

(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
2021年10月7日(07.10.2021)



(10) 国際公開番号

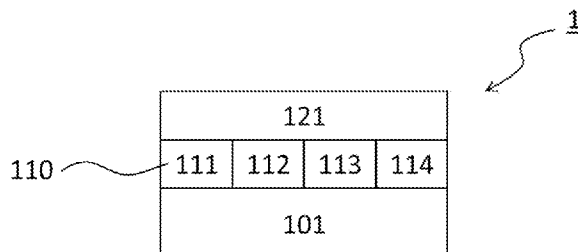
WO 2021/199748 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 33/02 (2006.01) G02B 5/02 (2006.01)
C08L 33/14 (2006.01) C08K 3/22 (2006.01)
C09D 133/04 (2006.01) C09D 7/61 (2018.01)
C09D 201/02 (2006.01) C09D 7/65 (2018.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2021/005797
- (22) 国際出願日: 2021年2月17日(17.02.2021)
- (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 2020-060819 2020年3月30日(30.03.2020) 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26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). 北島 峻輔 (KITAJIMA Shunsuke); 〒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: 中島 順子, 外 (NAKASHIMA Junko et al.); 〒2500111 神奈川県南足柄市竹松1250番地 F F T P M O 棟 6 F Kanagawa (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,

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

(54) 発明の名称: 組成物、膜及び光センサ

[図1]



(57) Abstract: This composition contains specific white particles, a film-forming component and a solvent. The film-forming component contains two or more types of resin or contains one or more types of resin and one or more types of polymerizable monomer. At least one of the resins is a resin A that contains: a constituent unit A, which has a formula weight of 1000 or more and includes a constituent unit GF having a specific structure; and a constituent unit B having an acidic group. The resin A satisfies condition 1 and/or condition 2. Condition 1: The constituent unit A includes a molecular chain containing two or more types of constituent unit GF Condition 2: The resin A includes two or more types of the constituent unit A which have constituent unit GF having different structures

(57) 要約: 本発明の組成物は、特定の白色粒子と、膜形成成分と、溶剤と、を含む組成物であって、上記膜形成成分は、樹脂を2種以上含むか、又は、1種以上の樹脂と1種以上の重合性モノマーとを含み、上記樹脂の少なくとも1種が、式量が1,000以上である構成単位Aであって、かつ、特定の構造である構成単位GFを含む構成単位Aと、酸性基を有する構成単位Bとを含有し、下記条件1及び下記条件2の少なくとも一方を満たす樹脂Aである。条件1: 上記構成単位Aが2種以上の構成単位GFを含有する分子鎖を含む条件2: 上記樹脂Aが、構成単位GFの構造が異なる、2種以上の上記構成単位Aを含む

WO 2021/199748 A1

MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,
NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類 :

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：組成物、膜及び光センサ

技術分野

[0001] 本発明は、組成物、膜、及び光センサに関する。

背景技術

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

[0003] 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。

また特許文献2には、着色剤と、樹脂と、を含有する分散組成物であって、上記樹脂が、高分子鎖を有する構造単位Aと、酸性基を有する構造単位Bと、を含有し、上記高分子鎖は2種以上の構造単位GFを含有し、上記構造単位GFは、オキシアルキレン基からなる構造単位、及び、オキシアルキレンカルボニル基からなる構造単位からなる群から選択される、分散組成物が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2016-161859号公報

特許文献2：国際公開第2017/150112号

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。

また、上記膜と支持体との密着性についても更なる向上の余地があった。

[0006] 本発明の目的は、密着性及び光散乱性に優れた膜を形成できる組成物、上記組成物からなる膜又は密着性及び光散乱性に優れた膜、並びに、上記膜を含む光センサを提供することである。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明の代表的な態様の例を以下に示す。

<1> 屈折率が2.0以上で平均一次粒子径が200nm以下の白色粒子と、樹脂及び重合性モノマーよりなる群から選ばれる少なくとも1種を含む膜形成成分と、溶剤と、を含む組成物であって、

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

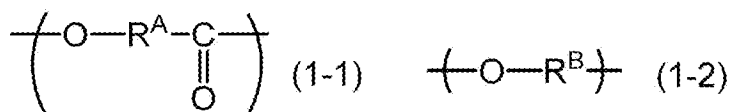
上記樹脂の少なくとも1種が、式量が1,000以上である構成単位Aであって、かつ、構成単位GFを含む構成単位Aと、酸性基を有する構成単位Bとを含有し、下記条件1及び下記条件2の少なくとも一方を満たす樹脂Aであり、

上記構成単位GFは、下記式(1-1)で表される構成単位、及び、下記式(1-2)で表される構成単位よりなる群から選択される構成単位である組成物；

条件1：上記構成単位Aが2種以上の構成単位GFを含有する分子鎖を含む；

条件2：上記樹脂Aが、構成単位GFの構造が異なる、2種以上の上記構成単位Aを含む；

[化1]



式(1-1)又は式(1-2)中、R^Aは2価の有機基を表し、R^Bは2価の有機基を表す。

<2> 上記組成物を加熱して厚さ4μmの膜を製膜した際に、上記膜中に

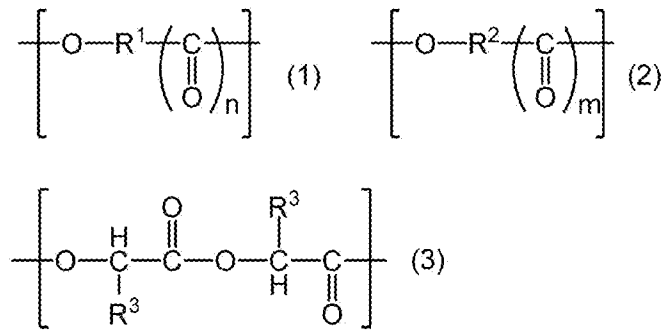
は上記白色粒子を含む第1の相と、上記第1の相よりも上記白色粒子の含有量が少ない第2の相との相分離構造が形成される、＜1＞に記載の組成物。

＜3＞ 上記組成物を加熱して厚さ4 μmの膜を製膜した際に、上記膜の波長400～1,000 nmの範囲の光の透過率の最大値が80%以下である、＜1＞又は＜2＞に記載の組成物。

＜4＞ 上記樹脂の少なくとも1種が、上記条件1を満たす、＜1＞～＜3＞のいずれか1つに記載の組成物。

＜5＞ 上記構成単位Aが、式(1)で表される構成単位L1と、式(2)で表される構成単位、及び、式(3)で表される構成単位からなる群から選択される構成単位L2と、を含有する、＜1＞～＜4＞のいずれか1つに記載の組成物。

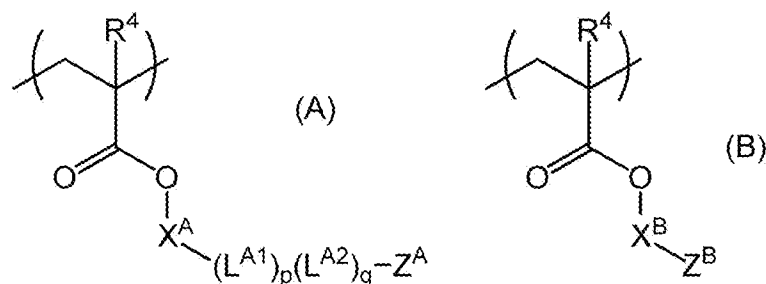
[化2]



式(1)中のR¹はアルキレン基を表し、nは0又は1を表す。式(2)中のR²はR¹とは異なるアルキレン基を表し、mは0又は1を表す。式(3)中、R³はそれぞれ独立に、アルキル基を表す。

＜6＞ 上記構成単位Aが式(A)で表される構成単位であり、上記構成単位Bが式(B)で表される構成単位である、＜5＞に記載の組成物；

[化3]



式 (A) 中、 R^4 は水素原子又はアルキル基を表し、 X^A は単結合又は 2 価の連結基を表し、 p 及び q はそれぞれ 1 以上の整数を表し、 Z^A は水素原子又は 1 価の有機基を表し、 L^{A1} 及び L^{A2} は、それぞれ上記構成単位 L_1 及び上記構成単位 L_2 を表す；

式 (B) 中、 R^4 は水素原子又はアルキル基を表し、 X^B は単結合又は 2 価の連結基を表し、 Z^B は、水素原子、又は、カルボキシ基、リン酸基、スルホン酸基、フェノール性ヒドロキシ基、及び、チオール基からなる群から選択される酸性基若しくはその誘導体基を表し、 Z^B が水素原子の場合は、 X^B は単結合を表す。

<7> 上記式 (A) における p 及び q の和が、5 より大きく、120 未満である、<6> に記載の組成物。

<8> 上記構成単位 L_2 に対する上記構成単位 L_1 の質量比が、50/50 より大きく、95/5 未満である、<5>~<7> のいずれか 1 つに記載の組成物。

<9> 上記構成単位 L_2 として式 (2) で表される構成単位を含み、上記式 (1) における R^1 、及び、上記式 (2) における R^2 が、それぞれ、エチレン基、プロピレン基、1-エチルエチレン基、トリメチレン基、1-メチルトリメチレン基、1-ブチルトリメチレン基、テトラメチレン基、2-メチルテトラメチレン基、1-トリデシルテトラメチレン基、ペンタメチレン基、1-メチルペンタメチレン基、3-メチルペンタメチレン基、1-エチルペンタメチレン基、又は、1-デシルペンタメチレン基である、<5>~<7> のいずれか 1 つに記載の組成物。

<10> 上記樹脂 A の酸価が 20~200 mg KOH/g である、<1>~<9> のいずれか 1 つに記載の組成物。

<11> 上記膜形成成分が、上記樹脂 A とは異なる樹脂である樹脂 B を更に含む、<1>~<10> のいずれか 1 つに記載の組成物。

<12> 上記樹脂 A と、上記樹脂 B のうち、一方が上記白色粒子の分散剤であり、他方がバインダーである、<11> に記載の組成物。

<13> 上記樹脂Aと、上記樹脂BとのSP値の差が、 $0.20 \text{ MPa}^{0.5}$ 以上である、<11>又は<12>に記載の組成物。

<14> 上記樹脂Bが星型高分子である、<11>~<13>のいずれか1つに記載の組成物。

<15> 上記樹脂Bの重量平均分子量が、5,000以上である、<11>~<14>のいずれか1つに記載の組成物。

<16> 100質量部の上記樹脂Aに対して、上記樹脂Bを10~250質量部含む、<11>~<15>のいずれか1つに記載の組成物。

<17> <1>~<16>のいずれか1つに記載の組成物からなる膜。

<18> 屈折率が2.0以上で平均一次粒子径が200nm以下の白色粒子と、樹脂及び重合性モノマーから選ばれる少なくとも1種を含む膜形成成分又は上記膜形成成分の硬化物とを含む膜であって、

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

上記樹脂の少なくとも1種が、式量が1,000以上である構成単位Aであって、かつ、構成単位GFを含む構成単位Aと、酸性基を有する構成単位Bとを含有し、下記条件1及び下記条件2の少なくとも一方を満たす樹脂Aであり、

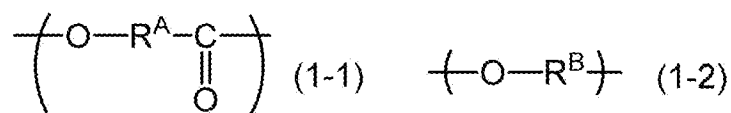
上記構成単位GFは、下記式(1-1)で表される構成単位、及び、下記式(1-2)で表される構成単位よりなる群から選択される

膜；

条件1：上記構成単位Aが2種以上の構成単位GFを含有する分子鎖を含む；

条件2：上記樹脂Aが、構成単位GFの構造が異なる、2種以上の上記構成単位Aを含む；

[化4]



式(1-1)又は式(1-2)中、 R^A は2価の有機基を表し、 R^B は2価の有機基を表す。

<19> <17>又は<18>に記載の膜を含む光センサ。

発明の効果

[0008] 本発明によれば、組成物の保存安定性に優れ、密着性及び光散乱性に優れた膜を形成できる組成物、上記組成物からなる膜又は密着性及び光散乱性に優れた膜、並びに、上記膜を含む光センサを提供することができる。

図面の簡単な説明

[0009] [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

[0010] 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又は放射線が挙げられる。

本明細書において、重量平均分子量及び数平均分子量は、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。

[0011]（組成物）

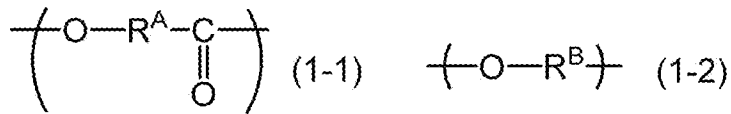
本発明の組成物は、屈折率が2.0以上で平均一次粒子径が200nm以下の白色粒子と、樹脂及び重合性モノマーよりなる群から選ばれる少なくとも1種を含む膜形成成分と、溶剤と、を含む組成物であって、上記膜形成成分は、樹脂を2種以上含むか、又は、1種以上の樹脂と1種以上の重合性モノマーとを含み、上記樹脂の少なくとも1種が、式量が1,000以上である構成単位Aであって、かつ、構成単位GFを含む構成単位Aと、酸性基を有する構成単位Bとを含有し、下記条件1及び下記条件2の少なくとも一方を満たす樹脂Aであり、上記構成単位GFは、下記式（1-1）で表される構成単位、及び、下記式（1-2）で表される構成単位よりなる群から選択される構成単位である。

条件1：上記構成単位Aが2種以上の構成単位GFを含有する分子鎖を含む

；

条件 2 : 上記樹脂 A が、構成単位 G F の構造が異なる、2 種以上の上記構成単位 A を含む ;

[化5]



式 (1 - 1) 又は式 (1 - 2) 中、 R^{A} は 2 価の有機基を表し、 R^{B} は 2 価の有機基を表す。

[0012] 本発明の組成物は、膜形成成分として、樹脂を 2 種以上含むか、又は、1 種以上の樹脂と 1 種以上の重合性モノマーとを含み、上記樹脂の少なくとも一種が、特定構造の樹脂 A である。

そのため、上記膜中には上記白色粒子を含む第 1 の相と、第 1 の相よりも上記白色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と推測される。

この相分離構造により、膜中で白色粒子の存在位置に偏りができ、膜中に屈折率の大きい領域である第 1 の相と屈折率の小さい領域である第 2 の相とが混在すると考えられる。この 2 つの相の間で光の散乱が生じるため、本発明の組成物により得られた膜は光散乱性に優れると推測される。

また、樹脂 A は構成単位 G F を含む構成単位 A と、酸性基を有する構成単位 B とを含有し、上記条件 1 又は条件 2 を満たす。

樹脂 A が構成単位 G F を含むことにより、長波長側（例えば、波長 940 nm 以上など）の光散乱性に優れた膜を得ることができると考えられる。これは、上記構成単位 A を含むことにより、樹脂 A の結晶性及び相分離性が向上し、樹脂 A が第 1 の相に含まれる場合であっても、第 2 の相に含まれる場合であっても、上述の第 1 の相の大きさがある程度大きくなるためであると推測される。

また、樹脂 A が上述の条件 1 及び条件 2 の少なくとも一方を満たすことにより、短波長側（例えば、波長 450 nm 以下など）の光散乱性に優れた膜を得ることができると考えられる。これは、条件 1 及び条件 2 の少なくとも

一方を満たすことにより、樹脂Aの結晶性及び相分離性が大きくなりすぎず、樹脂Aが第1の相に含まれる場合であっても、第2の相に含まれる場合であっても、上述の第1の相の大きさがある程度小さくなるためであると推測される。

このように、本発明によれば、第1の相の大きさを適切な大きさとすることができると推測される。また、特に幅広い波長（例えば、400nm～1,000nm）において、光散乱性に優れると考えられる。

また、樹脂Aは酸性基を有する構成単位Bを含む。これにより、膜の現像性が向上し、現像後に得られた膜の支持体との密着性が向上すると推測される。

また、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（以下、高屈折粒子ともいう）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る場合がある。

しかし、本発明の組成物は、保存安定性が良好であると考えられる。

本発明の組成物は、屈折率が2.0以上で平均一次粒子径が200nm以下の白色粒子を含む。ここで、屈折率が2.0以上の白色粒子は一般的に比重の大きいものが多いが、本発明の組成物は、屈折率が2.0以上の白色粒子として、平均一次粒子径が200nm以下と、比較的小さい粒子径のものを用いているため、溶剤を含む組成物中での上記粒子の沈降を抑制でき、その結果、組成物の保存安定性が良好となると推測される。

[0013] また、樹脂Aが上述の条件1及び条件2の少なくとも一方を満たすことにより、組成物からなる膜を形成後に膜の状態で保管（例えば、72時間の保管など）を行った後でも、膜中における異物の発生が抑制されやすいと考え

られる。本発明において、上記のように保管後の膜中に異物の発生が抑制されることを、「引き置き異物の発生が抑制される」ともいう。これは、樹脂Aが上述の条件1及び条件2の少なくとも一方を満たすことにより、樹脂A自体の結晶性が低下し、膜中で結晶化することが抑制される等の理由によるものであると推測される。

[0014] ここで、特許文献1に記載された発明である光散乱シートは、全光線透過率が70～100%であるとされていることから、可視光を適度に遮光するような部材ではなく、むしろ、可視光透過性の高いものである。

また、特許文献2に記載された発明においては、相分離構造を形成することにより光散乱性を向上させるという技術思想については記載されていない。

以下、本発明の組成物の特性、及び、組成物に含まれる各成分の詳細について説明する。

[0015] <相分離構造>

本発明の組成物は、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ることが好ましい。

膜中にこのような相分離構造が形成されることにより、光散乱性が向上し、また、散乱光の角度依存性を低減させることもできる。

[0016] 第1の相及び第2の相の母材は、膜形成成分又は膜形成成分由来の硬化物である。

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

[0017] 膜中に第1の相と、第2の相との相分離構造が形成されていることは、走査型電子顕微鏡（SEM）、透過型電子顕微鏡（TEM）又は光学顕微鏡を用いて観測することができる。例えば、組成物をガラス基板などの支持体上に塗布し、例えば200℃で5分加熱して厚さ4 μmの膜を製膜した後、得られた膜の厚み方向の断面を、走査型電子顕微鏡（SEM）、透過型電子顕微鏡（TEM）又は光学顕微鏡を用いて観察することで膜中に第1の相と、第2の相との相分離構造が形成されているかどうか調べることができる。

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

[0018] 上記相分離構造は、例えば、組成物に含まれる膜形成成分として用いられる樹脂（例えば、樹脂A、樹脂A以外の樹脂）、重合性モノマーの種類などを適宜変更することにより形成することができる。

[0019] 一態様として、膜形成成分として第1の樹脂と、第1の樹脂との相溶性の低い第2の樹脂とを含むものを用いる方法が挙げられる。このような膜形成成分を用いた場合には、膜形成時に第1の樹脂を主成分として含む相と、第2の樹脂を主成分として含む相との相分離構造を形成することができる。例えば、第1の樹脂及び第2の樹脂の一方が粒子の分散剤としての樹脂で、他方がバインダー樹脂であるものを用いた場合には、分散剤としての樹脂を主成分として含む相には粒子を多く偏在させることができる。

[0020] また、別の態様として、膜形成成分として第1の樹脂と、第1の樹脂との相溶性の低い重合性モノマーを含むものを用いる方法が挙げられる。このような膜形成成分を用いた場合には、膜形成時に第1の樹脂を主成分として含む相と、重合性モノマー由来の硬化物を主成分として含む相との相分離構造を形成することができる。

[0021] また、別の態様としては、膜形成成分に用いられる樹脂や重合性モノマーの種類などを適宜変更し、製膜時に膜形成成分をスピノーダル分解させて、第1の相と、第2の相との相分離構造を形成する方法が挙げられる。

[0022] 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、例えば海島構造又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。第一の相が海で、第二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。

[0023] <透過率の最大値>

本発明の組成物を加熱して厚さ4 μm の膜を形成した際において、上記膜の400~1,000 nm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。上記の透過率の最大値の下限は1%以上であることが好ましく、5%以上であることがより好ましく、10%以上であることが更に好ましい。

また、可視光の分散性の観点からは、上記膜の波長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。上記の透過率の最大値の下限は1%以上であることが好ましく、5%以上であることがより好ましく、10%以上であることが更に好ましい。

[0024] 上記相分離構造の確認のための加熱の条件、又は、上記透過率の最大値を測定するための加熱条件は、組成物に含まれる成分に応じて適宜設定すればよいが、例えば、200℃5分間の加熱が好ましく挙げられる。

[0025] <相間屈折率差>

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

[0026] <ヘイズ>

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。

[0027] <分光特性の調整方法>

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、光分散性の観点からは、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場合がある。

[0028] <固形分濃度>

本発明の組成物の固形分濃度は、より優れた保存安定性が得られやすいという理由から5~80質量%であることが好ましい。上限は、75質量%以下が好ましく、70質量%以下がより好ましい。下限は、10質量%以上であることが好ましく、15質量%以上であることがより好ましく、20質量%以上であることが更に好ましい。

以下、本発明の組成物に用いられる各成分について説明する。

[0029] <粒子P1（屈折率が2.0以上で平均一次粒子径が200nm以下の白色粒子）>

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

[0030] 粒子P1の平均一次粒子径は、200nm以下であり、組成物の保存安定性の観点から100nm以下であることが好ましい。また、粒子P1の平均

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

[0031] なお、本明細書において、粒子の平均一次粒子径は以下の方法で測定した値である。すなわち、粒子の一次粒子径は、粒子を透過型電子顕微鏡（TEM）で観察し、粒子が凝集していない部分（一次粒子）を観測することで求めることができる。粒子の粒度分布については、一次粒子を、透過型電子顕微鏡を用いて透過型電子顕微鏡写真を撮影した後、その写真を用いて画像処理装置で粒度分布を測定して求めることができる。本明細書において、粒子の平均一次粒子径は、粒度分布から算出された個数基準の算術平均径を平均一次粒子径とした。本明細書では、透過型電子顕微鏡として（株）日立製作所製電子顕微鏡（H-7000）を用い、画像処理装置として（株）ニレコ製ルーゼックスAPを用いる。

[0032] 粒子P1の屈折率は、2.0以上であり、2.2以上であることが好ましく、2.4以上であることが更に好ましい。粒子P1の屈折率の上限は特に限定はないが5以下とすることができ、4以下とすることもできる。

[0033] なお、本明細書において、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] 粒子P1の比重は、 $1 \sim 7 \text{ g/cm}^3$ であることが好ましい。上限は 6 g/cm^3 以下であることが好ましく、 5 g/cm^3 以下であることがより好ましい。比重の下限は特に限定はないが、 1.5 g/cm^3 以上とすることができ、 2 g/cm^3 以上とすることもできる。

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

[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1,000℃の高温で塩素ガスとカーボンと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及び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、ヒドロゲンジメチコン、シランカップリング剤、チタネートカップリング剤などが挙げられる。中でもシランカップリング剤が好ましい。表面処理は、1種類単独の表面処理剤を用いて実施してもよく、2種類以上の表面処理剤を組み合わせる実施してもよい。

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

[0046] 粒子P1は、市販されているものを好ましく用いることができる。市販品はそのまま使用してもよく、分級処理したものをを用いてもよい。酸化チタン粒子の市販品としては、例えば、石原産業（株）製の商品名タイペークR-550、R-580、R-630、R-670、R-680、R-780、R-780-2、R-820、R-830、R-850、R-855、R-930、R-980、CR-50、CR-50-2、CR-57、CR-58、CR-58-2、CR-60、CR-60-2、CR-63、CR-67、CR-Super70、CR-80、CR-85、CR-90、CR-90-2、CR-93、CR-95、CR-953、CR-97、PF-736、PF-737、PF-742、PF-690、PF-691、PF-711、PF-739、PF-740、PC-3、S-305、CR-EL、PT-301、PT-401M、PT-401L、PT-501A、PT-501R、UT771、TTO-51、TTO-80A、TTO-S-2

、 A-220、 MPT-136、 MPT-140、 MPT-141；

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

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

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

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

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

[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、Zincox Super F-1（ハクスイテック（株）製）などが挙げられる。酸化ジルコニウム粒子の市販品としては、Z-NX（太陽

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

[0048] 粒子P1の含有量は、組成物の全固形分中5～90質量%であることが好ましい。上限は、85質量%以下であることが好ましく、80質量%以下であることがより好ましく、70質量%以下であることが更に好ましい。下限は、6質量%以上であることが好ましく、10質量%以上であることがより好ましく、15質量%以上であることが更に好ましい。

[0049] 本発明の組成物は、粒子P1を1種類のみ含んでいてもよく、2種以上含んでいてもよい。粒子P1を1種類のみ含む場合はより優れた保存安定性が得られやすい。また、粒子P1を2種以上含む場合は、光散乱の角度依存性をより低減することができる。粒子P1を2種以上含む場合は、それらの合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0050] <粒子P2>

本発明の組成物は、屈折率が2.0未満で、平均一次粒子径が500nm以上で、粒子P1よりも比重の小さい粒子（以下、粒子P2ともいう）を含有することができる。

本発明の組成物がP1のほかにP2を含む場合は、粒子P1と粒子P2との間で散乱が生じて、膜に照射された光を効率よく散乱して透過させることができる。このため、このような組成物を用いることでより光散乱性に優れた膜を形成することができる。

[0051] 粒子P2の平均一次粒子径は、500nm以上であり、500nm以上6,000nm以下であることが好ましく、500nm以上5,000nm以下であることがより好ましく、500nm以上3,000nm未満であることが更に好ましく、500nm以上2,500nm以下であることがより一層好ましく、500nm以上2,000nm以下であることが更に一層好ましく、500nm以上1,500nm以下であることが特に好ましく、500nm以上1,000nm以下であることが最も好ましい。

[0052] 粒子P2の屈折率は、2.0未満であり、1.9以下であることが好まし

く、1.8以下であることが更に好ましく、1.7以下であることが特に好ましい。粒子P2の屈折率の下限は特に限定はないが1.0以上とすることができ、1.1以上とすることもできる。

[0053] 粒子P1の屈折率と粒子P2の屈折率の差は、光散乱性に優れた膜が得られやすいという理由から、0.5以上であることが好ましく、0.7以上であることがより好ましく、0.9以上であることが更に好ましい。なお、本発明の組成物が粒子P1を2種以上含む場合は、上記屈折率の差の算出にあたり、粒子P1の屈折率の値は、2種以上の粒子P1の屈折率の質量平均値を用いる。本発明の組成物が粒子P2を2種以上含む場合についても同様である。

[0054] 粒子P2の比重は、 2.5 g/cm^3 以下であることが好ましく、 2.4 g/cm^3 以下であることがより好ましく、 2.2 g/cm^3 以下であることが更に好ましく、 2.0 g/cm^3 以下であることが特に好ましい。粒子P2の比重の下限は特に限定はないが、 0.5 g/cm^3 以上とすることができ、 0.9 g/cm^3 以上とすることもできる。

[0055] 粒子P2は、透明又は白色の粒子であることが好ましい。粒子P2としては、無機粒子及び樹脂粒子などが挙げられる。無機粒子の種類としては、シリカ粒子、中空酸化チタン粒子、中空ジルコニア粒子などが挙げられ、シリカ粒子であることが好ましい。無機粒子の市販品としては、富士シリシア化学（株）製のサイリシアシリーズ（例えば、サイリシア310Pなど）、（株）日本触媒製のシーホスターシリーズ（例えば、シーホスターKE-S250）などが挙げられる。

[0056] 樹脂粒子としては、（メタ）アクリル樹脂、スチレン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリウレア樹脂、ポリエステル樹脂、メラニン樹脂、シリコーン樹脂などの合成樹脂からなる粒子、及び、キチン、キトサン、セルロース、架橋澱粉、架橋セルロース等の天然高分子からなる粒子などが挙げられる。なかでも、合成樹脂粒子は、粒子サイズを制御しやすいなどの利点があり、好ましく用いられる。

[0057] 樹脂粒子の製造方法としては、ポリメチルメタクリレート（PMMA）のような比較的硬い樹脂の場合では、破砕法による微粒子化も可能であるが、乳化懸濁重合法により樹脂粒子を製造する方法が、粒子径制御の容易性、精度から好ましい。樹脂粒子の製造方法については、「超微粒子と材料」日本材料科学会編、裳華房、1993年発刊、「微粒子・粉体の作製と応用」川口春馬監修、シーエムシー出版、2005年発刊等に詳細に記載されている。

[0058] 樹脂粒子は市販品としても入手可能であり、例えば、MX-40T、MX-80H3wT、MX-150、MX-180TA、MX-300、MX-500、MX-1000、MX-1500H、MR-2HG、MR-7HG、MR-10HG、MR-3GSN、MR-5GSN、MR-7G、MR-10G、MR-5C、MR-7GC（以上、綜研化学（株）製、アクリル樹脂粒子）、SX-130H、SX-350H、SX-500H（以上、綜研化学（株）製、スチレン樹脂粒子）、MBX-5、MBX-8、MBX-12MBX-15、MBX-20、MB20X-5、MB30X-5、MB30X-8、MB30X-20、SBX-6、SBX-8、SBX-12、SBX-17（以上、積水化成工業（株）製、アクリル樹脂粒子）、ケミパールW100、W200、W300、W308、W310、W400、W401、W405、W410、W500、WF640、W700、W800、W900、W950、WP100（以上、三井化学（株）製、ポリオレフィン樹脂粒子）、トスパール120（モメンティブ・パフォーマンス・テクノロジーズ社製、シリコン樹脂粒子）、オプトビーズ2000M（日産化学（株）製、メラニン樹脂粒子）などが挙げられる。

[0059] 粒子P2は、中空粒子であることも好ましい。中空粒子とは、粒子表面より内部に粒子を構成する素材が存在しない空隙部分を持つ粒子のことを指す。空隙部分のサイズや形状、数は特に限定されない。中心部分に空隙部分を持つ外殻構造であってもよいし、粒子内部に微細な空隙部が複数分散した構造であってもよい。

[0060] 中空粒子の空隙率は1～90%であることが好ましい。空隙率の下限は5%以上であることが好ましく、10%以上であることがより好ましい。空隙率の上限は85%以下であることが好ましく、80%以下であることがより好ましい。なお、中空粒子の空隙率とは、中空粒子の体積の総量に対する空隙が占める体積の割合を言う。中空粒子の空隙率は透過型電子顕微鏡を用いて中空粒子を観察して外径と空隙径を測長し、下記の式によって「体積の総量に対する空隙が占める体積の割合」を算出することで測ることが出来る。

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

[0061] より具体的には、透過型電子顕微鏡によって観察された中空粒子を任意に100個選定し、これらの中空粒子についてそれぞれ外側と空隙の円相当径を測長して外径、空隙径とし、上記式によって空隙率を算出してその平均値を空隙率とする方法が挙げられる。また、粒子のシェルの材料（その屈折率）と中空状であることがわかっている場合には、粒子屈折率の測定から知ることも出来る。

[0062] 中空粒子の形状は、球形であることが好ましいが、不定形等の球形以外の形状であってもよい。

[0063] 中空粒子は、無機材料で構成された中空粒子（以下、中空無機粒子ともいう）であってもよく、樹脂材料で構成された中空粒子（以下、中空樹脂粒子ともいう）であってもよい。

[0064] 中空樹脂粒子を構成する材料としては、（メタ）アクリル樹脂、スチレン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリウレア樹脂、ポリエステル樹脂、シリコーン樹脂、メラニン樹脂などが挙げられ、（メタ）アクリル樹脂及びスチレン樹脂が好ましく、（メタ）アクリル樹脂がより好ましい。中空樹脂粒子の製造方法としては、例えば、樹脂粒子に発泡剤を含有させておき、後に発泡剤を発泡させる方法や、樹脂粒子中に揮発性物質を封入しておき、後に揮発性物質をガス化させて膨張させる方法や、樹脂粒子を熔融させ、これに空気等の気体を注入する方法や、重合性単量体と非重合性の溶剤を混合して重合し、溶剤を内包した樹

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

[0065] 中空無機粒子としては、中空シリカ粒子であることが好ましい。すなわち、中空無機粒子は、中心部分に空隙部分を持つシリカ粒子であることが好ましい。中空シリカ粒子の具体例としては、特開2013-237593号公報、国際公開第2007/060884号などに記載されている中空粒子が挙げられる。

[0066] 粒子P2の含有量は、組成物の全固形分中1～90質量%であることが好ましい。上限は、80質量%以下であることが好ましく、70質量%以下であることがより好ましく、60質量%以下であることが更に好ましい。下限は、2質量%以上であることが好ましく、5質量%以上であることがより好ましく、10質量%以上であることが更に好ましい。

本発明の組成物は、粒子P2を1種類のみ含んでいてもよく、2種以上含んでいてもよい。粒子P2を1種類のみ含む場合はより優れた保存安定性が得られやすい。また、粒子P2を2種以上含む場合は、光散乱の角度依存性をより低減することができる。粒子P2を2種以上含む場合は、それらの合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0067] 組成物の全固形分中における粒子P1と粒子P2との合計の含有量は、30質量%以上であることが好ましく、35質量%以上であることがより好ましく、40質量%以上であることが更に好ましい。上限は、90質量%以下であることが好ましく、80質量%以下であることがより好ましく、70質量%以下であることが更に好ましい。

[0068] 組成物における粒子P1と粒子P2との割合については、粒子P2の100質量部に対して粒子P1が20～500質量部であることが好ましい。上限は、450質量部以下であることが好ましく、400質量部以下であることがより好ましく、300質量部以下であることが更に好ましい。下限は、25質量部以上であることが好ましく、30質量部以上であることがより好ましく、35質量部以上であることが更に好ましい。

[0069] 光散乱性の観点から、本発明の組成物における、白色粒子の含有量（例えば、上述の粒子P1及び、白色粒子である上述の粒子P2の合計量）は、組成物に含まれる全粒子の全質量に対して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く、98質量%以上であることが特に好ましく、99質量%以上であることが特に好ましい。上記含有量の上限は、特に限定されず、100質量%であってもよい。

[0070] <膜形成成分>

本発明の組成物は、樹脂及び重合性モノマーから選ばれる少なくとも1種を含む膜形成成分を含む。本発明で用いられる膜形成成分は、樹脂を2種以上含むか、又は、1種以上の樹脂と1種以上の重合性モノマーとを含むものである。

また、本発明の組成物は、膜形成成分として、樹脂Aを含む。

[0071] [樹脂A]

樹脂Aは、式量が1,000以上である構成単位Aであって、かつ、構成単位GFを含む構成単位Aと、酸性基を有する構成単位Bとを含有し、条件1及び条件2の少なくとも一方を満たす樹脂であり、上記構成単位GFは、式(1-1)で表される構成単位、及び、式(1-2)で表される構成単位よりなる群から選択される構成単位である。

条件1：上記構成単位Aが2種以上の構成単位GFを含有する分子鎖を含む。

条件2：上記樹脂Aが、構成単位GFの構造が異なる、2種以上の上記構成単位Aを含む。

[0072] 樹脂Aは、例えば、粒子を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、主に粒子を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の目的で使用することもできる。

樹脂Aは、バインダーの用途で配合されることが好ましい。

[0073] ー条件 1、条件 2 ー

樹脂 A は、条件 1 及び条件 2 の少なくとも一方を満たす。

条件 1 は、構成単位 A が少なくとも 2 種の構成単位 G F を含有する分子鎖を含むことを意味する。構成単位 A 中の構成単位 G F の種類は 2 種以上であればよいが、例えば、2～10 種などとすることができ、2～4 種であることが好ましい。

条件 2 は、樹脂 A がある構成単位 A と別の構成単位 A とを有し、上記ある構成単位 A に含まれる構成単位 G F と、上記別の構成単位 A に含まれる構成単位 G F とが異なることを意味する。

樹脂 A は、条件 1 及び条件 2 の両方を満たしてもよい。すなわち、樹脂 A がある構成単位 A と別の構成単位 A とを有し、上記ある構成単位 A に含まれる構成単位 G F と、上記別の構成単位 A に含まれる構成単位 G F とが異なり、かつ、上記ある構成単位 A 及び上記別の構成単位 A のうち少なくとも 1 つが構成単位 G F を含有する分子鎖を含んでもよい。

樹脂 A は、少なくとも条件 1 を満たすことが好ましい。

[0074] ー構成単位 A ー

構成単位 A は、式量が 1,000 以上である構成単位 A であって、かつ、構成単位 G F を含む。

構成単位 A の式量は特に限定されないが、1,000～100,000 であることが好ましく、1,500～50,000 であることがより好ましく、2,000～50,000 であることがより好ましく、2,500～30,000 であることがより好ましい。

[0075] 樹脂 A が条件 1 を満たす場合、構成単位 A は 2 種以上の構成単位 G F を含有する分子鎖を含む。

ここで、2 種以上の構成単位 G F とは、2 種以上の互いに構造が異なる構成単位を意図する。より具体的には、2 種以上の構成単位 G F の態様としては、例えば、式 (1-1) で表される構成単位と式 (1-2) で表される構成単位との組み合わせのように異種の構成単位が構成単位 A に含まれる場合

