

(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
2022年9月22日(22.09.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/196599 A1

- (51) 国際特許分類:
G02B 5/02 (2006.01) G01J 1/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2022/011156
- (22) 国際出願日: 2022年3月14日(14.03.2022)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2021-045338 2021年3月19日(19.03.2021) JP
- (71) 出願人: 富士フイルム株式会社 (FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布2丁目26番30号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 奈良 裕樹 (NARA Yuki); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 荒山 恭平 (ARAYAMA Kyohei); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人特許事務所サイクス (SIKS & Co.); 〒1040031 東京都中央区京橋一丁目8番7号 京橋日殖ビル8階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, 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, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: FILM AND PHOTORECEPTOR

(54) 発明の名称: 膜および光センサ

(57) Abstract: The present invention provides: a film in which a phase separation structure of a phase A having a refractive index of 1.7 or more with respect to light having a wavelength of 550 nm and a phase B having a refractive index of 1.6 or less with respect to a light having a wavelength of 550 nm is formed and in which the total length of the distances of interfaces between the phase A and the phase B per $1 \times 1 \mu\text{m}$ is 2.90-5.00 μm in a cross-section in the thickness direction of the film; and a photosensor including this film.

(57) 要約: 膜中で、波長 550 nm の光に対する屈折率が 1.7 以上の相 A と、波長 550 nm の光に対する屈折率が 1.6 以下の相 B との相分離構造が形成されている膜であって、上記膜の厚み方向の断面において、 $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ あたりの相 A と相 B の界面の距離の合計長さが、2.90~5.00 μm である膜およびこの膜を含む光センサ。



WO 2022/196599 A1

明 細 書

発明の名称：膜および光センサ

技術分野

[0001] 本発明は、光散乱性を有する膜に関する。また、本発明は光センサに関する。

背景技術

[0002] 近年、光散乱膜についての検討が進められている。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。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2016-161859号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 近年では、光散乱性についての更なる性能の向上が求められている。たとえば、入射光をより広い角度にわたって散乱させて透過させることが求められている。また、波長の長い光は光散乱しにくい傾向があり、入射光が膜中で散乱せずにそのまま透過してしまうことがある。このため、幅広い波長の光に対しても高い光散乱性を有することも求められている。

[0005] 特許文献1に記載された発明においても、これらの性能についてさらなる改善の余地があった。

[0006] よって、本発明の目的は、入射光を広い角度にわたって散乱させて透過させることができ、かつ、幅広い波長の光に対しても高い光散乱性を有する膜を提供することにある。また、本発明は光センサを提供することにある。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明は以下を提供する。

[0008] <1> 膜中で、波長550nmの光に対する屈折率が1.7以上の相Aと、波長550nmの光に対する屈折率が1.6以下の相Bとの相分離構造が形成されている膜であって、

上記膜の厚み方向の断面において、 $1\mu\text{m}\times 1\mu\text{m}$ あたりの上記相Aと上記相Bの界面の距離の合計長さが、 $2.90\sim 5.00\mu\text{m}$ である、膜。

<2> 上記相分離構造は、共連続相構造または海島構造である、<1>に記載の膜。

<3> 上記相Aおよび上記相Bの少なくとも一方は樹脂を含む、<1>または<2>に記載の膜。

<4> 上記相Aは無機粒子を含む、<1>~<3>のいずれか1つに記載の膜。

<5> 上記無機粒子は、酸化チタン粒子、チタン酸ストロンチウム粒子、チタン酸バリウム粒子、酸化亜鉛粒子、酸化マグネシウム粒子、酸化ジルコニウム粒子、酸化アルミニウム粒子、水酸化アルミニウム粒子、硫酸バリウム粒子および硫化亜鉛粒子から選ばれる少なくとも1種を含む、<4>に記載の膜。

<6> 上記無機粒子の平均一次粒子径が130nm以下である、<4>または<5>に記載の膜。

<7> 上記相Aに含まれる無機粒子の表面は、第1の樹脂で表面修飾されており、

上記相Bは、上記第1の樹脂とは異なる第2の樹脂と、重合性モノマー由来の硬化物とを含む、<4>~<6>のいずれか1つに記載の膜。

<8> 上記膜に対して法線方向から光を入射したとき、法線方向に透過する波長450~940nmの範囲の光の平均透過率が10~50%である、<1>~<7>のいずれか1つに記載の膜。

<9> 上記膜に対して法線方向から光を入射したとき、法線方向に透過

する波長 940 nm の光の透過率と波長 450 nm の光の透過率の差の絶対値が 15% 以下である、<1>~<8> のいずれか 1 つに記載の膜。

<10> 上記膜に対して法線方向から光を入射したとき、上記膜を透過する波長 940 nm の光の強度であって、法線方向から 10 度の方向に散乱した透過光の強度が、法線方向の透過光の強度の 90% 以上であり、法線方向から 50 度の方向に散乱した透過光の強度が、法線方向の透過光の強度の 50% 以上である、<1>~<9> のいずれか 1 つに記載の膜。

<11> 無機粒子と、樹脂とを含む膜であって、以下の条件 1~条件 3 を満たす膜；

条件 1 膜に対して法線方向に光を入射したとき、法線方向に透過する波長 450~940 nm の範囲の光の平均透過率が 10~50% である；

条件 2 膜に対して法線方向に光を入射したとき、法線方向に透過する波長 940 nm の光の透過率と波長 450 nm の光の透過率の差の絶対値が 15% 以下である；

条件 3 膜に対して法線方向に光を入射したとき、上記膜を透過した波長 940 nm の光の強度であって、法線方向から 10 度の方向に散乱した透過光の強度が、法線方向の透過光の強度の 90% 以上であり、法線方向から 50 度の方向に散乱した透過光の強度が、法線方向の透過光の強度の 50% 以上である。

<12> 上記膜の厚さが 1~100 μm である、<1>~<11> のいずれか 1 つに記載の膜。

<13> <1>~<12> のいずれか 1 つに記載の膜を含む光センサ。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、入射光を広い角度にわたって散乱させて透過させることができ、かつ、幅広い波長の光に対しても高い光散乱性を有する膜を提供することができる。また、本発明は光センサを提供することができる。

図面の簡単な説明

[0010] [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

[0011] 以下において、本発明の内容について詳細に説明する。

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

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

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

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

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

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

本明細書において、重量平均分子量および数平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ（GPC）により測定したポリスチレン換算値として定義される。本明細書において、重量平均分子量（Mw）及び数平均分子量（Mn）は、例えば、HLC-8220GPC（東ソー（株）製）を用

い、カラムとして、TOSOH TSKgel Super HZM-HとTOSOH TSKgel Super HZ4000とTOSOH TSKgel Super HZ2000とを連結したカラムを用い、展開溶媒としてテトラヒドロフランを用いることによって求めることができる。

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

[0012] <膜>

本発明の第1の態様の膜は、

膜中で、波長550nmの光に対する屈折率が1.7以上の相Aと、波長550nmの光に対する屈折率が1.6以下の相Bとの相分離構造が形成されている膜であって、

上記膜の厚み方向の断面において、 $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$ あたりの上記相Aと上記相Bの界面の距離の合計長さが、2.90~5.00 μm であることを特徴とする。

[0013] 第1の態様の膜は、入射光を広い角度にわたって散乱させて透過させることができ、かつ、幅広い波長の光に対しても高い光散乱性を有している。このような効果が得られる詳細な理由は不明であるが、膜中に上記相Aと上記相Bとの相分離構造が形成されており、かつ、厚み方向の断面において、 $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$ あたりの上記相Aと上記相Bの界面の距離の合計長さが2.90~5.00 μm であることにより、膜に光を照射すると、入射光を膜中で相Aと相Bとの間で効率よく散乱させることができたためであると推測される。特に、上記界面の合計長さを上記所定の範囲とすることにより、幅広い波長の光に対して高い光散乱性を得ることができたことは、驚くべき効果である。

[0014] 膜の厚み方向の断面における $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$ あたりの上記相Aと上記相Bの界面の距離の合計長さは、3.00~4.90 μm であることが好ましく、3.11~4.80 μm であることがより好ましい。

[0015] 膜中に相Aと、相B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）または光学顕微鏡を用いて観測することができる。すなわち、膜の断面写真において、相Aと相Bとが相分離している場合には、相Aと相Bとの屈折率の違いにより、界面が濃淡模様として観察される。

[0016] また、膜の厚み方向の断面における $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ あたりの相Aと相Bの界面の距離の合計長さについては、次に示す方法により求めることができる。すなわち、膜の断面の画像（画像の撮影倍率としては、例えば7500倍）について所定の範囲（例えば $6\ \mu\text{m} \times 15\ \mu\text{m}$ の範囲など）をトリミングし、トリミングした画像を画像処理ソフトウェアを用いて2値化処理し、2値化した画像のエッジを検出し、検出した画像中のエッジの画素数をカウントして距離に換算してトリミングした画像中における相Aと相Bの界面の距離の合計長さを算出し、算出した前述の界面総距離を、観察面積（トリミングした画像の面積）で規格化して求めることができる。

[0017] 上記膜における相分離構造は、膜中で相界面が等方的に存在することが好ましく、例えば海島構造または共連続相構造であることがより好ましい。これらの相分離構造が形成されていることにより、相Aと相B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、相Aが海で、相Bが島を形成していてもよく、相Aが海で、相Bが島を形成していてもよい。また、共連続相構造とは、相Aと相B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。

[0018] 上記膜の厚み方向の断面において、相Aの面積に対する相Bの面積の比（相Bの面積／相Aの面積）は、40～250であることが好ましく、50～200であることがより好ましく、60～170であることが更に好ましい。

[0019] 第1の態様の膜は、相Aおよび相Bの少なくとも一方が樹脂を含むことが好ましく、相Aおよび相Bのそれぞれが樹脂を含むことがより好ましい。樹

脂の詳細については後述する膜形成用組成物の樹脂の項目で説明した素材が挙げられる。

[0020] 相Aに含まれる樹脂の重量平均分子量は、5000～20000であることが好ましく、6000～18000であることがより好ましく、7000～15000であることが更に好ましい。また、相Bに含まれる樹脂の重量平均分子量は、10000～50000であることが好ましく、12000～40000であることがより好ましく、13000～36000であることが更に好ましい。

相Aに含まれる樹脂の酸価は100～200 mg KOH/gであることが好ましく、110～190 mg KOH/gであることがより好ましく、120～180 mg KOH/gであることが更に好ましい。相Bに含まれる樹脂の酸価は30～150 mg KOH/gであることが好ましく、40～130 mg KOH/gであることがより好ましく、50～100 mg KOH/gであることが更に好ましく、60～90 mg KOH/gであることが特に好ましい。また、相Aに含まれる樹脂の酸価と相Bに含まれる樹脂の酸価との差は40～100 mg KOH/gであることが好ましく、50～95 mg KOH/gであることがより好ましく、60～90 mg KOH/gであることが更に好ましい。

[0021] 相Aおよび相Bは、3価以上の連結基に複数個のポリマー鎖が結合した構造の樹脂、および、グラフト鎖を有する繰り返し単位を含む樹脂から選ばれる少なくとも1種の樹脂を含むことが好ましい。

[0022] なかでも、相Aおよび相Bの一方が、3価以上の連結基に複数個のポリマー鎖が結合した構造の樹脂を含み、他方がグラフト鎖を有する繰り返し単位を含む樹脂を含むことが好ましい。また、この態様において、3価以上の連結基に複数個のポリマー鎖が結合した構造の樹脂におけるポリマー鎖は、グラフト鎖を有する繰り返し単位を含む樹脂におけるグラフト鎖とは異なる構造の繰り返し単位で構成されたポリマー鎖であることが好ましい。なお、異なる構造の異なる繰り返し単位とは、繰り返し単位の主鎖の種類が異なるも

のを意味する。したがって、主鎖に結合した置換基などの種類が相違していても、繰り返し単位の主鎖の種類が同じもの同士（例えば、ポリ（メタ）アクリル構造の繰り返し単位同士、ポリエステル構造の繰り返し単位同士など）は、同じ構造の繰り返し単体に該当する。例えば、3価以上の連結基に複数個のポリマー鎖が結合した構造の樹脂におけるポリマー鎖が、ポリエーテル構造、ポリエステル構造、ポリ（メタ）アクリル構造またはポリスチレン構造の繰り返し単位で構成されたポリマー鎖であり、グラフト鎖を有する繰り返し単位を含む樹脂におけるグラフト鎖が、上記ポリマー鎖とは異なる構造の繰り返し単位であって、ポリエーテル構造、ポリエステル構造、ポリ（メタ）アクリル構造またはポリスチレン構造で構成されたグラフト鎖である組み合わせが挙げられる。

[0023] 第1の態様の膜の相Aは、無機粒子を含むことが好ましい。無機粒子の平均一次粒子径は、200nm以下であることが好ましく、150nm以下であることがより好ましく、130nm以下であることが更に好ましい。下限は、5nm以上であることが好ましく、10nm以上であることがより好ましく、20nm以上であることが更に好ましく、30nm以上であることがより一層好ましく、40nm以上であることが更に一層好ましく、50nm以上であることが特に好ましい。

[0024] 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、無機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。

- [0025] 無機粒子の波長550nmの光に対する屈折率は、1.7以上であることが好ましく、1.8以上であることがより好ましく、2.0以上であることが更に好ましい。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。
- [0026] 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300nmの厚さで製膜した後、得られる膜の屈折率をエリプソメトリー（ラムダエースRE-3300、（株）SCREENホールディングス製）を用いて測定する。その後、粒子の濃度に対応する屈折率をグラフ上にプロットし、粒子の屈折率を導出する。
- [0027] 無機粒子の具体例としては、酸化チタン粒子、チタン酸ストロンチウム粒子、チタン酸バリウム粒子、酸化亜鉛粒子、酸化マグネシウム粒子、酸化ジルコニウム粒子、酸化アルミニウム粒子、水酸化アルミニウム粒子、硫酸バリウム粒子および硫化亜鉛粒子などが挙げられ、酸化チタン粒子を含むものであることが好ましい。水酸化アルミニウム粒子と酸化チタン粒子とを併用することも好ましい態様である。この態様によれば、酸化チタンの有する光触媒活性を抑えることができる。また、無機粒子に分散剤が吸着し易くなり、組成物中での無機粒子の分散安定性を向上できる。
- [0028] 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、 Ti_nO_{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。

