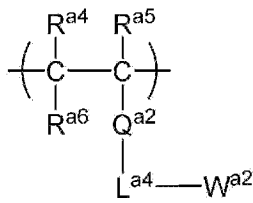
式 (a 1 - 1) で表される繰り返し単位と、式 (a 2 - 1) で表される繰り返し単位とを含む樹脂A 1、および、

式 (a 1 - 2) で表される繰り返し単位と、式 (a 2 - 2) で表される繰り返し単位とを含む樹脂A 2から選ばれる少なくとも1種を含む、請求項 1 または 2 に記載の光硬化性組成物；

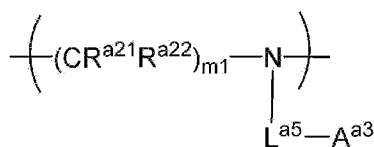
[化3]



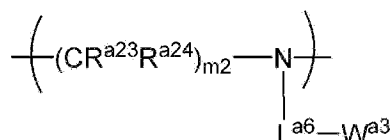
(a1-1)



(a2-1)



(a1-2)



(a2-2)

式(a1-1)中、 $\text{R}^{\text{a}1} \sim \text{R}^{\text{a}3}$ は、それぞれ独立して水素原子またはアルキル基を表し、 $\text{Q}^{\text{a}1}$ は、 ---CO--- 、 ---COO--- 、 ---OCO--- 、 ---CONH--- またはフェニレン基を表し、 $\text{L}^{\text{a}3}$ は単結合または2価の連結基を表し、 $\text{A}^{\text{a}2}$ は酸基を表す；

式(a2-1)中、 $\text{R}^{\text{a}4} \sim \text{R}^{\text{a}6}$ は、それぞれ独立して水素原子またはアルキル基を表し、 $\text{Q}^{\text{a}2}$ は、 ---CO--- 、 ---COO--- 、 ---OCO--- 、 ---CONH--- またはフェニレン基を表し、 $\text{L}^{\text{a}4}$ は単結合または2価の連結基を表し、 $\text{W}^{\text{a}2}$ は、ポリエステル構造またはポリエーテル構造の繰り返し単位を含むグラフト鎖を表す；

式(a1-2)中、 $\text{R}^{\text{a}21}$ および $\text{R}^{\text{a}22}$ は、それぞれ独立して水素原子またはアルキル基を表し、 $\text{m}1$ は1～5の整数を表し、 $\text{L}^{\text{a}5}$ は単結合または2価の連結基を表し、 $\text{A}^{\text{a}3}$ は酸基を表す；

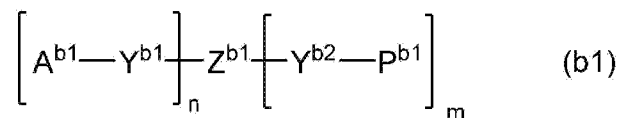
式(a2-2)中、 $\text{R}^{\text{a}23}$ および $\text{R}^{\text{a}24}$ は、それぞれ独立して水素原子またはアルキル基を表し、 $\text{m}2$ は1～5の整数を表し、 $\text{L}^{\text{a}6}$ は単結合または2価の連結基を表し、 $\text{W}^{\text{a}3}$ は、ポリエステル構造またはポリエーテル構造の繰り返し単位を含むグラフト鎖を表す。

[請求項4] 前記光重合開始剤は、 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少なくとも1種を含む、請求項1または2に記載の光硬化性組成物。

[請求項5] 前記樹脂は、前記樹脂Aとは異なる樹脂であって、(メタ)アクリレート化合物由来の繰り返し単位を有する樹脂Bを含む、請求項1または2に記載の光硬化性組成物。

[請求項6] 前記樹脂Bが式(b1)で表される樹脂である、請求項5に記載の光硬化性組成物；

[化4]