が挙げられる。また、分子鎖中に、 R^A の構造が異なる2種以上の式(1-1)で表される構成単位が含まれる態様も挙げられる。

樹脂Aが条件1を満たす場合、構成単位Aに含まれる構成単位GFに該当する構成単位の総モル量に対する、構成単位GFに該当する構成単位のうち最も多い構成単位のモル量の割合は、20~98%であることが好ましく、30~95%であることがより好ましく、40~90%であることが更に好ましい。

また、樹脂Aが条件1を満たし、構成単位Aが構成単位GFに該当する構成単位を2種含む場合、構成単位Aに含まれる構成単位GFに該当する構成単位の総モル量に対する、構成単位GFに該当する構成単位のうち多く含まれる方のモル量の割合は、50~90%であることが好ましく、60~90%であることがより好ましく、70~85%であることが更に好ましい。

[0076] 樹脂Aが条件2を満たす場合、樹脂Aがある構成単位Aと別の構成単位Aとを有し、上記ある構成単位Aに含まれる構成単位GFと、上記別の構成単位Aに含まれる構成単位GFとが異なる。

樹脂Aが条件2を満たす場合、樹脂Aに含まれる構成単位GFに該当する構成単位の総モル量に対する、構成単位GFに該当する構成単位のうち最も多い構成単位のモル量の割合は、20~98%であることが好ましく、30~95%であることがより好ましく、40~90%であることが更に好ましい。

また、樹脂Aが条件2を満たし、構成単位Aが構成単位GFに該当する構成単位を2種含む場合、構成単位Aに含まれる構成単位GFに該当する構成単位の総モル量に対する、構成単位GFに該当する構成単位のうち多く含まれる方のモル量の割合は、50~90%であることが好ましく、60~90%であることがより好ましく、70~85%であることが更に好ましい。

[0077] <<高分子の結晶化温度>>

構成単位Aは高分子構造を含むことが好ましい。

構成単位Aに含まれる高分子構造としては、構成単位Aの式量を上述の範

囲内とする高分子であればよいが、例えば、分子量（分子量分布を有する場合は、重量平均分子量）が1,000以上である分子鎖が挙げられる。上記分子量は、1,000~100,000であることが好ましく、1,500~50,000であることがより好ましく、2,000~50,000であることがより好ましく、2,500~30,000であることがより好ましい。

構成単位Aに含まれる高分子構造は、構成単位Aにおいて構成単位GF及び末端を構成する構成単位により形成される高分子構造であることが好ましい。また、上記高分子構造は、構成単位Aに含まれる全ての構成単位GF及び末端を構成する構成単位を含んでなる高分子構造であることも好ましい。

上記末端を構成する構成単位としては、後述の式(a)中のZ^Aに記載した構造と同様の構造が挙げられ、好ましい態様も同様である。

構成単位Aに含まれる高分子構造としては、例えば、ランダム共重合体、交互共重合体、及び、ブロック共重合体からなる群から選択される重合体により形成される分子鎖が挙げられる。

また、組成物中における白色粒子の分散性をより向上させるために、高分子の分子鎖末端を公知の変性剤を用いて変性したものであってもよい。

上記高分子構造は結晶性を有していてもよい。高分子構造が結晶性を有している場合、高分子構造の結晶化温度としては特に制限されないが、低温環境下での析出物の発生がより抑制された組成物が得られる点で、20.0℃未満が好ましく、17℃以下がより好ましい。

結晶化温度の下限値としては特に制限されないが、-20.0℃超が好ましく、-11.0℃超がより好ましい。

なお、本明細書において、上記高分子構造の結晶化温度とは、示差走査熱量計(DSC; Differential scanning calorimetry)を用いて、後述する実施例に記載した方法により測定された結晶化温度を意図する。すなわち、上記結晶化温度は後述する構成単位Aの合成に用いられるマクロモノマーの結晶化温度として測定することができる。

また、上記樹脂を含有する組成物から上記高分子構造の結晶化温度を測定することもできる。組成物から上記結晶化温度を測定する場合は、塩酸、又は水酸化ナトリウム等を用いて、組成物中の樹脂を、強酸、又は強塩基条件で加水分解し、高分子構造を分離して高分子を得て、その後、上記と同様の方法で測定してもよい。

[0078] <<構成単位GF>>

構成単位GFは、上述の式(1-1)又は式(1-2)で表される構成単位である。

構成単位Aは、構成単位GFを繰返し単位として含むことが好ましい。構成単位Aが構成単位GFを繰返し単位として含むとは、構成単位Aが、構成単位GFに含まれる構成単位の繰返しにより形成される分子鎖を含むことをいう。構成単位Aが、構成単位GFに該当する構成単位のみを繰返しにより形成される分子鎖を含む態様も好ましい態様の一つである。

構成単位Aが構成単位GFを繰返し単位として含む場合、構成単位GFの繰返し数(構成単位Aが複数の構成単位GFを含む場合、その合計繰返し数)は、5~100であることが好ましく、8~60がより好ましく、10~50が更に好ましい。

[0079] 式(1-1)中、R^Aは炭化水素基であることが好ましく、飽和脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、又は、これらの結合により表される基であることが好ましく、飽和脂肪族炭化水素基であることがより好ましい。

上記炭化水素基は、本発明の効果が得られる範囲で置換基を有していてもよい。また、無置換の炭化水素基である態様も、本発明の好ましい態様の一つである。

上記飽和脂肪族炭化水素基としては、炭素数1~20のアルキレン基が好ましく、炭素数2~6のアルキレン基がより好ましく、炭素数4~5のアルキレン基が更に好ましい。

上記飽和脂肪族炭化水素基としては、エチレン基、プロピレン基、1-エチルエチレン基、トリメチレン基、1-メチルトリメチレン基、1-ブチル

トリメチレン基、テトラメチレン基、2-メチルテトラメチレン基、1-トリデシルテトラメチレン基、ペンタメチレン基、1-メチルペンタメチレン基、3-メチルペンタメチレン基、1-エチルペンタメチレン基、又は、1-デシルペンタメチレン基等が挙げられ、テトラメチレン基又はペンタメチレン基が好ましい。

上記芳香族炭化水素基としては、炭素数6~20の芳香族炭化水素基が好ましく、フェニレン基又はナフチレン基がより好ましく、フェニレン基が更に好ましい。

[0080] 式(1-2)中、R^Bは炭化水素基であることが好ましく、飽和脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、又は、これらの結合により表される基であることが好ましく、飽和脂肪族炭化水素基であることがより好ましい。

上記炭化水素基は、本発明の効果が得られる範囲で置換基を有していてもよい。また、無置換の炭化水素基である態様も、本発明の好ましい態様の一つである。

上記飽和脂肪族炭化水素基としては、炭素数1~20のアルキレン基が好ましく、炭素数2~6のアルキレン基がより好ましい。

上記飽和脂肪族炭化水素基としては、エチレン基、プロピレン基、1-エチルエチレン基、トリメチレン基、1-メチルトリメチレン基、テトラメチレン基等が挙げられ、エチレン基又はプロピレン基が好ましい。

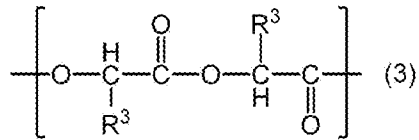
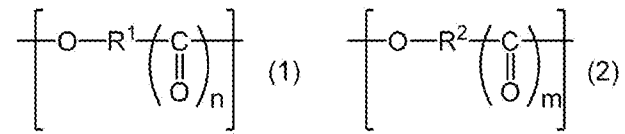
本発明において、プロピレン基とは、エチレン基の4つの水素原子のうち1つの水素原子がメチル基により置換された基をいう。

上記芳香族炭化水素基としては、炭素数6~20の芳香族炭化水素基が好ましく、フェニレン基又はナフチレン基がより好ましく、フェニレン基が更に好ましい。

[0081] 構成単位Aは、式(1)で表される構成単位L1と、式(2)で表される構成単位、及び、式(3)で表される構成単位からなる群から選択される構成単位L2と、を含有することが好ましい。式(3)で表される構成単位は、式(1-1)で表される構成単位が2つ連結することにより形成された構

成単位に該当する。

[化6]



式(1)中の R^1 はアルキレン基を表し、 n は0又は1を表す。式(2)中の R^2 は R^1 とは異なるアルキレン基を表し、 m は0又は1を表す。式(3)中、 R^3 はそれぞれ独立に、アルキル基を表す。

[0082] 式(1)中、 R^1 で表されるアルキレン基としては特に制限されないが、炭素数1～20の直鎖状又は分岐鎖状アルキレン基が好ましく、組成物がより優れた本発明の効果を有する点で、炭素数2～16の直鎖状又は分岐鎖状アルキレン基がより好ましく、炭素数3～12の直鎖状又は分岐鎖状アルキレン基がさらに好ましい。

式(1)中、 n は0又は1を表す。

[0083] 式(2)中の R^2 は R^1 とは異なるアルキレン基を表す。ここで、異なるアルキレン基とは、炭素数が異なること、及び、枝分かれの状態が異なることの少なくとも一方を満たすことをいう。

R^2 で表されるアルキレン基としては特に制限されないが、組成物がより優れた本発明の効果を有する点で、炭素数1～20の直鎖状又は分岐鎖状アルキレン基が好ましく、炭素数2～16の直鎖状又は分岐鎖状アルキレン基がより好ましい。

式(2)中、 m は0又は1を表す。

[0084] 上述の R^1 及び R^2 の炭素数が異なる場合、 R^1 で表されるアルキレン基の炭素数と、 R^2 で表されるアルキレン基の炭素数とは、いずれがより大きくても構わないが、例えば、 R^1 で表されるアルキレン基の炭素数が、 R^2 で表されるアルキレン基の炭素数よりも大きい態様が挙げられる。この場合、 R^1 で表

されるアルキレン基の炭素数は2以上となる。

また、上述の R^1 及び R^2 の枝分かれの状態が異なる場合とは、 R^1 で表されるアルキレン基が直鎖状であるのに対して、 R^2 で表されるアルキレン基が分岐鎖状である、もしくはその逆、又は、 R^1 及び R^2 で表されるアルキレン基が、それぞれ分岐鎖状であって、分岐の数及び態様（例えば、分岐の位置）の少なくとも一方が異なることをいう。

[0085] 式(1)における n と、式(2)における m とは、等しいことがより好ましい。つまり、 n が0の場合は m も0であり、 n が1の場合は m が1であることがより好ましい。なかでも、 n 及び m が1であることがさらに好ましい。 n と m が等しいと、重合により上述の構成単位Aとなりえる化合物の製造がより容易になる。なお、ここでいう重合により構成単位Aとなりえる化合物とは、重合によって上記構成単位Aとなりえる、樹脂Aの製造原料である化合物（以下、「マクロモノマー」ともいう。）をさす。

[0086] 構成単位 L^2 は式(3)で表される構成単位であってもよい。式(3)中、 R^3 はアルキル基を示し、構成単位中に2つある R^3 はそれぞれ同一であってもよいし、異なってもよい。アルキル基としては特に制限されないが、例えば、炭素数1~20の直鎖状又は分岐鎖状アルキル基が好ましく、組成物がより優れた本発明の効果を有する点で、炭素数1~10のアルキル基がより好ましく、炭素数1~5のアルキル基がさらに好ましく、炭素数1~3のアルキル基が特に好ましい。なかでもメチル基が好ましい。

[0087] 構成単位Aの製造がより容易となりかつ、組成物の品質がより安定する点で、構成単位 L^1 及び構成単位 L^2 は、環状化合物を開環重合して得られた構成単位であることが好ましい。

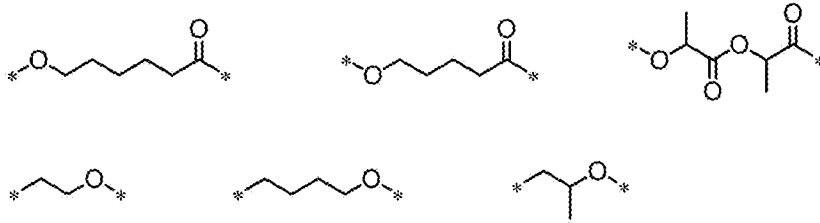
環状化合物としては、公知のものを用いることができる。このような環状化合物としては、加水分解によって開環し得るものが好ましく、例えば、 ϵ -カプロラクタム等の環状アミド化合物；N, N'-ジメチルプロピレン尿素、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等の環状尿素誘導体、 β -プロピオラクトン、 β -ブチロラクトン、 β -バレロラクトン、 γ -ブチロラ

クトン、 γ -バレロラクトン、 γ -カプリロラクトン、 δ -バレロラクトン、 β -メチル- δ -バレロラクトン、 δ -ステアロラクトン、 ϵ -カプロラクトン、 γ -オクタノイックラクトン、2-メチル- ϵ -カプロラクトン、4-メチル- ϵ -カプロラクトン、 ϵ -カプリロラクトン、 ϵ -パルミトラクトン、 α -ヒドロキシ- γ -ブチロラクトン、及び、 α -メチル- γ -ブチロラクトン等の環状エステル（ラクトン化合物）；グリコリド、ラクチド等の環状ジエステル；などが挙げられる。なかでも、開環重合の反応性が良好である点で、環状化合物としては、ラクトン化合物又はラクチドが好ましく、反応性がより高く、原料の入手がより容易な点で、ラクトン化合物がより好ましく、 β -プロピオラクトン、 β -ブチロラクトン、 β -バレロラクトン、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、 γ -カプリロラクトン、 δ -バレロラクトン、 β -メチル- δ -バレロラクトン、 δ -ステアロラクトン、 ϵ -カプロラクトン、2-メチル- ϵ -カプロラクトン、4-メチル- ϵ -カプロラクトン、 ϵ -カプリロラクトン、及び、 ϵ -パルミトラクトンからなる群から選択される少なくとも1種であることがさらに好ましい。

[0088] 合成容易性、及び、本発明の効果がより顕著となる観点からは、上記構成単位L2として式(2)で表される構成単位を含み、上記式(1)における R^1 、及び、上記式(2)における R^2 が、それぞれ、エチレン基、プロピレン基、1-エチルエチレン基、トリメチレン基、1-メチルトリメチレン基、1-ブチルトリメチレン基、テトラメチレン基、2-メチルテトラメチレン基、1-トリデシルテトラメチレン基、ペンタメチレン基、1-メチルペンタメチレン基、3-メチルペンタメチレン基、1-エチルペンタメチレン基、又は、1-デシルペンタメチレン基であることが好ましく、それぞれ、エチレン基、プロピレン基、テトラメチレン基、又は、ペンタメチレン基であることがより好ましい。

[0089] 構成単位GFの具体例としては、下記構成単位が挙げられるが、これに限定されるものではない。下記式中、*はそれぞれ独立に、他の構造との結合部位を表す。

[化7]



[0090] 樹脂Aは、櫛型高分子（グラフト高分子）又は星型高分子であることが好ましく、櫛形高分子であることがより好ましい。

つまり、上述した構成単位A中に含まれる分子鎖（上述の高分子構造）を側鎖（グラフト鎖）に有する樹脂であることが好ましい。これは、樹脂A中の分子鎖が、他の樹脂又は重合性モノマー（膜形成成分）と相溶しにくくなり、得られる膜内で相分離構造が形成されやすくなるためである。

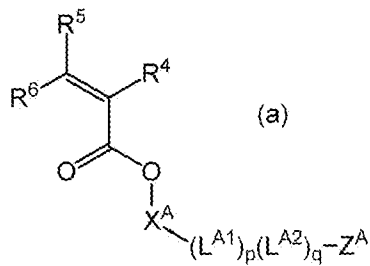
[0091] 構成単位A中に含まれる分子鎖の長さについては、式量が1,000以上であることが好ましく、水素原子を除いた原子数が40～10,000の範囲であるものがより好ましく、水素原子を除いた原子数が50～2,000であるものが更に好ましく、水素原子を除いた原子数が60～500であるものが特に好ましい。

[0092] 樹脂Aは、例えば、所定の分子鎖を有し、かつ、反応性二重結合性基を有するマクロモノマーを重合及び／又は共重合することによって作製することができる。このような態様によれば、櫛型高分子が得られる。上述のマクロモノマーとしては、例えば、上述の分子鎖を末端に有する変性ポリ（メタ）アクリレートなどが挙げられる。

また、樹脂Aは、例えば、上記マクロモノマーと、分岐点及び1以上の硫黄原子を有する化合物とを反応させることにより作成することもできる。このような態様によれば、星型高分子が得られる。例えば、構成単位Aに含まれる分子鎖は後述の式（SP-1）で表される構造と同様の構造の樹脂における、P¹として含まれてもよい。

[0093] 構成単位Aは、下記式（a）で表されるマクロモノマーに基づく構成単位であることが好ましい。

[化8]



式 (a) 中、 R^4 、 R^5 、及び、 R^6 は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、又はアルキル基を表し、なかでも、水素原子、ハロゲン原子、又は、炭素数が1～6のアルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基等）が好ましい。

式 (a) 中、 R^4 、 R^5 、及び、 R^6 は、より好ましくは、それぞれ独立に水素原子、又は炭素数が1～3のアルキル基であり、さらに好ましくは、それぞれ独立に水素原子又はメチル基である。式 (a) 中、 R^5 及び R^6 は、それぞれ水素原子であることが特に好ましい。

また、式 (a) 中、の X^A は、単結合又は2価の連結基を表す。2価の連結基の例としては、2価の脂肪族基（例えば、アルキレン基、置換アルキレン基、アルケニレン基、置換アルケニレン基、アルキニレン基、及び置換アルキニレン基）、2価の芳香族基（例えば、アリーレン基、及び置換アリーレン基）、2価の複素環基、硫黄原子（ $-S-$ ）、イミノ基（ $-NH-$ ）、置換イミノ結合（ $-NR^{41'}$ 、ここで $R^{41'}$ は脂肪族基、芳香族基又は複素環基）、カルボニル結合（ $-CO-$ ）、及び、これらの組合せ等が挙げられる。

2価の脂肪族基は、環状構造又は分岐鎖構造を有していてもよい。脂肪族基の炭素数は、1～20が好ましく、1～15がより好ましく、1～10がさらに好ましい。脂肪族基は不飽和脂肪族基よりも飽和脂肪族基の方が好ましい。また、脂肪族基は、置換基を有していてもよい。置換基の例としては、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、芳香族基及び複素環基が挙げられる。

[0094] 2価の芳香族基の炭素数は、6～20が好ましく、6～15がより好ましく、6～10がさらに好ましい。また、芳香族基は置換基を有していてもよ

い。置換基の例としては、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、脂肪族基、芳香族基及び複素環基が挙げられる。

[0095] 2価の複素環基は、複素環として5員環又は6員環を有することが好ましい。複素環に他の複素環、脂肪族環又は芳香族環のうち1つ以上が縮合していてもよい。また、複素環基は置換基を有していてもよい。置換基の例としては、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、オキソ基(=O)、チオキソ基(=S)、イミノ基(=NH)、置換イミノ基(=N-R⁴²、ここでR⁴²は脂肪族基、芳香族基又は複素環基)、脂肪族基、芳香族基及び複素環基が挙げられる。

[0096] 式(a)中、L^{A1}及びL^{A2}は、それぞれ上述した構成単位L1及び構成単位L2を表す。ここで、式(a)中のL^{A1}及びL^{A2}の配列は、構成単位L1及び構成単位L2の配列順序を示すものではなく、構成単位L1及び構成単位L2の繰返し数がp及びqであれば配列順序は制限されない。すなわち、構成単位L1及び構成単位L2の配列順序は、ランダム、交互、及び、ブロックのいずれであってもよい。また、式(A)中の左末端基に構成単位L2が結合してもよく、右末端基に構成単位L1が結合してもよい。組成物がより優れた本発明の効果を有する点で、構成単位L1及び構成単位L2の配列順序は、ランダム、又は交互であることが好ましい。構成単位L1及び構成単位L2の配列順序がランダム、又は交互であると、樹脂Aの分子鎖の立体規則性がより低下し、樹脂Aの結晶性がより低下するものと推測される。

p及びqはそれぞれ1以上の整数を表す。pの範囲としては、1~120が好ましく、2~60がより好ましい。qの範囲としては、1~120が好ましく、2~60がより好ましい。

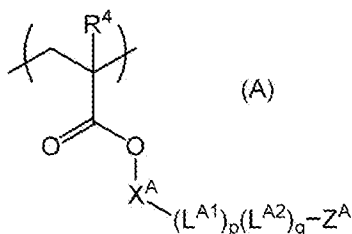
[0097] 式(a)において、Z^Aは、1価の有機基を表す。有機基の種類は、特に限定されないが、具体的には、アルキル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロアリールオキシ基、アルキルチオエーテル基、アリールチオエーテル基、ヘテロアリールチオエーテル基、及びアミノ基などが挙げられる。これらの中でも、Z^Aで表される有機基としては、特に、白色粒

子の分散性向上の観点から、立体反発効果を有するものが好ましく、炭素数5から24のアルキル基又はアルコキシ基が好ましく、その中でも、特に炭素数5から24の分岐鎖状アルキル基、炭素数5から24の環状アルキル基、又は、炭素数5から24のアルコキシ基が好ましい。なお、アルコキシ基に含まれるアルキル基は、直鎖状、分岐鎖状、及び、環状のいずれでもよい。

[0098] 組成物がより優れた本発明の効果を有する点で、構成単位Aは下記式(A)で表される構成単位であることが好ましい。

また、構成単位Aが式(A)で表される構成単位であり、構成単位Bが後述する式(B)で表される構成単位である態様も本発明の好ましい一態様である。

[化9]



式(A)中、 R^4 は水素原子又はアルキル基を表し、 X^A は単結合又は2価の連結基を表し、 p 及び q はそれぞれ1以上の整数を表し、 Z^A は水素原子又は1価の有機基を表し、 L^{A1} 及び L^{A2} は、それぞれ上記構成単位L1及び上記構成単位L2を表す。

式(A)中、 R^4 は、水素原子、又は、炭素数が1~6のアルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基等)が好ましい。

また、式(A)中の X^A 、 L^{A1} 、 L^{A2} 、 p 、 q 、 Z^A の好適な態様は、式(a)中の X^A 、 L^{A1} 、 L^{A2} 、 p 、 q 、 Z^A と同様である。

[0099] 式(a)及び式(A)における p 及び q の和(以下、「 $p+q$ 」と表記する。)は、5より大きく、120未満であることが好ましい。 $p+q$ が下限値より大きいと、組成物がより優れた経時安定性を有する。一方、 $p+q$ が上限値より小さいと、組成物は、低温環境下での析出物の発生がより抑制さ

れ、かつ、より優れた経時安定性を有する。また、より優れた現像性を有する組成物を得ることができる。

[0100] 構成単位A中における構成単位L1の含有量は特に制限されないが、本発明の効果がより優れる点で、構成単位Aの全質量に対して、2～98質量%が好ましく、5～95質量%がより好ましい。

構成単位A中における構成単位L2の含有量は特に制限されないが、本発明の効果がより優れる点で、構成単位Aの全質量に対して、2～98質量%が好ましく、5～95質量%がより好ましい。

構成単位L2に対する構成単位L1の質量比は、50/50より大きく、95/5未満であることがより好ましい。上述の質量比が上記範囲であると、低温環境下において組成物中での析出物の発生がより抑制される。また、組成物がより優れた現像性を有する。また、上記質量比は、50/50より大きく、90/10未満であることがさらに好ましい。上限値が90/10未満上述の質量比が上限値より小さいと、組成物がより優れた経時安定性を有する。

[0101] 構成単位Aの式量は、1,000～30,000であることが好ましく、1,200～20,000であることがより好ましい。式量が上限値以下であると、組成物は、より優れた経時安定性を有する。一方、下限値以上であると、組成物はより優れた本発明の効果を有し、かつ、より優れた経時安定性を有する。

なお、本明細書において、構成単位Aが上述のマクロモノマーにて形成される場合、上記式量はマクロモノマーの重量平均分子量に該当する。マクロモノマーの重量平均分子量は、GPC (Gel Permeation Chromatography) 法で測定することができる。

なお、本明細書において重量平均分子量とは、後段で詳述するGPC法により測定される。

[0102] ー構成単位Bー

構成単位Bは、樹脂Aの構成単位であり、その構造中に酸性基を有する。

構造中に酸性基を有するとは、樹脂Aの主鎖の形成に寄与しない側鎖に酸性基を有することをいう。ここで、酸性基とは、ブロンステッド酸及びルイス酸の少なくともいずれかの定義に該当する官能基、及び、その誘導体基（例えば、その塩の構造を有する官能基）であり、例えば、カルボン酸基、リン酸基、スルホン酸基、フェノール性ヒドロキシ基、及び、チオール基から選択される酸性基、ならびに、その誘導体基（例えば、酸性基の塩）などが挙げられる。

構成単位Bは、樹脂Aの製造がより容易になる点で、反応性二重結合性基を有する化合物（以下「重合性モノマー」ともいう。）に基づく構成単位であることが好ましい。上述の反応性二重結合性基及び酸性基は、直接連結してもよいし、連結基を介して結合してもよい。

また、樹脂Aが星型高分子である場合、構成単位Bは後述の式（SP-1）で表される構造における、A¹と同様の構造として含まれてもよい。

なお本明細書において、構成単位Bは、上述の構成単位A、後述の構成単位C、及び構成単位Dとは異なる構成単位をいう。

[0103] 構成単位Bは、酸性基を有するため、白色粒子と相互作用を形成し得る。特に、酸性基として、カルボン酸基などのアルカリ可溶性基を有することで、現像によるパターン形成のためのより優れた現像性を樹脂Aに付与することができる。

また、樹脂Aが酸性基を有する構成単位を含有することにより、樹脂Aが溶剤となじみやすくなり、組成物の支持体への塗布性も向上する傾向となる。

これは、例えば構成単位Bにおける酸性基が白色粒子と相互作用しやすく、構成単位Bが白色粒子を安定的に分散すると共に、白色粒子を分散する樹脂Aの粘度が低くなり、樹脂A自体も安定的に分散されやすいためであると推測される。

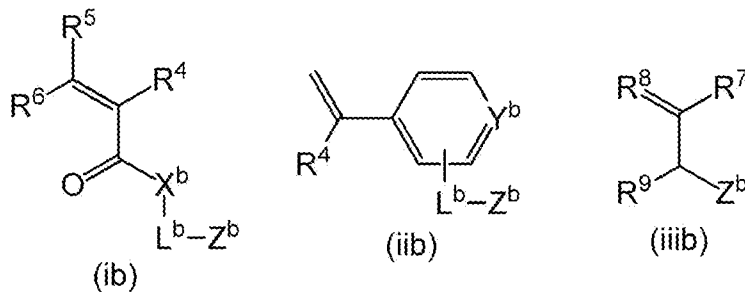
[0104] 白色粒子と相互作用を形成しうる官能基である酸性基としては、例えば、カルボン酸基、リン酸基、スルホン酸基、フェノール性ヒドロキシ基、又は

、チオール基などがあり、好ましくは、カルボン酸基、スルホン酸基、及び、リン酸基のうち少なくとも1種であり、特に好ましいものは、白色粒子への吸着力が良好で、且つ、その分散性が高いカルボン酸基である。

すなわち、樹脂Aは、カルボン酸基、リン酸基、スルホン酸基、フェノール性ヒドロキシ基、及び、チオール基のうち少なくとも1種を有する構成単位をさらに有することが好ましい。

[0105] 本発明における樹脂Aに、酸性基がどのように導入されているかは特に限定はされないが、樹脂Aは、下記一般式(i b)～(i i i b)で表される単量体に由来の構成単位から選択された1種以上の構成単位を有することが好ましい。

[化10]



式(i b)～(i i i b)中、R⁴、R⁵、及びR⁶は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、又はアルキル基を表し、なかでも、水素原子、ハロゲン原子、又は、炭素数が1～6のアルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基等）が好ましい。

[0106] 式(i b)中のX^bは、酸素原子(—O—)又はイミノ基(—NH—)を表し、酸素原子であることが好ましい。

また、式(i i b)中のY^bは、メチン基又は窒素原子を表す。

[0107] また、式(i b)～(i i i b)中、L^bは、単結合又は2価の連結基を表す。2価の連結基の例としては、2価の脂肪族基（例えば、アルキレン基、置換アルキレン基、アルケニレン基、置換アルケニレン基、アルキニレン基、及び置換アルキニレン基）、2価の芳香族基（例えば、アリーレン基、及び置換アリーレン基）、2価の複素環基、酸素原子(—O—)、硫黄原子(

—S—)、イミノ基(—NH—)、置換イミノ結合(—NR^{31'}—、ここでR^{31'}は脂肪族基、芳香族基又は複素環基)、カルボニル結合(—CO—)、及び、これらの組合せ等が挙げられる。

[0108] 2価の脂肪族基は、環状構造又は分岐構造を有していてもよい。脂肪族基の炭素数は、1~20が好ましく、1~15がより好ましく、1~10がさらに好ましい。脂肪族基は不飽和脂肪族基よりも飽和脂肪族基の方が好ましい。また、脂肪族基は、置換基を有していてもよい。置換基の例としては、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、芳香族基及び複素環基が挙げられる。

[0109] 2価の芳香族基の炭素数は、6~20が好ましく、6~15がより好ましく、6~10がさらに好ましい。また、芳香族基は置換基を有していてもよい。置換基の例としては、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、脂肪族基、芳香族基及び複素環基が挙げられる。

[0110] 2価の複素環基は、複素環として5員環又は6員環を有することが好ましい。複素環に他の複素環、脂肪族環又は芳香族環のうち1つ以上が縮合していてもよい。また、複素環基は置換基を有していてもよい。置換基の例としては、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、オキソ基(=O)、チオキソ基(=S)、イミノ基(=NH)、置換イミノ基(=N—R³²、ここでR³²は脂肪族基、芳香族基又は複素環基)、脂肪族基、芳香族基及び複素環基が挙げられる。

[0111] L^bは、単結合、アルキレン基又はオキシアルキレン構造を含む2価の連結基であってもよい。オキシアルキレン構造は、オキシエチレン構造又はオキシプロピレン構造であることがより好ましい。また、L^bは、オキシアルキレン構造を2以上繰返して含むポリオキシアルキレン構造を含んでいてもよい。ポリオキシアルキレン構造としては、ポリオキシエチレン構造又はポリオキシプロピレン構造が好ましい。ポリオキシエチレン構造は、—(OCH₂CH₂)_v—で表され、vは、2以上の整数が好ましく、2~10の整数であることがより好ましい。

[0112] 式(i b)~(i i b)中、Z^bは、酸性基を表す。

[0113] 一般式 (i i i b) 中、 R^7 、 R^8 、及び R^9 は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子（例えば、フッ素原子、塩素原子、及び、臭素原子等）、炭素数が1～6のアルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基等）、 $-Z^b$ 、又は L^b-Z^b を表す。ここで L^b 及び Z^b は、上記における L^b 及び Z^b と同義であり、好適態様も同様である。 R^7 、 R^8 、及び R^9 としては、それぞれ独立に水素原子、又は炭素数が1～3のアルキル基が好ましく、水素原子がより好ましい。

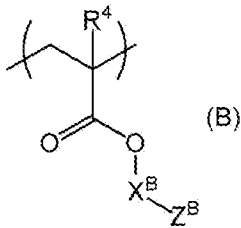
[0114] 式 (i i b) で表される単量体としては、 R^4 が水素原子又はメチル基であって、 L^b がアルキレン基であって、 Z^b がカルボン酸基であって、 Y^b がメチン基である化合物が好ましい。

式 (i i i b) で表される単量体としては、 R^7 、 R^8 、及び R^9 がそれぞれ独立に水素原子又はメチル基であって、 Z^b がカルボン酸基である化合物が好ましい。

[0115] 上述の単量体の例としては、メタクリル酸、クロトン酸、イソクロトン酸、分子内に付加重合性二重結合及びヒドロキシ基を有する化合物（例えば、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル）とコハク酸無水物との反応物、分子内に付加重合性二重結合及びヒドロキシ基を有する化合物とフタル酸無水物との反応物、分子内に付加重合性二重結合及びヒドロキシ基を有する化合物とテトラヒドロキシフタル酸無水物との反応物、分子内に付加重合性二重結合及びヒドロキシ基を有する化合物と無水トリメリット酸との反応物、分子内に付加重合性二重結合及びヒドロキシ基を有する化合物とピロメリット酸無水物との反応物、アクリル酸、アクリル酸ダイマー、アクリル酸オリゴマー、マレイン酸、イタコン酸、フマル酸、及び、4-ビニル安息香酸などが挙げられる。

[0116] より優れた本発明の効果を有する組成物が得られる点で、構成単位Bは式 (B) で表される構成単位であることが好ましい。

[化11]



式 (B) 中、 R^4 は水素原子又はアルキル基を表し、 X^B は単結合又は 2 価の連結基を表し、 Z^B は、水素原子、又は、カルボキシ基、リン酸基、スルホン酸基、フェノール性ヒドロキシ基、及び、チオール基からなる群から選択される酸性基、若しくはその誘導体基を表し、 Z^B が水素原子の場合は、 X^B は単結合を表す。

式 (B) 中、 R^4 は水素原子、又は、炭素数が 1 ~ 6 のアルキル基 (例えば、メチル基、エチル基、プロピル基等) が好ましい。

X^B の 2 価の連結基としての好適態様は、上述の L^B と同様である。すなわち、 X^B が 2 価の連結基である場合、アルキレン基又はオキシアルキレン構造を含んでもよい。オキシアルキレン構造は、オキシエチレン構造又はオキシプロピレン構造であることがより好ましい。また、 X^B は、オキシアルキレン構造を 2 以上繰返して含むポリオキシアルキレン構造を含んでもよい。ポリオキシアルキレン構造としては、ポリオキシエチレン構造又はポリオキシプロピレン構造が好ましい。ポリオキシエチレン構造は、 $-(OCH_2CH_2)_v-$ で表され、 v は、2 以上の整数が好ましく、2 ~ 10 の整数であることがより好ましい。

[0117] -構成単位 C-

本発明に用いられる樹脂 A は、本発明の効果を奏する範囲において、構成単位 C として疎水性構成単位を含有してもよい。なお、本明細書において、疎水性構成単位は、構成単位 L 1 及び構成単位 L 2 を含有する構成単位 A を有さず、かつ、酸性基を有さない。

疎水性構成単位は、好ましくは、 $C \log P$ 値が 1.2 以上の化合物 (モノマー) に由来する (対応する) 構成単位であり、より好ましくは、 $C \log$

g P値が1. 2～8の化合物に由来する構成単位である。

[0118] ClogP値は、Daylight Chemical Information System, Inc. から入手できるプログラム“CLOGP”で計算された値である。このプログラムは、Hansch, Leoのフラグメントアプローチ（下記文献参照）により算出される“計算logP”の値を提供する。フラグメントアプローチは化合物の化学構造に基づいており、化学構造を部分構造（フラグメント）に分割し、そのフラグメントに対して割り当てられたlogP寄与分を合計することにより化合物のlogP値を推算している。その詳細は以下の文献に記載されている。本発明では、プログラムCLOGP v4.82により計算したClogP値を用いる。

A. J. Leo, Comprehensive Medicinal Chemistry, Vol. 4, C. Hansch, P. G. Sammnens, J. B. Taylor and C. A. Ramsden, Eds., p. 295, Pergamon Press, 1990 C. Hansch & A. J. Leo. Substituent Constants For Correlation Analysis in Chemistry and Biology. John Wiley & Sons. A. J. Leo. Calculating logPoct from structure. Chem. Rev., 93, 1281-1306, 1993.