- [0029] 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。
- [0030] ルチル型酸化チタンとしては、公知のものを使用することができる。ルチル型酸化チタンの製造方法には、硫酸法と塩素法の2種類あり、いずれの製造方法により製造された酸化チタンも好適に使用することができる。ここで、硫酸法は、イルメナイト鉱石やチタンスラグを原料とし、これを濃硫酸に溶解して鉄分を硫酸鉄として分離し、分離した溶液を加水分解して水酸化物の沈殿物を得て、これを高温で焼成してルチル型酸化チタンを取り出す製造方法をいう。また、塩素法は、合成ルチルや天然ルチルを原料とし、これを約1000℃の高温で塩素ガスとカーボン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。
- [0031] 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。
- [0032] 酸化チタン粒子は、Fe₂O₃、Al₂O₃、SiO₂、Nb₂O₅およびNa₂Oの合計量が、0.1質量%以下であることが好ましく、0.05質量%以下であることがより好ましく、0.02質量%以下であることがさらに好ましく、これらを実質的に含まないことが特に好ましい。
- [0033] 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。

[0034] 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。

[0035] 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む金属化合物が挙げられる。

[0036] 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。

[0037] 無機粒子は、市販品を用いることができる。市販品はそのまま使用してもよく、分級処理したものをを用いてもよい。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-Super 70、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。

[0038] 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

− 1 L (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 (太陽鋳工 (株) 製)、Zirconeo-Cp ((株) アイテック製) などが挙げられる。

[0039] 第1の態様の膜は、更に、重合性モノマー由来の硬化物を含んでいてもよい。重合性モノマー由来の硬化物は相Aおよび相Bのいずれか一方または両方に含まれていてもよいが、少なくとも相Bに含まれていることが好ましい。重合性モノマー由来の硬化物としては、後述する膜形成用組成物の重合性モノマーの項目で説明した素材由来の硬化物が挙げられる。

[0040] 第1の態様の膜は、更に、膜形成用組成物で説明した素材を含んでいてもよい。

[0041] 第1の態様の膜の好ましい態様としては、相Aが無機粒子を含み、かつ、相Aに含まれる無機粒子の表面が、第1の樹脂で表面修飾されており、
相Bは、上記第1の樹脂とは異なる第2の樹脂と、重合性モノマー由来の硬化物とを含む態様の膜が挙げられる。

[0042] 無機粒子の表面修飾としては分散剤での処理などが挙げられる。すなわち、無機粒子の表面修飾に用いられる第1の樹脂は、分散剤としての樹脂であることが好ましい。また、第1の樹脂と第2の樹脂の好ましい組み合わせとしては、第1の樹脂が3価以上の連結基に複数個のポリマー鎖が結合した構造の樹脂で、第2の樹脂がグラフト鎖を有する繰り返し単位を含む樹脂である組み合わせ、第2の樹脂が3価以上の連結基に複数個のポリマー鎖が結合した構造の樹脂で、第1の樹脂がグラフト鎖を有する繰り返し単位を含む樹脂である組み合わせが挙げられ、膜の厚み方向の断面における $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$ あたりの相Aと相Bの界面の距離の合計長さを上述した範囲に調整しやすいという理由から第1の樹脂が3価以上の連結基に複数個のポリマー鎖が結合した構造の樹脂で、第2の樹脂がグラフト鎖を有する繰り返し単位を含む樹脂である組み合わせであることが好ましい。

[0043] また、第1の樹脂と第2の樹脂との割合は、第1の樹脂の100質量部に対して、第2の樹脂が50～300質量部であることが好ましい。上限は250質量部以下であることが好ましく、200質量部以下であることがより好ましい。下限は75質量部以上であることが好ましく、100質量部以上であることがより好ましい。

[0044] また、第1の樹脂の重量平均分子量は、5000～20000であることが好ましく、6000～18000であることがより好ましく、7000～15000であることが更に好ましい。また、第2の樹脂の重量平均分子量は、10000～50000であることが好ましく、12000～40000であることがより好ましく、13000～36000であることが更に好ましい。

また、第1の樹脂の酸価は100～200 mg KOH/gであることが好ましく、110～190 mg KOH/gであることがより好ましく、120～180 mg KOH/gであることが更に好ましい。また、第2の樹脂の酸価は30～150 mg KOH/gであることが好ましく、40～130 mg KOH/gであることがより好ましく、50～100 mg KOH/gであることが更に好ましく、60～90 mg KOH/gであることが特に好ましい。また、相Aに含まれる樹脂の酸価と相Bに含まれる樹脂の酸価との差は40～100 mg KOH/gであることが好ましく、50～95 mg KOH/gであることがより好ましく、60～90 mg KOH/gであることが更に好ましい。また、第1の樹脂の酸価と第2の樹脂の酸価との差は40～100 mg KOH/gであることが好ましく、50～95 mg KOH/gであることがより好ましく、60～90 mg KOH/gであることが更に好ましい。

[0045] 第1の態様の膜は、膜に対して法線方向から光を入射したとき、法線方向に透過する波長450～940 nmの範囲の光の平均透過率が10～50%であることが好ましく、15～45%であることがより好ましく、20～40%であることが更に好ましい。膜の平均透過率が上記範囲であれば、十分

な光透過量を確保しつつ、十分な光散乱能を得ることができる。

[0046] 第1の態様の膜は、膜に対して法線方向から光を入射したとき、法線方向に透過する波長940nmの光の透過率と波長450nmの光の透過率の差の絶対値が15%以下であることが好ましく、13%以下であることがより好ましく、10%以下であることが更に好ましい。この態様によれば、波長450nmの光に対する散乱性と、波長940nmの光に対する散乱性がほぼ同程度であり、波長450~940nmの範囲の光に対して優れた光散乱性を有する膜とすることができる。

[0047] 第1の態様の膜は、膜に対して法線方向から光を入射したとき、膜を透過する波長940nmの光の強度であって、法線方向から10度の方向に散乱した透過光の強度が、法線方向の透過光の強度の90%以上（好ましくは95%以上）であり、法線方向から50度の方向に散乱した透過光の強度が、法線方向の透過光の強度の50%以上（好ましくは55%以上）であることが好ましい。この態様によれば、膜の法線方向に対して0~50度の範囲にわたって高い光散乱性を有する膜とすることができる。

[0048] 第1の態様の膜は、例えば、後述する膜形成用組成物を用いて形成することができる。また、例えば、無機粒子と、2種以上の樹脂と、重合性モノマーとを含む膜形成用組成物を用いて膜を形成する場合には、無機粒子の種類、樹脂の組み合わせおよび配合割合、樹脂と重合性モノマーとの組み合わせ及び配合割合などを変更することで、上記界面の合計長さを調整することができる。

[0049] 本発明の第2の態様の膜は、無機粒子と、樹脂とを含む膜であって、以下の条件1~条件3を満たすことを特徴とする。

条件1 膜に対して法線方向に光を入射したとき、法線方向に透過する波長450~940nmの範囲の光の平均透過率が10~50%である；

条件2 膜に対して法線方向に光を入射したとき、法線方向に透過する波長940nmの光の透過率と波長450nmの光の透過率の差の絶対値が15%以下である；

条件3 膜に対して法線方向に光を入射したとき、上記膜を透過した波長940nmの光の強度であって、法線方向から10度の方向に散乱した透過光の強度が、法線方向の透過光の強度の90%以上であり、法線方向から50度の方向に散乱した透過光の強度が、法線方向の透過光の強度の50%以上である。

[0050] 第2の態様の膜によれば、このような特性を有していることにより、入射光を広い角度にわたって散乱させて透過させることができ、かつ、幅広い波長の光に対しても高い光散乱性を有している。

[0051] 上記条件1は、膜に対して法線方向に光を入射したとき、法線方向に透過する波長450~940nmの範囲の光の平均透過率が15~45%であることがより好ましく、20~40%であることが更に好ましい。

[0052] 上記条件2は、膜に対して法線方向に光を入射したとき、法線方向に透過する波長940nmの光の透過率と波長450nmの光の透過率の差の絶対値は13%以下であることが好ましく、10%以下であることがより好ましい。

[0053] 上記条件3の法線方向から10度の方向に散乱した透過光の強度は、法線方向の透過光の強度の95%以上であることが好ましい。また、法線方向から50度の方向に散乱した透過光の強度は、法線方向の透過光の強度の55%以上であることが好ましい。

[0054] 第2の態様の膜は、後述する膜形成用組成物を用いて形成することができる。

[0055] 第1の態様および第2の態様の膜（以下、両者を合わせて本発明の膜ともいう）は、膜に対して法線方向から光を入射したとき、法線方向に透過する波長450nmの光の透過率が、10~35%であることが好ましく、13~30%であることがより好ましく、15~25%であることが更に好ましい。

[0056] 本発明の膜は、膜に対して法線方向から光を入射したとき、法線方向に透過する波長940nmの光の透過率が、15~50%であることが好ましく

、20～40%であることがより好ましく、25～35%であることが更に好ましい。

[0057] 本発明の膜のCIE1976のL*a*b*表色系におけるL*の値は、35～100であることが好ましい。L*の値は、40以上であることが好ましく、50以上であることがより好ましく、60以上であることが更に好ましい。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。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。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。

[0058] 本発明の膜の厚さは、1～100 μm であることが好ましい。膜厚の上限は、50 μm 以下が好ましく、30 μm 以下がより好ましく、10 μm 以下が更に好ましい。膜厚の下限は、2 μm 以上が好ましく、4 μm 以上がより好ましく、6 μm 以上が更に好ましい。膜厚が上記範囲であれば、十分な光散乱能を得ることができる。

[0059] 本発明の膜は、高い光散乱性を有しており、光散乱膜として好ましく用いられる。例えば、本発明の膜は、発光素子用の散乱層、表示素子用の散乱層、環境光センサ用の散乱層などに好適に使用できる。

[0060] <膜形成用組成物>

次に、本発明の膜の形成に用いることができる膜形成用組成物について説明する。

[0061] <<無機粒子>>

膜形成用組成物は、無機粒子を含むことが好ましい。無機粒子としては、上述した第1の態様の膜が含むことが好ましいものとして説明した無機粒子が挙げられ、好ましい範囲も同様である。

[0062] 膜形成用組成物の全固形分中における無機粒子の含有量は20～60質量

%であることが好ましい。上限は、50質量%以下であることが好ましく、45質量%以下であることがより好ましい。下限は、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い。膜形成用組成物は無機粒子を1種類のみ含んでいてもよく、2種以上含んでいてもよい。無機粒子を2種以上含む場合は、それらの合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0063] <<樹脂>>

膜形成用組成物は、樹脂を含むことが好ましい。樹脂は、例えば、粒子などを膜形成用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。

[0064] 樹脂としては、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。

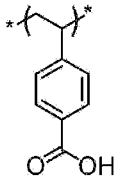
[0065] 樹脂の重量平均分子量(Mw)は、2000~2000000が好ましい。上限は、1000000以下が好ましく、500000以下がより好ましい。下限は、3000以上が好ましく、4000以上がより好ましく、5000以上が更に好ましい。

[0066] 樹脂としては、酸基を有する樹脂を用いることができる。酸基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。

[0067] 酸基を有する樹脂としては、酸基を有する繰り返し単位を有する樹脂などが挙げられる。酸基としては、例えば、カルボキシル基、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、カルボキシル基が好ましい

。また、カルボキシル基は、芳香族カルボキシル基であることが好ましい。ここで、芳香族カルボキシル基とは、芳香族環にカルボキシル基が1個以上結合した構造の基のことである。芳香族カルボキシル基において、芳香族環に結合したカルボキシル基の数は、1～4個であることが好ましく、1～2個であることがより好ましい。また、酸基を有する樹脂として、ビニル安息香酸由来の繰り返し単位（すなわち、ポリビニル安息香酸構造の繰り返し単位）を含む樹脂を用いることが好ましい。この態様によれば、相Aと相Bとの界面距離を調整し易く、より光散乱性に優れた膜を形成することができる。ビニル安息香酸由来の繰り返し単位は、以下に示す構造の繰り返し単位である。

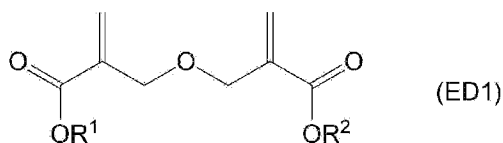
[化1]



[0068] 酸基を有する樹脂の酸価は、30～500 mg KOH/g が好ましい。下限は、50 mg KOH/g 以上がより好ましく、70 mg KOH/g 以上が更に好ましい。上限は、400 mg KOH/g 以下がより好ましく、200 mg KOH/g 以下がさらに好ましく、150 mg KOH/g 以下が特に好ましく、120 mg KOH/g 以下が最も好ましい。

[0069] 樹脂としては、下記式（ED1）で示される化合物および／または下記式（ED2）で表される化合物（以下、これらの化合物を「エーテルダイマー」と称することもある。）由来の繰り返し単位を含む樹脂を用いることができる。

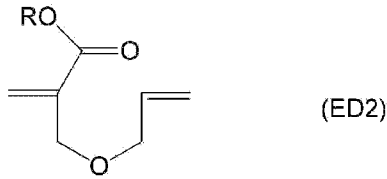
[0070] [化2]



[0071] 式（ED1）中、R¹およびR²は、それぞれ独立して、水素原子または置

換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 25 の炭化水素基を表す。

[化3]



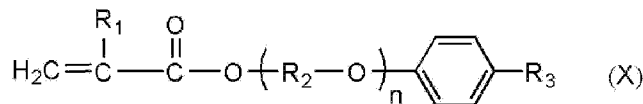
式 (ED2) 中、R は、水素原子または炭素数 1 ~ 30 の有機基を表す。

式 (ED2) の具体例としては、特開 2010-168539 号公報の記載を参照できる。

[0072] 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。

[0073] 樹脂としては、下記式 (X) で示される化合物に由来する繰り返し単位を含む樹脂を用いることができる。

[化4]



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

[0074] 膜形成用組成物は、グラフト鎖を有する繰り返し単位を含む樹脂を含むことが好ましい。グラフト鎖を有する繰り返し単位を含む樹脂を含むことにより、グラフト鎖による立体障害により、膜形成用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 A と相 B の相分離構造を形成しやすくすることができる。グラフト鎖を有する繰り返し単位を含む樹脂は、分散剤として用いてもよく、バインダーとして用いてもよい。

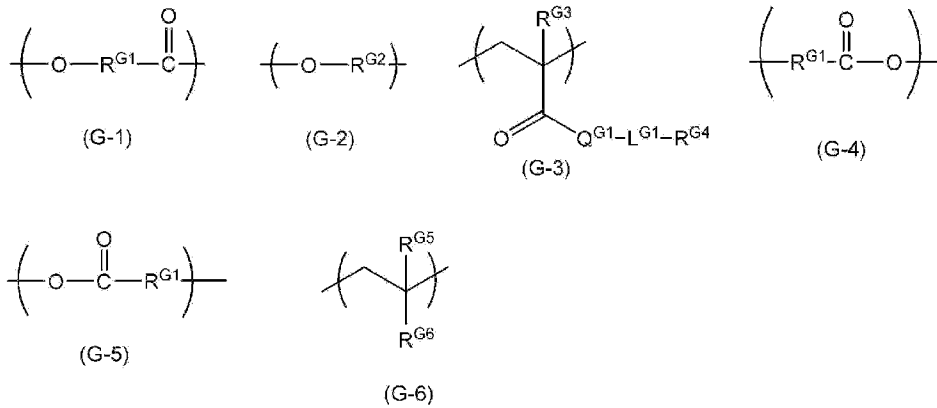
[0075] なお、本明細書において、グラフト鎖とは、繰り返し単位の主鎖から枝分