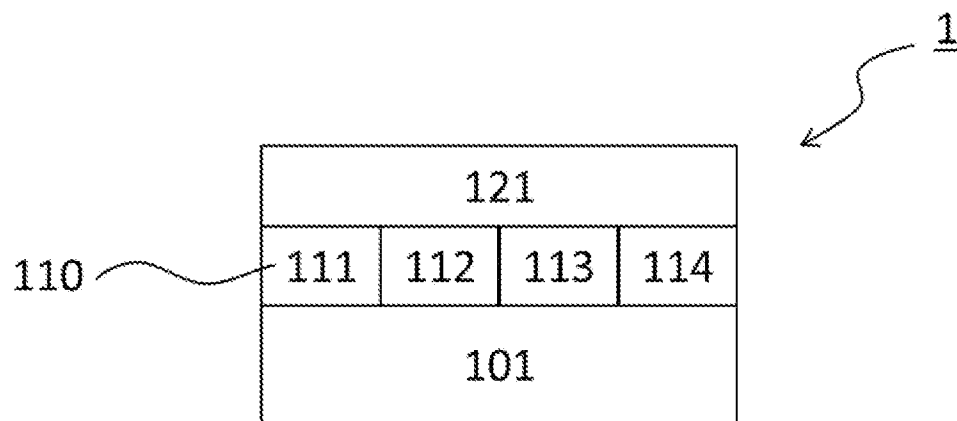
式(b1)中、 Z^{b1} は、 $(m+n)$ 価の連結基を表し、 Y^{b1} および Y^{b2} は、それぞれ独立して単結合または連結基を表し、 A^{b1} は、複素環基、酸基、塩基性窒素原子を有する基、ウレア基、ウレタン基、配位性酸素原子を有する基、炭素数4以上の炭化水素基、アルコキシシリル基、エポキシ基、イソシアネート基およびヒドロキシ基から選ばれる官能基を含む基を表し、 P^{b1} は(メタ)アクリレート化合物由来の繰り返し単位を含むポリマー鎖を表し、 n は1~20を表し、 m は2~20を表し、 $m+n$ は3~21であり、 n 個の Y^{b1} および A^{b1} 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^{b2} および P^{b1} はそれぞれ同一であってもよく、異なってもよい。

[請求項7] 前記樹脂Aがバインダーであり、前記樹脂Bが前記粒子の分散剤である、請求項5に記載の光硬化性組成物。

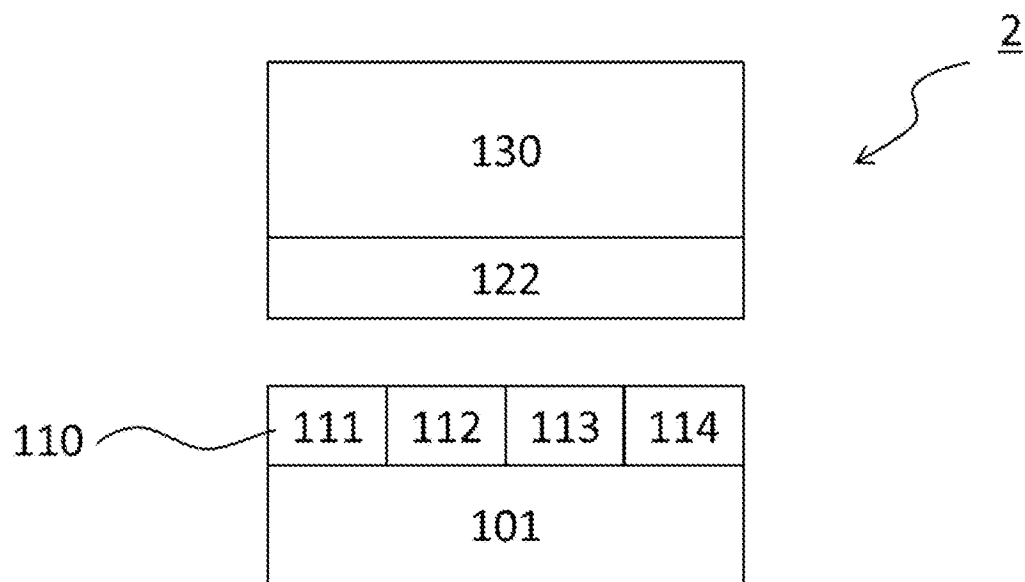
[請求項8] 前記光硬化性組成物を用いて、200℃で5分加熱して厚さ4 μ mの膜を製膜した際に、前記膜中には前記粒子を含む第1の相と、前記第1の相よりも前記粒子の含有量が少ない第2の相との相分離構造が形成されている、請求項1または2に記載の光硬化性組成物。