[0119] logPは、分配係数P (Partition Coefficient) の常用対数を意味し、ある有機化合物が油（一般的には1-オクタノール）と水の2相系の平衡でどのように分配されるかを定量的な数値として表す物性値であり、以下の式で示される。

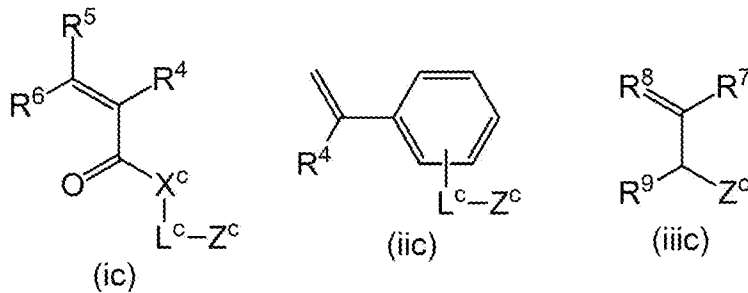
$$\log P = \log (C_{oil} / C_{water})$$

式中、C_{oil}は油相中の化合物のモル濃度を、C_{water}は水相中の化合物のモル濃度を表す。

log Pの値が0をはさんでプラスに大きくなると油溶性が増し、マイナスで絶対値が大きくなると水溶性が増すことを意味し、有機化合物の水溶性と負の相関があり、有機化合物の親疎水性を見積るパラメータとして広く利用されている。

[0120] 疎水性構成単位としては、下記一般式(i)～(iii)で表される単量体に基づく構成単位から選択される1種以上の構成単位を有することが好ましい。

[化12]



[0121] 上記式(i)～(iii)中、R⁴、R⁵、及びR⁶は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、又はアルキル基を表し、なかでも、水素原子、ハロゲン原子、又は、炭素数が1～6のアルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基等）が好ましい。

X^c及びL^cは、それぞれ、構成単位Bに含有される上述のX^b及びL^bと同義であって、好適態様も同様である。Z^cとしては、脂肪族基（例えば、アルキル基、置換アルキル基、不飽和アルキル基、置換不飽和アルキル基、）、芳香族基（例えば、アリール基、置換アリール基、アリーレン基、置換アリーレン基）、複素環基、及び、これらの組み合わせが挙げられる。これらの基には、酸素原子（-O-）、硫黄原子（-S-）、イミノ基（-NH-）、置換イミノ基（-NR³¹-、ここでR³¹は脂肪族基、芳香族基又は複素環基）、又は、カルボニル基（-CO-）が含まれていてもよい。

[0122] 脂肪族基は、環状構造又は分岐鎖構造を有していてもよい。脂肪族基の炭素数は、1～20が好ましく、1～15がより好ましく、1～10がさらに好ましい。脂肪族基には、さらに環集合炭化水素基、架橋環式炭化水素基が

含まれ、環集合炭化水素基としては、ビスクロヘキシル基、パーヒドロナフタレニル基、ビフェニル基、及び、4-シクロヘキシルフェニル基などが挙げられる。架橋環式炭化水素環としては、例えば、ピナン、ボルナン、ノルピナン、ノルボルナン、ビスクロオクタン環（ビスクロ[2.2.2]オクタン環、及び、ビスクロ[3.2.1]オクタン環等）などの2環式炭化水素環、ホモブレダン、アダマンタン、及び、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン、トリシクロ[4.3.1.1^{2,5}]ウンデカン環などの3環式炭化水素環、並びに、テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカン、及び、パーヒドロ-1,4-メタノ-5,8-メタノナフタレン環などの4環式炭化水素環などが挙げられる。また、架橋環式炭化水素環には、縮合環式炭化水素環、例えば、パーヒドロナフタレン（デカリン）、パーヒドロアントラセン、パーヒドロフェナントレン、パーヒドロアセナフテン、パーヒドロフルオレン、パーヒドロインデン、及び、パーヒドロフェナレン環などの5～8員シクロアルカン環が複数個縮合した縮合環も含まれる。

脂肪族基は不飽和脂肪族基よりも飽和脂肪族基の方が好ましい。また、脂肪族基は、置換基を有していてもよい。置換基の例としては、ハロゲン原子、芳香族基及び複素環基が挙げられる。ただし、脂肪族基は、置換基として酸性基を有さない。

[0123] 芳香族基の炭素数は、6～20が好ましく、6～15がより好ましく、6～10がさらに好ましい。また、芳香族基は置換基を有していてもよい。置換基の例としては、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基及び複素環基が挙げられる。ただし、芳香族基は、置換基として酸性基を有さない。

[0124] 複素環基は、複素環として5員環又は6員環を有することが好ましい。複素環に他の複素環、脂肪族環又は芳香族環が縮合していてもよい。また、複素環基は置換基を有していてもよい。置換基の例としては、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、オキソ基(=O)、チオキソ基(=S)、イミノ基(=NH)、置換イミノ基(=N-R³²、ここでR³²は脂肪族基、芳香族基又は複素環基)、脂肪族基、芳香族基及び複素環基が挙げられる。ただし、複素環基

は、置換基として酸性基を有さない。

[0125] 上記式 (i i i c) 中、 R^7 、 R^8 、及び R^9 は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子（例えば、フッ素、塩素、及び、臭素等）、炭素数が1～6のアルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基等）、 Z° 、又は $L^{\circ}-Z^{\circ}$ を表す。ここで L° 及び Z° は、上記におけるものと同義である。 R^7 、 R^8 、及び R^9 としては、水素原子、又は炭素数が1～3のアルキル基が好ましく、水素原子がより好ましい。

[0126] 本発明においては、式 (i c) で表される単量体として、 R^4 、 R^5 、及び R^6 が水素原子又はメチル基であって、 L° が単結合又はアルキレン基若しくはオキシアルキレン構造を含む2価の連結基であって、 X° が酸素原子又はイミノ基であって、 Z° が脂肪族基、複素環基又は芳香族基である化合物が好ましい。

また、上記式 (i i c) で表される単量体として、 R^4 が水素原子又はメチル基であって、 L° がアルキレン基であって、 Z° が脂肪族基、複素環基又は芳香族基である化合物が好ましい。

また、上記式 (i i i c) で表される単量体として、 R^7 、 R^8 、及び R^9 が水素原子又はメチル基であって、 Z° が脂肪族基、複素環基又は芳香族基である化合物が好ましい。

上記式 (i c) ~ (i i i c) で表される単量体としては、優れた重合性を有する点で、式 (i c) で表される化合物がより好ましい。なかでも、式 (i c) 中、 R^4 が水素原子又はメチル基であって、 R^5 及び R^6 が水素原子であり、 L° が単結合であり、 X° が酸素原子であり、 Z° が芳香族基である化合物（（メタ）アクリル酸エステル類）がさらに好ましく、より優れた疎水性を有し、かつ組成物がより優れた本発明の効果を有する点で、ベンジル（メタ）アクリレートがもっとも好ましい。

[0127] 式 (i c) ~ (i i i c) で表される代表的な化合物の例としては、アクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、及び、スチレン類などから選ばれるラジカル重合性化合物が挙げられる。

なお、式 (i c) ~ (i i i c) で表される代表的な化合物の例としては、特開 2 0 1 3 - 2 4 9 4 1 7 号公報の段落 0 0 8 9 ~ 0 0 9 3 に記載の化合物を参照でき、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

[0128] -構成単位 D-

さらに、樹脂 A は、画像強度などの諸性能を向上する目的で、本発明の効果を損なわない限りにおいて、構成単位 A、構成単位 B、及び、構成単位 C とは異なる、種々の機能を有する他の構成単位 D (例えば、分散物に用いられる分散媒との親和性を有する官能基などを有する構成単位) をさらに有していてもよい。

このような、他の構成単位としては、例えば、アクリロニトリル類、及び、メタクリロニトリル類などから選ばれるラジカル重合性化合物に由来の構成単位が挙げられる。

[0129] -重合性基-

また、樹脂 A は重合性基を有する樹脂 (重合性樹脂) であってもよい。重合性基としては、エチレン性不飽和結合含有基、エポキシ基、オキセタン基などの環状エーテル基、メチロール基、アルコキシメチル基、ブロックイソシアネート基等が挙げられる。

上記エチレン性不飽和結合含有基としては、ビニル基、ビニロキシ基、アリル基、メタリル基、(メタ)アクリロイル基、スチレン基 (ビニルフェニル基)、シンナモイル基及びマレイミド基が挙げられ、(メタ)アクリロイル基、スチレン基、マレイミド基が好ましく、(メタ)アクリロイル基がより好ましく、アクリロイル基が特に好ましい。

樹脂 A が重合性基を有する樹脂である場合、1 g の樹脂 A に含まれる重合性基の量 (重合性樹脂の重合性基価) は、0.01 ~ 5.0 mmol / g であることが好ましい。上限は、4.0 mmol / g 以下であることがより好ましく、3.0 mmol / g 以下であることが更に好ましく、2.0 mmol / g 以下であることがより一層好ましく、1.5 mmol / g 以下であることが特に好ましい。下限は、0.1 mmol / g 以上であることが好まし

く、 0.2 mmol/g 以上であることがより好ましい。

上記重合性樹脂の重合性基価は、後述する樹脂Bにおける重合性基価の算出方法と同様の方法により算出することができる。

[0130] 樹脂Aが重合性基を有する樹脂である場合、樹脂Aは、上述の構成単位Dとして、重合性基を有する構成単位を含んでもよい。

また、樹脂Aが星型高分子である場合、構成単位Aは後述の式(S P - 1)で表される構造と同様の構造の樹脂において、重合性基はZ¹、A¹及びP¹のいずれかに含まれていればよいが、P¹に含まれることが好ましく、P¹に構成単位Dとして含まれることが好ましい。

構成単位Dが、重合性基を有する構成単位である場合、構成単位Dは繰返し単位として含まれることが好ましい。このような繰返し単位としては、例えば、後述する式(A - 1 - 1)で表される繰返し単位が好ましく挙げられる。

[0131] 構成単位Dが重合性基を有する構成単位である場合、構成単位Dは、重合性基を有する単量体(例えば、グリシジルメタクリレート、メタクリル酸(3-エチルオキシタン-3-イル)メチル等)を単量体として用いることにより導入される。

また、上記構成単位Dは、単量体を重合して樹脂を得た後に、構成単位Bに含まれる酸性基と反応する基及び重合性基を有する化合物を樹脂と反応させることにより導入される。

例えば、構成単位Bが酸性基としてカルボキシ基を有する場合、樹脂と、エポキシ基及びエチレン性不飽和結合含有基を有する化合物を反応することにより、構成単位Bの一部を、エチレン性不飽和結合含有基を有する構成単位Dへと変更することができる。

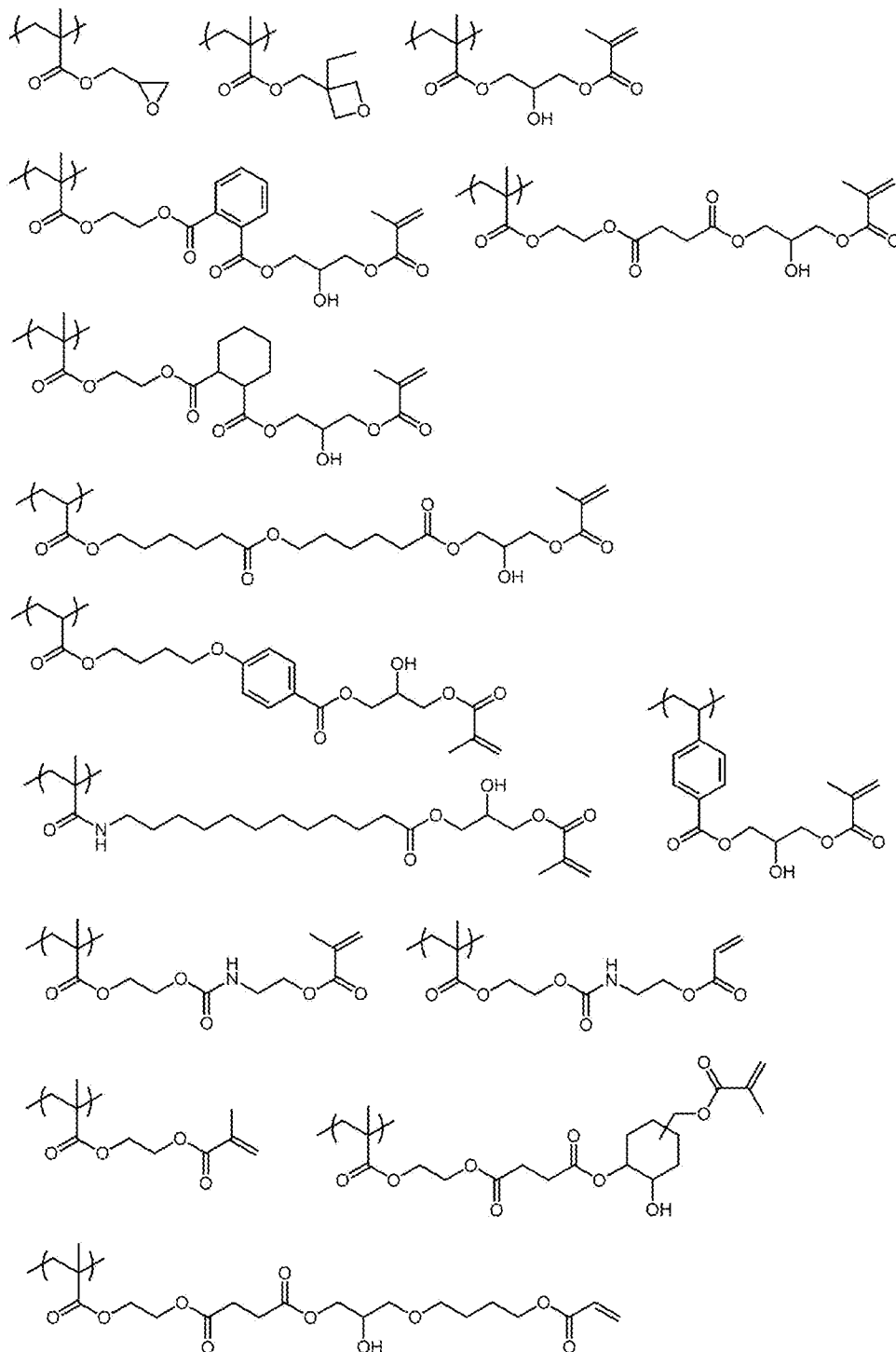
また、例えば、構成単位Bが酸性基としてフェノール性ヒドロキシ基を有する場合、樹脂と、イソシアナト基及びエチレン性不飽和結合含有基を有する化合物を反応することにより、構成単位Bの一部を、エチレン性不飽和結合含有基を有する構成単位Dへと変更することができる。

その他、樹脂がヒドロキシ基等のイソシアナト基と反応可能な基を有する構成単位を含む場合、樹脂と、イソシアナト基及びエチレン性不飽和結合含有基を有する化合物とを反応することにより、上記イソシアナト基と反応可能な基の少なくとも一部に重合性基を導入し、上記構成単位を構成単位Dとすることもできる。

また、例えば樹脂に2-(2-ブロモイソブチリルオキシ)エチルメタクリレートに由来する構成単位を導入し、塩基を作用させて脱HBrすることによりメタクリロキシ基を導入する、等の方法により構成単位Dを含む樹脂Aを得ることもできる。

[0132] 構成単位Dの具体例としては、例えば下記構造が挙げられるが、これに限定されるものではない。

[化13]



[0133] 樹脂Aは、公知の方法に基づいて合成でき、樹脂Aを合成する際に用いられる溶剤としては、例えば、エチレンジクロリド、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、アセトン、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノ

エチルエーテル、2-メトキシエチルアセテート、1-メトキシ-2-プロパノール、1-メトキシ-2-プロピルアセテート、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、トルエン、酢酸エチル、乳酸メチル、及び、乳酸エチルなどが挙げられる。これらの溶剤は単独で用いても2種以上混合して用いてもよい。

[0134] ー樹脂A中の各構成単位の含有量ー

樹脂Aの全質量に対して、上述の構成単位Aの含有量は、それぞれ、3～90質量%であることが好ましく、10～90質量%がより好ましく、30～80質量%がさらに好ましい。構成単位Aの含有量が上述の範囲内であると、組成物はより優れた本発明の効果を有する。

樹脂Aの全質量に対して、上述の構成単位Bの含有量は、それぞれ、3～90質量%であることが好ましく、10～90質量%がより好ましく、10～60質量%がさらに好ましい。構成単位Bの含有量が上述の範囲内であると、組成物はより優れた本発明の効果を有する。

また、樹脂Aの全質量に対して、構成単位Cの含有量は、3～90質量%が好ましく、5～60質量%がより好ましく、10～40質量%がさらに好ましい。構成単位Cの含有量が上記範囲内であると、組成物は、優れたパターン形成性を有する。

また、樹脂Aの全質量に対して、構成単位Dの含有量は、0～80質量%が好ましく、10～60質量%がより好ましい。構成単位Dの含有量が上記範囲内であると、組成物は、優れたパターン形成性を有する。

中でも、上記構成単位Aの含有量が、上記樹脂Aの全質量に対して、10～90質量%であり、上記構成単位Bの含有量が、上記樹脂Aの全質量に対して、10～90質量%であることが好ましい。

なお、各構成単位は1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

[0135] ー樹脂Aの重量平均分子量ー

樹脂Aの重量平均分子量は2,000～300,000が好ましく、10,000～200,000がより好ましく、12,000～100,000

がさらに好ましく、15,000～50,000が特に好ましい。樹脂Aの重量平均分子量が上述の範囲内であると、組成物は、より優れた本発明の効果を有する。

なお、樹脂Aの重量平均分子量は、後述する実施例に具体的に示す方法にて測定する。

[0136] ー樹脂Aの酸価ー

樹脂Aの酸価は、10～250mg KOH/gが好ましく、20～200mg KOH/gがより好ましく、30～180mg KOH/gが特に好ましい。樹脂Aの酸価が上述の範囲内であると、より優れた現像性を有する組成物を得ることができる。また、白色粒子の沈降をより抑制でき、粗大粒子数をより少なくすることができ、組成物の経時安定性がより向上する。

本明細書において、樹脂の酸価は、例えば、樹脂中における酸性基の平均含有量から算出することができる。また、樹脂の構成単位である酸性基を含有する構成単位の含有量を変化させることで所望の酸価を有する樹脂を得ることができる。

酸価は水酸化ナトリウム水溶液を用いた中和滴定により求めることができる。具体的には、樹脂を溶媒に溶解させた溶液に、電位差測定法を用いて水酸化ナトリウム水溶液で滴定し、樹脂の固形分1gに含まれる酸の量を算出し、次に、その値をKOH当量に換算することで求めることができる。

[0137] ーSP値ー

光散乱性及び白色粒子の分散性の観点からは、樹脂Aの溶解度パラメータ（SP値）は、20.00～21.00MPa^{0.5}であることが好ましく、20.05～20.90MPa^{0.5}であることがより好ましく、20.10～20.70MPa^{0.5}であることが更に好ましい。

樹脂Aがバインダーである場合、20.00～21.00MPa^{0.5}であることが好ましく、20.05～20.90MPa^{0.5}であることがより好ましく、20.10～20.70MPa^{0.5}であることが更に好ましい。

樹脂Aが分散剤である場合、20.00～21.00MPa^{0.5}であること

が好ましく、 $20.40 \sim 20.95 \text{ MP a}^{0.5}$ であることがより好ましく、 $20.50 \sim 20.90 \text{ MP a}^{0.5}$ であることが更に好ましい。

また、樹脂Aが分散剤であり、溶剤として後述する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）を含む場合、白色粒子の分散性の観点からは、構成単位Aに含まれる上述の高分子構造のSP値は、 $17.61 \sim 20.06 \text{ MP a}^{0.5}$ であることが好ましく、 $18.02 \sim 19.65 \text{ MP a}^{0.5}$ であることがより好ましく、 $18.43 \sim 19.24 \text{ MP a}^{0.5}$ であることが更に好ましい。

溶剤としてPGMEAとは異なる溶剤を使用する場合、構成単位Aに含まれる上述の高分子構造のSP値（好ましくは、構成単位GF及び末端構造からなる高分子構造のSP値）は、構成単位Aに含まれる上述の高分子構造のSP値と、溶剤のSP値との差が、後述の範囲となる値であることが好ましい。

本発明において、溶解度パラメータ（SP値）の値は、沖津法による値を用いる。沖津法の文献としては、沖津 俊直、日本接着学会誌、vol. 29, No. 5, 204-211 (1993) や、SP値 基礎・応用と計算方法（山本、情報機構、2005）に従う。但し、本文献に記載の方法で測定できない特別な事情がある場合は、他の方法によって測定してもよい。

[0138] ー樹脂Aの具体例ー

樹脂Aの具体例としては、後述の実施例における樹脂A-1～樹脂A-36、樹脂A-101～樹脂A-102等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0139] ー樹脂Aの合成方法及び含有量ー

なお、上記樹脂Aは、公知の方法により合成できる。

組成物中における樹脂Aの含有量は、組成物中の全固形分に対して、 $1 \sim 70$ 質量%が好ましく、 $5 \sim 50$ 質量%がより好ましく、組成物がより優れた本発明の効果を有する点で、 $10 \sim 40$ 質量%がさらに好ましい。

[0140] また、特に、樹脂Aを分散剤として組成物中に導入する場合には、組成物

中における樹脂Aの含有量は、組成物中の全固形分に対して、0.1～50質量%が好ましく、0.3～40質量%がより好ましく、より優れた現像性を有する組成物が得られる点で、0.5～30質量%がさらに好ましい。含有量を上記範囲とすることで、白色粒子の分散性もより良好となる。

[0141] [樹脂B]

本発明の組成物における膜形成成分は、上記樹脂Aとは異なる樹脂である樹脂Bを更に含むことが好ましい。

樹脂Bは、樹脂Aには該当しない樹脂であり、例えば、構成単位GFを含む構成単位Aを有しない樹脂、又は、上述の条件1及び条件2をいずれも満たさない樹脂である。

[0142] 樹脂Bは、例えば、粒子を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。ただし、樹脂Bのこのような用途は一例であって、このような用途以外の目的で使用することもできる。

本発明において、上記樹脂Aと、上記樹脂Bのうち、一方が上記粒子の分散剤であり、他方がバインダーであることが好ましい。

また、上記樹脂Aがバインダーであり、上記樹脂Bが分散剤である態様も、好ましい態様の一つである。

[0143] 本発明の組成物は、膜形成成分として含まれる樹脂の全質量に対して、分散剤としての樹脂を10質量%以上含むものであることが好ましく、20質量%以上含むものであることがより好ましく、30質量%以上含むものであることが更に好ましい。

[0144] 本発明の組成物は、分散剤としての樹脂の100質量部に対して、バインダーとしての樹脂を10～250質量部含むことが好ましく、20～225質量部含むことがより好ましく、30～200質量部含むことが更に好ましい。

また、組成物は、100質量部の上記樹脂Aに対して、上記樹脂Bを10～250質量部含むことが好ましく、20～225質量部含むことがより好ましく、30～200質量部含むことが更に好ましい。

[0145] また、下記態様 1～態様 3 に該当する組み合わせも、本発明の好ましい態様である。

(態様 1) 上記樹脂 A が楕型高分子であり、上記樹脂 B が星型高分子である。

(態様 2) 上記樹脂 A が星型高分子であり、上記樹脂 B が楕型高分子である。

(態様 3) 上記樹脂 A が楕型高分子であり、上記樹脂 B が楕型高分子である。

これらの中でも、光散乱性の観点からは、態様 1 が好ましい。

上記態様 1 において、樹脂 A がバインダーであり、樹脂 B が分散剤であることが好ましい。

上記態様 2 において、樹脂 A が分散剤であり、樹脂 B がバインダーであることが好ましい。

上記態様 3 において、樹脂 A がバインダーであり、樹脂 B が分散剤であるか、又は、樹脂 A が分散剤であり、樹脂 B がバインダーであることが好ましく、樹脂 A が分散剤であり、樹脂 B がバインダーであることがより好ましい。

[0146] ー樹脂 B の S P 値ー

樹脂 B の S P 値は、特に限定されないが、 $19.90 \sim 21.00 \text{ MP a}^{0.5}$ であることが好ましい。

樹脂 B が分散剤である場合、樹脂 B の S P 値は、 $20.30 \sim 21.00 \text{ MP a}^{0.5}$ であることが好ましく、 $20.40 \sim 20.95 \text{ MP a}^{0.5}$ であることがより好ましく、 $20.50 \sim 20.90 \text{ MP a}^{0.5}$ であることが更に好ましい。

樹脂 B がバインダーである場合、樹脂 B の S P 値は、 $19.80 \sim 20.40 \text{ MP a}^{0.5}$ であることが好ましく、 $19.90 \sim 20.30 \text{ MP a}^{0.5}$ であることがより好ましく、 $19.95 \sim 20.25 \text{ MP a}^{0.5}$ であることが更に好ましい。

光散乱性の観点からは、上記樹脂Aと、上記樹脂BとのSP値の差が、 $0.20MPa^{0.5}$ 以上であることが好ましく、 $0.30MPa^{0.5}$ 以上であることがより好ましく、 $0.40MPa^{0.5}$ 以上であることが更に好ましい。上記SP値の差の上限は $1.0MPa^{0.5}$ 以下であることが好ましく、 $0.7MPa^{0.5}$ 以下であることがより好ましく、 $0.5MPa^{0.5}$ 以下であることが更に好ましい。

上記のようにSP値に差がある樹脂A及び樹脂Bを用いることにより、相分離構造が形成されやすくなり、光散乱性が向上すると推測される。

樹脂A及び樹脂Bの少なくとも一方として、2種以上の樹脂を用いる場合、ある樹脂Aと、ある樹脂Bとの組み合わせのうち少なくとも1つの組み合わせにおいて、SP値の差が上記範囲内であることが好ましく、樹脂AにおけるSP値の平均値と、樹脂BにおけるSP値の平均値との差が上記範囲内であることがより好ましく、ある樹脂Aと、ある樹脂Bとの組み合わせのうち全ての組み合わせにおいて、SP値の差が上記範囲内であることが更に好ましい。

樹脂Aとして2以上の樹脂を含む場合、上記樹脂AにおけるSP値の平均値は、各樹脂の質量含有量で重みづけした加重平均値として算出される。

例えば、樹脂Aとしてm個の樹脂（以下、A1、A2・・・Am）を含み、A1の質量含有量がM1、A2の質量含有率がM2、Amの質量含有量がMm、A1のSP値がSP1、SP2のSP値がSP2、AmのSP値がSPmである場合、樹脂AにおけるSP値の平均値AvSPは、下記式により表される。樹脂Bとしてm個の樹脂を含む場合についても、樹脂BにおけるSP値の平均値は同様に算出される。

[数1]

$$AvSP = \frac{\sum_{i=1}^m SPiMi}{\sum_{i=1}^m Mi}$$

また、白色粒子の分散性の観点から、分散剤はバインダーよりもSP値が大きいことが好ましい。

樹脂Aよりも樹脂Bの方がSP値が大きい態様も、本発明の好ましい態様の一つである。

[0147] 樹脂Bとしては、公知の樹脂を任意に使用できる。例えば、(メタ)アクリル樹脂、(メタ)アクリルアミド樹脂、エポキシ樹脂、エン・チオール樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリフェニレン樹脂、ポリアリーレンエーテルフォスフィンオキシド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリオレフィン樹脂、環状オレフィン樹脂、ポリエステル樹脂、スチレン樹脂、シリコーン樹脂、ウレタン樹脂などが挙げられる。

[0148] 樹脂Bの重量平均分子量(Mw)は、2,000以上が好ましく、3,000以上が好ましく、4,000以上がより好ましく、5,000以上が更に好ましい。

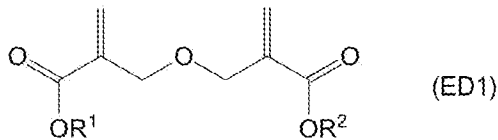
また、樹脂Bの重量平均分子量は、2,000,000以下が好ましく、1,000,000以下がより好ましく、500,000以下が更に好ましい。

[0149] 樹脂Bとしては、酸性基を有する樹脂を用いることができる。酸性基としては、例えば、カルボキシ基、リン酸基、スルホ基、フェノール性ヒドロキシ基などが挙げられ、カルボキシ基又はリン酸基が好ましく、カルボキシ基がより好ましい。酸性基を有する樹脂はアルカリ可溶性樹脂や、分散剤として用いることもできる。酸性基を有する樹脂の酸価は、30~500mg KOH/gが好ましい。下限は、50mg KOH/g以上がより好ましく、70mg KOH/g以上が更に好ましい。上限は、400mg KOH/g以下がより好ましく、200mg KOH/g以下がさらに好ましく、150mg KOH/g以下が特に好ましく、120mg KOH/g以下が最も好ましい。酸性基を有する樹脂については、特開2012-208494号公報の段落番号0558~0571(対応する米国特許出願公開第2012/0235099号明細書の段落番号0685~0700)の記載、特開2012-198408号公報の段落番号0076~0099の記載を参酌でき、これ

らの内容は本明細書に組み込まれる。

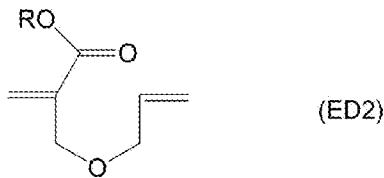
[0150] 樹脂Bとしては、下記式(ED1)で示される化合物及び/又は下記式(ED2)で表される化合物(以下、これらの化合物を「エーテルダイマー」と称することもある。)由来の繰返し単位を含む樹脂を用いることができる。

[0151] [化14]



[0152] 式(ED1)中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立して、水素原子又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15]

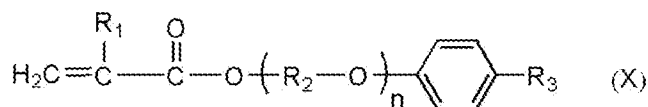


式(ED2)中、Rは、水素原子又は炭素数1~30の有機基を表す。式(ED2)の具体例としては、特開2010-168539号公報の記載を参照できる。

[0153] エーテルダイマーの具体例については、特開2013-029760号公報の段落番号0317を参照することができ、この内容は本明細書に組み込まれる。

[0154] 樹脂Bとしては、下記式(X)で示される化合物に由来する繰返し単位を含む樹脂を用いることができる。

[化16]



式(X)において、 R_1 は、水素原子又はメチル基を表し、 R_2 は炭素数2~10のアルキレン基を表し、 R_3 は、水素原子又はベンゼン環を含んでもよ

い炭素数 1～20 のアルキル基を表す。n は 1～15 の整数を表す。

[0155] また、樹脂 B は、上述の式 (1-1) で表される構成単位、及び、上述の式 (1-2) で表される構成単位よりなる群から選択される構成単位を含むことが好ましく、上述の式 (1-1) で表される構成単位を含むことがより好ましい。

式 (1-1) で表される構成単位、及び、上述の式 (1-2) で表される構成単位の好ましい態様は上述のとおりである。

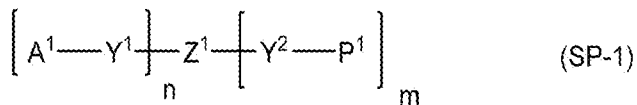
[0156] ー星型高分子ー

樹脂 B は星型高分子であることも好ましい。

星型高分子である樹脂 B は、バインダーとして用いられてもよいが、分散剤としても散られることが好ましい。

星型高分子としては、例えば、下記式 (SP-1) で表される構造の樹脂 (以下、樹脂 (SP-1) ともいう) が挙げられる。樹脂 (SP-1) は、分散剤として好ましく用いることができるが、バインダーとして用いてもよい。

[化17]



式中、Z¹ は、(m+n) 価の連結基を表し、

Y¹ 及び Y² は、それぞれ独立して単結合又は連結基を表し、

A¹ は、複素環基、酸性基、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、イソシアネート基及びヒドロキシ基から選ばれる置換基を含む基を表し、

P¹ はポリマー鎖を表し、

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

n 個の Y¹ 及び A¹ はそれぞれ同一であってもよく、異なってもよく、

m 個の Y² 及び P¹ はそれぞれ同一であってもよく、異なってもよい。

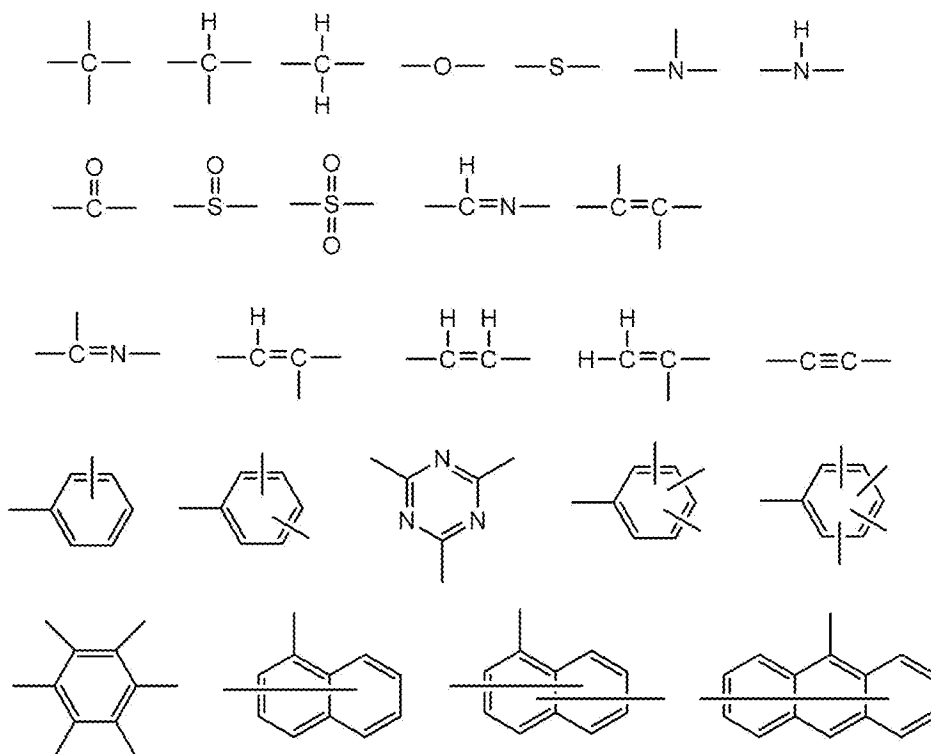
- [0157] 式 (S P - 1) の Z¹、A¹ 及び P¹ の少なくとも一つはエチレン性不飽和結合含有基を含んでいてもよい。エチレン性不飽和結合含有基としては、ビニル基、ビニロキシ基、アリル基、メタリル基、(メタ) アクリロイル基、スチレン基、シンナモイル基及びマレイミド基が挙げられ、(メタ) アクリロイル基、スチレン基、マレイミド基が好ましく、(メタ) アクリロイル基がより好ましく、アクリロイル基が特に好ましい。
- [0158] 樹脂 (S P - 1) がエチレン性不飽和結合含有基を含む場合、このような樹脂は後述する重合性樹脂に該当する。エチレン性不飽和結合含有基は、式 (S P - 1) 中の Z¹、A¹ 及び P¹ のいずれかに含まれていればよいが、P¹ に含まれていることが好ましい。また、P¹ がエチレン性不飽和結合含有基を含む場合、P¹ は、側鎖にエチレン性不飽和結合含有基を含む繰返し単位を有するポリマー鎖であることが好ましい。
- [0159] 式 (S P - 1) において、A¹ は上述した置換基を含む基を表す。置換基としては、複素環基、酸性基、塩基性窒素原子を有する基、炭素数 4 以上の炭化水素基及びヒドロキシ基が好ましく、酸性基がより好ましい。酸性基としては、カルボキシ基、スルホ基、リン酸基が挙げられ、カルボキシ基が好ましい。
- [0160] 上述した置換基は、1 つの A¹ 中に、少なくとも 1 個含まれていればよく、2 個以上を含んでいてもよい。A¹ は、上述した置換基を 1 ~ 10 個含むことが好ましく、1 ~ 6 個含むことがより好ましい。また、A¹ が表す上述した置換基を含む基としては、上述した置換基と、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、及び 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、又は、炭素数 5 ~ 10 の芳香族炭化水素基を介して 1 個以上の酸性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及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、及びエチレン性不飽和結合含有基等が挙げられる。また、上記置換基そのものがA¹であってもよい。

[0161] A¹の化学式量としては、30~2,000であることが好ましい。上限は、1,000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。

[0162] 式(SP-1)において、Z¹は、(m+n)価の連結基を表す。(m+n)価の連結基としては、1~100個の炭素原子、0~10個の窒素原子、0~50個の酸素原子、1~200個の水素原子、及び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、下記の構成単位又は以下の構成単位が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。

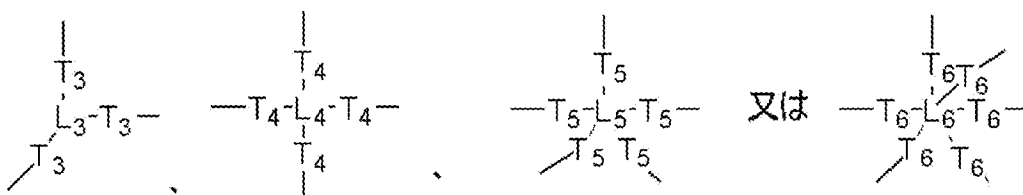
[0163] [化18]



[0164] (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、例えば、炭素数 1～20 のアルキル基、炭素数 6～16 のアリアル基、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。

[0165] Z¹ が表す (m+n) 価の連結基は、下記式のいずれかで表される基であることが好ましい。

[化19]