かれして伸びるポリマー鎖のことを意味する。グラフト鎖の長さについては特に制限されないが、グラフト鎖が長くなると立体反発効果が高くなり、粒子の分散性を高めたり、相分離構造を形成しやすくすることができる。グラフト鎖としては、水素原子を除いた原子数が40～10000であることが好ましく、水素原子を除いた原子数が50～2000であることがより好ましく、水素原子を除いた原子数が60～500であることが更に好ましい。

[0076] グラフト鎖は、ポリエーテル構造、ポリエステル構造、ポリ(メタ)アクリル構造、ポリスチレン構造、ポリウレタン構造、ポリウレア構造およびポリアミド構造から選ばれる少なくとも1種の構造の繰り返し単位を含むことが好ましく、ポリエーテル構造、ポリエステル構造、ポリ(メタ)アクリル構造およびポリスチレン構造から選ばれる少なくとも1種の構造の繰り返し単位を含むことがより好ましく、ポリエーテル構造またはポリエステル構造の繰り返し単位を含むことが更に好ましく、ポリエステル構造の繰り返し単位を含むことが特に好ましい。

[0077] ポリエステル構造の繰り返し単位としては、下記の式(G-1)、式(G-4)または式(G-5)で表される構造の繰り返し単位が挙げられる。ポリエーテル構造の繰り返し単位としては、下記の式(G-2)で表される構造の繰り返し単位が挙げられる。ポリ(メタ)アクリル構造の繰り返し単位としては、下記の式(G-3)で表される構造の繰り返し単位が挙げられる。ポリスチレン構造の繰り返し単位としては、下記の式(G-6)で表される構造の繰り返し単位が挙げられる。

[化5]



[0078] 上記式において、 $\text{R}^{\text{G}1}$ および $\text{R}^{\text{G}2}$ は、それぞれ独立してアルキレン基を表す。 $\text{R}^{\text{G}1}$ および $\text{R}^{\text{G}2}$ が表すアルキレン基としては特に制限されないが、炭素数1～20の直鎖状又は分岐状のアルキレン基が好ましく、炭素数2～16の直鎖状又は分岐状のアルキレン基がより好ましく、炭素数3～12の直鎖状又は分岐状のアルキレン基が更に好ましい。

[0079] 上記式において、 $\text{R}^{\text{G}3}$ は、水素原子またはメチル基を表し、 $\text{Q}^{\text{G}1}$ は、 $-\text{O}-$ または $-\text{NH}-$ を表し、 $\text{L}^{\text{G}1}$ は、単結合または2価の連結基を表し、 $\text{R}^{\text{G}4}$ は、水素原子または置換基を表す。

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

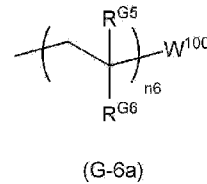
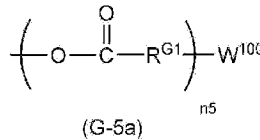
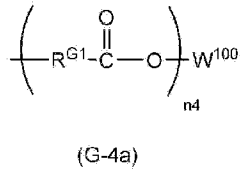
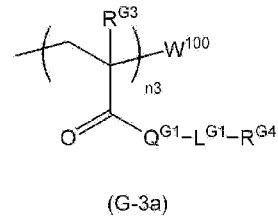
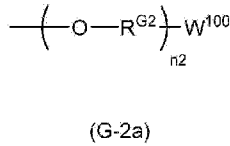
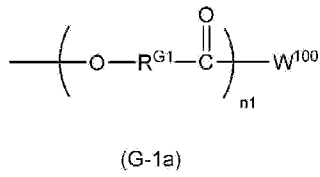
$\text{R}^{\text{G}4}$ が表す置換基としては、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アルキル基、アリール基、複素環基、アルコキシ基、アリールオキシ基、複素環オキシ基、アルキルチオエーテル基、アリールチオエーテル基、複素環チオエーテル基、エチレン性不飽和結合含有基、エポキシ基、オキセタニル基およびブロックイソシアネート基等が挙げられる。

[0080] R^{G5} は、水素原子またはメチル基を表し、 R^{G6} はアリール基を表す。 R^{G6} が表すアリール基の炭素数は、6～30が好ましく、6～20がより好ましく、6～12が更に好ましい。 R^{G6} が表すアリール基は置換基を有していてもよい。置換基としては、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アルキル基、アリール基、複素環基、アルコキシ基、アリールオキシ基、複素環オキシ基、アルキルチオエーテル基、アリールチオエーテル基、複素環チオエーテル基、エチレン性不飽和結合含有基、エポキシ基、オキセタニル基およびブロックイソシアネート基等が挙げられる。

[0081] 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。アルキル基およびアルコキシ基は、直鎖状、分岐状、及び、環状のいずれでもよく、直鎖状または分岐状が好ましい。

[0082] グラフト鎖としては、下記式(G-1a)、式(G-2a)、式(G-3a)、式(G-4a)、式(G-5a)または式(G-6a)で表される構造であることが好ましく、式(G-1a)、式(G-4a)または式(G-5a)で表される構造であることがより好ましい。

[化6]



[0083] 上記式において、 $\text{R}^{\text{G}1}$ および $\text{R}^{\text{G}2}$ は、それぞれアルキレン基を表し、 $\text{R}^{\text{G}3}$ は、水素原子またはメチル基を表し、 $\text{Q}^{\text{G}1}$ は、 $-\text{O}-$ または $-\text{NH}-$ を表し、 $\text{L}^{\text{G}1}$ は、単結合または2価の連結基を表し、 $\text{R}^{\text{G}4}$ は、水素原子または置換基を表し、 $\text{R}^{\text{G}5}$ は、水素原子またはメチル基を表し、 $\text{R}^{\text{G}6}$ はアリール基を表し、 W^{100} は水素原子または置換基を表し、 $\text{n}1 \sim \text{n}6$ は、それぞれ独立して2以上の整数を表す。 $\text{R}^{\text{G}1} \sim \text{R}^{\text{G}6}$ 、 $\text{Q}^{\text{G}1}$ 、 $\text{L}^{\text{G}1}$ については、式(G-1)～(G-6)で説明した $\text{R}^{\text{G}1} \sim \text{R}^{\text{G}6}$ 、 $\text{Q}^{\text{G}1}$ 、 $\text{L}^{\text{G}1}$ と同義であり、好ましい範囲も同様である。

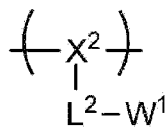
[0084] 式(G-1a)～(G-6a)において、 W^{100} は置換基であることが好ましい。置換基としては、アルキル基、アリール基、ヘテロアリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロアリールオキシ基、アルキルチオエーテル基、アリールチオエーテル基、ヘテロアリールチオエーテル基等が挙げられる。なかでも、粒子などの分散性向上の観点から、立体反発効果を有する基が好ましく、炭素数5～24のアルキル基又はアルコキシ基が好ましい。アルキル基およびアルコキシ基は、直鎖状、分岐状、及び、環状のいずれでもよく、直鎖状または分岐状が好ましい。

[0085] 式(G-1a)～(G-5a)において、 $\text{n}1 \sim \text{n}6$ 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。

[0086] 式 (G-1 a) において、 n_1 が 2 以上の場合における各繰り返し単位中の R^{G1} 同士は、同一であってもよく、異なってもよい。また、 R^{G1} が異なる繰り返し単位を 2 種以上含む場合においては、各繰り返し単位の配列は特に限定は無く、ランダム、交互、及び、ブロックのいずれであってもよい。式 (G-2 a) ~ 式 (G-6 a) においても同様である。また、グラフト鎖は、式 (G-1 a)、式 (G-4 a) または式 (G-5 a) で表される構造であって、 R^{G1} が異なる繰り返し単位を 2 種以上含む構造であることも好ましい。

[0087] グラフト鎖を有する繰り返し単位としては、下記式 (A-1-2) で表される繰り返し単位が挙げられる。

[化7]



(A-1-2)

[0088] 式 (A-1-2) において、 X^2 は繰り返し単位の主鎖を表し、 L^2 は単結合または 2 価の連結基を表し、 W^1 はグラフト鎖を表す。

[0089] X^2 が表す繰り返し単位の主鎖としては、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。

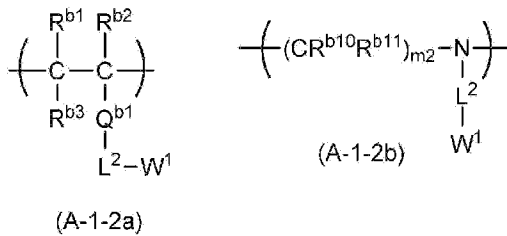
[0090] L^2 が表す 2 価の連結基としては、アルキレン基 (好ましくは炭素数 1 ~ 12 のアルキレン基)、アリーレン基 (好ましくは炭素数 6 ~ 20 のアリーレン基)、-NH-、-SO-、-SO₂-、-CO-、-O-、-COO-、OCO-、-S- およびこれらの 2 以上を組み合わせる基が挙げられる。

。

[0091] 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。

[0092] 式(A-1-2)で表される繰り返し単位的具体例としては、下記式(A-1-2a)で表される繰り返し単位、下記式(A-1-2b)で表される繰り返し単位などが挙げられる。

[化8]



[0093] 式(A-1-2a)中、R^{b1}~R^{b3}は、それぞれ独立して水素原子またはアルキル基を表し、Q^{b1}は、-CO-、-COO-、-OCO-、-CONH-またはフェニレン基を表し、L²は、単結合または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-または-CONH-であることが好ましく、-COO-であることがより好ましい。

[0094] 式(A-1-2b)中、R^{b10}およびR^{b11}は、それぞれ独立して水素原子またはアルキル基を表し、m₂は1~5の整数を表し、L²は、単結合または2価の連結基を表し、W¹はグラフト鎖を表す。R^{b10}および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。

[0095] グラフト鎖を有する繰り返し単位の重量平均分子量(M_w)は、1000以上であることが好ましく、1000~10000であることがより好ましく、1000~7500であることが更に好ましい。なお、本明細書において、グラフト鎖を有する繰り返し単位の重量平均分子量は、同繰り返し単位の重合に用いた原料モノマーの重量平均分子量から算出した値である。例えば、グラフト鎖を有する繰り返し単位は、マクロモノマーを重合することで形成できる。ここで、マクロモノマーとは、ポリマー末端に重合性基が導入

された高分子化合物を意味する。マクロモノマーを用いてグラフト鎖を有する繰り返し単位を形成した場合には、マクロモノマーの重量平均分子量がグラフト鎖を有する繰り返し単位に該当する。

[0096] グラフト鎖を有する繰り返し単位を含む樹脂中におけるグラフト鎖を有する繰り返し単位の含有量は、30～70質量%であることが好ましく、40～60質量%であることがより好ましく、45～55質量%であることが更に好ましい。

[0097] グラフト鎖を有する繰り返し単位を含む樹脂は、酸基を有する繰り返し単位と、グラフト鎖および酸基のいずれも有さない繰り返し単位とをそれぞれ有することも好ましい。この態様によれば、膜中で相分離サイズが過剰に大きくなるのを抑制でき、より光散乱性に優れた膜を形成することができる。酸基を有する繰り返し単位が有する酸基としては、例えば、カルボキシル基、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、カルボキシル基が好ましい。また、カルボキシル基は、芳香族カルボキシル基であることが好ましい。また、酸基を有する繰り返し単位はビニル安息香酸由来の繰り返し単位であることが好ましい。また、グラフト鎖および酸基のいずれも有さない繰り返し単位は、(メタ)アクリル酸エステルに由来する繰り返し単位であることが好ましく、ベンジル(メタ)アクリレートに由来する繰り返し単位であることがより好ましい。

[0098] グラフト鎖を有する繰り返し単位を含む樹脂中における酸基を有する繰り返し単位の含有量(好ましくは、ビニル安息香酸由来の繰り返し単位の含有量)は、5～50質量%であることが好ましく、10～40質量%であることがより好ましく、15～35質量%であることが更に好ましい。

[0099] また、グラフト鎖を有する繰り返し単位を含む樹脂中におけるグラフト鎖および酸基のいずれも有さない繰り返し単位の含有量(好ましくはベンジル(メタ)アクリレートに由来する繰り返し単位の含有量)は、5～50質量%であることが好ましく、10～40質量%であることがより好ましく、15～35質量%であることが更に好ましい。また、グラフト鎖を有する繰り返し

返し単位を含む樹脂中におけるビニル安息香酸由来の繰り返し単位の含有量は、5～50質量%であることが好ましく、10～40質量%であることがより好ましく、15～35質量%であることが更に好ましい。

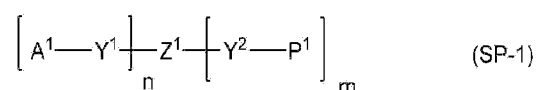
[0100] グラフト鎖を有する繰り返し単位を含む樹脂の重量平均分子量は、10000～50000であることが好ましく、12000～40000であることがより好ましく、13000～36000であることが更に好ましい。

[0101] 膜形成用組成物は、3価以上の連結基に複数個のポリマー鎖が結合した構造の樹脂を用いることも好ましい。膜形成用組成物がこのような樹脂を含むことにより、ポリマー鎖による立体障害により、膜形成用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Aと相Bの相分離構造を形成しやすくすることができる。

[0102] 3価以上の連結基に複数個のポリマー鎖が結合した構造の樹脂の重量平均分子量は、5000～20000であることが好ましく、6000～18000であることがより好ましく、7000～15000であることが更に好ましい。

[0103] 3価以上の連結基に複数個のポリマー鎖が結合した構造の樹脂としては、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。

[化9]



式中、Z¹は、(m+n) 価の連結基を表し、

Y¹およびY²は、それぞれ独立して単結合または連結基を表し、

A¹は、複素環基、酸基、塩基性窒素原子を有する基、ウレア基、ウレタン基、配位性酸素原子を有する基、炭素数4以上の炭化水素基、アルコキシシリル基、エポキシ基、イソシアネート基およびヒドロキシ基から選ばれる官能基を含む基を表し、

P¹はポリマー鎖を表し、

nは1～20を表し、mは2～20を表し、m+nは3～21であり、
nが2以上の場合、n個のY¹および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およびP¹はそれぞれ同一であってもよく、異なってもよい。
。