- [請求項9] 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8に記載の光硬化性組成物。
- [請求項10] 前記光硬化性組成物を用いて、200℃で5分加熱して厚さ4 μ mの膜を製膜した際に、前記膜の波長400～1000nmの範囲の光の透過率の最大値が80%以下である、請求項1または2に記載の光硬化性組成物。
- [請求項11] 請求項1または2に記載の光硬化性組成物を用いて得られる膜。
- [請求項12] 請求項11に記載の膜を含む光センサ。
- [請求項13] 請求項1または2に記載の光硬化性組成物を支持体上に適用して組成物層を形成する工程と、
前記組成物層を露光する工程と、を含む、
光センサの製造方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/031066

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F 2/50(2006.01)i; *C08F 2/44*(2006.01)i; *C08F 265/00*(2006.01)i; *C08F 289/00*(2006.01)i; *C08L 51/00*(2006.01)i;
G02B 1/04(2006.01)i

FI: C08F2/50; C08F2/44 A; C08F2/44 C; C08F265/00; C08F289/00; C08L51/00; G02B1/04

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)

C08F2/50; C08F2/44; C08F265/00; C08F289/00; C08L51/00; G02B1/04

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 1971-2023
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

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

CAplus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2011/062198 A1 (FUJIFILM CORP.) 26 May 2011 (2011-05-26) entire text	1-13
A	JP 2010-26094 A (FUJIFILM CORP.) 04 February 2010 (2010-02-04) entire text	1-13
A	JP 2010-116485 A (FUJIFILM CORP.) 27 May 2010 (2010-05-27) entire text	1-13
A	WO 2014/034813 A1 (FUJIFILM CORP.) 06 March 2014 (2014-03-06) entire text	1-13

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

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

06 October 2023

Date of mailing of the international search report

14 November 2023

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/JP2023/031066

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2011/062198	A1	26 May 2011	US 2012/0257283 A1 whole document EP 2502963 A1 KR 10-2013-0053383 A TW 201125880 A	
JP	2010-26094	A	04 February 2010	(Family: none)	
JP	2010-116485	A	27 May 2010	(Family: none)	
WO	2014/034813	A1	06 March 2014	US 2015/0166780 A1 whole document EP 2891687 A1 KR 10-2015-0038368 A CN 104640932 A TW 201420619 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08F 2/50(2006.01)i; C08F 2/44(2006.01)i; C08F 265/00(2006.01)i; C08F 289/00(2006.01)i; C08L 51/00(2006.01)i; G02B 1/04(2006.01)i FI: C08F2/50; C08F2/44 A; C08F2/44 C; C08F265/00; C08F289/00; C08L51/00; G02B1/04		
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）） C08F2/50; C08F2/44; C08F265/00; C08F289/00; C08L51/00; G02B1/04 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 - 2023年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2023年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2023年 国際調査で利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） CAplus/REGISTRY (STN)		
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
A	WO 2011/062198 A1 (富士フイルム株式会社) 26.05.2011 (2011 - 05 - 26) 全文	1-13
A	JP 2010-26094 A (富士フイルム株式会社) 04.02.2010 (2010 - 02 - 04) 全文	1-13
A	JP 2010-116485 A (富士フイルム株式会社) 27.05.2010 (2010 - 05 - 27) 全文	1-13
A	WO 2014/034813 A1 (富士フイルム株式会社) 06.03.2014 (2014 - 03 - 06) 全文	1-13
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの “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 06.10.2023		国際調査報告の発送日 14.11.2023
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） 堀内 建吾 4J 7885 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/JP2023/031066

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2011/062198	A1	26.05.2011	US	2012/0257283	A1	
				Whole document			
				EP	2502963	A1	
				KR	10-2013-0053383	A	
				TW	201125880	A	

JP	2010-26094	A	04.02.2010	(ファミリーなし)			

JP	2010-116485	A	27.05.2010	(ファミリーなし)			

WO	2014/034813	A1	06.03.2014	US	2015/0166780	A1	
				Whole document			
				EP	2891687	A1	
				KR	10-2015-0038368	A	
				CN	104640932	A	
				TW	201420619	A	