L₃ は 3 価の基を表す。T₃ は単結合又は 2 価の連結基を表し、3 個存在する T₃ は互いに同一であっても異なってもよい。

L₄ は 4 価の基を表す。T₄ は単結合又は 2 価の連結基を表し、4 個存在する T₄ は互いに同一であっても異なってもよい。

L₅ は 5 価の基を表す。T₅ は単結合又は 2 価の連結基を表し、5 個存在する T₅ は互いに同一であっても異なってもよい。

L₆ は 6 価の基を表す。T₆ は単結合又は 2 価の連結基を表し、6 個存在する T₆ は互いに同一であっても異なってもよい。

[0166] T₃～T₆ が表す 2 価の連結基としては、-CH₂-、-O-、-CO-、-COO-、-OCO-、-NH-、脂肪族環基、芳香族炭化水素環基、ヘテロ環基及びこれらの組み合わせからなる基が挙げられる。脂肪族環基、芳香族炭化水素環基及びヘテロ環基は、単環であってもよく、縮合環であってもよい。2 価の連結基は、上述した置換基をさらに有していてもよい。

[0167] L₃ 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。L₄ 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。L₅ が表す 5 価の基としては、上記の 2

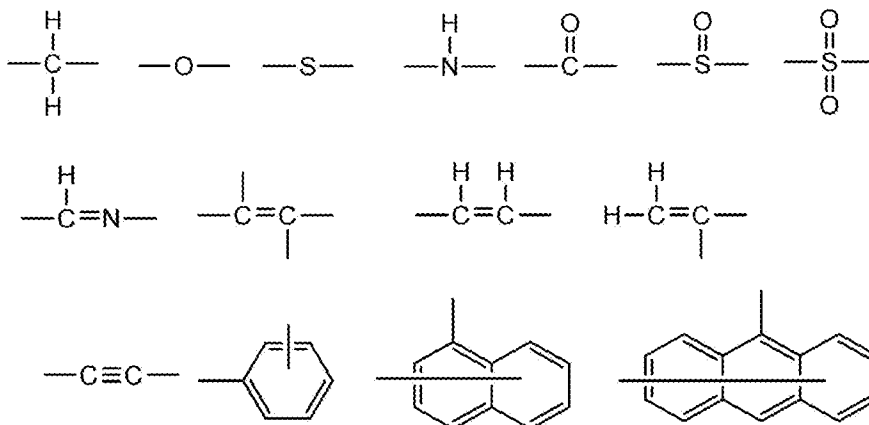
価の連結基から水素原子を3個除いた基が挙げられる。L₆が表す6価の基としては、上記の2価の連結基から水素原子を4個除いた基が挙げられる。L₃～L₆が表す3～6価の基は、上述した置換基をさらに有していてもよい。

[0168] Z¹の化学式量としては、20～3,000であることが好ましい。上限は、2,000以下であることが好ましく、1,500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。Z¹の化学式量が上記範囲であれば、組成物中での顔料の分散性を向上できる。なお、Z¹の化学式量は、構造式から計算した値である。

[0169] (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を参照でき、この内容は本明細書に組み込まれる。

[0170] 式(SP-1)において、Y¹及びY²は、それぞれ独立して単結合又は連結基を表す。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、及び0～20個の硫黄原子から成り立つ基が挙げられる。上述の基は、上述した置換基を更に有していてもよい。Y¹及びY²が表す連結基としては、下記の構成単位又は以下の構成単位が2以上組み合わせられて構成される基を挙げることができる。

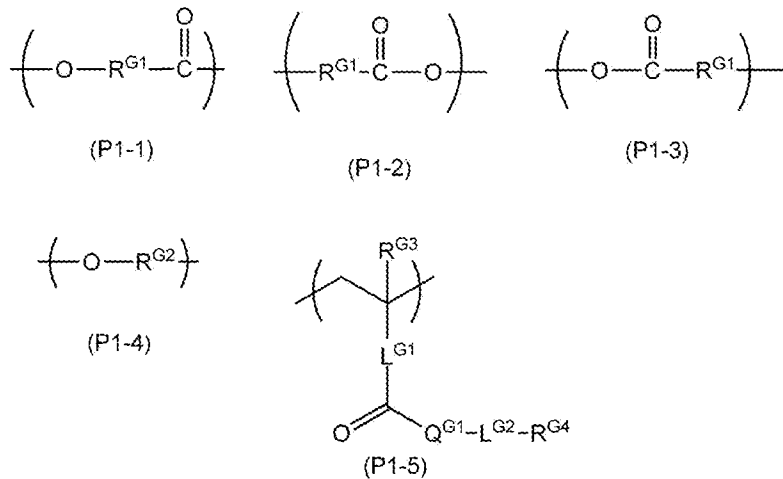
[0171] [化20]



[0172] 式(SP-1)において、P¹はポリマー鎖を表す。P¹が表すポリマー鎖としては、主鎖中に、ポリ(メタ)アクリル構造の繰返し単位、ポリエーテ

ル構造の繰返し単位、ポリエステル構造の繰返し単位、ポリアミド構造の繰返し単位、ポリイミド構造の繰返し単位、ポリイミン構造の繰返し単位及びポリウレタン構造の繰返し単位から選ばれる少なくとも1種の構造の繰返し単位を有するポリマー鎖であることが好ましい。また、P¹が表すポリマー鎖は、下記式(P1-1)～(P1-5)で表される繰返し単位を含むポリマー鎖であることが好ましい。

[化21]



[0173] 上記式において、R^{G1}及びR^{G2}は、それぞれアルキレン基を表す。R^{G1}及びR^{G2}で表されるアルキレン基としては、炭素数1～20の直鎖状又は分岐状のアルキレン基が好ましく、炭素数2～16の直鎖状又は分岐状のアルキレン基がより好ましく、炭素数3～12の直鎖状又は分岐状のアルキレン基が更に好ましい。アルキレン基は置換基を有していてもよい。置換基としては、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、エチレン性不飽和結合含有基等が挙げられる。

上記式において、R^{G3}は、水素原子又はメチル基を表す。

上記式において、Q^{G1}は、-O-又は-NH-を表し、L^{G1}は、単結合又はアリーレン基を表し、L^{G2}は、単結合又は2価の連結基を表す。Q^{G1}は、-O-であることが好ましい。L^{G1}は、単結合であることが好ましい。L^{G2}

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）、 $-NH-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-S-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-CONH-$ 、及びこれらの2以上を組み合わせる基が挙げられる。

R^{G4} は、水素原子又は置換基を表す。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、アリーロキシ基、ヘテロアリーロキシ基、アルキルチオエーテル基、アリールチオエーテル基、ヘテロアリールチオエーテル基、エチレン性不飽和結合含有基、酸性基等が挙げられる。

[0174] P^1 における、前述の繰返し単位の繰返し数は、3～2,000であることが好ましい。上限は、1,500以下であることが好ましく、1,000以下であることがより好ましい。下限は、5以上であることが好ましく、7以上であることがより好ましい。また、 P^1 は、側鎖にエチレン性不飽和結合含有基を含む繰返し単位を有するポリマー鎖であることが好ましい。また、 P^1 を構成する全繰返し単位中における、エチレン性不飽和結合含有基を側鎖に含む繰返し単位の割合は、1モル%以上であることが好ましく、2モル%以上であることがより好ましく、3モル%以上であることが更に好ましい。上限は、100モル%とすることができる。また、 P^1 が側鎖にエチレン性不飽和結合含有基を含む繰返し単位を有するポリマー鎖である場合において、 P^1 は側鎖にエチレン性不飽和結合含有基を含む繰返し単位の他に、他の繰返し単位を含むことも好ましい。他の繰返し単位としては、側鎖に酸性基を含む繰返し単位などが挙げられる。 P^1 が側鎖にエチレン性不飽和結合含有基を含む繰返し単位の他に、さらに側鎖に酸性基を含む繰返し単位を含むことで、フォトリソグラフィ法でパターン形成した際において、現像残渣の発生をより効果的に抑制できる。 P^1 が側鎖に酸性基を含む繰返し単位を含む場合、 P^1 を構成する全繰返し単位中における、酸性基を側鎖に含む繰返し単位の割合は、50モル%以下であることが好ましく、2～48モル%であることがよ

り好ましく、4～46モル%であることが更に好ましい。

[0175] P¹が表すポリマー鎖の重量平均分子量は、1,000以上であることが好ましく、1,000～10,000であることがより好ましい。上限は、9,000以下であることが好ましく、6,000以下であることがより好ましく、3,000以下であることが更に好ましい。下限は、1,200以上であることが好ましく、1,400以上であることがより好ましい。なお、P¹の重量平均分子量は、同ポリマー鎖の導入に用いた原料の重量平均分子量から算出した値である。

[0176] 樹脂(SP-1)の具体例としては、特開2013-043962号公報の段落番号0196～0209に記載された高分子化合物C-1～C-31、特開2014-177613号公報の段落番号0256～0269に記載された高分子化合物(C-1)～(C-61)、国際公開第2018/163668号の段落番号0061に記載された構造の樹脂が挙げられ、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

[0177] 一橢形高分子一

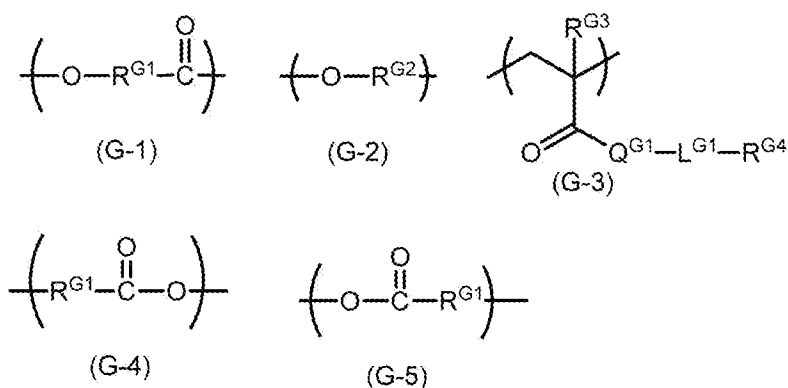
樹脂Bとしては、橢型高分子を用いることもできる。

樹脂Bが橢型高分子であることにより、側鎖(グラフト鎖)による立体障害により、組成物中での粒子の凝集などをより効果的に抑制でき、優れた保存安定性が得られる。また、製膜時に膜中に相分離構造を形成しやすくできる。グラフト鎖を有する繰返し単位を含む樹脂Bは、分散剤として用いてもよく、バインダーとして用いてもよい。

[0178] 本発明において、グラフト鎖とは、橢型高分子の主鎖から枝分かれして伸びるポリマー鎖のことを意味する。グラフト鎖の長さについては特に制限されないが、グラフト鎖が長くなると立体反発効果が高くなり、粒子の分散性を高めたり、相分離構造を形成しやすくできる。グラフト鎖としては、水素原子を除いた原子数が40～10,000であることが好ましく、水素原子を除いた原子数が50～2,000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。

[0179] グラフト鎖は、ポリエステル構造の繰返し単位、ポリエーテル構造の繰返し単位、ポリ（メタ）アクリル構造の繰返し単位、ポリウレタン構造の繰返し単位、ポリウレア構造の繰返し単位及びポリアミド構造の繰返し単位から選ばれる少なくとも1種の構造の繰返し単位を含むことが好ましく、ポリエステル構造の繰返し単位、ポリエーテル構造の繰返し単位及びポリ（メタ）アクリル構造の繰返し単位から選ばれる少なくとも1種の構造の繰返し単位を含むことがより好ましく、ポリエステル構造の繰返し単位を含むことが更に好ましい。ポリエステル構造の繰返し単位としては、下記の式（G-1）、式（G-4）又は式（G-5）で表される構造の繰返し単位が挙げられる。また、ポリエーテル構造の繰返し単位としては、下記の式（G-2）で表される構造の繰返し単位が挙げられる。また、ポリ（メタ）アクリル構造の繰返し単位としては、下記の式（G-3）で表される構造の繰返し単位が挙げられる。

[化22]



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

上記式において、 $\text{R}^{\text{G}3}$ は、水素原子又はメチル基を表す。

上記式において、 $\text{Q}^{\text{G}1}$ は、 $-\text{O}-$ 又は $-\text{NH}-$ を表し、 $\text{L}^{\text{G}1}$ は、単結合又は2価の連結基を表す。2価の連結基としては、アルキレン基（好ましくは

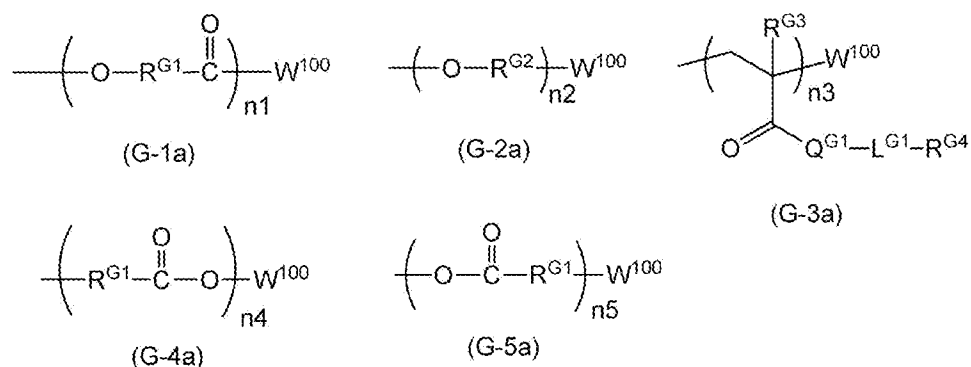
炭素数 1～12 のアルキレン基)、アルキレンオキシ基 (好ましくは炭素数 1～12 のアルキレンオキシ基)、オキシアルキレンカルボニル基 (好ましくは炭素数 1～12 のオキシアルキレンカルボニル基)、アリーレン基 (好ましくは炭素数 6～20 のアリーレン基)、 $-NH-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $OCO-$ 、 $-S-$ 及びこれらの 2 以上を組み合わせる基が挙げられる。

R^{G4} は、水素原子又は置換基を表す。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。

[0180] グラフト鎖の末端構造としては、特に限定されない。水素原子であってもよく、置換基であってもよい。置換基としては、アルキル基、アリール基、ヘテロアリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロアリールオキシ基、アルキルチオエーテル基、アリールチオエーテル基、ヘテロアリールチオエーテル基等が挙げられる。なかでも、粒子の分散性向上などの観点から、立体反発効果を有する基が好ましく、炭素数 5～24 のアルキル基又はアルコキシ基が好ましい。アルキル基及びアルコキシ基は、直鎖状、分岐状、及び、環状のいずれでもよく、直鎖状又は分岐状が好ましい。

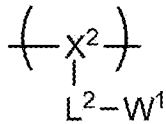
[0181] グラフト鎖としては、下記式 (G-1a)、式 (G-2a)、式 (G-3a)、式 (G-4a) 又は式 (G-5a) で表される構造であることが好ましい。

[化23]



- [0182] 上記式において、 R^{G1} 及び R^{G2} は、それぞれアルキレン基を表し、 R^{G3} は、水素原子又はメチル基を表し、 Q^{G1} は、 $-O-$ 又は $-NH-$ を表し、 L^{G1} は、単結合又は2価の連結基を表し、 R^{G4} は、水素原子又は置換基を表し、 W^{100} は水素原子又は置換基を表す。 $n1 \sim n5$ は、それぞれ独立して2以上の整数を表す。 $R^{G1} \sim R^{G4}$ 、 Q^{G1} 、 L^{G1} については、式(G-1)～(G-5)で説明した $R^{G1} \sim R^{G4}$ 、 Q^{G1} 、 L^{G1} と同義であり、好ましい範囲も同様である。
- [0183] 式(G-1a)～(G-5a)において、 W^{100} は置換基であることが好ましい。置換基としては、アルキル基、アリール基、ヘテロアリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロアリールオキシ基、アルキルチオエーテル基、アリールチオエーテル基、ヘテロアリールチオエーテル基等が挙げられる。なかでも、顔料などの分散性向上の観点から、立体反発効果を有する基が好ましく、炭素数5～24のアルキル基又はアルコキシ基が好ましい。アルキル基及びアルコキシ基は、直鎖状、分岐状、及び、環状のいずれでもよく、直鎖状又は分岐状が好ましい。
- [0184] 式(G-1a)～(G-5a)において、 $n1 \sim n5$ は、それぞれ2～100の整数が好ましく、2～80の整数がより好ましく、8～60の整数が更に好ましい。
- [0185] 式(G-1a)において、 $n1$ が2以上の場合における各繰返し単位中の R^{G1} 同士は、同一であってもよく、異なってもよい。また、 R^{G1} が異なる繰返し単位を2種以上含む場合においては、各繰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-5a)においても同様である。
- [0186] グラフト鎖を有する繰返し単位としては、下記式(A-1-2)で表される繰返し単位が挙げられる。

[化24]



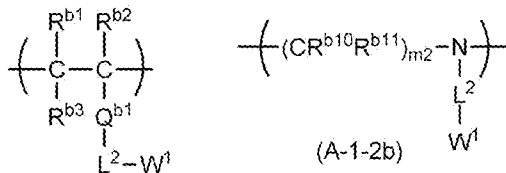
(A-1-2)

[0187] 式(A-1-2)において、X²は繰返し単位の主鎖（楯型高分子の主鎖に含まれる構造）を表し、L²は単結合又は2価の連結基を表し、W¹はグラフト鎖を表す。

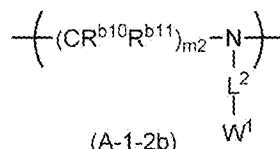
[0188] 式(A-1-2)におけるX²が表す繰返し単位の主鎖としては、後述する式(A-1-1)のX¹で説明した構造が挙げられ、好ましい範囲も同様である。式(A-1-2)におけるL²が表す2価の連結基としては、アルキレン基（好ましくは炭素数1~12のアルキレン基）、アリーレン基（好ましくは炭素数6~20のアリーレン基）、-NH-、-SO-、-SO₂-、-CO-、-O-、-COO-、OCO-、-S-及びこれらの2以上を組み合わせる基が挙げられる。式(A-1-2)におけるW¹が表すグラフト鎖としては、上述したグラフト鎖が挙げられる。

[0189] 式(A-1-2)で表される繰返し単位の具体例としては、下記式(A-1-2a)で表される繰返し単位、下記式(A-1-2b)で表される繰返し単位などが挙げられる。

[化25]



(A-1-2a)



(A-1-2b)

[0190] 式(A-1-2a)において、R^{b1}~R^{b3}は、それぞれ独立して水素原子又はアルキル基を表し、Q^{b1}は、-CO-、-COO-、-OCO-、-CONH-又はフェニレン基を表し、L²は、単結合又は2価の連結基を表し、W¹はグラフト鎖を表す。R^{b1}~R^{b3}が表すアルキル基の炭素数は、1~10

が好ましく、1～3がより好ましく、1が更に好ましい。Q^{b1}は、-COO-又は-CONH-であることが好ましく、-COO-であることがより好ましい。

[0191] 式(A-1-2b)において、R^{b10}及びR^{b11}は、それぞれ独立して水素原子又はアルキル基を表し、m₂は1～5の整数を表し、L²は、単結合又は2価の連結基を表し、W¹はグラフト鎖を表す。R^{b10}及びR^{b11}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。

[0192] グラフト鎖を有する繰返し単位の重量平均分子量(M_w)は、1,000以上であることが好ましく、1,000～10,000であることがより好ましく、1,000～7,500であることが更に好ましい。なお、本発明において、グラフト鎖を有す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、グラフト鎖を有する繰返し単位は、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グラフト鎖を有す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グラフト鎖を有する繰返し単位に該当する。

[0193] 樹脂Bは重合性基を有する樹脂(以下、重合性樹脂ともいう)であってもよい。重合性樹脂は、例えば、上述の楕型高分子、又は、上述の星型高分子であってもよい。重合性基としては、エチレン性不飽和結合含有基やエポキシ基、オキセタン基などの環状エーテル基、メチロール基、アルコキシメチル基、ブロックイソシアネート基等が挙げられる。重合性樹脂を用いることで、硬化後の膜において、相分離が過剰に進行することを抑制できる。重合性樹脂の重合性基含有基量(「重合性樹脂の重合性基価」ともいう。)は、0.01～5.0mmol/gであることが好ましい。上限は、4.0mmol/g以下であることがより好ましく、3.0mmol/g以下であることが更に好ましく、2.0mmol/g以下であることがより一層好ましく、1.5mmol/g以下であることが特に好ましい。下限は、0.1mm

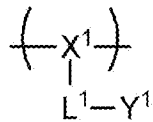
○ l / g 以上であることが好ましく、0.2 mmol / g 以上であることがより好ましい。重合性樹脂の重合性基量とは、重合性樹脂の固形分 1 g あたりの重合性基のモル量を表した数値である。重合性樹脂の重合性基価は、重合性樹脂の合成に用いた原料から算出できるものについては仕込みの原料から算出した値を用いる。また、重合性樹脂の重合性基価について、重合性樹脂の合成に用いた原料から算出ができないものについては、例えばエチレン性不飽和含有基の場合、加水分解法を用いて測定した値を用いる。具体的には、アルカリ処理によって重合性樹脂から重合性基部位の低分子成分 (a) を取り出し、その含有量を高速液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、重合性樹脂から重合性基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。

重合性樹脂の重合性基価 [mmol / g] = (低分子成分 (a) の含有量 [ppm] / 低分子成分 (a) の分子量 [g / mol]) / (重合性樹脂の秤量値 [g] × (重合性樹脂の固形分濃度 [質量%] / 100) × 10)

[0194] 重合性樹脂としては、重合性基を側鎖に有する繰返し単位を含む樹脂、上述した式 (SP-1) で表される樹脂であって、Z¹、A¹及びP¹の少なくとも一つが重合性基を含む構造の樹脂などが挙げられる。

[0195] 重合性基を側鎖に有する繰返し単位としては、下記式 (A-1-1) で表される繰返し単位が挙げられる。下記式 (A-1-1) で表される繰返し単位を含む樹脂は、分散剤として用いてもよく、バインダーとして用いてもよい。重合性樹脂において、重合性基を有する繰返し単位の含有量は、重合性樹脂の全繰返し単位中 10 モル%以上であることが好ましく、10~80 モル%であることがより好ましく、20~70 モル%であることが更に好ましい。

[化26]



(A-1-1)

[0196] 式 (A-1-1) において、 X^1 は繰返し単位の主鎖を表し、 L^1 は単結合又は2価の連結基を表し、 Y^1 は重合性基を表す。

[0197] 式 (A-1-1) において、 X^1 が表す繰返し単位の主鎖としては、特に限定はない。公知の重合可能なモノマーから形成される連結基であれば特に制限ない。例えば、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、原料素材の入手性や製造適性の観点からポリ(メタ)アクリル系連結基、ポリアルキレンイミン系連結基が好ましく、ポリ(メタ)アクリル系連結基がより好ましい。

[0198] 式 (A-1-1) において、 L^1 が表す2価の連結基としては、アルキレン基(好ましくは炭素数1~12のアルキレン基)、アルキレンオキシ基(好ましくは炭素数1~12のアルキレンオキシ基)、オキシアルキレンカルボニル基(好ましくは炭素数1~12のオキシアルキレンカルボニル基)、アリーレン基(好ましくは炭素数6~20のアリーレン基)、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{S}-$ 及びこれらの2以上を組み合わせてなる基が挙げられる。アルキレン基、アルキレンオキシ基におけるアルキレン基、オキシアルキレンカルボニル基におけるアルキレン基は、直鎖状、分岐状、及び、環状のいずれでもよく、直鎖状又は分岐状が好ましい。また、アルキレン基、アルキレンオキシ基におけるアルキレン基、オキシアルキレンカルボニル基におけるアルキレン基は、置換基を有していてもよく、無置換であってもよい。置換基としては、ヒドロキシ基、アルコキシ基などが挙げられ、製造適性の観点からヒドロキシ基が

好ましい。

[0199] 式(A-1-1)において、Y¹が表す重合性基としては、エチレン性不飽和結合含有基及び環状エーテル基が挙げられ、エチレン性不飽和結合含有基であることが好ましい。エチレン性不飽和結合含有基としては、ビニル基、ビニロキシ基、アリル基、メタリル基、(メタ)アクリロイル基、スチレン基、シンナモイル基及びマレイミド基が挙げられ、(メタ)アクリロイル基、スチレン基、マレイミド基が好ましく、(メタ)アクリロイル基がより好ましく、アクリロイル基が特に好ましい。

[0200] 上記式(A-1-1)で表される繰返し単位を含む樹脂は、更にグラフト鎖を有する繰返し単位を含んでいてもよい。グラフト鎖を有する繰返し単位としては、上述した式(A-1-2)で表される繰返し単位などが挙げられる。重合性樹脂において、グラフト鎖を有する繰返し単位の含有量は、重合性樹脂の全繰返し単位中1.0~60モル%であることが好ましく、1.5~50モル%であることがより好ましい。

[0201] 上記式(A-1-1)で表される繰返し単位を含む樹脂は、更に酸性基を有する繰返し単位を含んでいてもよい。酸性基を有する繰返し単位の含有量は、重合性樹脂の全繰返し単位中80モル%以下であることが好ましく、10~80モル%がより好ましい。

[0202] 樹脂Bは、市販品としても入手可能であり、そのような具体例としては、ビックケミー社製のDisperbykシリーズ(例えば、Disperbyk-111、2001など)、日本ルーブリゾール(株)製のソルスパーズシリーズ(例えば、ソルスパーズ20000、76500など)、味の素ファインテクノ(株)製のアジスパーシリーズ等が挙げられる。また、特開2012-137564号公報の段落番号0129に記載された製品、特開2017-194662号公報の段落番号0235に記載された製品を樹脂Bとして用いることもできる。

[0203] 樹脂Bの含有量は、組成物の全固形分中0.1~60質量%であることが好ましい。下限は、1質量%以上が好ましく、5質量%以上がより好ましい

。上限は、50質量%以下が好ましく、45質量%以下がより好ましい。

[0204] また、組成物に用いられる樹脂は、樹脂の全質量に対して重合性樹脂（好ましくはエチレン性不飽和結合含有基を含む樹脂）を10質量%以上含むものであることが好ましく、20質量%以上含むものであることがより好ましく、30質量%以上含むものであることが更に好ましい。

[0205] 組成物中における分散剤として用いられる樹脂の含有量は、上述した白色粒子100質量部に対して5～150質量部であることが好ましい。上限は、140質量部以下であることが好ましく、125質量部以下であることがより好ましく、100質量部以下であることが更に好ましい。下限は、10質量部以上であることが好ましく、15質量部以上であることがより好ましく、25質量部以上であることが更に好ましい。

[0206] また、本発明の組成物は、重合性基を有する樹脂と、重合性基を有しない樹脂とを含むことも好ましい。この態様によれば重合性相分離により相分離がより進行しやすくなる。この場合、重合性基を有する樹脂の含有量は、重合性基を有さない樹脂の100質量部に対して5～90質量部であることが好ましい。上限は、85質量部以下であることが好ましく、80質量部以下であることがより好ましく、70質量部以下であることが更に好ましい。下限は、10質量部以上であることが好ましく、15質量部以上であることがより好ましく、25質量部以上であることが更に好ましい。

[0207] <重合性モノマー>

重合性モノマーとしては、ラジカル、酸又は熱により架橋可能な公知の化合物を用いることができる。例えば、エチレン性不飽和結合含有基を有する化合物、環状エーテル基を有する化合物等が挙げられる。エチレン性不飽和結合含有基としては、ビニル基、(メタ)アリル基、(メタ)アクリロイル基などが挙げられる。環状エーテル基としては、エポキシ基、オキセタニル基などが挙げられる。重合性モノマーは、ラジカル重合性モノマー又はカチオン重合性モノマーが好ましく、ラジカル重合性モノマーがより好ましい。

[0208] また、本発明で用いられる重合性モノマーは環構造を含む重合性モノマー

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

[0209] ラジカル重合性モノマーとしては、ラジカル作用により重合可能な化合物であればよく、特に限定はない。ラジカル重合性モノマーとしては、エチレン性不飽和結合含有基を有する化合物が好ましく、エチレン性不飽和結合含有基を2個以上有する化合物がより好ましく、エチレン性不飽和結合含有基を3個以上有する化合物が更に好ましい。エチレン性不飽和結合含有基の個数の上限は、たとえば、15個以下が好ましく、6個以下がより好ましい。エチレン性不飽和結合含有基としては、ビニル基、スチリル基（ビニルフェニル基）、（メタ）アリル基、（メタ）アクリロイル基などが挙げられ、（メタ）アクリロイル基が好ましい。ラジカル重合性モノマーは、3～15官能の（メタ）アクリレート化合物であることが好ましく、3～6官能の（メタ）アクリレート化合物であることがより好ましい。また、ラジカル重合性モノマーは環構造を含むものであることも好ましい。

[0210] ラジカル重合性モノマーの分子量は、200～3,000であることが好

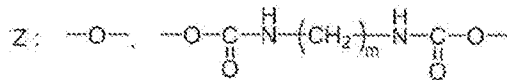
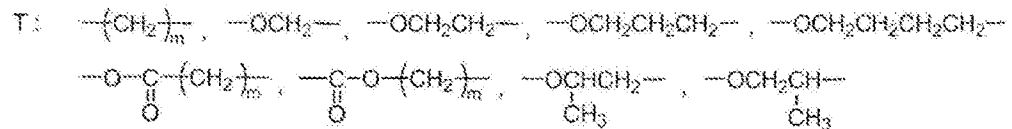
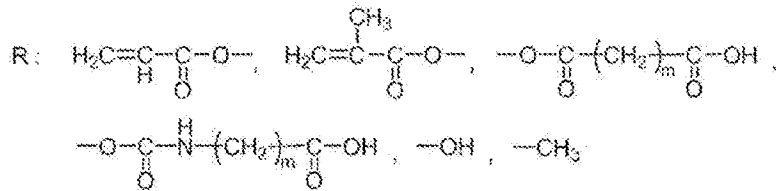
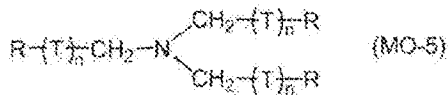
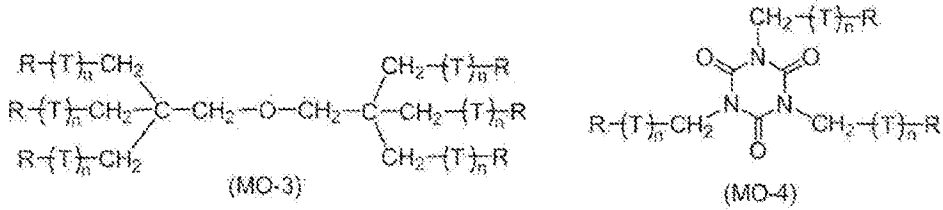
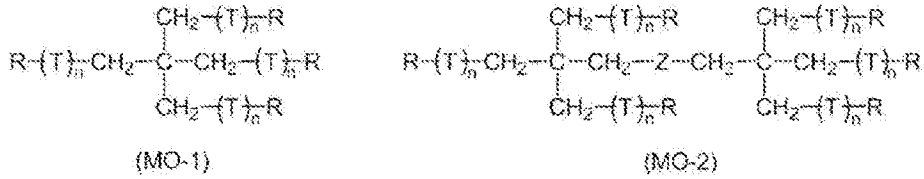
ましい。分子量の上限は、2,500以下が好ましく、2,000以下が更に好ましい。分子量の下限は、250以上が好ましく、300以上が更に好ましい。

[0211] ラジカル重合性モノマーは、少なくとも1個の付加重合可能なエチレン基を有する、常圧下で100℃以上の沸点を持つエチレン性不飽和結合含有基を持つ化合物であることも好ましい。その例としては、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート等の単官能のアクリレートやメタクリレート；ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールエタントリ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、ヘキサンジオール(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(アクリロイルオキシプロピル)エーテル、トリ(アクリロイルオキシエチル)イソシアヌレート及びこれらの混合物を挙げることができ、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレートであることが好ましい。

[0212] ラジカル重合性モノマーとしては、式(MO-1)～式(MO-5)で表される化合物も好適に用いることができる。なお、式中、Tがオキシアルキレン基の場合には、Tにおける炭素原子側の末端がRに結合する。

[0213]

[化27]



[0214] 上記式において、nは0～14であり、mは1～8である。同一分子内に複数存在するR、T、は、各々同一であっても、異なってもよい。式(MO-1)～(MO-5)で表される化合物の各々において、複数存在するRの少なくとも1つは、-OC(=O)CH=CH₂、又は、-OC(=O)C(CH₃)=CH₂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。

[0215] ラジカル重合性モノマーとしては、ジペンタエリスリトールトリアクリレート(市販品としてはKAYARAD D-330;日本化薬(株)製)、ジペンタエリスリトールテトラアクリレート(市販品としてはKAYARA

D 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)、及びこれらの (メタ) アクリロイル基がエチレングリコール及び/又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; 東亜合成製)、ペンタエリスリトールテトラアクリレート (新中村化学工業 (株) 製、NK エステル A-TMMT)、1,6-ヘキサジオールジアクリレート (日本化薬 (株) 製、KAYARAD HDDA)、KAYARAD RP-1040 (日本化薬 (株) 製)、アロニックス TO-2349 (東亜合成 (株) 製)、NK オリゴUA-7200 (新中村化学工業 (株) 製)、8UH-1006、8UH-1012 (大成ファインケミカル (株) 製)、ライトアクリレート POB-A0 (共栄社化学 (株) 製) などを用いることもできる。

[0216] また、ラジカル重合性モノマーとして、トリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパンプロピレンオキシ変性トリ (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。

[0217] ラジカル重合性モノマーは、カルボキシ基、スルホ基、リン酸基等の酸性基を有していてもよい。酸性基を有するラジカル重合性モノマーとしては、脂肪族ポリヒドロキシ化合物と不飽和カルボン酸とのエステルなどが挙げられる。市販品としては、例えば、東亜合成株式会社製のアロニックスシリーズのM-305、M-510、M-520などが挙げられる。酸性基を有するラジカル重合性モノマーの酸価は、0.1~40mg KOH/gが好ましい。下限は5mg KOH/g以上が好ましい。上限は、30mg KOH/g以下が好ましい。

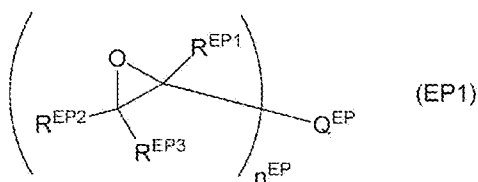
[0218] カチオン重合性モノマーとしては、カチオン重合性基を有する化合物が挙げられる。カチオン重合性基としては、エポキシ基、オキセタニル基などの環状エーテル基などが挙げる。カチオン重合性モノマーは、環状エーテル基を有する化合物であることが好ましく、エポキシ基を有する化合物（エポキシ化合物ともいう）であることがより好ましい。

[0219] カチオン重合性モノマーの分子量は、200~3,000であることが好ましい。分子量の上限は、2,500以下が好ましく、2,000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。

[0220] エポキシ化合物としては、1分子内にエポキシ基を1個以上有する化合物が挙げられ、エポキシ基を2個以上有する化合物が好ましい。エポキシ基は、1分子内に1~100個有することが好ましい。エポキシ基の上限は、例えば、10個以下とすることもでき、5個以下とすることもできる。エポキシ基の下限は、2個以上が好ましい。

[0221] エポキシ化合物としては、下記式（EP1）で表される化合物が挙げられる。

[化28]



[0222] 式 (EP1) 中、 $R^{EP1} \sim R^{EP3}$ は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子又はアルキル基を表す。アルキル基は、環状構造を有するものであってもよく、また、置換基を有していてもよい。 R^{EP1} と R^{EP2} 、 R^{EP2} と R^{EP3} は、互いに結合して環構造を形成していてもよい。 Q^{EP} は単結合又は n^{EP} 価の有機基を表す。 $R^{EP1} \sim R^{EP3}$ は、 Q^{EP} と結合して環構造を形成していてもよい。 n^{EP} は 2 以上の整数を表し、好ましくは 2 ~ 10 であり、より好ましくは 2 ~ 6 である。但し Q^{EP} が単結合の場合、 n^{EP} は 2 である。 $R^{EP1} \sim R^{EP3}$ 、 Q^{EP} の詳細について、特開 2014-089408 号公報の段落番号 0087 ~ 0088 の記載を参酌でき、この内容は本明細書に組み込まれる。式 (EP1) で表される化合物の具体例としては、特開 2014-089408 号公報の段落 0090 に記載の化合物、特開 2010-054632 号公報の段落番号 0151 に記載の化合物が挙げられ、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

[0223] カチオン重合性モノマーとしては、市販品を用いることもできる。例えば、(株) ADEKA 製のアデカグリシロールシリーズ (例えば、アデカグリシロール ED-505 など)、(株) ダイセル製のエポリドシリーズ (例えば、エポリド GT401 など) などが挙げられる。

[0224] 重合性モノマーの含有量は、組成物の全固形分中 0.1 ~ 40 質量% が好ましい。下限は、0.5 質量% 以上が好ましく、1 質量% 以上がより好ましい。上限は、30 質量% 以下が好ましく、20 質量% 以下がより好ましい。重合性モノマーは、1 種単独で用いてもよいし、2 種以上を併用してもよい。重合性モノマーを 2 種以上併用する場合は、合計量が上記範囲となることが好ましい。また、重合性モノマーを 2 種併用する場合は、ラジカル重合性モノマーのみを 2 種以上用いてもよく、ラジカル重合性モノマーとカチオン