[0104] 式(S P-1)のZ¹、A¹および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、(メタ)アリル基、(メタ)アクリロイル基が挙げられる。

[0105] 式(S P-1)において、A¹は上述した官能基を含む基を表す。A¹が有する官能基としては、複素環基、酸基、塩基性窒素原子を有する基、炭素数4以上の炭化水素基およびヒドロキシ基が好ましく、酸基がより好ましい。酸基としては、カルボキシル基、スルホ基、リン酸基が挙げられ、カルボキシル基が好ましい。

[0106] 上述した官能基は、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が表す上述した官能基を含む基としては、上述した官能基と、1～200個の炭素原子、0～20個の窒素原子、0～100個の酸素原子、1～400個の水素原子、および0～40個の硫黄原子から成り立つ連結基とが結合して形成された基が挙げられる。例えば、炭素数1～10の鎖状飽和炭化水素基、炭素数3～10の環状飽和炭化水素基、または、炭素数5～10の芳香族炭化水素基を介して1個以上の酸基が結合して形成された基等が挙げられる。上記の鎖状飽和炭化水素基、環状飽和炭化水素基および芳香族炭化水素基はさらに置換基を有していてもよい。置換基としては炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～16のアリール基、ヒドロキシ基、カルボキシル基、アミノ基、スルホンアミド基、N-スルホニルアミド基、炭素数1～6のアシルオキシ基、炭素数1～20のアルコキシ基、ハロゲン原子、炭素数2～7のアルコキシカルボニル基、シアノ基、炭酸エステル基、およびエチレン性不飽和結合含有

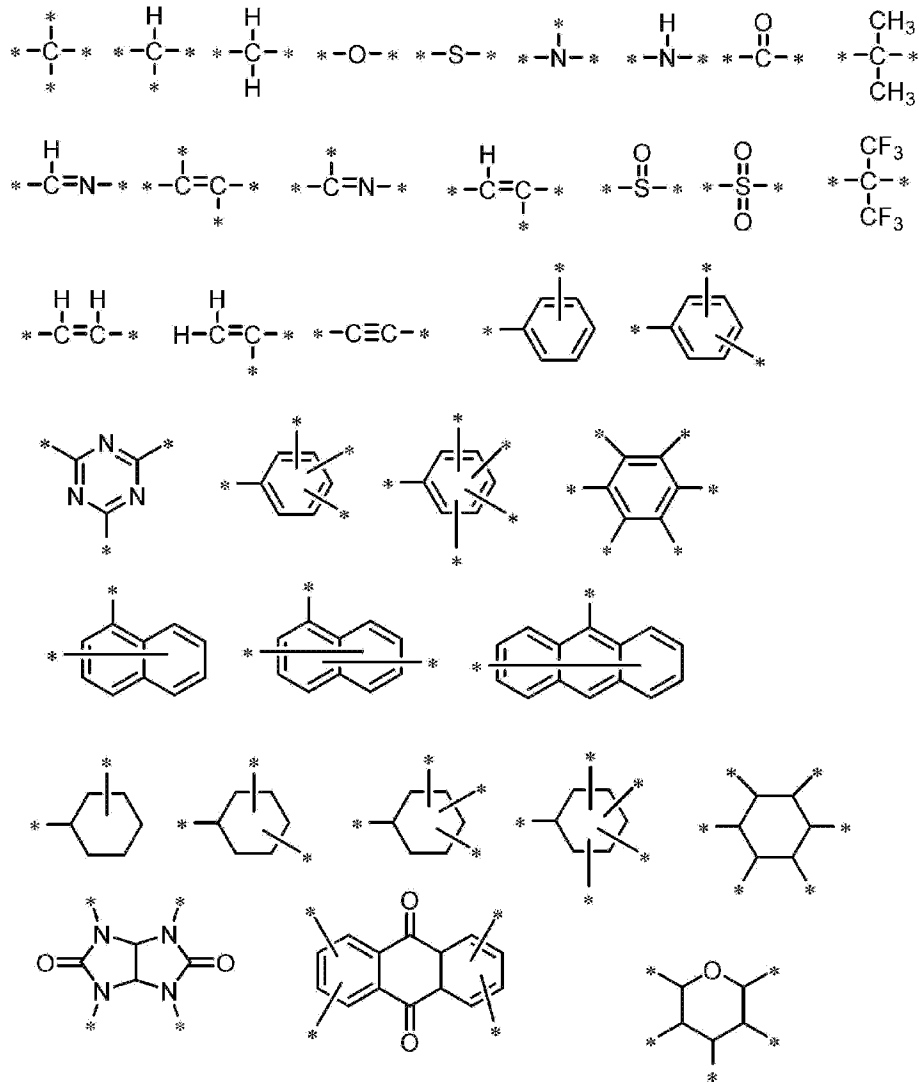
基等が挙げられる。また、上記官能基そのものがA¹であってもよい。

[0107] A¹の化学式量としては、30～2000であることが好ましい。上限は、1000以下であることが好ましく、800以下であることがより好ましい。下限は、50以上であることが好ましく、100以上であることがより好ましい。

[0108] 式(SP-1)において、Z¹は、(m+n)価の連結基を表す。(m+n)価の連結基としては、1～100個の炭素原子、0～10個の窒素原子、0～50個の酸素原子、1～200個の水素原子、および0～20個の硫黄原子から成り立つ基が挙げられる。(m+n)価の連結基としては、下記の構造単位または以下の構造単位が2以上組み合わせられて構成される基(環構造を形成していてもよい)が挙げられる。以下の式中の*は結合手を表す。

[0109]

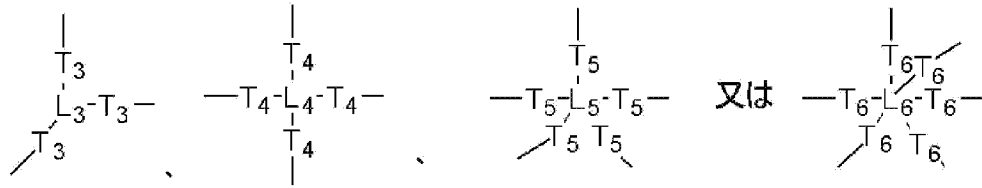
[化10]



[0110] (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 のアリール基、ヒドロキシ基、アミノ基、カルボキシル基、スルホンアミド基、N-スルホニルアミド基、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。

[0111] 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11]



L_3 は3価の基を表す。 T_3 は単結合又は2価の連結基を表し、3個存在する T_3 は互いに同一であっても異なってもよい。

L_4 は4価の基を表す。 T_4 は単結合又は2価の連結基を表し、4個存在する T_4 は互いに同一であっても異なってもよい。

L_5 は5価の基を表す。 T_5 は単結合又は2価の連結基を表し、5個存在する T_5 は互いに同一であっても異なってもよい。

L_6 は6価の基を表す。 T_6 は単結合又は2価の連結基を表し、6個存在する T_6 は互いに同一であっても異なってもよい。

[0112] $T_3 \sim T_6$ が表す2価の連結基としては、 $-CH_2-$ 、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-NH-$ 、脂肪族環基、芳香族炭化水素環基、ヘテロ環基およ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およびヘテロ環基は、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もよい。

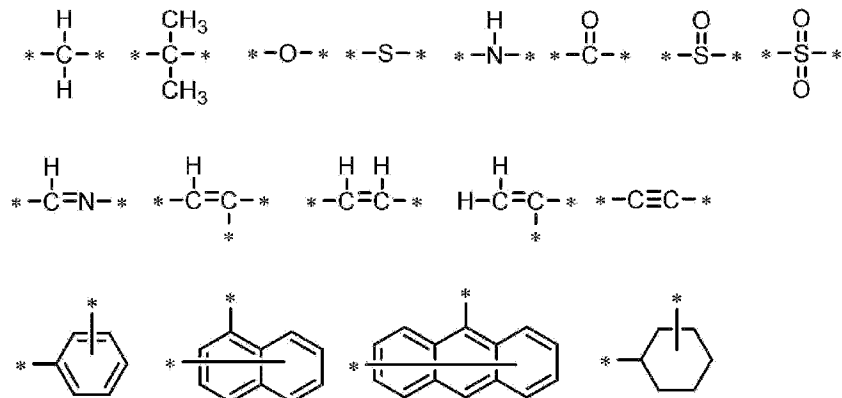
[0113] L_3 が表す3価の基としては、上記の2価の連結基から水素原子を1個除いた基が挙げられる。 L_4 が表す4価の基としては、上記の2価の連結基から水素原子を2個除いた基が挙げられる。 L_5 が表す5価の基としては、上記の2価の連結基から水素原子を3個除いた基が挙げられる。 L_6 が表す6価の基としては、上記の2価の連結基から水素原子を4個除いた基が挙げられる。 $L_3 \sim L_6$ が表す3～6価の基は、上述した置換基をさらに有してもよい。

[0114] Z^1 の化学式量としては、20～3000であることが好ましい。上限は、2000以下であることが好ましく、1500以下であることがより好ましい。下限は、50以上であることが好ましく、100以上であることがより好ましい。なお、 Z^1 の化学式量は、構造式から計算した値である。

[0115] (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。

[0116] 式 (SP-1) において、Y¹ および Y² は、それぞれ独立して単結合または連結基を表す。連結基としては、1~100 個の炭素原子、0~10 個の窒素原子、0~50 個の酸素原子、1~200 個の水素原子、および 0~20 個の硫黄原子から成り立つ基が挙げられる。上述の基は、上述した置換基を更に有していてもよい。Y¹ および Y² が表す連結基としては、下記の構造単位または以下の構造単位が 2 以上組み合わせられて構成される基を挙げることができる。以下の式中の * は結合手を表す。

[0117] [化12]



[0118] 式 (SP-1) において、P¹ はポリマー鎖を表す。P¹ が表すポリマー鎖は、ポリエーテル構造、ポリエステル構造、ポリ(メタ)アクリル構造、ポリスチレン構造、ポリウレタン構造、ポリウレア構造およびポリアミド構造から選ばれる少なくとも 1 種の構造の繰り返し単位を含むことが好ましく、ポリエーテル構造、ポリエステル構造、ポリ(メタ)アクリル構造およびポリスチレン構造から選ばれる少なくとも 1 種の構造の繰り返し単位を含むことがより好ましく、ポリ(メタ)アクリル構造の繰り返し単位を含むことが更に好ましい。

[0119] ポリエステル構造の繰り返し単位としては、上述した式 (G-1)、式 (

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

[0120] P¹における、前述の繰り返し単位の繰り返し数は、3~2000であることが好ましい。上限は、1500以下であることが好ましく、1000以下であることがより好ましい。下限は、5以上であることが好ましく、7以上であることがより好ましい。また、P¹は、酸基を有する繰り返し単位を含むことも好ましい。また、P¹を構成する全繰り返し単位中における、酸基を有する繰り返し単位の割合は、5~40モル%であることが好ましく、10~30モル%であることがより好ましく、15~25モル%であることが更に好ましい。

[0121] P¹が表すポリマー鎖の重量平均分子量は、1000以上であることが好ましく、1000~10000であることがより好ましい。上限は、9000以下であることが好ましく、6000以下であることがより好ましく、3000以下であることが更に好ましい。下限は、1200以上であることが好ましく、1400以上であることがより好ましい。なお、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。

[0122] 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。

[0123] 膜形成用組成物は、分散剤としての樹脂と、バインダーとしての樹脂とを

それぞれ含むことが好ましい。また、バインダーとしての樹脂は、分散剤としての樹脂との相溶性が低いものが好ましい。このような樹脂を組み合わせることで、膜形成用組成物を用いて得られる膜中に、上述した相Aと相Bとの相分離構造を形成しやすく、得られる膜の光散乱性をより向上させやすい。

[0124] バインダーとしての樹脂の含有量は、分散剤としての樹脂の100質量部に対して、50～300質量部であることが好ましい。上限は、250質量部以下であることが好ましく、200質量部以下であることがより好ましい。下限は、75質量部以上であることが好ましく、100質量部以上であることがより好ましい。

[0125] また、分散剤としての樹脂の含有量は、無機粒子100質量部に対して10～50質量部であることが好ましい。上限は、40質量部以下であることが好ましく、35質量部以下であることがより好ましい。下限は、20質量部以上であることが好ましく、25質量部以上であることがより好ましい。

[0126] 分散剤としての樹脂およびバインダーとしての樹脂としては、上述した樹脂の中から適宜選択して用いることができる。また、分散剤は、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分散剤として用いることもできる。

[0127] 膜形成用組成物は、3価以上の連結基に複数個のポリマー鎖が結合した構造の樹脂とグラフト鎖を有する繰り返し単位を含む樹脂とをそれぞれ含むことが好ましい。この態様によれば、膜形成用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。更には、製膜時に膜

中に相 A と相 B の相分離構造を形成しやすくすることができる。膜形成用組成物が 3 価以上の連結基に複数個のポリマー鎖が結合した構造の樹脂とグラフト鎖を有する繰り返し単位を含む樹脂と含む場合、いずれか一方の樹脂が分散剤であり、他方の樹脂がバインダーであることが好ましい。また、3 価以上の連結基に複数個のポリマー鎖が結合した構造の樹脂におけるポリマー鎖は、グラフト鎖を有する繰り返し単位を含む樹脂におけるグラフト鎖とは異なる構造の繰り返し単位で構成されたポリマー鎖であることが好ましい。例えば、3 価以上の連結基に複数個のポリマー鎖が結合した構造の樹脂におけるポリマー鎖が、ポリエーテル構造、ポリエステル構造、ポリ（メタ）アクリル構造またはポリスチレン構造の繰り返し単位で構成されたポリマー鎖であり、グラフト鎖を有する繰り返し単位を含む樹脂におけるグラフト鎖が、上記ポリマー鎖とは異なる構造の繰り返し単位であって、ポリエーテル構造、ポリエステル構造、ポリ（メタ）アクリル構造またはポリスチレン構造で構成されたグラフト鎖である組み合わせが挙げられる。また、3 価以上の連結基に複数個のポリマー鎖が結合した構造の樹脂の含有量は、グラフト鎖を有する繰り返し単位を含む樹脂の 100 質量部に対して 50～300 質量部であることが好ましい。上限は、250 質量部以下であることが好ましく、200 質量部以下であることがより好ましい。下限は、75 質量部以上であることが好ましく、100 質量部以上であることがより好ましい。また、膜形成用組成物に含まれる樹脂中における 3 価以上の連結基に複数個のポリマー鎖が結合した構造の樹脂とグラフト鎖を有する繰り返し単位を含む樹脂との合計の含有量は、3 質量%以上含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。

[0128] 膜形成用組成物の全固形分中における樹脂の含有量は 10～50 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、25 質量%以上であることがより好ましい。上限は、40 質量%以下であることが好ましく、35 質量%以下であることがより好ましい。