重合性モノマーとを併用してもよい。

[0225] また、重合性モノマーと樹脂との合計の含有量は、組成物の全固形分中10～90質量%が好ましい。上限は、80質量%以下が好ましく、75質量%以下がより好ましい。下限は、20質量%以上が好ましく、30質量%以上がより好ましい。

[0226] また、重合性モノマーと樹脂との比率は、樹脂100質量部に対して重合性モノマーが10～400質量部であることが好ましい。下限は、15質量部以上が好ましく、20質量部以上がより好ましい。上限は、380質量部以下が好ましく、350質量部以下がより好ましい。

[0227] <溶剤>

本発明の組成物は、溶剤を含有する。溶剤としては、有機溶剤が挙げられる。溶剤は、各成分の溶解性や組成物の塗布性を満足すれば基本的には特に制限はない。有機溶剤としては、エステル系溶剤、ケトン系溶剤、アルコール系溶剤、アミド系溶剤、エーテル系溶剤、炭化水素系溶剤などが挙げられる。これらの詳細については、国際公開第2015/166779号の段落番号0223の記載を参酌でき、この内容は本明細書に組み込まれる。また、環状アルキル基が置換したエステル系溶剤、環状アルキル基が置換したケトン系溶剤も好ましく用いることもできる。有機溶剤の具体例としては、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸シクロヘキシル、エチレンジクロライド、テトラヒドロフラン、トルエン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、アセチルアセトン、ジアセトンアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、3-メトキシプロパノール、メトキシメトキシエタノール、ジエチレングリコールモノメチルエー

テル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、3-メトキシプロピルアセテート、N, N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、 γ -ブチロラクトン、乳酸メチル、乳酸エチル、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。

[0228] 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）。

[0229] 有機溶剤から金属等の不純物を除去する方法としては、例えば、蒸留（分子蒸留や薄膜蒸留等）やフィルタを用いたろ過を挙げることができる。ろ過に用いるフィルタのフィルタ孔径としては、10 μ m以下が好ましく、5 μ m以下がより好ましく、3 μ m以下が更に好ましい。フィルタの材質は、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレン又はナイロンが好ましい。

[0230] 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。

[0231] 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。

[0232] 溶剤のSP値は、17.00~24.00MPa^{0.5}であることが好ましく、18.00~22.00MPa^{0.5}であることがより好ましく、18.50~20.00MPa^{0.5}であることがより好ましい。

S P 値が上記範囲内である溶剤としては、例えば、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（18.83）、プロピレングリコールモノメチルエーテル（23.57）、シクロヘキサノン（20.47）、シクロペンタノン（21.25）、酢酸ブチル（19.84）等が挙げられる。括弧内の数値は、それぞれの溶剤のS P 値を表す。

また、白色粒子の分散性の観点からは溶剤のS P 値と、上述の構成単位Aに含まれる高分子構造のS P 値との差は、 $0.00 \sim 1.23 \text{ MP a}^{0.5}$ であることが好ましく、 $0.00 \sim 0.82 \text{ MP a}^{0.5}$ であることがより好ましく、 $0.00 \sim 0.41 \text{ MP a}^{0.5}$ であることがより好ましい。

[0233] 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、20質量%以上であることが好ましく、30質量%以上であることがより好ましく、40質量%以上であることが更に好ましい。上限は、90質量%以下であることが好ましく、85質量%以下であることがより好ましく、80質量%以下であることが更に好ましい。溶剤は、1種のみを用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。溶剤を2種以上併用する場合は、それらの合計が上記範囲であることが好ましい。

[0234] <光重合開始剤>

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

[0235] 光重合開始剤の含有量は、組成物の全固形分中0.1～50質量%が好ま

しく、0.5～30質量%がより好ましく、1～20質量%が更に好ましい。本発明の組成物は、光重合開始剤を1種類のみ含んでいてもよいし、2種類以上含んでいてもよい。光重合開始剤を2種類以上含む場合は、それらの合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0236] [光ラジカル重合開始剤]

光ラジカル重合開始剤としては、例えば、ハロゲン化炭化水素誘導体（例えば、トリアジン骨格を有する化合物、オキサジアゾール骨格を有する化合物など）、アシルホスフィン化合物、ヘキサアリールイミダゾール、オキシム化合物、有機過酸化物、チオ化合物、ケトン化合物、芳香族オニウム塩、 α -ヒドロキシケトン化合物、 α -アミノケトン化合物などが挙げられる。光重合開始剤は、露光感度の観点から、トリハロメチルトリアジン化合物、ベンジルジメチルケタール化合物、 α -ヒドロキシケトン化合物、 α -アミノケトン化合物、アシルホスフィン化合物、ホスフィンオキサイド化合物、メタロセン化合物、オキシム化合物、トリアリールイミダゾールダイマー、オニウム化合物、ベンゾチアゾール化合物、ベンゾフェノン化合物、アセトフェノン化合物、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及び3-アリール置換クマリン化合物であることが好ましく、オキシム化合物、 α -ヒドロキシケトン化合物、 α -アミノケトン化合物、及び、アシルホスフィン化合物から選ばれる化合物であることがより好ましく、オキシム化合物であることが更に好ましい。光重合開始剤としては、特開2014-130173号公報の段落0065～0111、特許第6301489号公報に記載された化合物が挙げられ、この内容は本明細書に組み込まれる。

[0237] α -ヒドロキシケトン化合物の市販品としては、Omni rad 184、Omni rad 1173、Omni rad 2959、Omni rad 127（以上、IGM Resins B. V. 社製）、Irgacure 184、Irgacure 1173、Irgacure 2959、Irgacure 127（以上、BASF社製）などが挙げられる。 α -

アミノケトン化合物の市販品としては、Omni rad 907、Omni rad 369、Omni rad 369E、Omni rad 379EG (以上、IGM Resins B. V. 社製)、Irgacure 907、Irgacure 369、Irgacure 369E、Irgacure 379EG (以上、BASF社製) などが挙げられる。アシルホスフィン化合物の市販品としては、Omni rad 819、Omni rad TPO (以上、IGM Resins B. V. 社製)、Irgacure 819、Irgacure TPO (以上、BASF社製) などが挙げられる。

[0238] オキシム化合物としては、特開2001-233842号公報に記載の化合物、特開2000-080068号公報に記載の化合物、特開2006-342166号公報に記載の化合物、J. C. S. Perkin II (1979年、pp. 1653-1660) に記載の化合物、J. C. S. Perkin II (1979年、pp. 156-162) に記載の化合物、Journal of Photopolymer Science and Technology (1995年、pp. 202-232) に記載の化合物、特開2000-066385号公報に記載の化合物、特開2000-080068号公報に記載の化合物、特表2004-534797号公報に記載の化合物、特開2006-342166号公報に記載の化合物、特開2017-019766号公報に記載の化合物、特許第6065596号公報に記載の化合物、国際公開第2015/152153号に記載の化合物、国際公開第2017/051680号に記載の化合物、特開2017-198865号公報に記載の化合物、国際公開第2017/164127号の段落番号0025~0038に記載の化合物、国際公開第2013/167515号に記載の化合物などが挙げられる。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

ロパンー1-オン、2-ベンゾイルオキシミノ-1-フェニルプロパンー1-オン、3-(4-トルエンスルホニルオキシ)イミノブタン-2-オン、及び2-エトキシカルボニルオキシミノ-1-フェニルプロパン-1-オンなどが挙げられる。市販品としては、Irgacure OXE01、Irgacure OXE02、Irgacure OXE03、Irgacure OXE04（以上、BASF社製）、TR-PBG-304（常州強力電子新材料有限公司製）、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。

[0239] 光重合開始剤として、フルオレン環を有するオキシム化合物を用いることもできる。フルオレン環を有するオキシム化合物の具体例としては、特開2014-137466号公報に記載の化合物が挙げられる。

[0240] 光重合開始剤として、カルバゾール環の少なくとも1つのベンゼン環がナフタレン環となった骨格を有するオキシム化合物を用いることもできる。そのようなオキシム化合物の具体例としては、国際公開第2013/083505号に記載の化合物が挙げられる。

[0241] 光重合開始剤として、フッ素原子を有するオキシム化合物を用いることもできる。フッ素原子を有するオキシム化合物の具体例としては、特開2010-262028号公報に記載の化合物、特表2014-500852号公報に記載の化合物24、36~40、特開2013-164471号公報に記載の化合物（C-3）などが挙げられる。

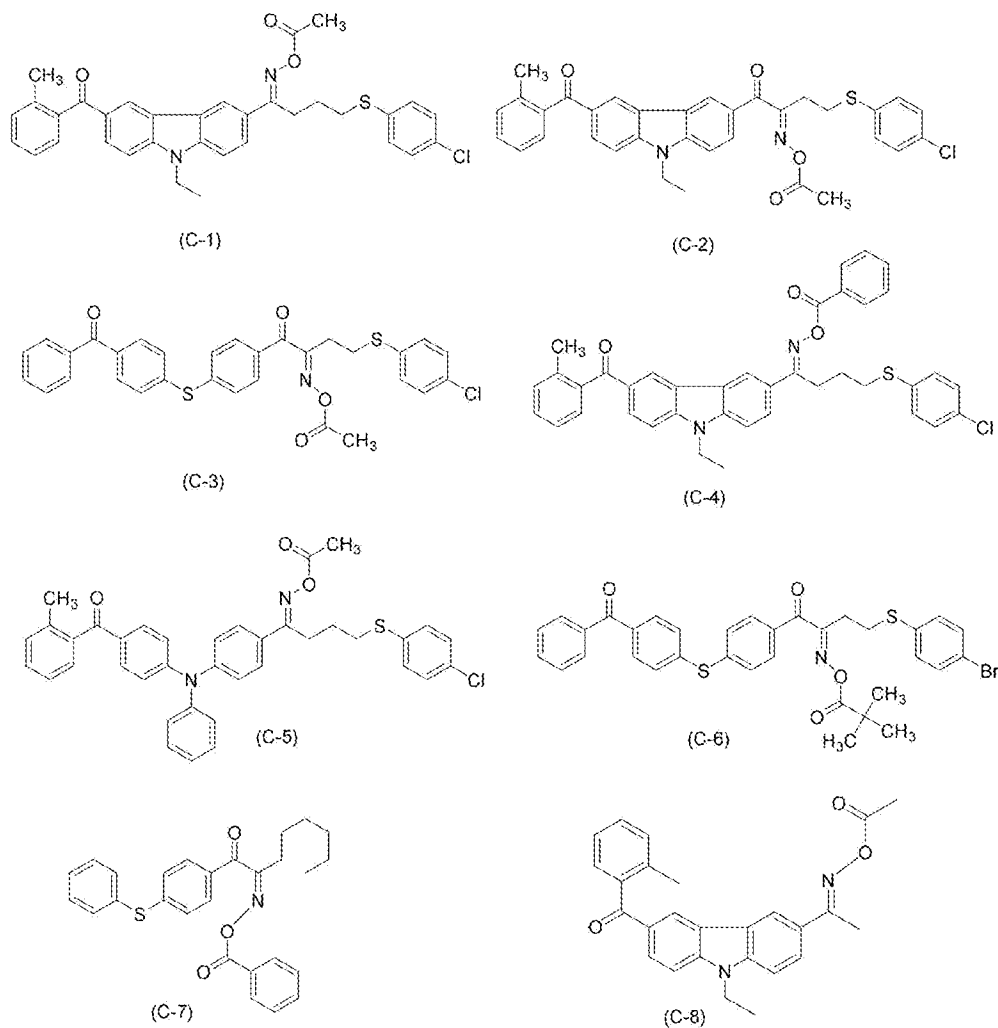
[0242] 光重合開始剤として、ニトロ基を有するオキシム化合物を用いることができる。ニトロ基を有するオキシム化合物は、二量体とすることも好ましい。ニトロ基を有するオキシム化合物の具体例としては、特開2013-114249号公報の段落番号0031~0047、特開2014-137466

号公報の段落番号0008~0012、0070~0079に記載されている化合物、特許4223071号公報の段落番号0007~0025に記載されている化合物、アデカアークルズNCI-831（（株）ADEKA製）が挙げられる。

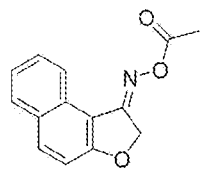
[0243] 光重合開始剤として、ベンゾフラン骨格を有するオキシム化合物を用いることもできる。具体例としては、国際公開第2015/036910号に記載されるOE-01~OE-75が挙げられる。

[0244] 本発明において好ましく使用されるオキシム化合物の具体例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

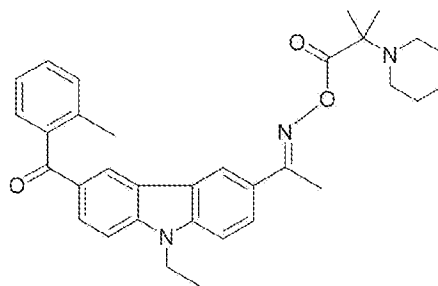
[0245] [化29]



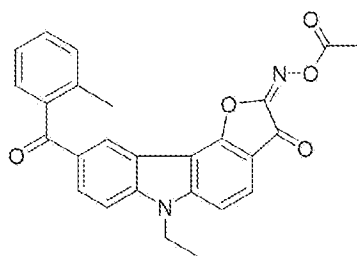
[化30]



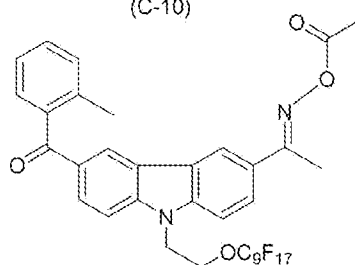
(C-9)



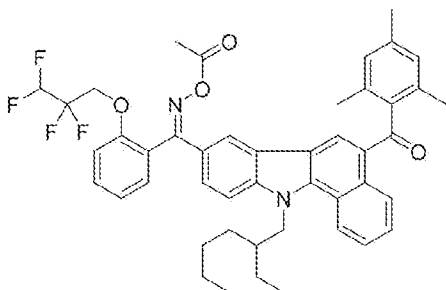
(C-10)



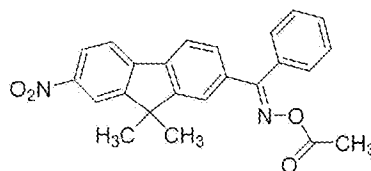
(C-11)



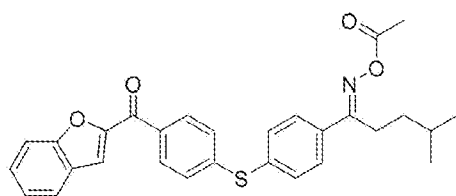
(C-12)



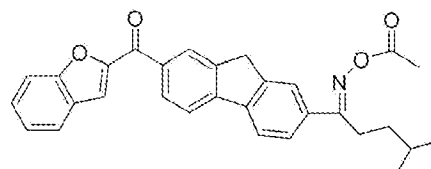
(C-13)



(C-14)



(C-15)



(C-16)

[0246] オキシム化合物は、波長350～500nmの範囲に極大吸収波長を有する化合物が好ましく、波長360～480nmの範囲に極大吸収波長を有する化合物がより好ましい。また、オキシム化合物の波長365nm又は波長405nmにおけるモル吸光係数は、感度の観点から、高いことが好ましく、1000～300000であることがより好ましく、2000～300000であることが更に好ましく、5000～200000であることが特に

好ましい。化合物のモル吸光係数は、公知の方法を用いて測定することができる。例えば、分光光度計（Varian社製Cary-5 spectrophotometer）にて、酢酸エチルを用い、0.01g/Lの濃度で測定することが好ましい。

[0247] 光重合開始剤としては、2官能又は3官能以上の光ラジカル重合開始剤を用いてもよい。そのような光ラジカル重合開始剤を用いることにより、光ラジカル重合開始剤の1分子から2つ以上のラジカルが発生するため、良好な感度を得られる。また、非対称構造の化合物を用いた場合においては、結晶性が低下して溶剤などへの溶解性が向上して、経時で析出しにくくなり、着色組成物の経時安定性を向上させることができる。2官能又は3官能以上の光ラジカル重合開始剤の具体例としては、特表2010-527339号公報、特表2011-524436号公報、国際公開第2015/004565号、特表2016-532675号公報の段落番号0407~0412、国際公開第2017/033680号の段落番号0039~0055に記載されているオキシム化合物の2量体、特表2013-522445号公報に記載されている化合物（E）及び化合物（G）、国際公開第2016/034963号に記載されているCmpd1~7、特表2017-523465号公報の段落番号0007に記載されているオキシムエステル類光開始剤、特開2017-167399号公報の段落番号0020~0033に記載されている光開始剤、特開2017-151342号公報の段落番号0017~0026に記載されている光重合開始剤（A）などが挙げられる。

[0248] 光ラジカル重合開始剤の含有量は、組成物の全固形分中0.1~50質量%が好ましく、0.5~30質量%がより好ましく、1~20質量%が更に好ましい。本発明の組成物は、光ラジカル重合開始剤を1種類のみ含んでもよいし、2種類以上含んでもよい。光ラジカル重合開始剤を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。

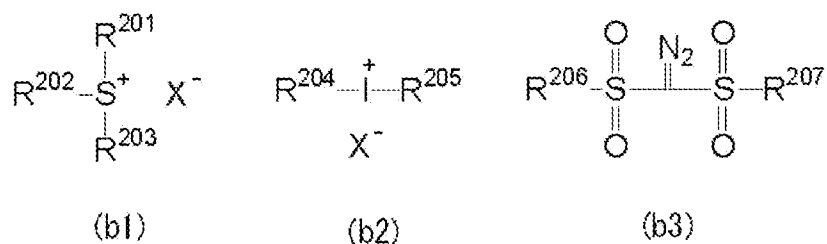
[0249] <光カチオン重合開始剤>

光カチオン重合開始剤としては、光酸発生剤が挙げられる。光酸発生剤と

しては、光照射により分解して酸を発生する、ジアゾニウム塩、ホスホニウム塩、スルホニウム塩、ヨードニウム塩などのオニウム塩化合物、イミドスルホネート、オキシムスルホネート、ジアゾジスルホン、ジスルホン、*o*-ニトロベンジルスルホネート等のスルホネート化合物などを挙げることができる。

[0250] 光カチオン重合開始剤としては、例えば、下記式 (b1)、(b2)、(b3) で表される化合物が挙げられる。

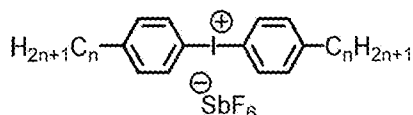
[化31]



[0251] 上記式において、 $R^{201} \sim R^{207}$ は、各々独立に有機基を表す。有機基の炭素数は、1～30であることが好ましい。有機基としては、アルキル基、アリール基などが挙げられる。式 (b1) において、 $R^{201} \sim R^{203}$ のうち2つが結合して環構造を形成してもよく、環内に酸素原子、硫黄原子、エステル結合、アミド結合、カルボニル基を含んでいてもよい。上記式において、 X^- は、非求核性アニオンを表す。非求核性アニオンとしては、例えばスルホン酸アニオン、カルボン酸アニオン、ビス(アルキルスルホニル)アミドアニオン、トリス(アルキルスルホニル)メチドアニオン、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 SbF_6^- などが挙げられる。式 (b1)、(b2)、(b3) で表される化合物の詳細については特開2009-258603号公報の段落番号0139～0214の記載を参照でき、この内容は本明細書に組み込まれる。

[0252] 光カチオン重合開始剤の具体例としては、例えば、下記構造の化合物などが挙げられる。

[化32]



[0253] 光カチオン重合開始剤は市販品を用いることもできる。光カチオン重合開始剤の市販品としては、(株) ADEKA製のアデカアークルズ SPシリーズ(例えば、アデカアークルズSP-606など)、(株) BASF製 IRGACURE 250、IRGACURE 270、IRGACURE 290などが挙げられる。

[0254] 光カチオン重合開始剤の含有量は、組成物の全固形分中0.1~50質量%が好ましく、0.5~30質量%がより好ましく、1~20質量%が更に好ましい。本発明の組成物は、光カチオン重合開始剤を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。光カチオン重合開始剤を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。

[0255] <顔料誘導体>

本発明の組成物は、更に顔料誘導体を含有することができる。顔料誘導体としては、発色団の一部を、酸性基、塩基性基又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。酸性基としては、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。

[0256] <着色防止剤>

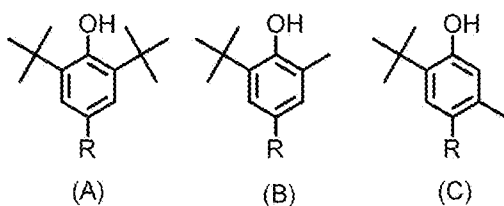
本発明の組成物は、着色防止剤を含有してもよい。本明細書に記載の着色防止剤は重合禁止剤としても使用できる。着色防止剤としては、フェノール化合物、亜リン酸エステル化合物、チオエーテル化合物などが挙げられ、分子量500以上のフェノール化合物、分子量500以上の亜リン酸エステル化合物又は分子量500以上のチオエーテル化合物がより好ましい。また、

着色防止剤は、フェノール化合物が好ましく、分子量500以上のフェノール化合物がより好ましい。

[0257] フェノール化合物としては、フェノール系着色防止剤として知られる任意のフェノール化合物を使用することができる。好ましいフェノール化合物としては、ヒンダードフェノール化合物が挙げられる。特に、フェノール性ヒドロキシ基に隣接する部位（オルト位）に置換基を有する化合物が好ましい。前述の置換基としては炭素数1～22の置換又は無置換のアルキル基が好ましい。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。

[0258] フェノール性ヒドロキシ基含有化合物類としては、特に多置換フェノール系化合物が好適に用いられる。多置換フェノール系化合物には、安定なフェノキシラジカル生成に起因する捕捉するパーオキシラジカルへの反応性から、置換位置及び構造の異なる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及び式（C）レスヒンダードタイプ）がある。

[化33]



式（A）～（C）において、Rは水素原子又は置換基である。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アルアミノ基がより好ましい。

[0259] さらに好ましい形態は、上記式 (A) ~ (C) で表される着色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) で表される着色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着色性の観点からより好ましい。市販品として入手できる代表例としては、(A) としては Sumilizer BHT (住友化学製)、Irganox 1010、1222 (BASF社製)、アデカスタブ AO-20、AO-50、AO-60 ((株) ADEKA製) などが挙げられる。(B) としては Sumilizer BBM-S (住友化学(株)製)、Irganox 245 (BASF社製)、アデカスタブ AO-80 ((株) ADEKA製) などが挙げられる。(C) としてはアデカスタブ AO-30、AO-40 ((株) ADEKA製) などが挙げられる。

[0260] 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。

[0261] 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。

[0262] また、着色防止剤としては、

5, 5-ジメチル-1-ピロリンN-オキシド、4-メチルモルホリンN-オキシド、ピリジンN-オキシド、4-ニトロピリジンN-オキシド、3-ヒドロキシピリジンN-オキシド、ピコリン酸N-オキシド、ニコチン酸N-オキシド、及びイソニコチン酸N-オキシドなどのN-オキシド化合物類；

ピペリジン-1-オキシルフリーラジカル、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシルフリーラジカル、4-オキソ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシルフリーラジカル、4-ヒドロキシ

−2, 2, 6, 6−テトラメチルピペリジン−1−オキシフリーラジカル、4−アセトアミド−2, 2, 6, 6−テトラメチルピペリジン−1−オキシフリーラジカル、4−マレイミド−2, 2, 6, 6−テトラメチルピペリジン−1−オキシフリーラジカル、及び4−ホスホノオキシ−2, 2, 6, 6−テトラメチルピペリジン−1−オキシフリーラジカルなどのピペリジン−1−オキシフリーラジカル化合物類；

3−カルボキシプロキシフリーラジカル、3−カルボキシ−2, 2, 5, 5−テトラメチルピロリジン1−オキシフリーラジカルなどのピロリジン1−オキシフリーラジカル化合物類；

N−ニトロソフェニルヒドロキシルアミン第一セリウム塩及びN−ニトロソフェニルヒドロキシルアミンアルミニウム塩などのN−ニトロソフェニルヒドロキシルアミン類；

4−ジアゾフェニルジメチルアミンの硫酸水素塩、4−ジアゾジフェニルアミンのテトラフルオロホウ酸塩、及び3−メトキシ−4−ジアゾジフェニルアミンのヘキサフルオロリン酸塩などのジアゾニウム化合物類；

カチオン染料；

ニトロ基含有化合物類；

$FeCl_3$ 、 $CuCl_2$ 等の遷移金属化合物類を用いることもできる。これらの詳細については、特開2015−034961号公報の段落0211〜0223に記載の化合物が挙げられ、この内容は本明細書に組み込まれる。

[0263] 着色防止剤の含有量は、組成物の全固形分中0.01〜20質量%であることが着色性及び耐溶剤性の観点から好ましく、0.1〜15質量%がより好ましく、0.3〜5質量%が特に好ましい。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。

[0264] <紫外線吸収剤>

本発明の組成物は、紫外線吸収剤を含有してもよい。紫外線吸収剤としては、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

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。紫外線吸収剤の詳細については、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の記載を参酌でき、これらの内容は本明細書に組み込まれる。共役ジエン化合物の市販品としては、例えば、UV-503（大東化学（株）製）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）を用いてもよい。

[0265] 紫外線吸収剤の含有量は、組成物の全固形分中0.1~10質量%であることがパターン形状及び耐溶剤性の観点から好ましく、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。

[0266] <密着剤>

本発明の組成物は、密着剤を含有してもよい。密着剤としては特に制限は無く、公知の密着剤が使用できる。密着剤としては、例えば、シランカップリング剤を挙げることができる。

[0267] 本明細書において、シランカップリング剤とは、加水分解性基とそれ以外の官能基とを有するシラン化合物のことを意味する。また、加水分解性基とは、ケイ素原子に直結し、加水分解反応及び縮合反応の少なくともいずれかによってシロキサン結合を生じ得る置換基をいう。加水分解性基としては、例えば、ハロゲン原子、アルコキシ基、アシルオキシ基などが挙げられ、アルコキシ基が好ましい。すなわち、シランカップリング剤は、アルコキシシリル基を有する化合物が好ましい。また、加水分解性基以外の官能基としては、例えば、ビニル基、(メタ)アリル基、(メタ)アクリロイル基、メルカプト基、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)アクリロイル基及びエポキシ基が好ましい。シランカップリング剤の具体例としては、N-β-アミノエチル-γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン(信越化学工業(株)製、商品名 KBM-602)、N-β-アミノエチル-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン(信越化学工業(株)製、商品名 KBM-603)、N-β-アミノエチル-γ-アミノプロピルトリエトキシシラン(信越化学工業(株)製、商品名 KBE-602)、γ-アミノプロピルトリメトキシシラン(信越化学工業(株)製、商品名 KBM-903)、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン(信越化学工業(株)製、商品名 KBE-903)、3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン(信越化学工業(株)製、商品名 KBM-502)、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン(信越化学工業(株)製、商品名 KBM-503)等がある。また、シランカップリング剤の具体例については、特開2009-288703号公報の段落番号0018~0036に記載の化合物、特開2009-242604号公報の段落番号0056~0066に記載の化合物が挙げられ、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

[0268] 密着剤の含有量は、組成物の全固形分中0.01~10質量%が好ましく、0.1~7質量%がより好ましく、1~5質量%が特に好ましい。密着剤は、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。

[0269] <重合禁止剤>

本発明の組成物は、重合禁止剤を含有してもよい。重合禁止剤としては、ヒドロキノン、p-メトキシフェノール、ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、ピロガロール、tert-ブチルカテコール、1,4-ベンゾキノン、4,4'-チオビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-t-ブチルフェノール)、N-ニトロソフェニルヒドロキシアミン塩(アンモニウム塩、第一セリウム

塩等)が挙げられる。中でも、*p*-メトキシフェノールが好ましい。重合禁止剤の含有量は、組成物の全固形分中0.0001~5質量%が好ましい。

[0270] <連鎖移動剤>

本発明の組成物は、連鎖移動剤を含有してもよい。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。

[0271] 連鎖移動剤の含有量は、組成物の全固形分中0.2~5.0質量%が好ましく、0.4~3.0質量%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質量部が好ましく、2~20質量部がより好ましい。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。

[0272] <増感剤>

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

[0273] 増感剤の含有量は、組成物の全固形分中0.1~20質量%が好ましく、0.5~15質量%がより好ましい。増感剤は、1種類のみを用いてもよく、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。

[0274] <共増感剤>

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

、酸素による重合性モノマーの重合阻害を抑制する等の作用を有する。共増感剤については、特開2010-106268号公報の段落番号0254～0257（対応する米国特許出願公開第2011/0124824号明細書の段落番号0277～0279）の記載を参酌でき、この内容は本明細書に組み込まれる。

[0275] 共増感剤の含有量は、組成物の全固形分中0.1～30質量%が好ましく、1～25質量%がより好ましく、1.5～20質量%が更に好ましい。共増感剤は1種類のみを用いてもよく、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。

[0276] <界面活性剤>

本発明の組成物は、塗布適性をより向上させる観点から、各種の界面活性剤を含有させてもよい。界面活性剤としては、フッ素系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、シリコーン系界面活性剤などの各種の界面活性剤を使用できる。

[0277] 本発明の組成物にフッ素系界面活性剤を含有させることで、塗布液として調製したときの液特性（特に、流動性）がより向上し、塗布厚の均一性や省液性をより改善することができる。即ち、フッ素系界面活性剤を含有する組成物を適用した塗布液を用いて膜形成する場合には、被塗布面と塗布液との界面張力が低下して、被塗布面への濡れ性が改善され、被塗布面への塗布適性が向上する。このため、厚みムラの小さい均一厚の膜形成をより好適に行うことができる。

[0278] フッ素系界面活性剤中のフッ素含有率は、3～40質量%が好適であり、より好ましくは5～30質量%であり、特に好ましくは7～25質量%である。フッ素含有率がこの範囲内であるフッ素系界面活性剤は、塗布膜の厚さの均一性や省液性の点で効果的であり、組成物中における溶解性も良好である。

[0279] フッ素系界面活性剤としては、特開2014-041318号公報の段落番号0060～0064（対応する国際公開第2014/017669号の

段落番号0060～0064)等に記載の界面活性剤、特開2011-132503号公報の段落番号0117～0132に記載の界面活性剤が挙げられ、これらの内容は本明細書に組み込まれる。フッ素系界面活性剤の市販品としては、例えば、メガファックF171、F172、F173、F176、F177、F141、F142、F143、F144、R30、F437、F475、F479、F482、F554、F780、EXP、MFS-330(以上、DIC(株)製)、フロラードFC430、FC431、FC171(以上、住友スリーエム(株)製)、サーフロンS-382、SC-101、SC-103、SC-104、SC-105、SC-1068、SC-381、SC-383、S-393、KH-40(以上、旭硝子(株)製)、PolyFox PF636、PF656、PF6320、PF6520、PF7002(以上、OMNOVA社製)、フタージェントFTX218(ネオス社製)等が挙げられる。

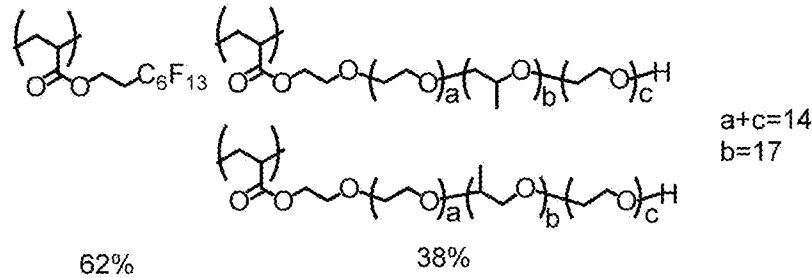
[0280] また、フッ素系界面活性剤は、フッ素原子を含有する官能基を持つ分子構造を有し、熱を加えるとフッ素原子を含有する官能基の部分が切断されてフッ素原子が揮発するアクリル系化合物も好適に使用できる。このようなフッ素系界面活性剤としては、DIC(株)製のメガファックDSシリーズ(化学工業日報(2016年2月22日)、日経産業新聞(2016年2月23日))、例えばメガファックDS-21が挙げられる。

[0281] また、フッ素系界面活性剤は、フッ素化アルキル基又はフッ素化アルキレンエーテル基を有するフッ素原子含有ビニルエーテル化合物と、親水性のビニルエーテル化合物との重合体を用いることも好ましい。このようなフッ素系界面活性剤は、特開2016-216602号公報に記載されたフッ素系界面活性剤が挙げられ、この内容は本明細書に組み込まれる。

[0282] フッ素系界面活性剤は、ブロックポリマーを用いることもできる。フッ素系界面活性剤は、フッ素原子を有する(メタ)アクリレート化合物に由来する繰返し単位と、アルキレンオキシ基(好ましくはエチレンオキシ基、プロピレンオキシ基)を2以上(好ましくは5以上)有する(メタ)アクリレー

ト化合物に由来する繰返し単位と、を含む含フッ素高分子化合物も好ましく用いることができる。また、特開2010-032698号公報の段落番号0016~0037に記載されたフッ素含有界面活性剤や、下記化合物も本発明で用いられるフッ素系界面活性剤として例示される。

[化34]



上記の化合物の重量平均分子量は、好ましくは3,000~50,000であり、例えば、14,000である。上記の化合物中、繰返し単位の割合を示す%はモル%である。

[0283] また、フッ素系界面活性剤は、エチレン性不飽和結合含有基を側鎖に有する含フッ素重合体を用いることもできる。具体例としては、特開2010-164965号公報の段落番号0050~0090及び段落番号0289~0295に記載された化合物、DIC(株)製のメガファックRS-101、RS-102、RS-718K、RS-72-K等が挙げられる。また、フッ素系界面活性剤は、特開2015-117327号公報の段落番号0015~0158に記載の化合物を用いることもできる。

[0284] シリコン系界面活性剤としては、例えば、国際公開第2017/159190号の段落0243に記載の化合物が挙げられる。

[0285] 界面活性剤の含有量は、組成物の全固形分中0.001~2.0質量%が好ましく、0.005~1.0質量%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。

[0286] <その他の添加剤>

更に、組成物に対しては、膜の物性を改良するために可塑剤や感脂化剤等

の公知の添加剤を加えてもよい。可塑剤としては、例えば、ジオクチルフタレート、ジドデシルフタレート、トリエチレングリコールジカプリレート、ジメチルグリコールフタレート、トリクレジルホスフェート、ジオクチルアジペート、ジブチルセバケート、トリアセチルグリセリン等が挙げられる。可塑剤の含有量は、組成物に含まれる全ての樹脂及び重合性モノマーの全質量に対して10質量%以下が好ましい。

[0287] <収容容器>

本発明の組成物の収容容器としては、特に限定はなく、公知の収容容器を用いることができる。また、収容容器として、原材料や組成物中への不純物混入を抑制することを目的に、容器内壁を6種6層の樹脂で構成する多層ボトルや6種の樹脂を7層構造にしたボトルを使用することも好ましい。このような容器としては例えば特開2015-123351号公報に記載の容器が挙げられる。また、容器内壁は、容器内壁からの金属溶出を防ぎ、組成物の保存安定性を高めたり、成分変質を抑制するなどの目的で、ガラス製やステンレス製などにも好ましい。

[0288] <組成物の調製方法>

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

また、組成物の調製にあたり、粒子を分散させるプロセスを含むことが好ましい。粒子を分散させるプロセスにおいて、粒子の分散に用いる機械力としては、圧縮、圧搾、衝撃、剪断、キャビテーションなどが挙げられる。これらプロセスの具体例としては、ビーズミル、サンドミル、ロールミル、ボールミル、ペイントシェーカー、マイクロフルイダイザー、高速インペラー、サンドグラインダー、フロージェットミキサー、高圧湿式微粒化、超音波分散などが挙げられる。またサンドミル（ビーズミル）における粒子の粉碎においては、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及び分散機は、「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。

[0289] 組成物の調製にあたり、異物の除去や欠陥の低減などの目的で、フィルタでろ過することが好ましい。フィルタとしては、従来からろ過用途等に用いられるものであれば特に限定されることなく用いることができる。例えば、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）等のフッ素樹脂、ナイロン（例えばナイロン-6、ナイロン-6,6）等のポリアミド樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン（PP）等のポリオレフィン樹脂（高密度、超高分子量のポリオレフィン樹脂を含む）等の素材を用いたフィルタが挙げられる。これら素材の中でもポリプロピレン（高密度ポリプロピレンを含む）及びナイロンが好ましい。

[0290] フィルタの孔径は、0.01~10.0 μm であることが好ましく、0.05~3.0 μm であることがより好ましく、0.1~2.0 μm 程であることが更に好ましい。フィルタの孔径値については、フィルタメーカーの公称値を参照することができる。フィルタは、日本ポール株式会社（DFA4201NEYなど）、アドバンテック東洋株式会社、日本インテグリス株式会社（旧日本マイクロリス株式会社）及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。

[0291] フィルタとしてファイバ状のろ材を用いることも好ましい。ファイバ状の

ろ材としては、ポリプロピレンファイバ、ナイロンファイバ、グラスファイバ等が挙げられる。市販品としては、ロキテクノ社製のSBPタイプシリーズ（SBP008など）、TPRタイプシリーズ（TPR002、TPR005など）、SHPXタイプシリーズ（SHPX003など）が挙げられる。

[0292] 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。

[0293] （膜）

本発明の膜の第1の態様は、上述した本発明の組成物からなる膜である。第1の態様の膜は、波長400～700nmの範囲の光の透過率の最大値が80%以下であることが好ましく、70%以下であることがより好ましく、60%以下であることが更に好ましく、50%以下であることが特に好ましい。上記透過率の最大値の下限は1%以上であることが好ましく、5%以上であることがより好ましく、10%以上であることが更に好ましい。

[0294] また、本発明の膜の第2の態様は、屈折率が2.0以上で平均一次粒子径が200nm以下の白色粒子と、樹脂及び重合性モノマーから選ばれる少なくとも1種を含む膜形成成分又は上記膜形成成分の硬化物とを含む膜であって、

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

上記樹脂の少なくとも1種が、式量が1,000以上である構成単位Aであって、かつ、構成単位GFを含む構成単位Aと、酸性基を有する構成単位Bとを含有し、上述の条件1及び条件2の少なくとも一方を満たす樹脂Aであり、

上記構成単位GFは、上述の式(1-1)で表される構成単位、及び、上述の式(1-2)で表される構成単位よりなる群から選択される膜である。第2の態様の膜に含まれる粒子及び膜形成成分については、上述した本発明の組成物の項で説明した素材が挙げられ、好ましい範囲も同様である。

また、第2の態様の膜は、上述した本発明の組成物が含む粒子及び膜形成成分以外の素材を更に含んでもよい。これらの素材の好ましい態様は上述のとおりである。

[0295] 光散乱性の観点から、上記膜中に、上記白色粒子を含む第1の相と、上記第1の相よりも上記白色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。

第2の態様の膜において、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。第一の相が海で、第二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。

[0296] 第2の態様の膜は、波長400~700nmの範囲の光の透過率の最大値が、80%以下であることが好ましく、70%以下であることがより好ましく、60%以下であることが更に好ましく、50%以下であることが特に好ましい。上記透過率の最大値の下限は1%以上であることが好ましく、5%以上であることがより好ましく、10%以上であることが更に好ましい。

[0297] 本発明の第1の態様及び第2の態様の膜(以下、単に本発明の膜ともいう)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、60%以下であることがより好ましく、50%以下であることが更に好ましい。上記の透過率の最大値の下限は1%以上であることが好ましく、5%以上であることがより好ましく、10%以上であることが更に好

ましい。

- [0298] 本発明の膜のJ I S K 7 1 3 6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。膜のヘイズは、後述する実施例に記載の方法で測定した値である。
- [0299] 本発明の膜のC I E 1 9 7 6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、適度な可視光透明性を有する膜とすることができる。
- [0300] また、a*の値は、-15以上が好ましく、-10以上がより好ましく、-5以上が更に好ましい。また、a*の値は、10以下が好ましく、5以下がより好ましく、0以下が更に好ましい。この態様によれば、白色度に優れた膜とすることができる。
- [0301] また、b*の値は、-35以上が好ましく、-30以上がより好ましく、-25以上が更に好ましい。また、b*の値は、20以下が好ましく、10以下がより好ましく、0以下が更に好ましい。この態様によれば、白色度に優れた膜とすることができる。
- [0302] 本発明の膜の厚さは、2～40 μm であることが好ましい。膜厚の上限は、30 μm 以下が好ましく、20 μm 以下がより好ましく、15 μm 以下が更に好ましい。膜厚の下限は、3 μm 以上が好ましく、4 μm 以上がより好ましく、5 μm 以上が更に好ましい。膜厚が上記範囲であれば、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が期待できる。

[0303] <膜の製造方法>

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

[0304] 支持体への組成物の適用方法としては、公知の方法を用いることができる。例えば、滴下法（ドロップキャスト）；スリットコート法；スプレー法；ロールコート法；回転塗布法（スピンコーティング）；流延塗布法；スリットアンドスピン法；プリウエット法（たとえば、特開2009-145395号公報に記載されている方法）；インクジェット（例えばオンデマンド方式、ピエゾ方式、サーマル方式）、ノズルジェット等の吐出系印刷、フレキシソ印刷、スクリーン印刷、グラビア印刷、反転オフセット印刷、メタルマスク印刷法などの各種印刷法；金型等を用いた転写法；ナノインプリント法などが挙げられる。インクジェットでの適用方法としては、特に限定されず、例えば「広がる・使えるインクジェットー特許に見る無限の可能性ー、2005年2月発行、住ベテクノリサーチ」に示された特許公報に記載の方法（特に115～133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、300～6000 rpmの範囲でスピコートすることが好ましく、400～3000 rpmの範囲でスピコート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組成物の滴下領域を形成することが好ましい。組成物の滴下量及び固形分濃度、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。

[0305] 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。

[0306] 膜の製造方法においては、更にパターンを形成する工程を含んでもよい。パターン形成方法としては、フォトリソグラフィ法を用いたパターン形成方法や、ドライエッチング法を用いたパターン形成方法が挙げられる。なお、本発明の膜を平坦膜として用いる場合には、パターンを形成する工程を行わなくてもよい。以下、パターンを形成する工程について詳細に説明する。

[0307] [フォトリソグラフィ法でパターン形成する場合]

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

[0308] ー露光工程ー

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。

[0309] また、露光に際して、光を連続的に照射して露光してもよく、パルス的に照射して露光（パルス露光）してもよい。なお、パルス露光とは、短時間（例えば、ミリ秒レベル以下）のサイクルで光の照射と休止を繰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、50,000,000W/m²以上であることが好ましく、100,000,000W/m²以上であることがより好ましく、200,000,000W/m²以上であることが更に好ましい。また、最大瞬間照度の上限は、1,000,000,000W/m²以下であることが好ましく、800,000,000W/m²以下であることがより好ましく、500,000,000W/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。

[0310] また、照射量（露光量）は、例えば、 $0.03 \sim 2.5 \text{ J/cm}^2$ が好ましく、 $0.05 \sim 1.0 \text{ J/cm}^2$ がより好ましく、 $0.08 \sim 0.5 \text{ J/cm}^2$ が最も好ましい。露光時における酸素濃度については適宜選択することができる。例えば、大気下で露光してもよく、酸素濃度が19体積%以下の低酸素雰囲気下（例えば、15体積%、5体積%、実質的に無酸素）で露光してもよく、酸素濃度が21体積%を超える高酸素雰囲気下（例えば、22体積%、30体積%、50体積%）で露光してもよい。また、露光照度は適宜設定することができ、 $1000 \sim 100,000 \text{ W/m}^2$ の範囲から選択することが好ましい。酸素濃度と露光照度は適宜条件を組み合わせるとよく、例えば、酸素濃度10体積%で照度 $10,000 \text{ W/m}^2$ 、酸素濃度35体積%で照度 $20,000 \text{ W/m}^2$ などとするすることができる。

[0311] ー現像工程ー

次に、露光後の組成物層における未露光部の組成物層を現像除去してパターンを形成する。未露光部の組成物層の現像除去は、現像液を用いて行うことができる。これにより、露光工程における未露光部の組成物層が現像液に溶出し、光硬化した部分だけが支持体上に残る。現像液の温度は、例えば、 $20 \sim 30 \text{ }^\circ\text{C}$ が好ましい。現像時間は、 $20 \sim 180$ 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返してもよい。

[0312] 現像液は、有機溶剤、アルカリ現像液などが挙げられ、アルカリ現像液が好ましく用いられる。アルカリ現像液としては、アルカリ剤を純水で希釈したアルカリ性水溶液（アルカリ現像液）が好ましい。アルカリ剤としては、例えば、アンモニア、エチルアミン、ジエチルアミン、ジメチルエタノールアミン、ジグリコールアミン、ジエタノールアミン、ヒドロキシアミン、エチレンジアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド、エチルトリメチルアンモニウムヒドロ

キシド、ベンジルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、ジメチルビス（２－ヒドロキシエチル）アンモニウムヒドロキシド、コリン、ピロール、ピペリジン、１，８－ジアザビシクロ〔５，４，０〕－７－ウンデセンなどの有機アルカリ性化合物や、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウムなどの無機アルカリ性化合物が挙げられる。アルカリ剤は、分子量が大きい化合物の方が環境面及び安全面で好ましい。アルカリ性水溶液のアルカリ剤の濃度は、０．００１～１０質量％が好ましく、０．０１～１質量％がより好ましい。また、現像液は、さらに界面活性剤を含有していてもよい。界面活性剤としては、上述した界面活性剤が挙げられ、ノニオン系界面活性剤が好ましい。現像液は、移送や保管の便宜などの観点より、一旦濃縮液として製造し、使用時に必要な濃度に希釈してもよい。希釈倍率は特に限定されないが、例えば１．５～１００倍の範囲に設定することができる。なお、アルカリ性水溶液を現像液として使用した場合には、現像後純水で洗浄（リンス）することが好ましい。また、リンスは、現像後の組成物層が形成された支持体を回転させつつ、現像後の組成物層へリンス液を供給して行うことが好ましい。また、リンス液を吐出させるノズルを支持体の中心部から支持体の周縁部に移動させて行うことも好ましい。この際、ノズルの支持体中心部から周縁部へ移動させるにあたり、ノズルの移動速度を徐々に低下させながら移動させてもよい。このようにしてリンスを行うことで、リンスの面内ばらつきを抑制できる。また、ノズルの支持体中心部から周縁部へ移動させつつ、支持体の回転速度を徐々に低下させても同様の効果が得られる。

[0313] 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

。ポストベークは、現像後の膜を、上記条件になるようにホットプレートやコンベクションオーブン（熱風循環式乾燥機）、高周波加熱機等の加熱手段を用いて、連続式又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。

[0314]〔ドライエッチング法でパターン形成する場合〕

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

[0315]（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。

[0316] 本発明の光センサは、本発明の膜の他に、着色画素及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。

[0317] 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、又は、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。

[0318] 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、又は、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

[0319] 以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、特に断りのない限り、「部」及び「%」は質量基準である。

[0320] <粒子の平均一次粒子径の測定>

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

[0321] <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。

[0322] <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。

[0323] <高分子の結晶化温度の測定>

高分子の結晶化温度（ T_c ）は下記測定条件の下、DSC測定により算出した。なお、高分子の結晶化温度は、各樹脂の合成に用いられたマクロモノマーの結晶化温度として測定した。測定対象の高分子（マクロモノマー）を約5mg量りとして測定用アルミニウム製パンにセットし、ティー・エイ・インスツルメント・ジャパン（株）社製、示差走査熱量計（DSC、Q1000型）に装着した。測定は、25℃から10℃/分の速度で150℃まで昇温させ、その後、150℃で5分間保持した後、150℃から10℃/分で-30℃まで冷却して行った。結晶化温度は、上記方法によって得られたDSC曲線上に現れる、発熱ピークのピークトップ温度とした。なお、下記表1及び表2において、上記方法によって結晶化を示す発熱ピークが観察されなかった場合は「-」、結晶化温度が50℃を超えた場合は「>50」と示した。

[0324] <樹脂の重量平均分子量の測定>

樹脂（分散剤及びバインダー）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

[0325] <樹脂の酸価の測定>

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

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

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

A : 酸価 (mg KOH / g)

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

f : 0.1mol/L水酸化ナトリウム水溶液の力価

w : 測定サンプル質量 (g) (固形分換算)

[0326] <SP値の測定方法>

本発明において、溶解度パラメータの値は、沖津法による値を用いた。沖津法の文献としては、沖津 俊直、日本接着学会誌、vol. 29, No. 5, 204-211 (1993) や、SP値 基礎・応用と計算方法 (山本、情報機構、2005) に従った。

[0327] <合成例1 : マクロモノマーMM-1の合成>

三口フラスコに、ε-カプロラクトン (319.1g)、δ-バレロラクトン (35.5)、及び、2-エチル-1-ヘキサノール (20.5g) を導入し、窒素を吹き込みながら、混合物を攪拌した。次に、混合物にモノブチル錫オキシド (0.18g) を加え、得られた混合物を90℃に加熱した。7時間後、¹H-NMR (nuclear magnetic resonance) にて、原料である2-エチル-1-ヘキサノールに由来するシグナルが消失したのを確認後、混合物を110℃に加熱した。窒素下にて110℃で12時間重合反応を続けた後、¹H-NMRでε-カプロラクトン及びδ-バレロラクトンに由来するシグナルの消失を確認し、混合物を80℃まで降温した。

フラスコ内を空気置換した後、混合物に2,6-ジtert-ブチル-4-メチルフェノール (0.10g) を添加した後、さらに、得られた混合物に対して、カレンズMOI (昭和電工 (株) 製、メタクリル酸2-イソシアナトエ

チル) (24.9 g) を30分かけて滴下した。空気下にて1時間反応を続けた後、¹H-NMRにてメタクリル酸2-イソシアナトエチルに由来するシグナルが消失したのを確認した。プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PGMEA) (400.0 g) を混合物に添加し、濃度が50質量%のマクロモノマーMM-1溶液 (800 g) を得た。

マクロモノマーMM-1の構造 (下記式 (MM-1)) は¹H-NMRにより確認した。構成単位L1と構成単位L2の比率 (式 (MM-1) 中のp1とp2の比率) は、原料のε-カプロラクトンとδ-バレロラクトンの仕込み重量から算出し、90/10 (質量比) であった。繰返し数 (式 (MM-1) 中のp1+p2の値) は、原料のε-カプロラクトン、δ-バレロラクトン及び2-エチル-1-ヘキサノールの仕込みモル数から算出し、20であった。なお、各繰返し単位は、以下の構造式に示した順で連結して繰返し単位毎のブロックを形成していることに限定されず、各繰返し単位がランダムに結合していてもよい。マクロモノマーMM-1の重量平均分子量は6,000、結晶化温度は6°Cであった。

[0328] <合成例2~14 : マクロモノマーMM-2~MM-14の合成>

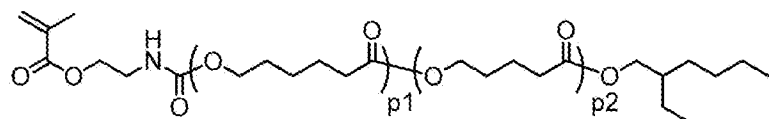
マクロモノマーMM-1の合成において用いたラクトン化合物 (ε-カプロラクトンとδ-バレロラクトン) の種類、及び、その仕込み量を、それぞれ下記表1及び表2の記載の通りに変更して所望の重量平均分子量及び繰返し数となるように調整した以外は、上記合成例1 (マクロモノマーMM-1の合成方法) と同様の手順により、マクロモノマーMM-2~14を得た。マクロモノマーMM-2~MM-14の構造 (下記式 (MM-2) ~ (MM-14)) は¹H-NMRにより確認した。表1及び表2に各マクロモノマーの、構成単位L1と構成単位L2の比率、繰返し数、重量平均分子量、及び、結晶化温度をまとめて示した。

[0329] <合成例15 : マクロモノマーMM-15の合成>

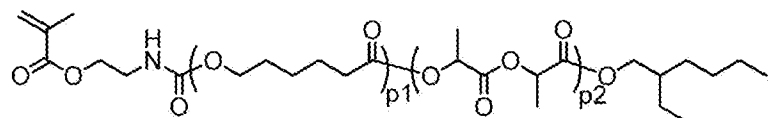
マクロモノマーMM-6の合成において用いたカレンズMOI (昭和電工 (株) 製、メタクリル酸2-イソシアナトエチル) をカレンズAOI (昭和

電工（株）製、アクリル酸 2-イソシアナトエチル）にモル数合わせで変更した以外は、上記合成例 6（マクロモノマー MM-6 の合成方法）と同様の手順により、マクロモノマー MM-15 を得た。マクロモノマー MM-15 の構造（下記式（MM-15））は¹H-NMRにより確認した。表 2 に、構成単位 L1 と構成単位 L2 の比率、繰返し数、重量平均分子量、及び、結晶化温度を示した。

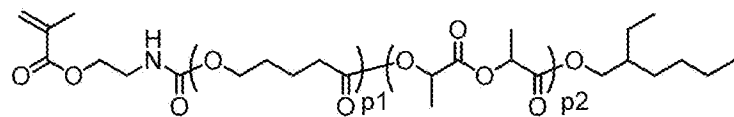
[化35]



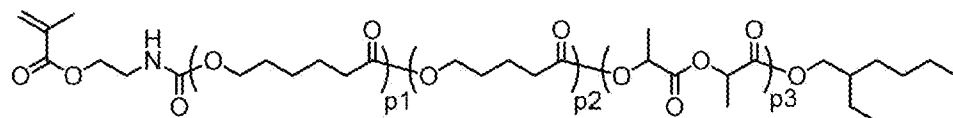
(MM-1)~(MM-7)



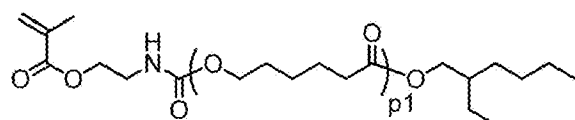
(MM-8), (MM-9)



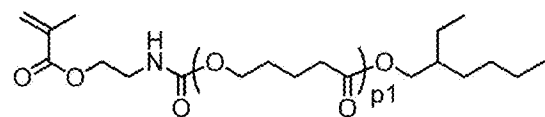
(MM-10)



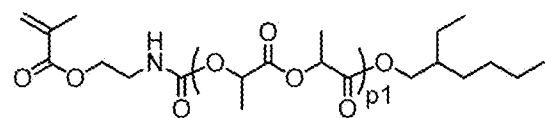
(MM-11)



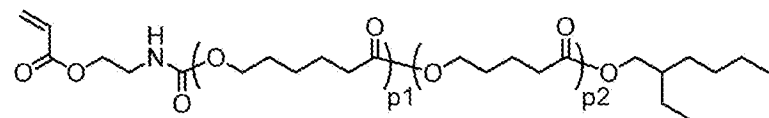
(MM-12)



(MM-13)



(MM-14)



(MM-15)

[0330] <合成例 16 : マクロモノマーMM-91の合成>

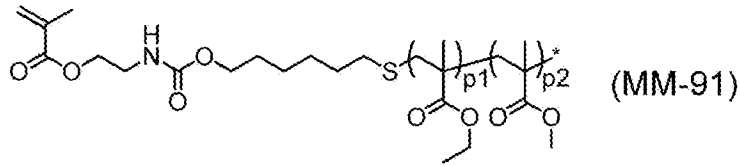
三口フラスコに、PGMEA (120.2 g) を導入し、窒素を吹き込みながら、75℃に加熱した。次いで、メタクリル酸エチル (109.6 g)、メタクリル酸メチル (32.1 g)、6-メルカプト-1-ヘキサノール

(8.34 g)、2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオン酸メチル) (V-601、富士フィルム和光純薬(株)製) (0.81 g)、及び、PGMEA (98.3 g)の混合液を、窒素雰囲気下で、2時間かけてフラスコ内の溶液に滴下し、滴下終了後75℃で1時間攪拌した。混合物にV-601 (0.81 g)を添加し、75℃でさらに2時間攪拌した。混合物にV-601 (0.81 g)を添加し、90℃でさらに3時間攪拌した後、混合物を0℃まで冷却した。

フラスコ内を空気置換した後、混合物に2, 6-ジtert-ブチル-4-メチルフェノール (0.049 g)、テトラキス(2, 4-ペンタンジオナト)ジルコニウム(IV) (0.32 g)、及び、PGMEA (25.3 g)を添加した後、さらに、得られた混合物に対して、カレンズMOI (昭和電工(株)製、メタクリル酸2-イソシアナトエチル) (9.93 g)を15分かけて滴下した。空気下0℃にて2時間、次いで30℃で1時間反応を続けた後、¹H-NMRにてメタクリル酸2-イソシアナトエチルに由来するシグナルが消失したのを確認し、濃度が39質量%のマクロモノマーMM-91溶液(406 g)を得た。

マクロモノマーMM-91の構造(下記式(MM-91))は¹H-NMRにより確認した。式(MM-91)中のp1とp2の比率は、原料のメタクリル酸エチルとメタクリル酸メチルの仕込み重量から算出し、77/23(質量比)であった。繰返し数(式(MM-91)中のp1+p2の値)は、原料のメタクリル酸エチル、メタクリル酸メチル及び6-メルカプト-1-ヘキサノールの仕込みモル数から算出し、21であった。なお、各繰返し単位は、以下の構造式に示した順で連結して繰返し単位毎のブロックを形成していることに限定されず、各繰返し単位がランダムに結合していてもよい。マクロモノマーMM-91の重量平均分子量は4,100で、結晶化を示す発熱ピークは観察されなかった。

[化36]

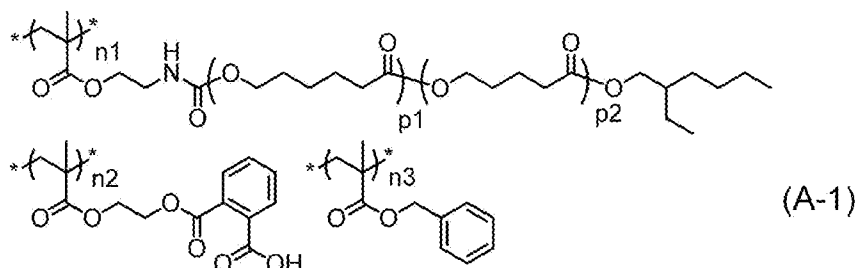


[0331] <合成例 17 : 樹脂 A-1 の合成>

三口フラスコに、マクロモノマーMM-1溶液（PGMEA 50質量%、60.0g、全モノマーの合計質量に対して50質量%）、構成単位Bを得るためのモノマーとしてNKエステルCB-1（新中村化学工業（株）製、フタル酸モノ-2-（メタクリロイルオキシ）エチル）（18.0g、全モノマーの合計質量に対して30質量%）、構成単位Cを得るためのモノマーとしてメタクリル酸ベンジル（12.0g、全モノマーの合計質量に対して20質量%）、及び、PGMEA（81.4g）を導入し、窒素を吹き込みながら混合物を攪拌し、75℃まで昇温した。次に、混合物に、連鎖移動剤として1-ドデカンチオール（0.88g、全モノマーの合計モル数に対して3モル%）、次いで、重合開始剤としてV-601（0.22g、連鎖移動剤のモル数に対して22モル%）を添加し、重合反応を開始した。混合物を75℃で2時間加熱した後、さらにV-601（0.22g）を混合物に追加した。2時間後、さらにV-601（0.22g）を混合物に追加した。さらに2時間反応後、混合物を90℃に昇温し、2時間攪拌することで樹脂A-1（下記式（A-1）で表される構造の化合物）の35質量%溶液を得た。得られた樹脂A-1の重量平均分子量は27,300、酸価は59mg KOH/mg、SP値は20.22MPa^{0.5}であった。

樹脂A-1における構成単位Aの式量は1,000以上である。

[化37]

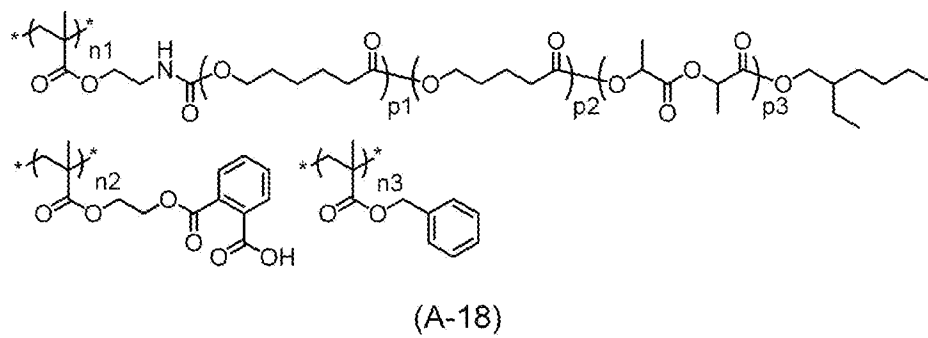
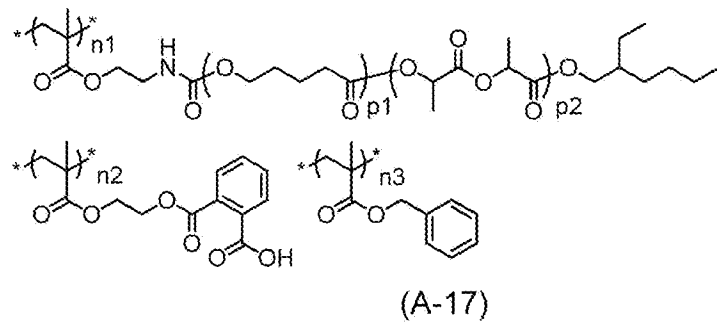
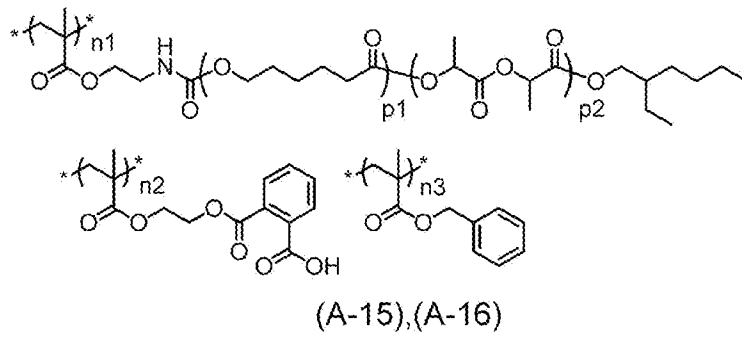
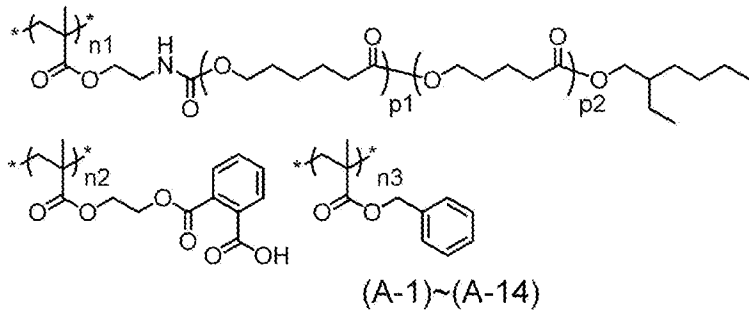


[0332] <合成例 18～56：樹脂 A-2～A-36、A-101、B-1～B-3
の合成>

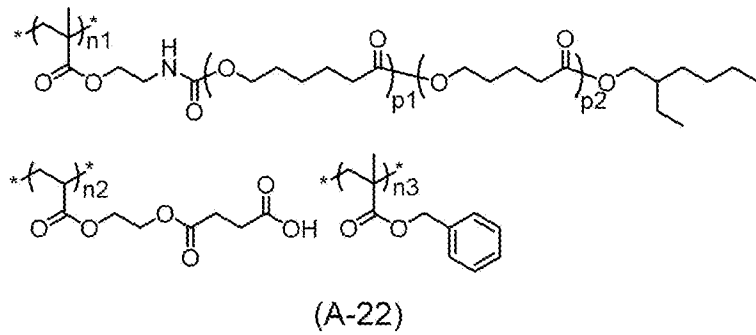
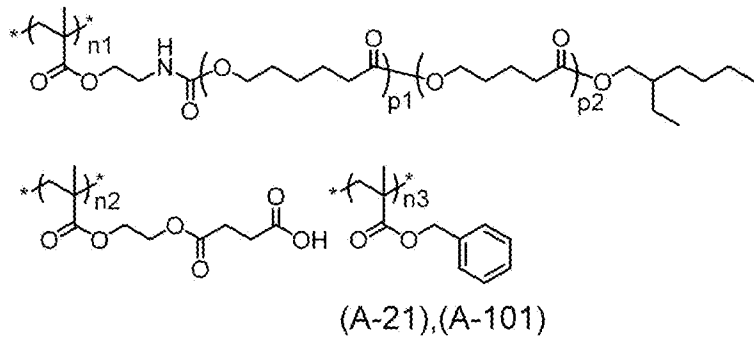
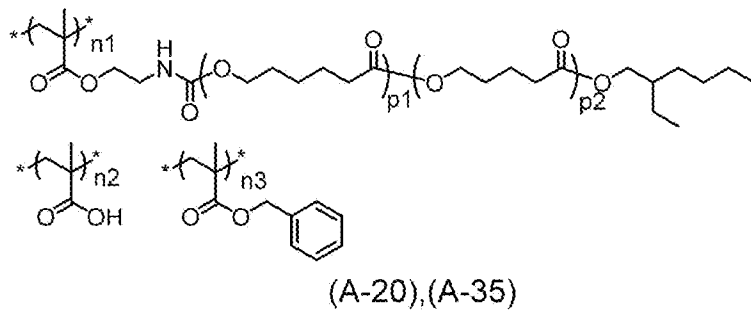
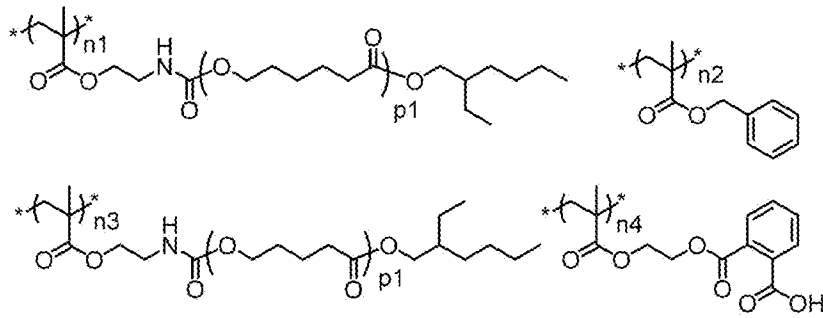
樹脂 A-1 の合成において用いたマクロモノマーの種類、構成単位 B を得るためのモノマーの種類、構成単位 C を得るためのモノマーの種類、それらの仕込み量、及び、連鎖移動剤の仕込み量を、それぞれ表 1 及び表 2 の記載の通りに変更した以外は、上記合成例 16（樹脂 A-1 の合成方法）と同様の手順により、樹脂 A-2～A-36、A-101、B-1～B-3（下記式（A-2）～（A-36）、（A-101）、（B-1）～（B-3）で表される構造の化合物）を得た。表 1 及び表 2 に各樹脂の、重量平均分子量、酸価、及び、SP 値をまとめて示した。

樹脂 A-2～A-36、A-101 における構成単位 A の式量は、いずれも 1,000 以上である。

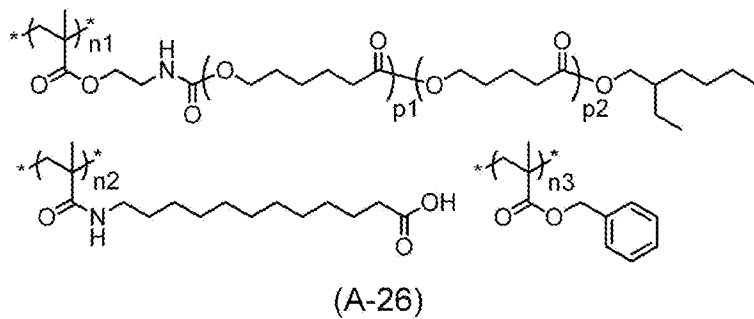
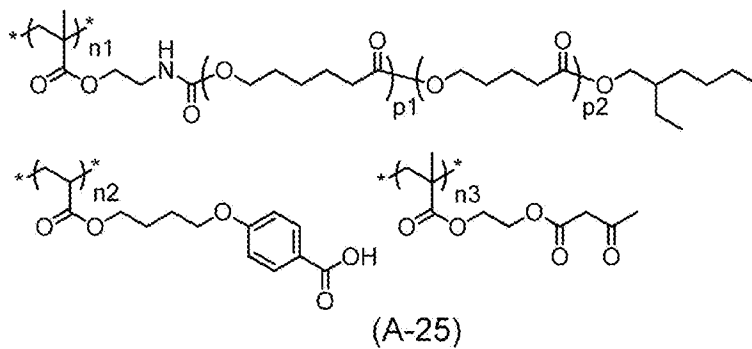
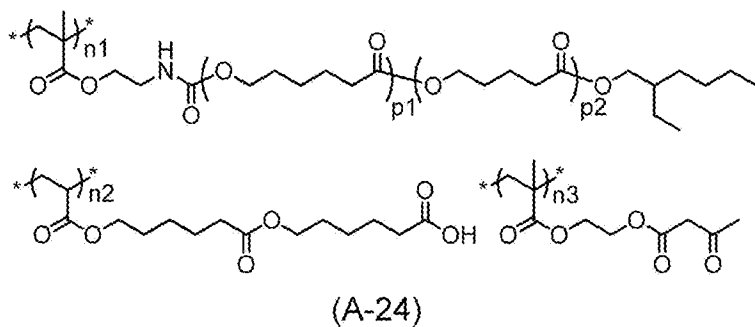
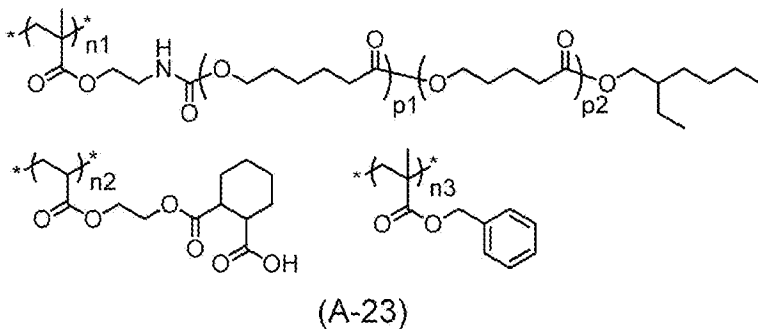
[化38]



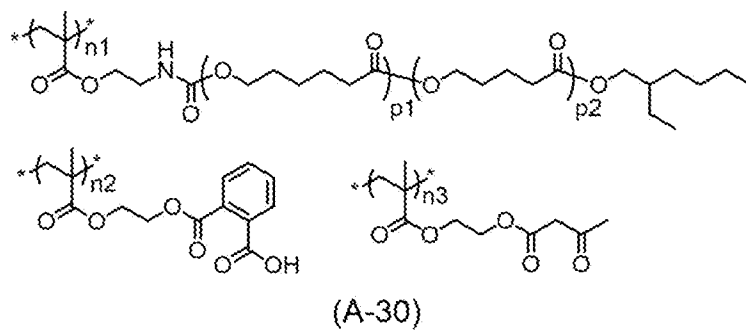
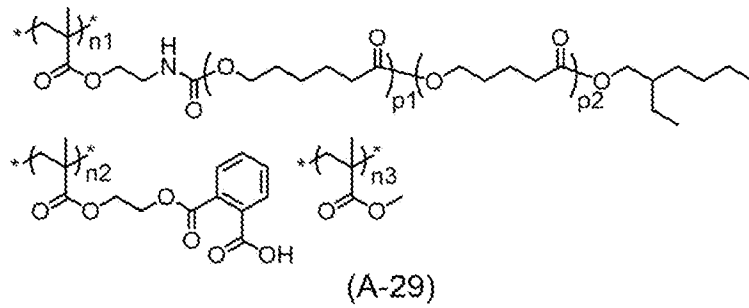
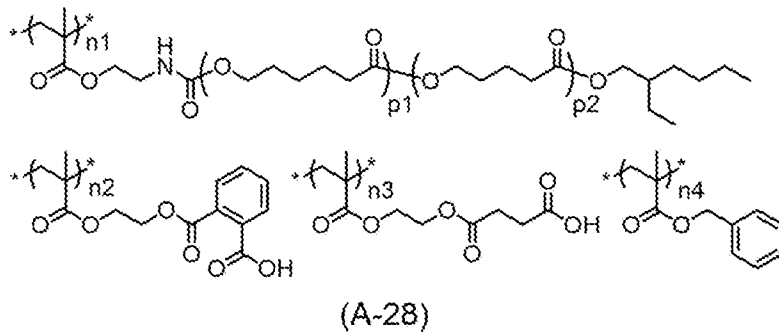
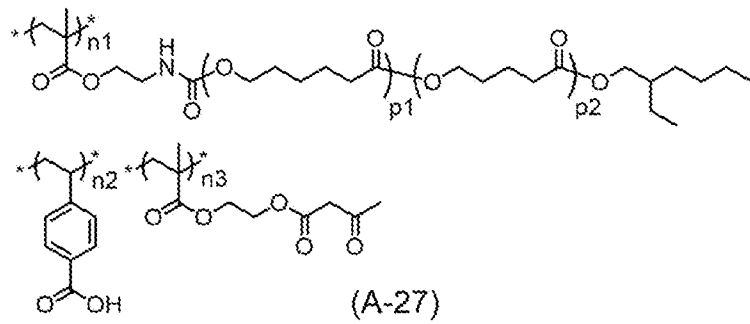
[化39]