[0129] <<重合性モノマー>>

膜形成用組成物は、重合性モノマーを含有することが好ましい。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。

[0130] 重合性モノマーの分子量は、100～3000が好ましい。上限は、2000以下がより好ましく、1500以下が更に好ましい。下限は、150以上がより好ましく、250以上が更に好ましい。

[0131] 重合性モノマーの溶解度パラメータは、 $9.0 \sim 12.0 \text{ (cal/cm}^3\text{)}^{0.5}$ であることが好ましい。上限は $11.5 \text{ (cal/cm}^3\text{)}^{0.5}$ 以下であることが好ましく、 $11.0 \text{ (cal/cm}^3\text{)}^{0.5}$ 以下であることがより好ましい。下限は $9.5 \text{ (cal/cm}^3\text{)}^{0.5}$ 以上であることが好ましく、 $9.7 \text{ (cal/cm}^3\text{)}^{0.5}$ 以上であることがより好ましい。なお、本明細書における重合性モノマーの溶解度パラメータの値は、Fedors法に基づく計算値である。

[0132] 重合性モノマーは、エチレン性不飽和結合含有基を3個以上含む化合物であることが好ましく、エチレン性不飽和結合含有基を3～15個含む化合物であることがより好ましく、エチレン性不飽和結合含有基を3～6個含む化合物であることが更に好ましい。また、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。重合性モノマーの具体例としては、特開2009-288705号公報の段落番号0095～0108、特開2013-029760号公報の段落0227、特開2008-292970号公報の段落番号0254～0257、特開2013-253224号公報の段落番号0034～0038、特開2012-208494号公報の段落番号0477、特開2017-048367号公報、特許第6057891号公報、特許第6031807号公報、特開2017-194662号公報に記載されている化合物が挙げられ、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

[0133] 重合性モノマーとしては、ジペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート（市販品としてはKAYARAD D-330；日本化薬（株）製）、ジペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート（市販品としてはKAYARAD D-320；日本化薬（株）製）、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート（市販品としてはKAYARAD D-310；日本化薬（株）製）、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート（市販品としてはKAYARAD DPHA；日本化薬（株）製、NKエステルA-DPH-12E；新中村化学工業（株）製）、およびこれらの（メタ）アクリロイル基がエチレングリコールおよび／またはプロピレングリコール残基を介して結合している構造の化合物（例えば、サートマー社から市販されている、SR454、SR499）が好ましい。

[0134] また、重合性モノマーとしては、ジグリセリンEO（エチレンオキサイド）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-ヘキサンジオールジアクリレート（日本化薬（株）製、KAYARAD HDDA）、RP-1040（日本化薬（株）製）、DPHA-40H（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、UA-306H、UA-306T、UA-306I、AH-600、T-600、AI-600、LINC-202UA（以上、共栄社化学（株）製）などを用いることもできる。

[0135] 重合性モノマーとしては、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンプロピレンオキサイド変性トリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンエチレンオキサイド変性トリ（メタ）アクリレート、イソシアヌル酸エチレンオキサイド変性トリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレートなどの3官能の（メ

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

[0136] 重合性モノマーとしては、酸基を有する重合性モノマーを用いることもできる。酸基としては、カルボキシル基、スルホ基、リン酸基等が挙げられ、カルボキシル基であることが好ましい。酸基を有する重合性モノマーの市販品としては、アロニックスM-305、M-510、M-520、アロニックスTO-2349(東亜合成(株)製)等が挙げられる。酸基を有する重合性モノマーの酸価は、0.1~40mg KOH/gであることが好ましく、5~30mg KOH/gであることがより好ましい。

[0137] 重合性モノマーとしては、カプロラクトン構造を有する重合性モノマーを用いることもできる。カプロラクトン構造を有する重合性モノマーは、例えば、日本化薬(株)からKAYARAD DPCAシリーズとして市販されており、DPCA-20、DPCA-30、DPCA-60、DPCA-120等が挙げられる。

[0138] 重合性モノマーとしては、フルオレン骨格を有する重合性モノマーを用いることもできる。フルオレン骨格を有する重合性モノマーの市販品としては、オグソールEA-0200、EA-0300(大阪ガスケミカル(株)製)、フルオレン骨格を有する(メタ)アクリレートモノマー)などが挙げられる。

[0139] 重合性モノマーとしては、トルエンなどの環境規制物質を実質的に含まない化合物を用いることも好ましい。このような化合物の市販品としては、K

AYARAD DPHA LT、KAYARAD DPEA-12 LT (日本化薬(株)製)などが挙げられる。

[0140] 重合性モノマーとしては、特公昭48-041708号公報、特開昭51-037193号公報、特公平02-032293号公報、特公平02-016765号公報に記載されているようなウレタンアクリレート類や、特公昭58-049860号公報、特公昭56-017654号公報、特公昭62-039417号公報、特公昭62-039418号公報に記載されたエチレンオキサイド系骨格を有するウレタン化合物も好適である。また、特開昭63-277653号公報、特開昭63-260909号公報、特開平01-105238号公報に記載された分子内にアミノ構造やスルフィド構造を有する重合性モノマーを用いることも好ましい。また、重合性モノマーは、UA-7200(新中村化学工業(株)製)、DPHA-40H(日本化薬(株)製)、UA-306H、UA-306T、UA-306I、AH-600、T-600、AI-600、LINC-202UA(共栄社化学(株)製)などの市販品を用いることもできる。

[0141] 膜形成用組成物の全固形分中における重合性モノマーの含有量は、0.1~40質量%であることが好ましい。下限は、0.5質量%以上であることが好ましく、1質量%以上であることがより好ましい。上限は、30質量%以下であることが好ましく、20質量%以下であることがより好ましい。

また、重合性モノマーの含有量は、樹脂100質量部に対して、20~100質量部であることが好ましい。下限は、40質量部以上であることが好ましく、60質量部以上であることがより好ましい。上限は、85質量部以下であることが好ましく、70質量部以下であることがより好ましい。

[0142] <<光重合開始剤>>

膜形成用組成物が重合性モノマーを含有する場合、膜形成用組成物は、更に光重合開始剤を含有することが好ましい。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、紫外線領域から可視領域の光線に対して感光性を有する化合物が好ましい

。光重合開始剤は、光ラジカル重合開始剤であることが好ましい。

[0143] 光重合開始剤としては、ハロゲン化炭化水素誘導体（例えば、トリアジン骨格を有する化合物、オキサジアゾール骨格を有する化合物など）、アシルホスフィン化合物、ヘキサアリアルビイミダゾール、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、トリアリア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および3-アリアル置換クマリン化合物であることが好ましく、オキシム化合物、 α -ヒドロキシケトン化合物、 α -アミノケトン化合物、および、アシルホスフィン化合物から選ばれる化合物であることがより好ましく、オキシム化合物またはアシルホスフィン化合物であることが更に好ましく、アシルホスフィン化合物であることが特に好ましい。光重合開始剤としてアシルホスフィン化合物を用いることで、光重合開始剤に起因する着色を抑止できるという効果が得られる。また、光重合開始剤としては、特開2014-130173号公報の段落0065~0111に記載された化合物、特許第6301489号公報に記載された化合物、MATERIAL STAGE 37~60p, vol. 19, No. 3, 2019に記載されたパーオキサイド系光重合開始剤、国際公開第2018/221177号に記載の光重合開始剤、国際公開第2018/110179号に記載の光重合開始剤、特開2019-043864号公報に記載の光重合開始剤、特開2019-044030号公報に記載の光重合開始剤、特開2019-167313号公報に記載の過酸化物系開始剤、特開2020-055992号公報に記載のオキサゾリジン基を有するアミノアセトフェノン系開始剤、特開2013

－190459号公報に記載のオキシム系光重合開始剤などが挙げられ、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

[0144] α -ヒドロキシケトン化合物の市販品としては、Omni rad 184、Omni rad 1173、Omni rad 2959、Omni rad 127（以上、IGM Resins B. V. 社製）、Irgacure 184、Irgacure 1173、Irgacure 2959、Irgacure 127（以上、BASF社製）などが挙げられる。 α -アミノケトン化合物の市販品としては、Omni rad 907、Omni rad 369、Omni rad 369E、Omni rad 379EG（以上、IGM Resins B. V. 社製）、Irgacure 907、Irgacure 369、Irgacure 369E、Irgacure 379EG（以上、BASF社製）などが挙げられる。アシルホスフィン化合物の市販品としては、Omni rad 819、Omni rad TPO H（以上、IGM Resins B. V. 社製）、Irgacure 819、Irgacure TPO（以上、BASF社製）などが挙げられる。

[0145] オキシム化合物としては、特開2001-233842号公報に記載の化合物、特開2000-080068号公報に記載の化合物、特開2006-342166号公報に記載の化合物、J. C. S. Perkin II (1979年、pp. 1653-1660) に記載の化合物、J. C. S. Perkin II (1979年、pp. 156-162) に記載の化合物、Journal of Photopolymer Science and Technology (1995年、pp. 202-232) に記載の化合物、特開2000-066385号公報に記載の化合物、特表2004-534797号公報に記載の化合物、特開2006-342166号公報に記載の化合物、特開2017-019766号公報に記載の化合物、特許第6065596号公報に記載の化合物、国際公開第2015/152153号に記載の化合物、国際公開第2017/051680号に記載の化合物、

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

[0146] 光重合開始剤としては、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、特許第6636081号公報に記載の化合物、韓国公開特許第10-2016-0109444号公報に記載の化合物が挙げられる。

[0147] 光重合開始剤としては、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2013/083

505号に記載の化合物が挙げられる。

[0148] 光重合開始剤としては、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。

[0149] 光重合開始剤としては、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。

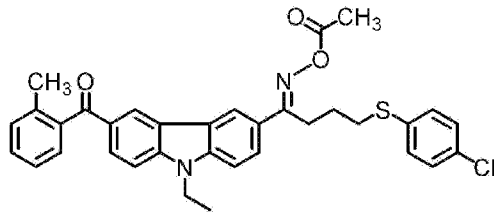
[0150] 光重合開始剤としては、ベンゾフラン骨格を有するオキシム化合物を用いることもできる。具体例としては、国際公開第2015/036910号に記載されているOE-01~OE-75が挙げられる。

[0151] 光重合開始剤としては、カルバゾール骨格にヒドロキシル基を有する置換基が結合したオキシム化合物を用いることもできる。このような光重合開始剤としては国際公開第2019/088055号に記載された化合物などが挙げられる。

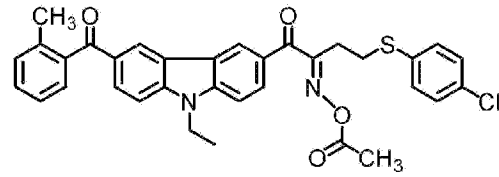
[0152] オキシム化合物の具体例としては、以下に示す構造の化合物が挙げられる。
。

[0153]

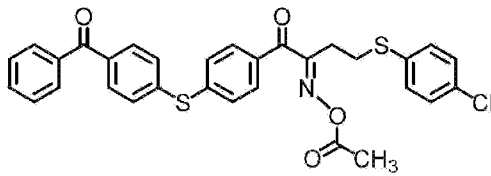
[化13]



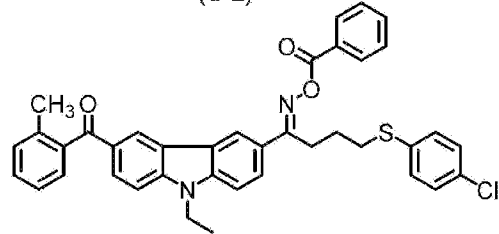
(C-1)



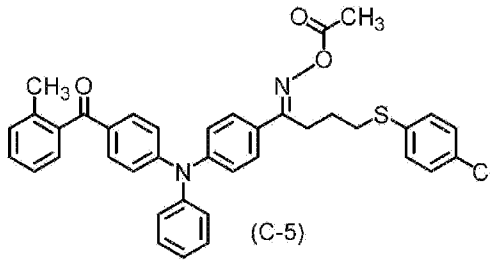
(C-2)



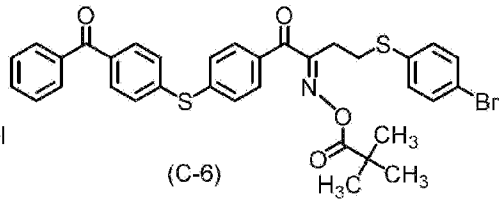
(C-3)



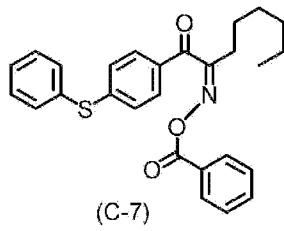
(C-4)



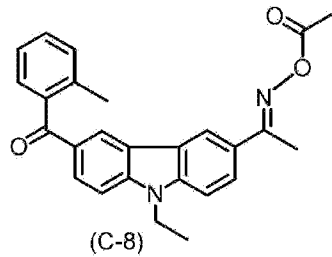
(C-5)



(C-6)

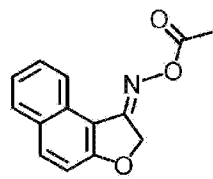


(C-7)

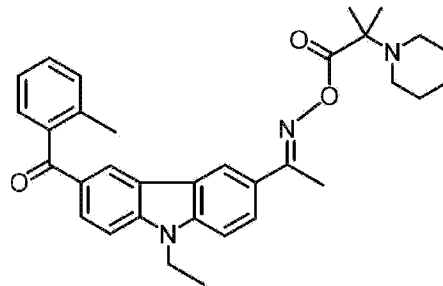


(C-8)

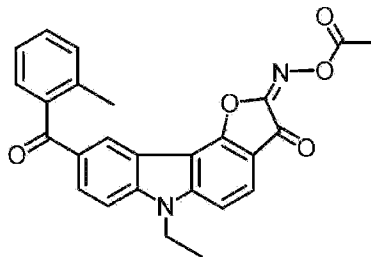
[化14]



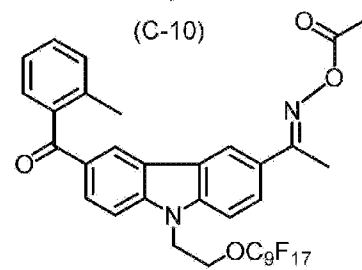
(C-9)



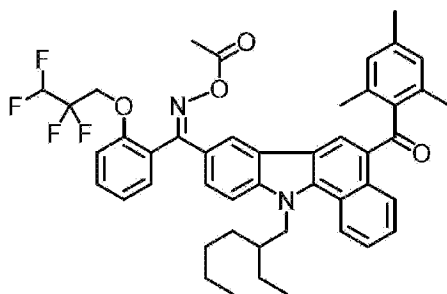
(C-10)