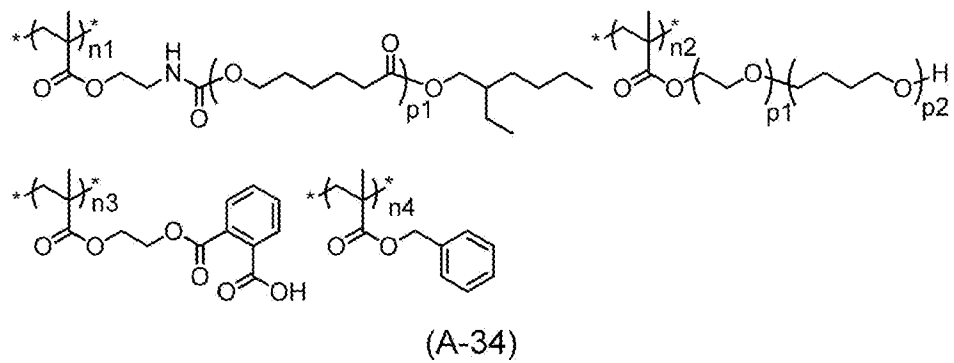
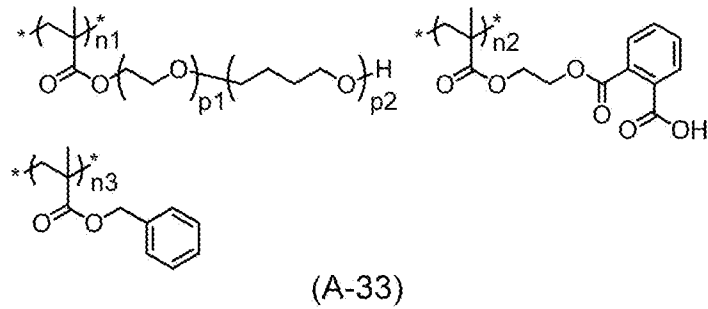
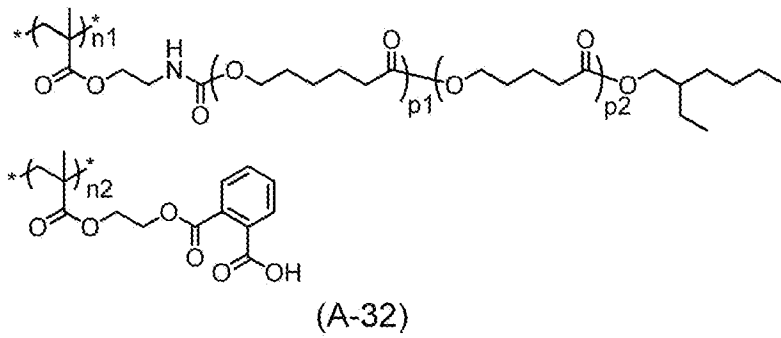
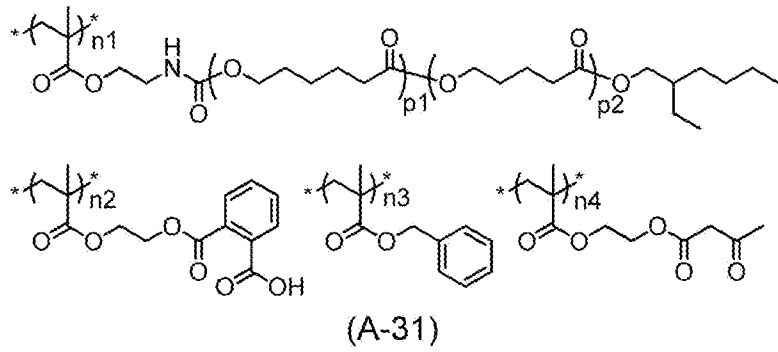
[化40]



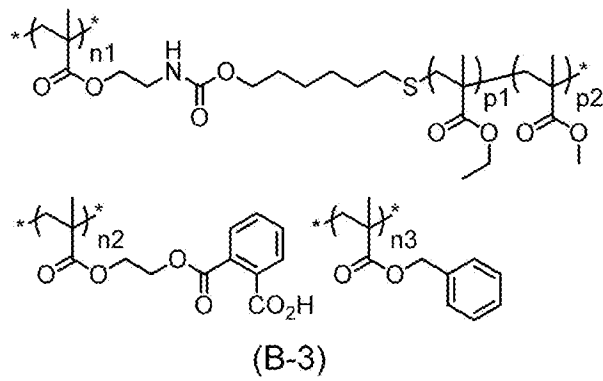
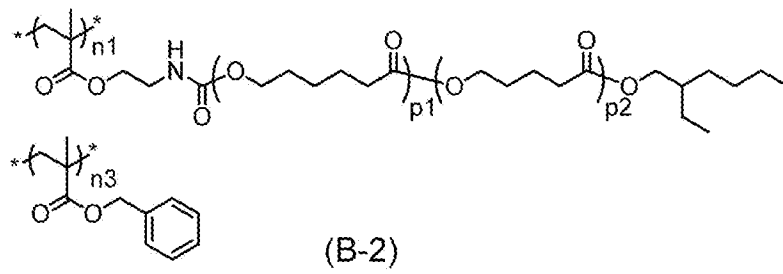
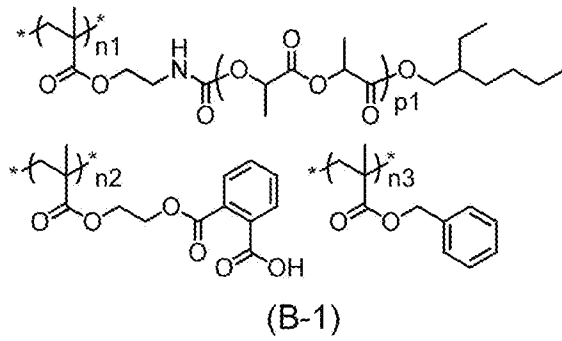
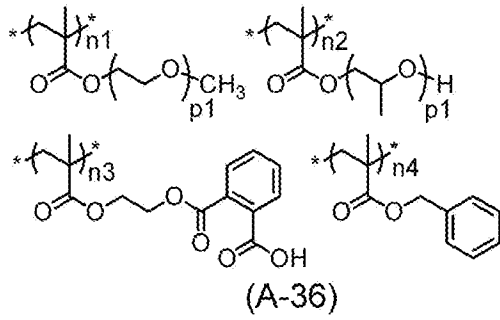
[化41]



[化42]



[化43]



[0333]

[表1]

樹脂 名称	構成単位A											構成単位B		構成単位C		重量 平均 分子量	酸価 (mgKOH/g)	SP値 (MPa ^{0.5})
	名称	構成単位L1		原料マクロモノマー 構成単位L2又はL3		繰返し 数	重量 平均 分子量	結晶化 温度 (°C)	組成比 (質量%)	構成単位B		構成単位C						
		種類	組成比 (質量%)	種類	組成比 (質量%)					原料 モノ マー 名称	組成比 (質量%)	原料 モノ マー 名称	組成比 (質量%)					
														連続 移動 割合 (mol%)				
A-1	MM-1	L-1	90	L-2	L-2	10	6000	6	50	MB-1	30	MC-1	20	3	27300	59	20.22	
A-2	MM-2	L-1	85	L-2	L-2	15	6000	-1	50	MB-1	30	MC-1	20	3	27500	58	20.24	
A-3	MM-3	L-1	70	L-2	L-2	30	5800	-13	50	MB-1	30	MC-1	20	3	27000	58	20.28	
A-4	MM-4	L-1	50	L-2	L-2	50	5700	-22	50	MB-1	30	MC-1	20	3	26900	58	20.34	
A-5	MM-5	L-1	25	L-2	L-2	75	5600	-8	50	MB-1	30	MC-1	20	3	27700	59	20.42	
A-6	MM-6	L-1	85	L-2	L-2	15	3200	-17	50	MB-1	30	MC-1	20	3	24600	58	20.36	
A-7	MM-7	L-1	85	L-2	L-2	15	18100	10	50	MB-1	30	MC-1	20	3	29400	58	20.15	
A-8	MM-2	L-1	85	L-2	L-2	15	6000	-1	40	MB-1	30	MC-1	30	3	22300	58	20.29	
A-9	MM-2	L-1	85	L-2	L-2	15	6000	-1	60	MB-1	30	MC-1	10	3	34400	57	20.19	
A-10	MM-2	L-1	85	L-2	L-2	15	6000	-1	50	MB-1	20	MC-1	30	3	24600	39	20.15	
A-11	MM-2	L-1	85	L-2	L-2	15	6000	-1	50	MB-1	40	MC-1	10	3	31700	79	20.33	
A-12	MM-2	L-1	85	L-2	L-2	15	6000	-1	50	MB-1	30	MC-1	20	6	16800	58	20.24	
A-13	MM-2	L-1	85	L-2	L-2	15	6000	-1	50	MB-1	30	MC-1	20	1.5	47600	60	20.24	
A-14	MM-2	L-1	85	L-2	L-2	15	6000	-1	50	MB-1	30	MC-1	20	0.5	110600	58	20.24	
A-15	MM-8	L-1	85	L-3	L-3	15	6000	-9	50	MB-1	30	MC-1	20	3	26100	59	20.28	
A-16	MM-9	L-1	50	L-3	L-3	50	5700	-	50	MB-1	30	MC-1	20	3	23700	60	20.49	
A-17	MM-10	L-2	90	L-3	L-3	10	5500	13	50	MB-1	30	MC-1	20	3	26700	59	20.52	
A-18	MM-11	L-1	50	L-2	L-2	25	5800	-23	50	MB-1	30	MC-1	20	3	27300	58	20.42	
A-19	MM-12	L-1	100	L-2	L-2	25	6000	25	25	MB-1	30	MC-1	20	3	26900	58	20.34	
A-20	MM-2	L-1	85	L-2	L-2	15	6000	-1	50	MB-2	9	MC-1	41	3	26600	62	20.22	

[0334]

[表2]

樹脂名称	構成単位A										構成単位B		構成単位C		重量平均分子量	酸価 (mgCl ₂ /g)	SP値 (MPa ^{0.5})
	原料マクロモノマー										原料モノマー名称	組成比 (質量%)	連続移動距離 (mols)				
	名称	構成単位L1		構成単位L2又は構成単位L3		繰返し数	重量平均分子量	結晶化温度 (°C)	組成比 (質量%)	原料モノマー名称				組成比 (質量%)			
		種類	組成比 (質量%)	種類	組成比 (質量%)												
A-21	MM-2	L-1	85	L-2	15	20	6000	-1	50	MB-3	13	MC-1	37	3	26200	33	20.24
A-22	MM-2	L-1	65	L-2	15	20	6000	-1	50	MB-4	12	MC-1	38	3	27600	30	20.24
A-23	MM-2	L-1	85	L-2	15	20	6000	-1	50	MB-5	29	MC-1	21	3	26800	61	20.22
A-24	MM-2	L-1	85	L-2	15	20	6000	-1	50	MB-6	40	MC-3	10	3	23600	73	20.24
A-25	MM-2	L-1	85	L-2	15	20	6000	-1	50	MB-7	33	MC-3	17	3	23400	69	20.24
A-26	MM-2	L-1	85	L-2	15	20	6000	-1	50	MB-8	12	MC-1	38	3	22400	25	20.24
A-27	MM-2	L-1	85	L-2	15	20	6000	-1	50	MB-9	26	MC-3	24	3	18100	101	20.24
A-28	MM-2	L-1	85	L-2	15	20	6000	-1	50	MB-1	15	MC-1	20	3	27200	65	20.42
A-29	MM-2	L-1	85	L-2	15	20	6000	-1	50	MB-1	30	MC-2	20	3	27700	58	20.10
A-30	MM-2	L-1	85	L-2	15	20	6000	-1	50	MB-1	30	MC-3	20	3	27900	58	20.65
A-31	MM-2	L-1	85	L-2	15	20	6000	-1	50	MB-1	30	MC-1	10	3	27800	58	20.44
A-32	MM-2	L-1	85	L-2	15	20	6000	-1	50	MB-1	50	MC-1	20	3	37200	99	20.43
A-33	MM-51	L-11	55	L-12	45	15	1800	-15	30	MB-1	30	MC-1	20	3	22600	59	20.39
A-34	MM-12	L-1	100	L-12	20	20	6000	25	30	MB-1	30	MC-1	20	3	25700	58	20.27
MM-51	L-11	55	L-12	45	15	1800	-15	20	20	MB-2	30	MC-1	20	3	24800	195	20.83
MM-2	L-1	85	L-2	15	20	6000	-1	50	20	MB-1	30	MC-1	20	3	23400	58	20.08
MM-52	L-11	100	L-12	23	2200	0	25	13	1700	MB-1	30	MC-1	20	3	28300	60	20.83
MM-53	L-13	100	L-12	13	1700	-10	25	20	6000	MB-1	30	MC-1	20	3	21000	2	19.97
MM-14	L-3	100	L-2	20	6000	>50	50	20	6000	MB-1	30	MC-1	20	3	23200	57	20.21
MM-2	L-1	85	L-2	15	20	6000	-1	50	20	MB-1	30	MC-1	20	3	27500	100	20.85
MM-91	-	77	-	23	4100	-	50	21	4100	MB-1	30	MC-1	9	3	27500	100	20.85
MM-2	L-1	85	L-2	15	20	6000	-1	50	20	MB-3	41	MC-1	9	3	27500	100	20.85
MM-15	L-1	85	L-2	15	10	3200	-17	10	3200	MB-3	41	MC-1	9	3	27500	100	20.85

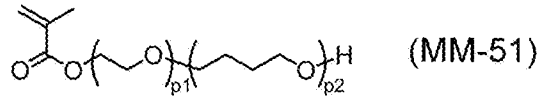
[0335] 表1又は表2に記載した各種略称を以下に示す。

(マクロモノマー)

・ MM-1~MM-14、MM-91 : 上述したマクロモノマーMM-1~MM-14、MM-91

- ・ MM-51 : ブレンマー55PET-800 (日油 (株) 製、下記式 (MM-51) で表されるマクロモノマー、各繰返し単位はランダムに結合)

[化44]



- ・ MM-52 : ブレンマーPME-1000 (日油 (株) 製、下記式 (MM-52) で表されるマクロモノマー、繰返し数は23)

- ・ MM-53 : ブレンマーPP-800 (日油 (株) 製、下記式 (MM-53) で表されるマクロモノマー、繰返し数は13)

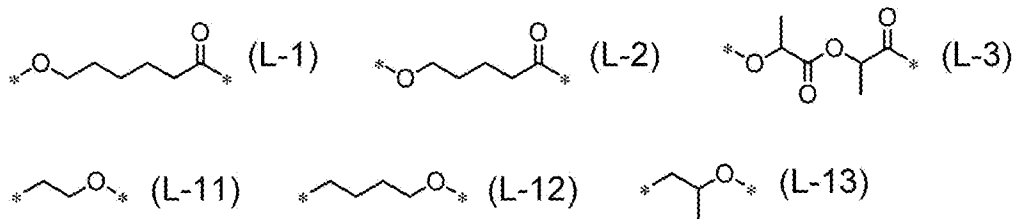
[化45]



(構成単位)

L-1 ~ L-3、L-11、L-12、L-13 : 下記構造

[化46]

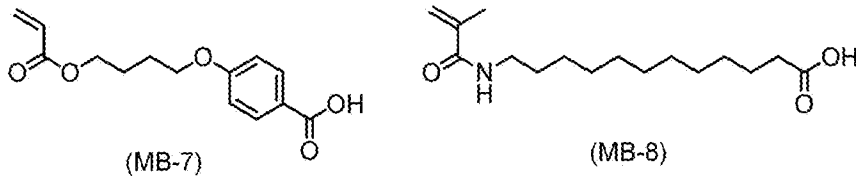


(モノマー)

- ・ MB-1 : NKエステルCB-1 (新中村化学工業 (株) 製、フタル酸モノ-2-(メタクリロイルオキシ)エチル)
- ・ MB-2 : メタクリル酸
- ・ MB-3 : ライトエステルHO-MS (N) (共栄社化学 (株) 製、こはく酸モノ (2-メタクリロイルオキシエチル))
- ・ MB-4 : ライトアクリレートHOA-MS (N) (共栄社化学 (株) 製、こはく酸モノ (2-アクリロイルオキシエチル))
- ・ MB-5 : ライトアクリレートHOA-HH (N) (共栄社化学 (株) 製

- 、ヘキサヒドロフタル酸モノ-2-(アクリロイルオキシ)エチル)
 - ・MB-6：アロニックスM-5300（東亜合成（株）製、 ω -カルボキシ-ポリカプロラクトン（ $n \doteq 2$ ）モノアクリレート）
 - ・MB-7～MB-8：下記式（MB-7）～（MB-8）で表される化合物
 - ・MB-9：4-ビニル安息香酸
 - ・MC-1：メタクリル酸ベンジル
 - ・MC-2：メタクリル酸メチル
 - ・MC-3：メタクリル酸2-(アセトアセチルオキシ)エチル

[化47]



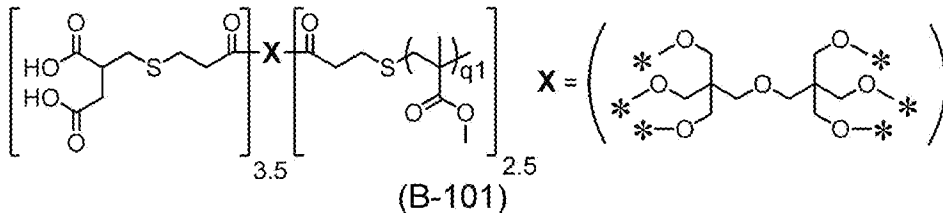
[0336] <合成例57：樹脂B-101の合成>

三口フラスコにイタコン酸（261.7g）、ジペンタエリスリトールヘキサキス（3-メルカプトプロピオネート）（DPMP）（450.0g）、及びプロピレングリコールモノメチルエーテル（PGME）（1,661g）を入れ、窒素雰囲気下にて80℃に昇温し攪拌した。次いで、V-601（1.16g）を添加し、2時間攪拌した。さらに、V-601（1.16g）を添加し、90℃に昇温し2時間攪拌することでチオール変性体X-1（DPMP1分子中の6個のチオールの内、平均3.5個がイタコン酸で変性された化合物）の30質量%溶液（2375g）を得た。

三口フラスコにPGMEA（64.1g）を入れ、窒素雰囲気下にて80℃に昇温した。次いで、チオール変性体X-1（104.5g）、メタクリル酸メチル（88.7g）、V-601（0.61g、メタクリル酸メチルの0.3モル%）、及びPGMEA（15.2g）の混合液を2.5時間かけてフラスコ内の溶液に滴下した。滴下終了後2.5時間攪拌し、V-601（0.61g）を添加した。90℃に昇温して2時間攪拌し、PGMEA

(127.2 g) を加えることで、樹脂B-101 (下記式 (B-101) で表される構造の化合物) の30質量%溶液を得た。得られた樹脂B-101の重量平均分子量は6,300、酸価は83 mg KOH/mg、SP値は20.53 MPa^{0.5}であった。

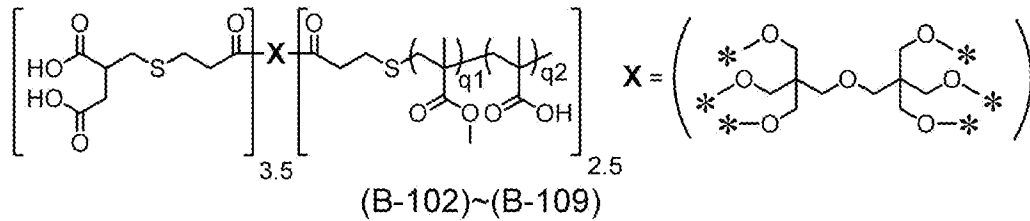
[化48]



[0337] <合成例58：樹脂B-102の合成>

三口フラスコにPGMEA (108.3 g) を入れ、窒素雰囲気下にて80℃に昇温した。次いで、チオール変性体X-1 (117.3 g)、メタクリル酸メチル (147.1 g)、メタクリル酸 (12.1 g)、V-601 (1.11 g、全モノマーの合計モル数に対して0.3モル%)、及びPGMEA (170.6 g) の混合液を2.5時間かけてフラスコ内の溶液に滴下した。滴下終了後2.5時間攪拌し、V-601 (1.11 g) を添加した。90℃に昇温して2時間攪拌し、PGMEA (92.5 g) を加えることで、樹脂B-102 (下記式 (B-102) で表される構造の化合物) の30質量%溶液を得た。式 (B-102) 中のq1とq2の比率は、原料のメタクリル酸メチルとメタクリル酸の仕込み重量から算出し、92.4/7.6 (質量%) であった。繰返し数 (式 (B-102) 中のq1+q2の値) は、原料のチオール変性体X-1、メタクリル酸メチル、及びメタクリル酸の仕込みモル数から算出し、22.7であった。なお、各繰返し単位は、以下の構造式に示した順で連結して繰返し単位毎のブロックを形成していることに限定されず、各繰返し単位がランダムに結合していてもよい。得られた樹脂B-102の重量平均分子量は9,200、酸価は100 mg KOH/mg、SP値は20.43 MPa^{0.5}であった。

[化49]



[0338] <合成例59~66：樹脂B-103~B-109の合成>

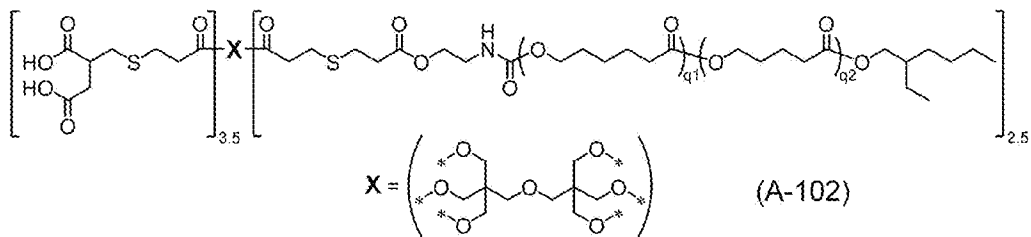
樹脂B-102の合成において用いたモノマー（メタクリル酸メチルとメタクリル酸）の仕込み量を、それぞれ下記表3に記載の組成比及び繰返し数となるように調整した以外は、上記合成例58（樹脂B-102の合成方法）と同様の手順により、樹脂B-103~B-109を得た。表3に各樹脂の、組成比、繰返し数、重量平均分子量、酸価、及び、SP値をまとめて示した。

[0339] <合成例67：樹脂A-102の合成>

三口フラスコにPGMEA（20.3g）を入れ、窒素雰囲気下にて80℃に昇温した。次いで、チオール変性体X-1（117.3g）、マクロモノマーMM-15の50質量%PGMEA溶液（197.3g）、V-601（0.049g、マクロモノマーのモル数に対して0.3モル%）、及びPGMEA（47.5g）の混合液を2.5時間かけてフラスコ内の溶液に滴下した。滴下終了後2.5時間攪拌し、V-601（0.049g）を添加した。90℃に昇温して2時間攪拌し、PGMEA（63.7g）を加えることで、樹脂A-102（下記式（A-102）で表される構造の化合物）の30質量%溶液を得た。得られた樹脂A-102の重量平均分子量は9,700、酸価は83mg KOH/mg、SP値は20.84MPa^{0.5}であった。

樹脂A-102における構成単位Aの式量は1,000以上である。

[化50]



[0340] [表3]

樹脂名称	組成比 (質量%)		繰返し数	重量平均分子量	酸価 (mgKOH/g)	SP値 (MPa ^{0.5})
	q1	q2				
B-101	100	—	14	6300	83	20.53
B-102	92.4	7.6	22.7	9200	100	20.43
B-103	88.7	11.3	22.7	9200	118	20.55
B-104	85.0	15.0	22.7	9300	135	20.68
B-105	81.3	18.7	22.7	9400	157	20.80
B-106	77.5	22.5	22.7	9500	181	20.93
B-107	88.1	11.9	14.9	6700	141	20.84
B-108	83.4	16.6	30.6	12000	141	20.58
B-109	82.5	17.5	38.4	14400	139	20.52
A-102	85	15	10	9700	83	20.84

[0341] <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0.2mmビーズ充填率：65体積%周速：6m/秒ポンプ供給量：10.8kg/時冷却水：水道水ビーズミル環状通路内容積：0.15L分散処理する混合液量：0.65kg

[0342]

[表4]

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-104	11.6	S-1	50.0
分散液2	P-2	38.4	B-104	11.6	S-1	50.0
分散液3	P-3	38.4	B-104	11.6	S-1	50.0
分散液4	P-4	38.4	B-104	11.6	S-1	50.0
分散液5	P-5	38.4	B-104	11.6	S-1	50.0
分散液6	P-6	38.4	B-104	11.6	S-1	50.0
分散液7	P-7	38.4	B-104	11.6	S-1	50.0
分散液8	P-3	19.2	B-104	11.6	S-1	50.0
	P-4	19.2				
分散液9	P-4	38.4	B-101	11.6	S-1	50.0
分散液10	P-4	38.4	B-102	11.6	S-1	50.0
分散液11	P-4	38.4	B-103	11.6	S-1	50.0
分散液12	P-4	38.4	B-105	11.6	S-1	50.0
分散液13	P-4	38.4	B-106	11.6	S-1	50.0
分散液14	P-4	38.4	B-107	11.6	S-1	50.0
分散液15	P-4	38.4	B-108	11.6	S-1	50.0
分散液16	P-4	38.4	B-109	11.6	S-1	50.0
分散液17	P-4	38.4	A-101	11.6	S-1	50.0
分散液18	P-4	38.4	A-102	11.6	S-1	50.0
分散液19	P-4	38.4	B-104	11.6	S-2	50.0
分散液20	P-4	38.4	B-104	11.6	S-3	50.0
分散液21	P-4	38.4	B-104	11.6	S-1	25.0
					S-2	25.0

[0343] 上記表に記載の原料は以下の通りである。

〔粒子（白色粒子）〕

[表5]

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

[0344] 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。

[0345] 〔樹脂（分散剤）〕

・ B-101~B-109、A-101、A-102：上述した樹脂B-101~B-109、A-101、A-102

[0346] 〔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

[0347] <組成物の調製>

下記表6~11に記載の原料を混合して、組成物を製造した。

[0348] [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	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
実施例1	分散液1	52	A-2	8.96	M-2	9.58	I-3	2.70	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24
実施例2	分散液2	52	A-2	8.96	M-2	9.58	I-3	2.70	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24
実施例3	分散液3	52	A-2	8.96	M-2	9.58	I-3	2.70	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24
実施例4	分散液4	52	A-2	8.96	M-2	9.58	I-3	2.70	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24
実施例5	分散液5	52	A-2	8.96	M-2	9.58	I-3	2.70	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24
実施例6	分散液8	52	A-2	8.96	M-2	9.58	I-3	2.70	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24
実施例7	分散液9	52	A-2	8.96	M-2	9.58	I-3	2.70	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24
実施例8	分散液10	52	A-2	8.96	M-2	9.58	I-3	2.70	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24
実施例9	分散液11	52	A-2	8.96	M-2	9.58	I-3	2.70	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24
実施例10	分散液12	52	A-2	8.96	M-2	9.58	I-3	2.70	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24
実施例11	分散液13	52	A-2	8.96	M-2	9.58	I-3	2.70	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24
実施例12	分散液14	52	A-2	8.96	M-2	9.58	I-3	2.70	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24
実施例13	分散液15	52	A-2	8.96	M-2	9.58	I-3	2.70	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24
実施例14	分散液16	52	A-2	8.96	M-2	9.58	I-3	2.70	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24
実施例15	分散液17	52	B-3	8.96	M-2	9.58	I-3	2.70	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24

[0349]

[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		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16	分散液18	52	B-3	8.96	M-2	9.58	I-3	2.70	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19	52	A-2	8.96	M-2	9.58	I-3	2.70	Ad-1 Ad-3	0.25 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24
実施例18	分散液20	52	A-2	8.96	M-2	9.58	I-3	2.70	Ad-1 Ad-3	0.25 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24
実施例19	分散液21	52	A-2	8.96	M-2	9.58	I-3	2.70	Ad-1 Ad-3	0.25 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24
実施例20	分散液3 分散液4	26 26	A-2	8.96	M-2	9.58	I-3	2.70	Ad-1 Ad-3	0.25 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24
実施例21	分散液4	52	A-1	8.96	M-2	9.58	I-3	2.70	Ad-1 Ad-3	0.25 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24
実施例22	分散液4	52	A-3	8.96	M-2	9.58	I-3	2.70	Ad-1 Ad-3	0.25 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24
実施例23	分散液4	52	A-4	8.96	M-2	9.58	I-3	2.70	Ad-1 Ad-3	0.25 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24
実施例24	分散液4	52	A-5	8.96	M-2	9.58	I-3	2.70	Ad-1 Ad-3	0.25 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24
実施例25	分散液4	52	A-6	8.96	M-2	9.58	I-3	2.70	Ad-1 Ad-3	0.25 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24
実施例26	分散液4	52	A-7	8.96	M-2	9.58	I-3	2.70	Ad-1 Ad-3	0.25 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24
実施例27	分散液4	52	A-8	8.96	M-2	9.58	I-3	2.70	Ad-1 Ad-3	0.25 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24
実施例28	分散液4	52	A-9	8.96	M-2	9.58	I-3	2.70	Ad-1 Ad-3	0.25 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24
実施例29	分散液4	52	A-10	8.96	M-2	9.58	I-3	2.70	Ad-1 Ad-3	0.25 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24
実施例30	分散液4	52	A-11	8.96	M-2	9.58	I-3	2.70	Ad-1 Ad-3	0.25 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24

[0350]

[表8]

	分散液		樹脂 (バインダー)	重合性 モノマー		光重合 開始剤	添加剤		界面活性剤	重合禁止剤	溶剤			
	種類	質量部		種類	質量部		種類	質量部				種類	質量部	
実施例31	分散液4	52	A-12	8.96	M-2	9.58	I-3	2.70	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24
実施例32	分散液4	52	A-13	8.96	M-2	9.58	I-3	2.70	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24
実施例33	分散液4	52	A-14	8.96	M-2	9.58	I-3	2.70	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24
実施例34	分散液4	52	A-15	8.96	M-2	9.58	I-3	2.70	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24
実施例35	分散液4	52	A-16	8.96	M-2	9.58	I-3	2.70	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24
実施例36	分散液4	52	A-17	8.96	M-2	9.58	I-3	2.70	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24
実施例37	分散液4	52	A-18	8.96	M-2	9.58	I-3	2.70	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24
実施例38	分散液4	52	A-19	8.96	M-2	9.58	I-3	2.70	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24
実施例39	分散液4	52	A-20	8.96	M-2	9.58	I-3	2.70	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24
実施例40	分散液4	52	A-21	8.96	M-2	9.58	I-3	2.70	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24
実施例41	分散液4	52	A-22	8.96	M-2	9.58	I-3	2.70	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24
実施例42	分散液4	52	A-23	8.96	M-2	9.58	I-3	2.70	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24
実施例43	分散液4	52	A-24	8.96	M-2	9.58	I-3	2.70	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24
実施例44	分散液4	52	A-25	8.96	M-2	9.58	I-3	2.70	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24
実施例45	分散液4	52	A-26	8.96	M-2	9.58	I-3	2.70	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24

[0351]

[表9]

実施例	分散液		樹脂 (バインダー)	重合性 モノマー	光重合 開始剤		添加剤	界面活性剤	重合禁止剤	溶剤						
	種類	質量部			種類	質量部					種類	質量部	種類	質量部		
実施例46	分散液4	52	A-27	8.96	M-2	9.58	I-3	2.70	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-28	8.96	M-2	9.58	I-3	2.70	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-29	8.96	M-2	9.58	I-3	2.70	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-30	8.96	M-2	9.58	I-3	2.70	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-31	8.96	M-2	9.58	I-3	2.70	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-32	8.96	M-2	9.58	I-3	2.70	Ad-1 Ad-3	0.25 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24
実施例52	分散液4	52	A-33	8.96	M-2	9.58	I-3	2.70	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-34	8.96	M-2	9.58	I-3	2.70	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-2 A-21	4.48 4.48	M-2	9.58	I-3	2.70	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-2	8.96	M-1	9.58	I-3	2.70	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-2	8.96	M-3	9.58	I-3	2.70	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-2	8.96	M-4	9.58	I-3	2.70	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-2	8.96	M-5	9.58	I-3	2.70	Ad-1 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-2	8.96	M-6	9.58	I-3	2.70	Ad-1 Ad-3	0.25 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24
実施例60	分散液4	52	A-2	8.96	M-1 M-2	4.79 4.79	I-3	2.70	Ad-1 Ad-3	0.25 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24

[0352]

[表10]

	分散液		樹脂 (バインダー)		重合性 モノマー		光重合 開始剤		添加剤		界面活性剤		重合禁止剤		溶剤	
	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部
実施例61	分散液4	52	A-2	8.96	M-2 M-3	4.79 4.79	I-3	2.70	Ad-1 Ad-3	0.25 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24
実施例62	分散液4	52	A-2	8.96	M-2 M-4	4.79 4.79	I-3	2.70	Ad-1 Ad-3	0.25 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24
実施例63	分散液4	52	A-2	8.96	M-2 M-5	4.79 4.79	I-3	2.70	Ad-1 Ad-3	0.25 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24
実施例64	分散液4	52	A-2	8.96	M-2 M-6	4.79 4.79	I-3	2.70	Ad-1 Ad-3	0.25 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24
実施例65	分散液4	52	A-2	8.96	M-2	9.58	I-1	2.70	Ad-1 Ad-3	0.25 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24
実施例66	分散液4	52	A-2	8.96	M-2	9.58	I-2	2.70	Ad-1 Ad-3	0.25 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24
実施例67	分散液4	52	A-2	8.96	M-2	9.58	I-1 I-3	1.35 1.35	Ad-1 Ad-3	0.25 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24
実施例68	分散液4	52	A-2	8.96	M-2	9.58	I-2 I-3	1.35 1.35	Ad-1 Ad-3	0.25 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24
実施例69	分散液4	52	A-2	8.96	M-2	9.58	I-3	2.70	Ad-2 Ad-3	0.25 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24
実施例70	分散液4	52	A-2	9.08	M-2	9.71	I-3	2.70	Ad-3	2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24
実施例71	分散液4	52	A-2	10.16	M-2	10.88	I-3	2.70	Ad-1	0.25	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24
実施例72	分散液4	52	A-2	8.96	M-2	9.58	I-3	2.70	Ad-1 Ad-3	0.25 2.50	Su-2	0.008	In-1	0.005	S-1	24
実施例73	分散液4	52	A-2	8.96	M-2	9.58	I-3	2.70	Ad-1 Ad-3	0.25 2.50	Su-1	0.008	In-2	0.005	S-1	24
実施例74	分散液4	52	A-2	8.96	M-2	9.58	I-3	2.70	Ad-1 Ad-3	0.25 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-2	24
実施例75	分散液4	52	A-2	8.96	M-2	9.58	I-3	2.70	Ad-1 Ad-3	0.25 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-3	24

[0353]

[表11]

	分散液		樹脂 (バインダー)		重合性モノマー		光重合開始剤		添加剤		界面活性剤		重合禁止剤		溶剤	
	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部
実施例76	分散液4	52	A-2	8.96	M-2	9.58	I-3	2.70	Ad-1: 0.25 Ad-3: 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1 S-2	12 12	
実施例77	分散液4	52	A-2	8.96	M-2	9.58	I-3	2.70	Ad-1: 0.25 Ad-3: 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1 S-3	12 12	
実施例78	分散液10	52	A-35	8.96	M-2	9.58	I-3	2.70	Ad-1: 0.25 Ad-3: 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24	
実施例79	分散液4	52	A-36	8.96	M-2	9.58	I-3	2.70	Ad-1: 0.25 Ad-3: 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24	
比較例1	分散液6	52	A-10	8.96	M-2	9.58	I-3	2.70	Ad-1: 0.25 Ad-3: 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24	
比較例2	分散液7	52	A-2	8.96	M-2	9.58	I-3	2.70	Ad-1: 0.25 Ad-3: 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24	
比較例3	分散液4	52	B-1	8.96	M-2	9.58	I-3	2.70	Ad-1: 0.25 Ad-3: 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24	
比較例4	分散液4	52	B-2	8.96	M-2	9.58	I-3	2.70	Ad-1: 0.25 Ad-3: 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24	
比較例5	分散液4	52	B-3	8.96	M-2	9.58	I-3	2.70	Ad-1: 0.25 Ad-3: 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24	