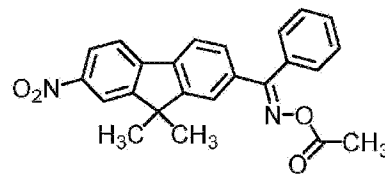
(C-11)



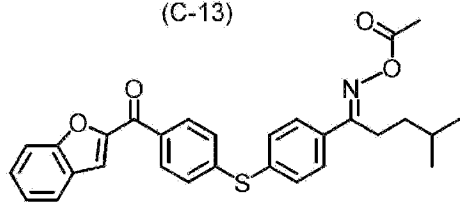
(C-12)



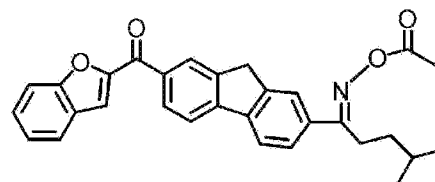
(C-13)



(C-14)

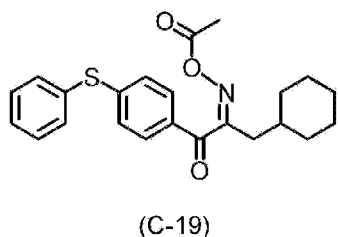
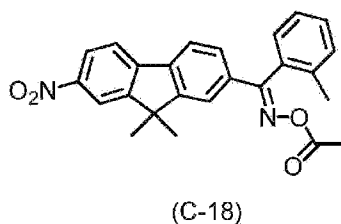
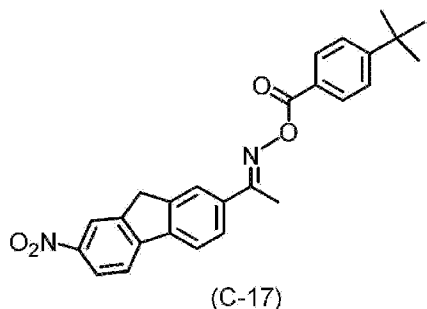


(C-15)



(C-16)

[化15]



[0154] 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、酢酸エチル溶媒を用い、0.01g/Lの濃度で測定することが好ましい。

[0155] 光重合開始剤としては、2官能あるいは3官能以上の光ラジカル重合開始剤を用いてもよい。そのような光ラジカル重合開始剤を用いることにより、光ラジカル重合開始剤の1分子から2つ以上のラジカルが発生するため、良好な感度を得られる。また、非対称構造の化合物を用いた場合においては、結晶性が低下して溶剤などへの溶解性が向上して、経時で析出しにくくなり、樹脂組成物の経時安定性を向上させることができる。2官能あるいは3官能以上の光ラジカル重合開始剤の具体例としては、特表2010-5273

39号公報、特表2011-524436号公報、国際公開第2015/004565号、特表2016-532675号公報の段落番号0407~0412、国際公開第2017/033680号の段落番号0039~0055に記載されているオキシム化合物の2量体、特表2013-522445号公報に記載されている化合物(E)および化合物(G)、国際公開第2016/034963号に記載されているCmpd1~7、特表2017-523465号公報の段落番号0007に記載されているオキシムエステル類光開始剤、特開2017-167399号公報の段落番号0020~0033に記載されている光開始剤、特開2017-151342号公報の段落番号0017~0026に記載されている光重合開始剤(A)、特許第6469669号公報に記載されているオキシムエステル光開始剤などが挙げられる。

[0156] 膜形成用組成物の全固形分中における光重合開始剤の含有量は0.1~30質量%であることが好ましく、0.5~20質量%であることがより好ましく、1~15質量%であることが更に好ましい。膜形成用組成物は、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。

[0157] <<環状エーテル基を有する化合物>>

膜形成用組成物は、環状エーテル基を有する化合物を含有することもできる。環状エーテル基としては、エポキシ基およびオキセタニル基が挙げられる。

[0158] 環状エーテル基を有する化合物は、1分子内に環状エーテル基を1個以上有する化合物が挙げられ、環状エーテル基を2個以上有する化合物であることが好ましい。環状エーテル基を有する化合物は、1分子内に環状エーテル基を1~100個有することが好ましい。環状エーテル基の個数の上限は、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。環状エーテル基の個数の下限は、2個以上が好ましい。

[0159] エポキシ基を有する化合物の市販品としては、JER828、JER1007、JER157S70（三菱ケミカル（株）製）、JER157S65（（株）三菱ケミカルホールディングス製）など、特開2011-221494号公報の段落0189に記載の市販品などが挙げられる。その他の市販品として、ADEKA RESIN EP-4000S、EP-4003S、EP-4010S、EP-4011S（以上、（株）ADEKA製）、NC-2000、NC-3000、NC-7300、XD-1000、EPPN-501、EPPN-502（以上、（株）ADEKA製）、デナコールEX-611、EX-612、EX-614、EX-614B、EX-622、EX-512、EX-521、EX-411、EX-421、EX-313、EX-314、EX-321、EX-211、EX-212、EX-810、EX-811、EX-850、EX-851、EX-821、EX-830、EX-832、EX-841、EX-911、EX-941、EX-920、EX-931、EX-212L、EX-214L、EX-216L、EX-321L、EX-850L、DLC-201、DLC-203、DLC-204、DLC-205、DLC-206、DLC-301、DLC-402、EX-111、EX-121、EX-141、EX-145、EX-146、EX-147、EX-171、EX-192（以上ナガセケムテック製）、YH-300、YH-301、YH-302、YH-315、YH-324、YH-325（以上、新日鐵住金化学（株）製）、セロキサイド2021P、2081、2000、3000、EHPE3150、エポリドGT400、セルピナースB0134、B0177（（株）ダイセル製）、TETRAD-X（三菱ガス化学（株）製）などが挙げられる。

[0160] オキセタニル基を有する化合物の市販品としては、OXT-201、OXT-211、OXT-212、OXT-213、OXT-121、OXT-221、OX-SQ TX-100、（以上、東亜合成（株）製）などが挙げられる。

[0161] 膜形成用組成物の全固形分中における環状エーテル基を有する化合物の含

有量は、0.1～40質量%であることが好ましい。下限は、0.5質量%以上であることが好ましく、1質量%以上であることがより好ましい。上限は、30質量%以下であることが好ましく、20質量%以下であることがより好ましい。

[0162] <<溶剤>>

膜形成用組成物は、溶剤を含有することが好ましい。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、ポリエチレングリコールモノメチルエーテル、ジクロロメタン、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、エチルセロソルブアセテート、乳酸エチル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、酢酸ブチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、2-ヘプタノン、2-ペンタノン、3-ペンタノン、4-ヘプタノン、シクロヘキサノン、2-メチルシクロヘキサノン、3-メチルシクロヘキサノン、4-メチルシクロヘキサノン、シクロヘプタノン、シクロオクタノン、酢酸シクロヘキシル、シクロペンタノン、エチルカルビトールアセテート、ブチルカルビトールアセテート、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メチルエーテルアセテート、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、プロピレングリコールジアセテート、3-メトキシブタノール、メチルエチルケトン、ガンマブチロラクトン、スルホラン、アニソール、1,4-ジアセトキシブタン、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、二酢酸ブタン-1,3-ジイル、ジプロピレングリコールメチルエーテルアセテート、ジアセト

ンアルコール（別名としてダイアセトンアルコール、4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノン）、2-メトキシプロピルアセテート、2-メトキシ-1-プロパノール、イソプロピルアルコールなどが挙げられる。これらの有機溶剤は、単独にて、あるいは混合して使用することができる。

[0163] 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）。

[0164] 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、ポリテトラフロロエチレン、ポリエチレンまたはナイロンが好ましい。

[0165] 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。

[0166] 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。

[0167] 膜形成用組成物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。

[0168] <<酸化防止剤>>

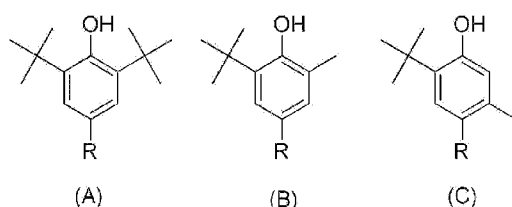
膜形成用組成物は、酸化防止剤を含有することができる。酸化防止剤とし

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、酸化防止剤は、フェノール化合物であることが好ましく、分子量500以上のフェノール化合物であることがより好ましい。

[0169] フェノール化合物としては、フェノール系酸化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。

[0170] フェノール性ヒドロキシ基含有化合物類としては、特に多置換フェノール系化合物が好適に用いられる。多置換フェノール系化合物には、安定なフェノキシラジカル生成に起因する捕捉するパーオキシラジカルへの反応性から、置換位置および構造の異なる3種類（下記式（A）ヒンダードタイプ、式（B）セミヒンダードタイプおよび式（C）レスヒンダードタイプ）がある。

[化16]



式（A）～（C）において、Rは水素原子または置換基である。Rは、水素原子、ハロゲン原子、置換基を有してもよいアミノ基、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいアリールオキシ基、置換基を有してもよいアルキルアミノ基、置換基を有してもよいアリールアミノ基、置換基を

有してもよいアルキルスルホニル基、置換基を有してもよいアリー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アル基、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アルオキシ基、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。

[0171] さらに好ましい形態は、上記式 (A) ~ (C) で表される酸化防止機能を発現する構造が同一分子内に複数存在する複合系酸化防止剤であり、具体的には上記式 (A) ~ (C) で表される酸化防止機能を発現する構造が同一分子内に2~4個存在する化合物が好ましい。これらの中では、式 (B) セミヒンダードタイプが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。

[0172] 亜リン酸エステル化合物としてはトリス [2-[[2, 4, 8, 10-テトラキス(1, 1-ジメチルエチル)ジベンゾ[d, f][1, 3, 2]ジオキサホスフェピン-6-イル]オキシ]エチル]アミン、トリス [2-[(4, 6, 9, 11-テトラ-tert-ブチルジベンゾ[d, f][1, 3, 2]ジオキサホスフェピン-2-イル)オキシ]エチル]アミン、および亜リン酸エチルビス(2, 4-ジ-tert-ブチル-6-メチルフェニル)などが挙げられる。市販品として入手できる亜リン酸エステル化合物の代表例としては、アデカスタブ PEP-36A ((株) ADEKA製) などが挙げられる。

[0173] チオエーテル化合物としては、チオジプロピオン酸ジラウリル、チオジブ

ロピオン酸ジミリスチル、チオジプロピオン酸ジステアリル等のジアルキルチオジプロピオネート類、および、ペンタエリスリトールテトラ (β -アルキルチオプロピオン酸) エステル類；ペンタエリスリチルテトラキス (3-ラウリルチオプロピオネート) 等；テトラキス [メチレン-3- (ラウリルチオ) プロピオネート] メタン、ビス (メチル-4- [3-n-アルキル (C12/C14) チオプロピオニルオキシ] 5-t-ブチルフェニル) スルファイド、ジトリデシル-3, 3'-チオジプロピオネート、ジラウリル-3, 3'-チオジプロピオネート、ジミリスチル-3, 3'-チオジプロピオネート、ジステアリル-3, 3'-チオジプロピオネート、ラウリル/ステアリルチオジプロピオネート、4, 4'-チオビス (6-t-ブチル-メタクレゾール)、2, 2'-チオビス (6-t-ブチル-パラクレゾール)、ジステアリル-ジサルファイドなどが挙げられる。市販品として入手できるチオエーテル化合物の代表例としては、アデカスタブ AO-412S (CAS: 29598-76-3、(株) ADEKA製)、アデカスタブ AO-503 (CAS: 10595-72-9、(株) ADEKA製)、KEMINOX PLS (CAS: 29598-76-3、ケミプロ化成 (株) 製) などが挙げられる。

[0174] 酸化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。

[0175] また、酸化防止剤としては、

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

ー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-オキシルフリーラジカル、4-アセトアミド-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシルフリーラジカル、4-マレイミド-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシルフリーラジカル、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-オキシルフリーラジカルなどのピペリジン-1-オキシルフリーラジカル化合物類；

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

N-ニトロソフェニルヒドロキシ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。

[0176] 膜形成用組成物の全固形分中における酸化防止剤の含有量は、0.01~20質量%であることが好ましく、0.1~15質量%であることがより好ましく、0.3~5質量%であることが更に好ましい。酸化防止剤は、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。

[0177] <<紫外線吸収剤>>

膜形成用組成物は、紫外線吸収剤を含有することができる。紫外線吸収剤

としては、共役ジエン化合物、アミノジエン化合物、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、インドール化合物、トリアジン化合物などが挙げられる。このような化合物の具体例としては、特開2009-217221号公報の段落番号0038~0052、特開2012-208374号公報の段落番号0052~0072、特開2013-068814号公報の段落番号0317~0334、特開2016-162946号公報の段落番号0061~0080に記載された化合物が挙げられ、これらの内容は本明細書に組み込まれる。紫外線吸収剤の市販品としては、例えば、UV-503（大東化学（株）製）、BASF社製のTinuvinシリーズ、Uvinul（ユビナール）シリーズ、住化ケムテックス（株）製のSumisorbシリーズなどが挙げられる。また、ベンゾトリアゾール化合物としては、ミヨシ油脂製のMYUAシリーズ（化学工業日報、2016年2月1日）が挙げられる。また、紫外線吸収剤は、特許第6268967号公報の段落番号0049~0059に記載された化合物、国際公開第2016/181987号の段落番号0059~0076に記載された化合物、国際公開第2020/137819号に記載されたチオアリアル基置換ベンゾトリアゾール型紫外線吸収剤を用いることもできる。

[0178] 膜形成用組成物の全固形分中における紫外線吸収剤の含有量は、0.1~10質量%であることが好ましく、0.1~7質量%であることがより好ましく、0.1~5質量%であることが更に好ましく、0.1~3質量%であることが特に好ましい。紫外線吸収剤は、1種類のみを用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。2種類以上を併用する場合は、それらの合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0179] <<シランカップリング剤>>

膜形成用組成物は、シランカップリング剤を含有することができる。本明細書において、シランカップリング剤とは、加水分解性基とそれ以外の官能基とを有するシラン化合物のことを意味する。また、加水分解性基とは、ケ

イ素原子に直結し、加水分解反応及び縮合反応の少なくともいずれかによってシロキサン結合を生じ得る置換基をいう。加水分解性基としては、例えば、ハロゲン原子、アルコキシ基、アシルオキシ基などが挙げられ、アルコキシ基が好ましい。すなわち、シランカップリング剤は、アルコキシシリル基を有する化合物が好ましい。また、加水分解性基以外の官能基としては、例えば、ビニル基、(メタ)アリル基、(メタ)アクリロイル基、メルカプト基、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)アクリロイル基およびエポキシ基が好ましい。シランカップリング剤の具体例としては、N-β-アミノエチル-γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン(信越化学工業(株)製、商品名 KBM-602)、N-β-アミノエチル-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン(信越化学工業(株)製、商品名 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。

[0180] 膜形成用組成物の全固形分中におけるシランカップリング剤の含有量は、0.01~10質量%であることが好ましく、0.1~7質量%であることがより好ましく、1~6質量%であることが更に好ましい。シランカップリング剤は、1種類のみを用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。2種類以上を併用する場合は、それらの合計量が上記範囲となることが好ましい

。

[0181] <<界面活性剤>>

膜形成用組成物は、界面活性剤を含有することができる。界面活性剤としては、フッ素系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、シリコーン系界面活性剤などの各種界面活性剤を使用することができる。界面活性剤はシリコーン系界面活性剤またはフッ素系界面活性剤であることが好ましい。界面活性剤については、国際公開第2015/166779号の段落番号0238～0245に記載された界面活性剤が挙げられ、この内容は本明細書に組み込まれる。

[0182] 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、着色組成物中における溶解性も良好である。

[0183] フッ素系界面活性剤としては、特開2014-041318号公報の段落番号0060～0064（対応する国際公開第2014/017669号の段落番号0060～0064）等に記載の界面活性剤、特開2011-132503号公報の段落番号0117～0132に記載の界面活性剤、特開2020-008634号公報に記載の界面活性剤が挙げられ、これらの内容は本明細書に組み込まれる。フッ素系界面活性剤の市販品としては、例えば、メガファックF-171、F-172、F-173、F-176、F-177、F-141、F-142、F-143、F-144、F-437、F-475、F-477、F-479、F-482、F-554、F-555-A、F-556、F-557、F-558、F-559、F-560、F-561、F-565、F-563、F-568、F-575、F-780、EXP、MFS-330、R-01、R-40、R-40-LM、R-41、R-41-LM、RS-43、R-43、TF-1956、RS-90、R-94、RS-72-K、DS-21（以上、DIC（株）製）、フロ

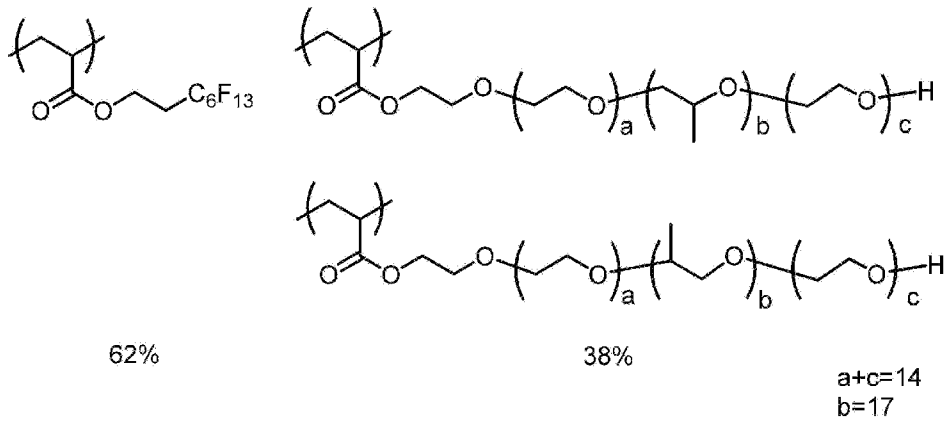
ラードFC430、FC431、FC171（以上、住友スリーエム（株）製）、サーフロンS-382、SC-101、SC-103、SC-104、SC-105、SC-1068、SC-381、SC-383、S-393、KH-40（以上、AGC（株）製）、PolyFox PF636、PF656、PF6320、PF6520、PF7002（以上、OMNOVA社製）、フタージェント208G、215M、245F、601AD、601ADH2、602A、610FM、710FL、710FM、710FS、FTX-218（以上、（株）NEOS製）等が挙げられる。

[0184] 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。

[0185] また、フッ素系界面活性剤は、フッ素化アルキル基またはフッ素化アルキレンエーテル基を有するフッ素原子含有ビニルエーテル化合物と、親水性のビニルエーテル化合物との重合体を用いることも好ましい。このようなフッ素系界面活性剤は、特開2016-216602号公報に記載されたフッ素系界面活性剤が挙げられ、この内容は本明細書に組み込まれる。

[0186] フッ素系界面活性剤は、ブロックポリマーを用いることもできる。フッ素系界面活性剤は、フッ素原子を有する（メタ）アクリレート化合物に由来する繰り返し単位と、アルキレンオキシ基（好ましくはエチレンオキシ基、プロピレンオキシ基）を2以上（好ましくは5以上）有する（メタ）アクリレート化合物に由来する繰り返し単位と、を含む含フッ素高分子化合物も好ましく用いることができる。また、特開2010-032698号公報の段落番号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17]



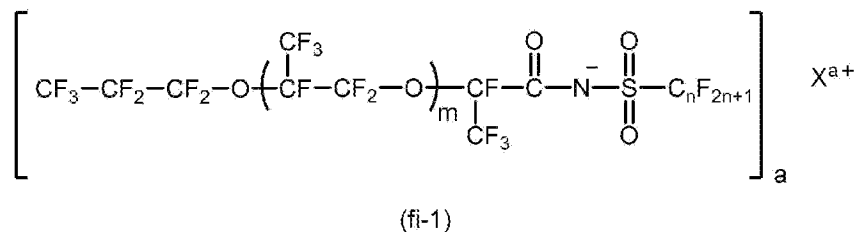
上記の化合物の重量平均分子量は、好ましくは3000～50000であり、例えば、14000である。上記の化合物中、繰り返し単位の割合を示す%はモル%である。

[0187] 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および段落番号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0015～00158に記載の化合物を用いることもできる。

[0188] また、国際公開第2020/084854号に記載の界面活性剤を、炭素数6以上のパーフルオロアルキル基を有する界面活性剤の代替として用いることも、環境規制の観点から好ましい。

[0189] また、式（fi-1）で表される含フッ素イミド塩化合物を界面活性剤として用いることも好ましい。

[化18]



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

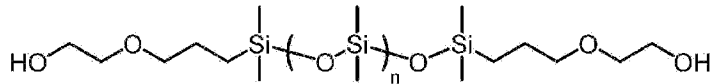
[0190] ノニオン系界面活性剤としては、グリセロール、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン並びにそれらのエトキシレート及びプロポキシレート（例えば、グリセロールプロポキシレート、グリセロールエトキシレート等）、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンオクタチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレート、ソルビタン脂肪酸エステル、プルロニック L 10、L 31、L 61、L 62、10R5、17R2、25R2（BASF社製）、テトロニック 304、701、704、901、904、150R1（BASF社製）、ソルスパース 20000（日本ルーブリゾール（株）製）、NCW-101、NCW-1001、NCW-1002（富士フィルム和光純薬（株）製）、パイオニン D-6112、D-6112-W、D-6315（竹本油脂（株）製）、オルフィン E1010、サーフィノール 104、400、440（日信化学工業（株）製）などが挙げられる。

[0191] シリコン系界面活性剤としては、DOWSIL SH8400、SH8400 FLUID、FZ-2122、67 Additive、74 Additive、M Additive、SF 8419 OIL（以上、ダウ・東レ（株）製）、TSF-4300、TSF-4445、TSF-4460、TSF-4452（以上、モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ社製）、KP-341、KF-6000、KF-6001、KF-6002、KF-6003（以上、信越化学工業（株）製）、BYK-307、BYK-322、BYK-323、BYK-330、BYK-333、BYK-3760、BYK-UV3510（以上、ビッケミー社製）等が

挙げられる。

[0192] また、シリコン系界面活性剤には下記構造の化合物を用いることもできる。

[化19]



[0193] 膜形成用組成物の全固形分中における界面活性剤の含有量は0.001～2質量%であることが好ましく、0.005～1質量%であることがより好ましい。界面活性剤は、1種類のみを用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。2種類以上を併用する場合は、それらの合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0194] <<重合禁止剤>>

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

[0195] <<連鎖移動剤>>

膜形成用組成物は、連鎖移動剤を含有することができる。連鎖移動剤としては、N,N-ジアルキルアミノ安息香酸アルキルエステルや、チオール化合物などが挙げられ、チオール化合物が好ましい。チオール化合物は、分子内に2個以上(好ましくは2～8個、より好ましくは3～6個)のメルカプ

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。

[0197] <<増感剤、共増感剤>>

膜形成用組成物が光重合開始剤を含む場合、膜形成用組成物は、更に増感剤や共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。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。

[0198] 膜形成用組成物の全固形分中における増感剤の含有量は0.1～20質量%であることが好ましく、0.5～15質量%であることがより好ましい。増感剤は、1種類のみを用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。2種類以上を併用する場合は、それらの合計量が上記範囲となることが好ましい。また、膜形成用組成物の全固形分中における共増感剤の含有量は0.1～20質量%であることが好ましく、0.5～15質量%であることがより好ましい。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。

[0199] <<その他の添加剤>>

膜形成用組成物は、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含有していてもよい。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。

[0200] <膜の製造方法>

本発明の膜は、膜形成用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。

[0201] 支持体への膜形成用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（スピニング）；流延塗布法；スリットアンドスピニング法；プリウエット法（たとえば、特開2009-145395号公報に記載されている方法）；インクジェット（例えばオンデマンド方式、ピエゾ方式、サーマル方式）、ノズルジェット等の吐出系印刷、フレキソ印刷、スクリーン印刷、グラビア印刷、反転オフセット印刷、メタルマスク印刷などの各種印刷法；金型等を用いた転写法；ナノインプリント法などが挙げられる。インクジェットでの適用方法としては、特に限定されず、例えば「広がる・使えるインクジェットー特許に見る無限の可能性ー、2005年2月発行、住ベテクノリサーチ」に示された特許公報に記載の方法（特に115～133ページ）や、特開2003-262716号公報

、特開2003-185831号公報、特開2003-261827号公報、特開2012-126830号公報、特開2006-169325号公報などに記載の方法が挙げられる。スピコート法での塗布は、塗布適性の観点から、300～6000rpmの範囲でスピコートすることが好ましく、400～3000rpm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膜形成用組成物の滴下領域を形成することが好ましい。膜形成用組成物の滴下量および固形分濃度、滴下領域の面積を制御することで、所望の膜厚が得られる。

[0202] 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。

[0203] 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。

[0204] （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、支持体上に膜形成用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。

[0205] <<露光工程>>

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

[0206] また、露光に際して、光を連続的に照射して露光してもよく、パルス的に照射して露光（パルス露光）してもよい。なお、パルス露光とは、短時間（例えば、ミリ秒レベル以下）のサイクルで光の照射と休止を繰り返して露光する方式の露光方法のことである。パルス露光の場合、パルス幅は、100ナノ秒（ns）以下であることが好ましく、50ナノ秒以下であることがより好ましく、30ナノ秒以下であることが更に好ましい。パルス幅の下限は、特に限定はないが、1フェムト秒（fs）以上とすることができ、10フェムト秒以上とすることもできる。周波数は、1kHz以上であることが好ましく、2kHz以上であることがより好ましく、4kHz以上であることが更に好ましい。周波数の上限は50kHz以下であることが好ましく、20kHz以下であることがより好ましく、10kHz以下であることが更に好ましい。最大瞬間照度は、50000000W/m²以上であることが好ましく、100000000W/m²以上であることがより好ましく、200000000W/m²以上であることが更に好ましい。また、最大瞬間照度の上限は、1000000000W/m²以下であることが好ましく、800000000W/m²以下であることがより好ましく、500000000W/m²以下であることが更に好ましい。なお、パルス幅とは、パルス周期における光が照射されている時間のことである。また、周波数とは、1秒あたりのパルス周期の回数のことである。また、最大瞬間照度とは、パルス周期におけ

る光が照射されている時間内での平均照度のことである。また、パルス周期とは、パルス露光における光の照射と休止を1サイクルとする周期のことである。

[0207] 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、 $1000 \sim 100000 \text{ W/m}^2$ の範囲から選択することが好ましい。酸素濃度と露光照度は適宜条件を組み合わせるとよく、例えば、酸素濃度10体積%で照度 10000 W/m^2 、酸素濃度35体積%で照度 20000 W/m^2 などとすることができる。

[0208] <<現像工程>>

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

[0209] 現像液は、有機溶剤、アルカリ現像液などが挙げられ、アルカリ現像液が好ましく用いられる。アルカリ現像液としては、アルカリ剤を純水で希釈したアルカリ性水溶液（アルカリ現像液）が好ましい。アルカリ剤としては、例えば、アンモニア、エチルアミン、ジエチルアミン、ジメチルエタノールアミン、ジグリコールアミン、ジエタノールアミン、ヒドロキシアミン、エチレンジアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルア

ンモニウムヒドロキシド、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド、エチルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、ベンジルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、ジメチルビス（２-ヒドロキシエチル）アンモニウムヒドロキシド、コリン、ピロール、ペペリジン、1, 8-ジアザビシクロ [5. 4. 0] -7-ウンデセンなどの有機アルカリ性化合物や、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウムなどの無機アルカリ性化合物が挙げられる。アルカリ剤は、分子量が大きい化合物の方が環境面および安全面で好ましい。アルカリ性水溶液のアルカリ剤の濃度は、0. 001～10質量%が好ましく、0. 01～1質量%がより好ましい。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。

[0210] 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、連続式あるいはバッチ式で行うことができる。追加露光処理を行う場合、露光に用いられる光は、波長400nm以下の光であることが好ましい。また、追加露光処理は、韓国公開特許第10-2017-0122130号公報に記載の方法で行ってもよい。

[0211]（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、膜形成用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。

[0212] <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。

[0213] 本発明の光センサは、本発明の膜の他に、着色画素および赤外線透過フィルタの画素から選ばれる少なくとも1種の画素を有する光学フィルタを有することも好ましい。着色画素としては、赤色画素、青色画素、緑色画素、黄色画素、シアン色画素、マゼンタ色画素などが挙げられる。また、本発明の膜は、上記光学フィルタよりも光入射側に設けられていることが好ましい。光学フィルタよりも光入射側に本発明の膜を設けることで、各画素に対して角度依存性をより低減することができる。

[0214] 図面を用いて光センサの一実施形態を示す。図1に示す光センサ1は、光電変換素子101上に画素111～114を有する光学フィルタ110が設けられている。そして、光学フィルタ110上に本発明の膜121が形成されている。光学フィルタ110を構成する画素111～114の一例として、画素111が赤色画素、画素112が青色画素、画素113が緑色画素、画素114が赤外線透過フィルタの画素である組み合わせが挙げられる。なお、図1に示す光センサ1では、光学フィルタ110として、4種類の画素（画素111～114）を有するものを用いたが、画素の種類は1～3種類であってもよく、5種類以上であってもよい。用途に応じて適宜選択することができる。また、光電変換素子101と光学フィルタ110との間、あるいは、光学フィルタ110と本発明の膜121との間には平坦化層が介在していてもよい。