[0354] 上記表に記載の原料は以下の通りである。

[0355] [分散液]

- ・分散液1～21：上述した分散液1～21

[0356] [樹脂 (バインダー樹脂)]

- ・A-1～A-36、B-1～B-3：上述した樹脂A-1～A-36、B-1～B-3

[0357] [重合性モノマー]

- ・ M-1 : KAYARAD DPHA (日本化薬 (株) 製、ジペンタエリスリトールヘキサ (メタ) アクリレート)
- ・ M-2 : KAYARAD RP-1040 (日本化薬 (株) 製)
- ・ M-3 : NKエステルA-TMMT (新中村化学工業 (株) 製)
- ・ M-4 : ライトアクリレートDCP-A (共栄社化学 (株) 製、ジメチロールトリシクロデカンジアクリレート)
- ・ M-5 : NKエステルA-DPH-12E (新中村化学工業 (株) 製)
- ・ M-6 : EBECRYL 160S (ダイセル・オルネクス (株) 製)

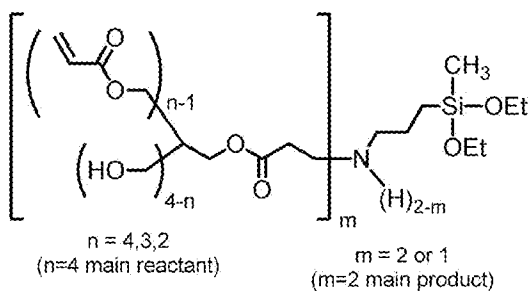
[0358] [光重合開始剤]

- ・ I-1 : Irgacure OXE01 (BASFジャパン (株) 製)
- ・ I-2 : Omnirad 369 (IGM Resins B. V. 社製)
- ・ I-3 : Omnirad TPO H (IGM Resins B. V. 社製)

[0359] [添加剤]

- ・ Ad-1 : アデカスタブAO-80 ((株) ADEKA製、着色防止剤)
- ・ Ad-2 : Irganox 1010 (BASF社製、着色防止剤)
- ・ Ad-3 : 下記構造の化合物

[化51]



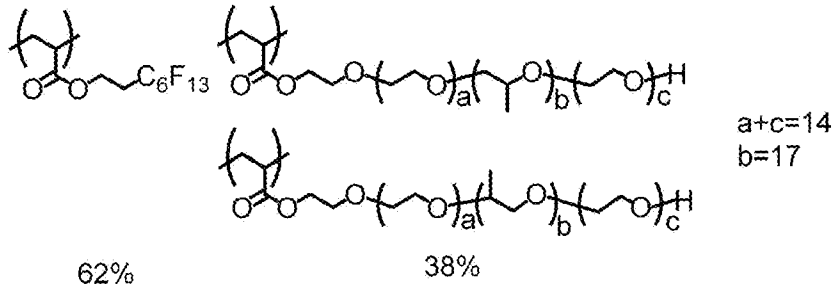
(Ad-3)

[0360] [界面活性剤]

- ・ Su-1 : 下記化合物 (繰返し単位の割合を示す%はモル%である。重量

平均分子量：14,000)

[化52]



・ Su-2 : フタージェント FTX-218 (ネオス社製)

[0361] [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

[0362] [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

[0363] <評価>

[光散乱性の評価]

各組成物を、下塗り層 (富士フィルムエレクトロニクスマテリアルズ (株) 製、CT-4000L、厚さ0.1 μm) 付き8インチ (=203.2 mm) のガラスウエハ上に、ポストベーク後の厚さが4 μmになるようにスピ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、365 nmの波長の光を1000 mJ/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400~1,000 nmの範囲の光の透過率を分光光度計 (日立ハイテクノロジーズ社製 U-4100) を用いて測定し、450

n mと940 n mの透過率差を測定した。透過率差 $\Delta T\%$ を以下の基準で評価した。評価結果は後述する表の「光散乱性」の欄に記載した。

—評価基準—

- 5 : $\Delta T\%$ が13%未満であった。
- 4 : $\Delta T\%$ が13%以上16%未満であった。
- 3 : $\Delta T\%$ が16%以上19%未満であった。
- 2 : $\Delta T\%$ が19%以上25%未満であった。
- 1 : $\Delta T\%$ が25%以上であった。

[0364] [保存安定性の評価]

上記で得られた各組成物を液高さが20 cmとなる容器に入れて12ヶ月冷蔵庫(4±1℃)で静置した。静置後、上から1 cmの液と下から1 cmの液をサンプリングし、それぞれ下塗り層(富士フィルムエレクトロニクスマテリアルズ(株)製CT-4000L;厚さ0.1 μm)付き8インチ(=203.2 mm)ガラスウエハ上にポストベーク後の厚さが4 μm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、365 nmの波長の光を1,000 mJ/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400~1,000 nmにおける透過率を分光光度計(日立ハイテクノロジーズ社製 U-4100)を用いて測定した。

上から1 cmの液を用いて形成した膜の波長400~1,000 nmにおける透過率の最大値(T1)と、下から1 cmの液を用いて形成した膜の波長400~1,000 nmにおける透過率の最大値(T2)と、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。

[0365] [引き置き異物の評価]

各組成物をポストバーク後の膜厚が $4 \mu\text{m}$ となるようにスピンコーター（ミカサ（株）製）を用いてシリコン基板上に塗布して塗膜を形成した。次いで、ホットプレートを用いて、 100°C 、120秒間の加熱（プリバーク）を行った後、72時間静置した。その後i線ステッパー露光装置FPA-3000i5+（Canon（株）製）を用いて $1000\text{mJ}/\text{cm}^2$ の露光量で全面露光を行った後、再度ホットプレートを用いて 200°C 、300秒間の加熱（ポストバーク）を行い、膜を得た。得られた膜について、走査型電子顕微鏡を用いて観察（測定倍率=10,000倍）し、 $10\mu\text{m} \times 15\mu\text{m}$ の範囲に存在する異物の数を測定した。下記評価基準に従い引き置き異物の発生を評価した。異物の数が少ないほど引き置き異物の発生が抑制されていることを意味する。評価結果は後述する表の「引き置き異物」の欄に記載した。

—評価基準—

- 5 : $10\mu\text{m} \times 15\mu\text{m}$ の範囲に存在する異物がない。
- 4 : $10\mu\text{m} \times 15\mu\text{m}$ の範囲に存在する異物が0個を超え5個以下であった。
- 3 : $10\mu\text{m} \times 15\mu\text{m}$ の範囲に存在する異物が5個を超え10個以下であった。
- 2 : $10\mu\text{m} \times 15\mu\text{m}$ の範囲に存在する異物が10個を超え100個以下であった。
- 1 : $10\mu\text{m} \times 15\mu\text{m}$ の範囲に存在する異物が100個を超えた。

[0366] [密着性の評価]

各組成物を、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（=203.2mm）ガラスウエハ上にポストベーク後の膜厚が4 μm になるようにスピコートを用いて塗布し、110 $^{\circ}\text{C}$ 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、365nmの波長光を、幅100 μm ×長さ1,000 μm 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50～1,700 mJ/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Act8）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 $^{\circ}\text{C}$ 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 $^{\circ}\text{C}$ 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 μm ×長さ1,000 μm のパターンを形成するのに要する最小の露光量E1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E2との差 ΔE （ $E2 - E1$ ）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 mJ/cm^2 を超えた。

4： ΔE が0 mJ/cm^2 を超え100 mJ/cm^2 以下であった。

3： ΔE が0 mJ/cm^2 であった。

2：50～1,700 mJ/cm^2 の露光量にて、幅100 μm ×長さ1,

000 μm 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 ~ 1, 700 mJ/cm^2 の露光量では、幅100 μm × 長さ1,000 μm のパターンを形成できなかった。

[0367] [透過率の最大値の測定]

各組成物を、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、ポストベーク後の厚さが4 μm 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、365 nm の波長の光を1,000 mJ/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）を行って厚さ4 μm の膜を形成した。

得られた膜の波長400 ~ 1,000 nm の範囲の光の透過率を分光光度計（日立ハイテクノロジーズ社製 U-4100）を用いて測定し、前述の範囲における透過率の最大値を測定した。透過率の最大値を以下の基準で評価した。評価結果は後述する表の「透過率最大値」の欄に記載した。

5 : 透過率の最大値が50%以下であった。

4 : 透過率の最大値が50%を超え、60%以下であった。

3 : 透過率の最大値が60%を超え、70%以下であった。

2 : 透過率の最大値が70%を超え、80%以下であった。

1 : 透過率の最大値が80%を超えた。

[0368] [相分離状態の確認]

各組成物を、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、ポストベーク後の厚さが4 μm 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、365nmの波長の光を1,000mJ/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）日立ハイテクノロジーズ製）を用いて観察（倍率：10,000倍）し、白色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。評価結果は後述する表の「相分離状態」の欄に記載した。

A：膜中に白色粒子を含む第1の相と、第1の相よりも白色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。

B：相分離構造が形成されていない。

[0369] [分散剤とバインダーのSP値差]

組成物において、分散剤として用いられた分散液中の樹脂のSP値と、バインダーとして用いられた組成物中の樹脂のSP値との差を、表中の「分散剤とバインダーのSP値差（MPa^{1/2}）」の欄に記載した。

[0370]

[表12]

	光散乱性	保存安定性	引き溜り異物	密着性	透過率最大値	相分離状態	分散剤とバインダーのSP値差 (MPa ^{0.5})
実施例1	2	5	4	4	2	A	0.44
実施例2	3	4	4	4	3	A	0.44
実施例3	4	4	4	4	4	A	0.44
実施例4	5	4	4	4	5	A	0.44
実施例5	3	5	4	4	3	A	0.44
実施例6	5	4	4	4	5	A	0.44
実施例7	4	3	4	3	4	A	0.29
実施例8	3	3	4	4	3	A	0.19
実施例9	4	4	4	4	4	A	0.32
実施例10	5	4	4	4	5	A	0.56
実施例11	5	5	4	4	5	A	0.69
実施例12	4	3	4	4	4	A	0.60
実施例13	5	5	4	4	5	A	0.34
実施例14	5	5	4	4	5	A	0.29
実施例15	3	3	4	4	3	A	0.64
実施例16	3	3	5	4	3	A	0.63
実施例17	5	4	4	4	5	A	0.44
実施例18	5	4	4	4	5	A	0.44
実施例19	5	4	4	4	5	A	0.44
実施例20	5	4	4	4	5	A	0.44
実施例21	5	4	3	4	5	A	0.45
実施例22	4	4	5	4	4	A	0.39
実施例23	3	4	5	4	3	A	0.33
実施例24	4	4	4	4	4	A	0.26
実施例25	4	4	5	4	4	A	0.31
実施例26	5	4	3	4	5	A	0.53
実施例27	4	4	4	4	4	A	0.39
実施例28	5	4	4	4	5	A	0.49
実施例29	5	4	4	4	5	A	0.53
実施例30	4	4	4	4	4	A	0.34
実施例31	4	3	4	4	4	A	0.44
実施例32	5	5	4	4	5	A	0.44
実施例33	5	5	4	3	5	A	0.44
実施例34	4	4	4	4	4	A	0.40
実施例35	3	4	5	4	3	A	0.18
実施例36	3	4	2	4	3	A	0.15
実施例37	4	4	5	4	4	A	0.26
実施例38	3	4	2	4	3	A	0.33
実施例39	5	4	4	4	5	A	0.45
実施例40	5	4	4	4	5	A	0.44
実施例41	5	4	4	4	5	A	0.44

[0371]

[表13]

	光散乱性	保存安定性	引き置き異物	密着性	透過率最大値	相分離状態	分散剤とバインダーのSP値差 (MPa ^{0.5})
実施例42	5	4	4	4	5	A	0.45
実施例43	5	4	4	4	5	A	0.44
実施例44	5	4	4	4	5	A	0.44
実施例45	5	4	4	4	5	A	0.44
実施例46	5	3	4	4	5	A	0.44
実施例47	4	4	4	4	4	A	0.26
実施例48	5	4	4	4	5	A	0.58
実施例49	3	4	4	4	3	A	0.02
実施例50	4	4	4	4	4	A	0.23
実施例51	4	4	4	4	4	A	0.25
実施例52	2	4	5	4	2	A	0.29
実施例53	2	4	3	4	2	A	0.41
実施例54	5	4	4	4	5	A	0.44
実施例55	5	4	4	4	5	A	0.44
実施例56	5	4	4	4	5	A	0.44
実施例57	5	4	4	4	5	A	0.44
実施例58	5	4	4	4	5	A	0.44
実施例59	5	4	4	4	5	A	0.44
実施例60	5	4	4	4	5	A	0.44
実施例61	5	4	4	4	5	A	0.44
実施例62	5	4	4	4	5	A	0.44
実施例63	5	4	4	4	5	A	0.44
実施例64	5	4	4	4	5	A	0.44
実施例65	5	4	4	4	5	A	0.44
実施例66	5	4	4	4	5	A	0.44
実施例67	5	4	4	4	5	A	0.44
実施例68	5	4	4	4	5	A	0.44
実施例69	5	4	4	4	5	A	0.44
実施例70	5	4	4	4	5	A	0.44
実施例71	5	4	4	3	5	A	0.44
実施例72	5	4	4	4	5	A	0.44
実施例73	5	4	4	4	5	A	0.44
実施例74	5	4	4	4	5	A	0.44
実施例75	5	4	4	4	5	A	0.44
実施例76	5	4	4	4	5	A	0.44
実施例77	5	4	4	4	5	A	0.44
実施例78	4	3	4	3	4	A	0.40
実施例79	2	4	4	4	2	A	0.59
比較例1	1	1	4	3	1	A	0.44
比較例2	1	4	4	4	1	A	0.44
比較例3	1	4	1	1	1	A	0.15
比較例4	5	4	4	1	5	A	0.71
比較例5	1	4	5	3	1	B	0.47

[0372] 以上の結果から、実施例に係る組成物は保存安定性に優れており、かつ、実施例に係る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、光散乱性の評価、保存安定性の評価、透過率の最大値の測定、及び、相分離状態の確認において、それぞれ、「ポストベーク後の厚さが4 μm

になるようにスピンコータを用いて塗布し、」という操作を「ポストベーク後の厚さが8 μm になるようにスピンコータを用いて塗布し、」とした以外は、上述の方法と同様の方法により光散乱性の評価、保存安定性の評価、透過率の最大値の測定、相分離状態の確認を行った。いずれの評価結果も、4 μm の場合の評価結果と同様であった。

また、密着性の評価及び引き置き異物の評価において、それぞれ、「プリベーク後の膜厚が4 μm となるように」という操作を「プリベーク後の膜厚が4 μm となるように」とした以外は、上述の方法と同様の方法により密着性の評価及び引き置き異物の評価を行った。いずれの評価結果も、4 μm の場合の評価結果と同様であった。

[0373] (実施例101)

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

文献Aの図1に記載された光学センサにおいて、ディフューザー10 (difuser 10) を上述の実施例1~78のいずれかにおいて調製した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に記載された光学センサを作製した。

得られた光学センサは、実施例1~78のうち、いずれにおいて調製した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

[0374] 1、2 : 光センサ

101 : 光電変換素子

111~114 : 画素

110 : 光学フィルタ

121、122 : 膜

130 : 透明支持体

請求の範囲

[請求項1] 屈折率が2.0以上で平均一次粒子径が200nm以下の白色粒子と、樹脂及び重合性モノマーよりなる群から選ばれる少なくとも1種を含む膜形成成分と、溶剤と、を含む組成物であって、

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

前記樹脂の少なくとも1種が、式量が1,000以上である構成単位Aであって、かつ、構成単位GFを含む構成単位Aと、酸性基を有する構成単位Bとを含有し、下記条件1及び下記条件2の少なくとも一方を満たす樹脂Aであり、

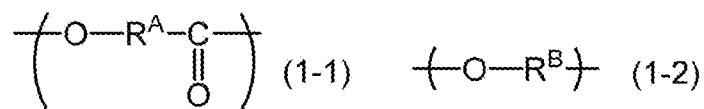
前記構成単位GFは、下記式(1-1)で表される構成単位、及び、下記式(1-2)で表される構成単位よりなる群から選択される構成単位である

組成物；

条件1：前記構成単位Aが2種以上の構成単位GFを含有する分子鎖を含む；

条件2：前記樹脂Aが、構成単位GFの構造が異なる、2種以上の前記構成単位Aを含む；

[化1]



式(1-1)又は式(1-2)中、R^Aは2価の有機基を表し、R^Bは2価の有機基を表す。

[請求項2] 前記組成物を加熱して厚さ4μmの膜を製膜した際に、前記膜中には前記白色粒子を含む第1の相と、前記第1の相よりも前記白色粒子の含有量が少ない第2の相との相分離構造が形成される、請求項1に記載の組成物。

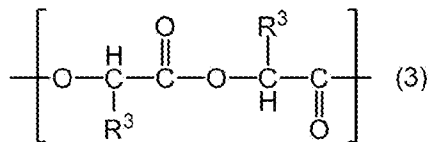
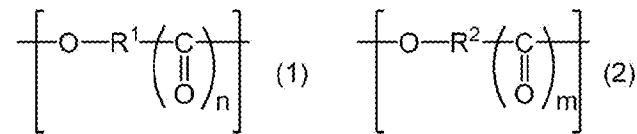
[請求項3] 前記組成物を加熱して厚さ4μmの膜を製膜した際に、前記膜の波

長400～1,000nmの範囲の光の透過率の最大値が80%以下である、請求項1又は2に記載の組成物。

[請求項4] 前記樹脂の少なくとも1種が、前記条件1を満たす、請求項1～3のいずれか1項に記載の組成物。

[請求項5] 前記構成単位Aが、式(1)で表される構成単位L1と、式(2)で表される構成単位、及び、式(3)で表される構成単位からなる群から選択される構成単位L2と、を含有する、請求項1～4のいずれか1項に記載の組成物。

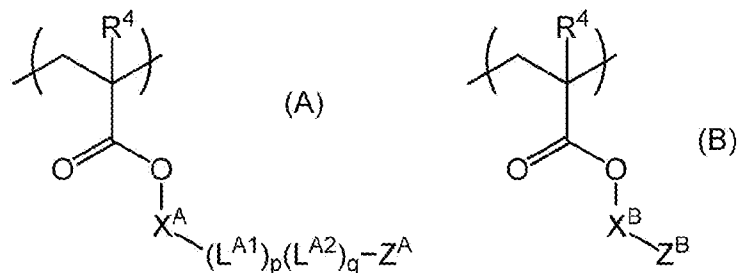
[化2]



式(1)中のR¹はアルキレン基を表し、nは0又は1を表す。式(2)中のR²はR¹とは異なるアルキレン基を表し、mは0又は1を表す。式(3)中、R³はそれぞれ独立に、アルキル基を表す。

[請求項6] 前記構成単位Aが式(A)で表される構成単位であり、前記構成単位Bが式(B)で表される構成単位である、請求項5に記載の組成物；

[化3]



式(A)中、R⁴は水素原子又はアルキル基を表し、X^Aは単結合又は2価の連結基を表し、p及びqはそれぞれ1以上の整数を表し、

Z^A は水素原子又は1価の有機基を表し、 L^{A1} 及び L^{A2} は、それぞれ前記構成単位L1及び前記構成単位L2を表す；

式(B)中、 R^4 は水素原子又はアルキル基を表し、 X^B は単結合又は2価の連結基を表し、 Z^B は、水素原子、又は、カルボキシ基、リン酸基、スルホン酸基、フェノール性ヒドロキシ基、及び、チオール基からなる群から選択される酸性基若しくはその誘導体基を表し、 Z^B が水素原子の場合は、 X^B は単結合を表す。

[請求項7] 前記式(A)におけるp及びqの和が、5より大きく、120未満である、請求項6に記載の組成物。

[請求項8] 前記構成単位L2に対する前記構成単位L1の質量比が、50/50より大きく、95/5未満である、請求項5～7のいずれか1項に記載の組成物。

[請求項9] 前記構成単位L2として式(2)で表される構成単位を含み、前記式(1)における R^1 、及び、前記式(2)における R^2 が、それぞれ、エチレン基、プロピレン基、1-エチルエチレン基、トリメチレン基、1-メチルトリメチレン基、1-ブチルトリメチレン基、テトラメチレン基、2-メチルテトラメチレン基、1-トリデシルテトラメチレン基、ペンタメチレン基、1-メチルペンタメチレン基、3-メチルペンタメチレン基、1-エチルペンタメチレン基、又は、1-デシルペンタメチレン基である、請求項5～7のいずれか1項に記載の組成物。

[請求項10] 前記樹脂Aの酸価が20～200mg KOH/gである、請求項1～9のいずれか1項に記載の組成物。

[請求項11] 前記膜形成成分が、前記樹脂Aとは異なる樹脂である樹脂Bを更に含む、請求項1～10のいずれか1項に記載の組成物。

[請求項12] 前記樹脂Aと、前記樹脂Bのうち、一方が前記白色粒子の分散剤であり、他方がバインダーである、請求項11に記載の組成物。

[請求項13] 前記樹脂Aと、前記樹脂BとのSP値の差が、 $0.20 MPa^{0.5}$

以上である、請求項 1 1 又は 1 2 に記載の組成物。

[請求項14] 前記樹脂 B が星型高分子である、請求項 1 1 ～ 1 3 のいずれか 1 項に記載の組成物。

[請求項15] 前記樹脂 B の重量平均分子量が、5, 0 0 0 以上である、請求項 1 1 ～ 1 4 のいずれか 1 項に記載の組成物。

[請求項16] 1 0 0 質量部の前記樹脂 A に対して、前記樹脂 B を 1 0 ～ 2 5 0 質量部含む、請求項 1 1 ～ 1 5 のいずれか 1 項に記載の組成物。

[請求項17] 請求項 1 ～ 1 6 のいずれか 1 項に記載の組成物からなる膜。

[請求項18] 屈折率が 2. 0 以上で平均一次粒子径が 2 0 0 n m 以下の白色粒子と、樹脂及び重合性モノマーから選ばれる少なくとも 1 種を含む膜形成成分又は前記膜形成成分の硬化物とを含む膜であって、

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

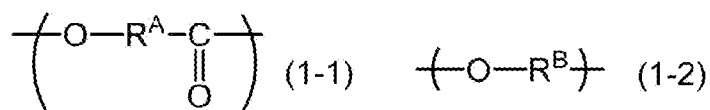
前記樹脂の少なくとも 1 種が、式量が 1, 0 0 0 以上である構成単位 A であって、かつ、構成単位 G F を含む構成単位 A と、酸性基を有する構成単位 B とを含有し、下記条件 1 及び下記条件 2 の少なくとも一方を満たす樹脂 A であり、

前記構成単位 G F は、下記式 (1 - 1) で表される構成単位、及び、下記式 (1 - 2) で表される構成単位よりなる群から選択される膜；

条件 1 : 前記構成単位 A が 2 種以上の構成単位 G F を含有する分子鎖を含む；

条件 2 : 前記樹脂 A が、構成単位 G F の構造が異なる、2 種以上の前記構成単位 A を含む；

[化4]

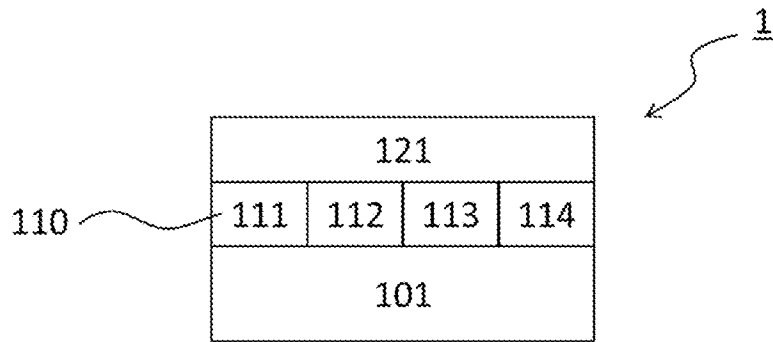


式 (1 - 1) 又は式 (1 - 2) 中、R^Aは 2 価の有機基を表し、R

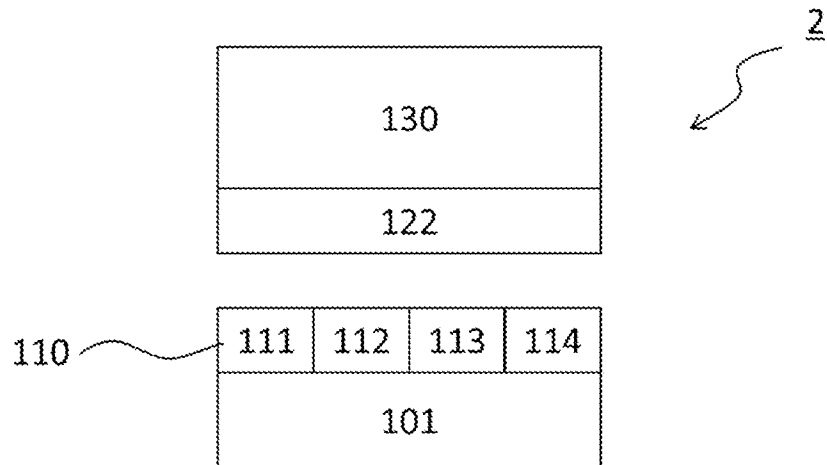
^Bは2価の有機基を表す。

[請求項19] 請求項17又は18に記載の膜を含む光センサ。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/005797

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C08L 33/02(2006.01)i; C08L 33/14(2006.01)i; C09D 133/04(2006.01)i; C09D 201/02(2006.01)i; G02B 5/02(2006.01)i; C08K 3/22(2006.01)i; C09D 7/61(2018.01)i; C09D 7/65(2018.01)i FI: C09D201/02; C08L33/14; C08K3/22; G02B5/02 B; C08L33/02; C09D7/61; C09D7/65; C09D133/04 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) C08K3/00-13/08; C08L1/00-101/14; C09D1/00-10/00; C09D101/00-201/10; G02B5/00-5/136; G02B5/20-5/28 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 1971-2021 Registered utility model specifications of Japan 1996-2021 Published registered utility model applications of Japan 1994-2021 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2018/173570 A1 (FUJIFILM CORPORATION) 27 September 2018 (2018-09-27) claims 1, 9-12, 15-19, paragraphs [0001], [0030]-[0031], [0038]-[0048], [0079]-[0124], [0192]-[0194], examples 1-6, 10-12, table 1	1-19
A	WO 2018/066296 A1 (FUJIFILM CORPORATION) 12 April 2018 (2018-04-12) claims 1-2, 8-24, paragraphs [0001], [0018]-[0089], [0091]-[0093], [0126]-[0152], [0162]-[0165], [0182]-[0207], examples 2-3, tables 1-3	1-19
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: “A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention “X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone “Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art “&” document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search 15 April 2021 (15.04.2021)		Date of mailing of the international search report 11 May 2021 (11.05.2021)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/005797

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2018/056127 A1 (FUJIFILM CORPORATION) 29 March 2018 (2018-03-29) claims 1-4, 13-18, paragraphs [0014], [0054]-[0069], [0084]-[0086], [0101]-[0117], [0120]-[0133], [0200]-[0211], examples 1-9, tables 2-4	1-19
A	WO 2019/069609 A1 (FUJIFILM CORPORATION) 11 April 2019 (2019-04-11) claims 1, 10, 14-16, paragraphs [0044]-[0163], [0221]-[0247], examples 1-20, tables 1-3	1-19
A	JP 2014-62221 A (FUJIFILM CORPORATION) 10 April 2014 (2014-04-10) claims 1, 3-12, 16-24, paragraphs [0001], [0019]-[0112], [0115]-[0138], [0163]-[0177], [0195]-[0227], examples 1-69, tables 1-4	1-19
A	WO 2015/053183 A1 (FUJIFILM CORPORATION) 16 April 2015 (2015-04-16) claims 1-9, 12-16, paragraphs [0001], [0004]-[0005], [0011]-[0070], [0081]-[0114], [0123]-[0128], [0135], examples 1-26, tables 1-4	1-19

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2021/005797

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
WO 2018/173570 A1	27 Sep. 2018	US 2019/0332008 A1 claims 1, 9-12, 15-19, paragraphs [0001], [0067]-[0069], [0083]-[0094], [0135]-[0187], [0277]-[0281], examples 1-6, 10-12, tables 1-3 KR 10-2019-0100363 A TW 201835234 A	
WO 2018/066296 A1	12 Apr. 2018	(Family: none)	
WO 2018/056127 A1	29 Mar. 2018	(Family: none)	
WO 2019/069609 A1	11 Apr. 2019	KR 10-2020-0040834 A claims 1, 10, 14-16, paragraphs [0111]-[0349], [0501]-[0572], examples 1-20, tables 1-3	
JP 2014-62221 A	10 Apr. 2014	US 2015/0166783 A1 claims 1, 3-12, 16-24, paragraphs [0002], [0065]-[0237], [0257]-[0303], [0355]-[0387], [0422]-[0565], examples 1-69, tables 1-4 EP 2891685 A1 KR 10-2015-0038379 A CN 104603209 A	
WO 2015/053183 A1	16 Apr. 2015	(Family: none)	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>C08L 33/02(2006.01)i; C08L 33/14(2006.01)i; C09D 133/04(2006.01)i; C09D 201/02(2006.01)i; G02B 5/02(2006.01)i; C08K 3/22(2006.01)i; C09D 7/61(2018.01)i; C09D 7/65(2018.01)i FI: C09D201/02; C08L33/14; C08K3/22; G02B5/02 B; C08L33/02; C09D7/61; C09D7/65; C09D133/04</p>																				
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））</p> <p>C08K3/00-13/08; C08L1/00-101/14; C09D1/00-10/00; C09D101/00-201/10; G02B5/00-5/136; G02B5/20-5/28</p> <p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2021年</td> </tr> </table> <p>国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）</p>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2021年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2021年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2021年										
日本国実用新案公報	1922 - 1996年																			
日本国公開実用新案公報	1971 - 2021年																			
日本国実用新案登録公報	1996 - 2021年																			
日本国登録実用新案公報	1994 - 2021年																			
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>WO 2018/173570 A1 (富士フイルム株式会社) 27.09.2018 (2018-09-27) [請求項1], [請求項9]-[請求項12], [請求項15]-[請求項19], [0001], [0030]- [0031], [0038]-[0048], [0079]-[0124], [0192]-[0194], 実施例1-6, 10-12, 表1</td> <td>1-19</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2018/066296 A1 (富士フイルム株式会社) 12.04.2018 (2018-04-12) [請求項1]-[請求項2], [請求項8]-[請求項24], [0001], [0018]-[0089], [0091]-[00 93], [0126]-[0152], [0162]-[0165], [0182]-[0207], 実施例2-3, 表1-3</td> <td>1-19</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2018/056127 A1 (富士フイルム株式会社) 29.03.2018 (2018-03-29) [請求項1]-[請求項4], [請求項13]-[請求項18], [0014], [0054]-[0069], [0084]-[0 086], [0101]-[0117], [0120]-[0133], [0200]-[0211], 実施例1-9, 表2-4</td> <td>1-19</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2019/069609 A1 (富士フイルム株式会社) 11.04.2019 (2019-04-11) [請求項1], [請求項10], [請求項14]-[請求項16], [0044]-[0163], [0221]-[0247], 実施例1-20, 表1-3</td> <td>1-19</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2014-62221 A (富士フイルム株式会社) 10.04.2014 (2014-04-10) [請求項1], [請求項3]-[請求項12], [請求項16]-[請求項24], [0001], [0019]-[0112], [0115]-[0138], [0163]-[0177], [0195]-[0227], 実施例1-69, 表1-4</td> <td>1-19</td> </tr> </tbody> </table>			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 2018/173570 A1 (富士フイルム株式会社) 27.09.2018 (2018-09-27) [請求項1], [請求項9]-[請求項12], [請求項15]-[請求項19], [0001], [0030]- [0031], [0038]-[0048], [0079]-[0124], [0192]-[0194], 実施例1-6, 10-12, 表1	1-19	A	WO 2018/066296 A1 (富士フイルム株式会社) 12.04.2018 (2018-04-12) [請求項1]-[請求項2], [請求項8]-[請求項24], [0001], [0018]-[0089], [0091]-[00 93], [0126]-[0152], [0162]-[0165], [0182]-[0207], 実施例2-3, 表1-3	1-19	A	WO 2018/056127 A1 (富士フイルム株式会社) 29.03.2018 (2018-03-29) [請求項1]-[請求項4], [請求項13]-[請求項18], [0014], [0054]-[0069], [0084]-[0 086], [0101]-[0117], [0120]-[0133], [0200]-[0211], 実施例1-9, 表2-4	1-19	A	WO 2019/069609 A1 (富士フイルム株式会社) 11.04.2019 (2019-04-11) [請求項1], [請求項10], [請求項14]-[請求項16], [0044]-[0163], [0221]-[0247], 実施例1-20, 表1-3	1-19	A	JP 2014-62221 A (富士フイルム株式会社) 10.04.2014 (2014-04-10) [請求項1], [請求項3]-[請求項12], [請求項16]-[請求項24], [0001], [0019]-[0112], [0115]-[0138], [0163]-[0177], [0195]-[0227], 実施例1-69, 表1-4	1-19
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 2018/173570 A1 (富士フイルム株式会社) 27.09.2018 (2018-09-27) [請求項1], [請求項9]-[請求項12], [請求項15]-[請求項19], [0001], [0030]- [0031], [0038]-[0048], [0079]-[0124], [0192]-[0194], 実施例1-6, 10-12, 表1	1-19																		
A	WO 2018/066296 A1 (富士フイルム株式会社) 12.04.2018 (2018-04-12) [請求項1]-[請求項2], [請求項8]-[請求項24], [0001], [0018]-[0089], [0091]-[00 93], [0126]-[0152], [0162]-[0165], [0182]-[0207], 実施例2-3, 表1-3	1-19																		
A	WO 2018/056127 A1 (富士フイルム株式会社) 29.03.2018 (2018-03-29) [請求項1]-[請求項4], [請求項13]-[請求項18], [0014], [0054]-[0069], [0084]-[0 086], [0101]-[0117], [0120]-[0133], [0200]-[0211], 実施例1-9, 表2-4	1-19																		
A	WO 2019/069609 A1 (富士フイルム株式会社) 11.04.2019 (2019-04-11) [請求項1], [請求項10], [請求項14]-[請求項16], [0044]-[0163], [0221]-[0247], 実施例1-20, 表1-3	1-19																		
A	JP 2014-62221 A (富士フイルム株式会社) 10.04.2014 (2014-04-10) [請求項1], [請求項3]-[請求項12], [請求項16]-[請求項24], [0001], [0019]-[0112], [0115]-[0138], [0163]-[0177], [0195]-[0227], 実施例1-69, 表1-4	1-19																		
<p><input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>																				
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"A" 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"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</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"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）</td> <td>"&" 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>"O" 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>"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</td> <td></td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー	"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	"A" 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	"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	"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	"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	"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）	"&" 同一パテントファミリー文献	"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							
* 引用文献のカテゴリー	"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																			
"A" 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	"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																			
"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	"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																			
"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）	"&" 同一パテントファミリー文献																			
"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																				
<p>国際調査を完了した日</p> <p>15.04.2021</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>11.05.2021</p>																			
<p>名称及びあて先</p> <p>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</p>	<p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>藤田 雅也 4Z 8381</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3480</p>																			

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 2015/053183 A1 (富士フイルム株式会社) 16.04.2015 (2015 - 04 - 16) [請求項1]-[請求項9], [請求項12]-[請求項16], [0001], [0004]-[0005], [0011]-[0070], [0081]-[0114], [0123]-[0128], [0135], 実施例1-26, 表1-4	1-19

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/JP2021/005797

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO 2018/173570 A1	27.09.2018	US 2019/0332008 A1 Claims1, 9-12, 15-19, [0001], [0067]-[0069], [0083]-[0094], [0135]- [0187], [0277]-[0281], Examples1-6, 10-12, TABLE s1-3 KR 10-2019-0100363 A TW 201835234 A	
WO 2018/066296 A1	12.04.2018	(ファミリーなし)	
WO 2018/056127 A1	29.03.2018	(ファミリーなし)	
WO 2019/069609 A1	11.04.2019	KR 10-2020-0040834 A [請求項1], [請求項10], [請求項14]-[請求項16], [0111]-[0349], [0501]- [0572], 実施例1-20, 表1-3	
JP 2014-62221 A	10.04.2014	US 2015/0166783 A1 Claims1, 3-12, 16-24, [0002], [0065]-[0237], [0257]-[0303], [0355]- [0387], [0422]-[0565], Examples1-69, TABLEs1-4 EP 2891685 A1 KR 10-2015-0038379 A CN 104603209 A	
WO 2015/053183 A1	16.04.2015	(ファミリーなし)	