[0215] 図2に光センサの他の実施形態を示す。図2に示す光センサ2においては、光電変換素子101上に画素111～114を有する光学フィルタ110が設けられている。光学フィルタ110は、上述した実施形態と同様の構成のものである。そして、光学フィルタ110上に、透明支持体130の表面に本発明の膜122が形成された部材が配置されている。透明支持体130としては、ガラス基板、樹脂基板などが挙げられる。なお、図2に示す光センサ2では、光学フィルタ110上に、所定の間隔をおいて透明支持体130の表面に本発明の膜122が形成された部材が配置されているが、光学フィルタ110と透明支持体130の表面に本発明の膜122が形成された部材とは接していてもよい。また、図2に示す光センサ2では、透明支持体130の片面のみに本発明の膜122が形成されているが、透明支持体130の両面に本発明の膜122が形成されていてもよい。また、図2に示す光センサ2では、透明支持体130の光学フィルタ110側の面に本発明の膜122が形成されているが、透明支持体130の光学フィルタ110側とは反対側の面に本発明の膜122が形成されていてもよい。また、光電変換素子101と光学フィルタ110との間、あるいは、本発明の膜122と透明支

持体130との間には平坦化層が介在していてもよい。

実施例

[0216] 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。

[0217] <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。

[0218] <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。

[0219] <重量平均分子量の測定>

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）：1.0 μL（サンプル濃度0.1質量%）

装置名：東ソー（株）製 HLC-8220GPC

検出器：RI（屈折率）検出器

検量線ベース樹脂：ポリスチレン樹脂

[0220] <酸価の測定方法>

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）

[0221] <膜形成用組成物の製造>

下記の表に記載の素材を混合して、膜形成用組成物（組成物1～6、c1～c3）を調製した。なお、分散液については、下記表の分散液の欄に記載の種類素材を、それぞれ下記の表の分散液の欄に記載の質量部で示す配合量で混合し、更に直径0.3mmのジルコニアビーズ230質量部を加えて、ペイントシェーカーを用いて5時間分散処理を行い、ビーズをろ過で分離して分散液を製造したものをを用いた。

[0222]

[表1]

	分散液										添加剤		溶剤							
	粒子		分散剤		溶剤		バインダー		重合性モノマー		光重合開始剤		界面活性剤		重合禁止剤					
	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部		
組成物1	A-1	18.03	B-1	6.01	S-1	22.35	C-1	8.96	D-1	9.57	E-1	2.71	F-2	0.0083	G-1	0.0048	H-1	0.25	S-1	25.03
	A-2	2.01			S-2	2.57											H-2	2.5		
組成物2	A-1	18.03	B-1	6.01	S-1	22.35	C-2	8.96	D-1	9.57	E-1	2.71	F-2	0.0083	G-1	0.0048	H-1	0.25	S-1	25.03
	A-2	2.01			S-2	2.57											H-2	2.5		
組成物3	A-1	18.03	B-1	6.01	S-1	22.35	C-3	8.96	D-1	9.57	E-1	2.71	F-2	0.0083	G-1	0.0048	H-1	0.25	S-1	25.03
	A-2	2.01			S-2	2.57											H-2	2.5		
組成物4	A-1	18.03	B-1	6.01	S-1	22.35	C-1	8.96	D-1	9.57	E-1	2.71	F-1	0.0083	G-1	0.0048	H-1	0.25	S-1	25.03
	A-2	2.01			S-2	2.57											H-2	2.5		
組成物5	A-1	18.03	B-1	6.01	S-1	22.35	C-1	8.96	D-2	9.57	E-1	2.71	F-2	0.0083	G-1	0.0048	H-1	0.25	S-1	25.03
	A-2	2.01			S-2	2.57											H-2	2.5		
組成物6	A-1	18.03	B-1	6.01	S-1	22.35	C-1	8.96	D-1	9.57	E-1	1.36	F-2	0.0083	G-1	0.0048	H-1	0.25	S-1	25.03
	A-2	2.01			S-2	2.57					E-2	1.36					H-2	2.5		
組成物c1	A-1	18.03	B-1	6.01	S-1	22.35	C-4	8.96	D-1	9.57	E-1	2.71	F-2	0.0083	G-1	0.0048	H-1	0.25	S-1	25.03
	A-2	2.01			S-2	2.57											H-2	2.5		
組成物c2	A-1	18.03	B-1	6.01	S-1	22.35	C-5	8.96	D-1	9.57	E-1	2.71	F-2	0.0083	G-1	0.0048	H-1	0.25	S-1	25.03
	A-2	2.01			S-2	2.57											H-2	2.5		
組成物c3	A-1	18.03	B-1	6.01	S-1	22.35	C-6	8.96	D-1	9.57	E-1	2.71	F-2	0.0083	G-1	0.0048	H-1	0.25	S-1	25.03
	A-2	2.01			S-2	2.57											H-2	2.5		

[0223] 上記表に記載の素材の詳細は以下の通りである。

(粒子)

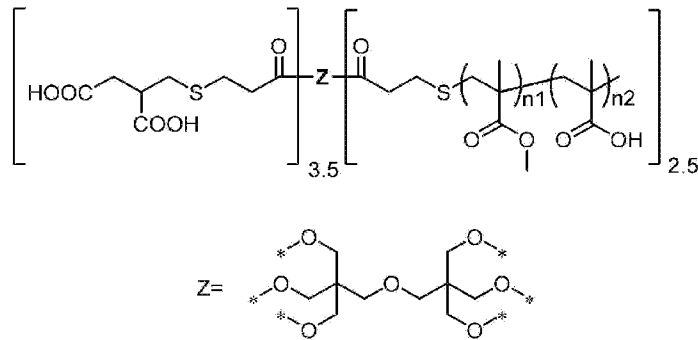
A-1 : 酸化チタン (TiO₂) 粒子 (平均一次粒子径 90 nm、波長 550 nm の光に対する屈折率 2.52)

A-2 : 水酸化アルミニウム (Al₂(OH)₃) 粒子 (平均一次粒子径 90 nm、波長 550 nm の光に対する屈折率 1.57)

[0224] (分散剤)

B-1 : 下記構造の樹脂 (重量平均分子量 12100、酸価 156 mg KOH/g、n₁/n₂ = 85/15 (質量比))

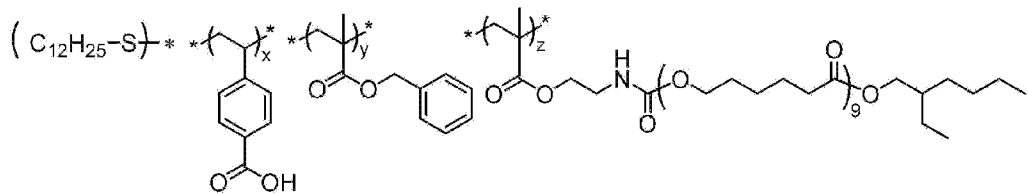
[化21]



[0225] (バインダー)

C-1 ~ C-6 : 下記構造の樹脂

[化22]



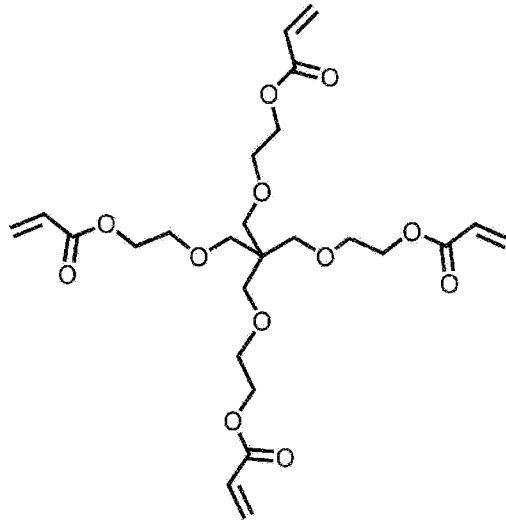
[表2]

	モル比			重量平均分子量	酸価 (mgKOH/g)
	x	y	z		
C-1	19	31	50	19206	68.3
C-2	22	28	50	19146	79.3
C-3	24	26	50	18924	87.3
C-4	16	34	50	19258	58.9
C-5	27	23	50	18854	97.5
C-6	31	19	50	20132	112.8

[0226] (重合性モノマー)

D-1 : 下記構造の化合物

[化23]



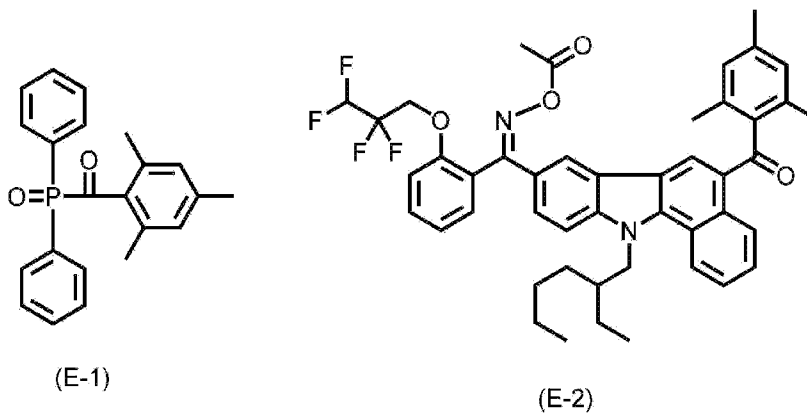
D-2 : KAYARAD DPHA (日本化薬(株)製)

[0227] (光重合開始剤)

E-1 : 下記構造の化合物 (Omni rad TPO H、IGM Resins B. V. 社製)

E-2 : 下記構造の化合物 (オキシム化合物)

[化24]



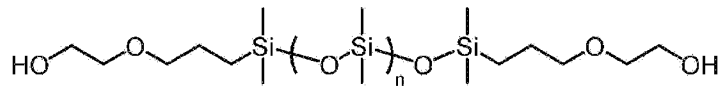
(E-1)

(E-2)

[0228] (界面活性剤)

F-1 : 下記構造の化合物 (シリコーン系界面活性剤)

[化25]



F-2 : DOWSIL SH 8400 Fluid (ダウ・東レ (株)
製、シリコン系界面活性剤)

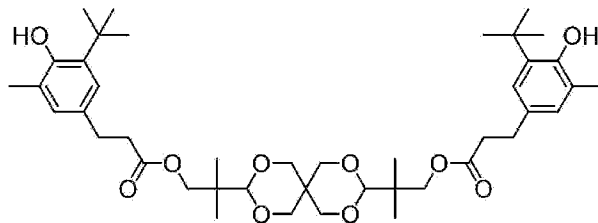
[0229] (重合禁止剤)

G-1 : p-メトキシフェノール

[0230] (添加剤)

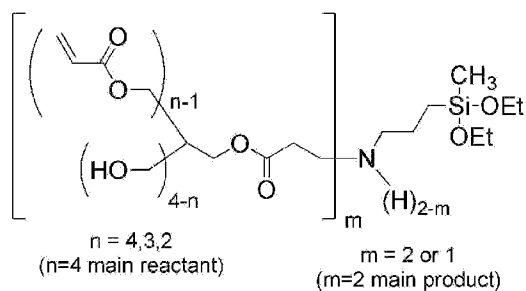
H-1 : 下記構造の化合物 (酸化防止剤)

[化26]



H-2 : 下記構造の化合物 (シランカップリング剤)

[化27]



[0231] (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)

[0232] <膜の製造>

各組成物を、ガラス基板上にスピコート (300 rpmで3秒、次いで

1000 rpmで3秒、次いで150 rpmで150秒)を用いて塗布し、100℃のホットプレートを用いて2分間加熱処理(プリベーク)した。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1700mJ/cm²の露光量で照射して露光し、その後、220℃のホットプレートを用いて5分間加熱処理(ポストベーク)を行って厚さ8.0μmの膜を形成した。

得られた膜について、走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて観察(倍率:7500倍)したところ、膜中で粒子が偏在して共連続相構造が形成されており、波長550nmの光に対する屈折率が1.7以上の相Aと、波長550nmに光の対する屈折率が1.6以下の相Bとの相分離構造(共連続相構造)が形成されていた。

次に、撮影した各膜の厚み方向の断面のSEM画像について、6μm×15μmの範囲の画像をトリミングし、トリミングした画像を画像処理ソフトウェア(ImageJ)を用いて2値化処理し、2値化した画像のエッジを検出した。検出した画像中のエッジ中の画素数をカウントし、距離に換算して相Aと相Bの界面の距離の合計長さ(界面総距離L₀)を算出した。算出した前述の界面総距離L₀を、トリミングしたSEM画像の観察面積(6μm×15μm)で規格化して、膜の厚み方向の断面において、1μm×1μmあたりの相Aと相Bの界面の距離の合計長さ(以下、界面総距離L₁)を求めた。

[0233] <平均透過率の評価>

上記得られた膜に対して法線方向(膜面に対して垂直方向)から光を入射して、膜に対して法線方向に透過する波長450~940nmの範囲の光の平均透過率を分光光度計(日立ハイテクノロジーズ社製 U-4100)を用いて測定して、以下の基準で平均透過率を評価した。

A: 平均透過率が10%以上50%以下である

B: 平均透過率が10%未満である、または、50%を超える

[0234] <分光の角度依存性の評価>

上記得られた膜に対して、法線方向（膜面に対して垂直方向）から光を入射して、膜を透過する波長940nmの光の強度であって、法線方向の透過光の強度、法線方向から10度の方向に散乱した透過光の強度、法線方向から50度の方向に散乱した透過光の強度をそれぞれ測定し、以下の基準で分光の角度依存性1、分光の角度依存性2をそれぞれ評価した。

[0235] ー分光の角度依存性1ー

A：法線方向から10度の方向に散乱した透過光の強度が、法線方向の透過光の強度の95%以上である

B：法線方向から10度の方向に散乱した透過光の強度が、法線方向の透過光の強度の90%以上95%未満である

C：法線方向から10度の方向に散乱した透過光の強度が、法線方向の透過光の強度の85%以上90%未満である

D：法線方向から10度の方向に散乱した透過光の強度が、法線方向の透過光の強度の85%未満である

[0236] ー分光の角度依存性2ー

A：法線方向から50度の方向に散乱した透過光の強度が、法線方向の透過光の強度の55%以上である

B：法線方向から50度の方向に散乱した透過光の強度が、法線方向の透過光の強度の50%以上55%未満である

C：法線方向から50度の方向に散乱した透過光の強度が、法線方向の透過光の強度の45%以上50%未満である

D：法線方向から50度の方向に散乱した透過光の強度が、法線方向の透過光の強度の45%未満である

[0237] <分光の波長依存性の評価>

上記得られた膜に対して法線方向（膜面に対して垂直方向）から光を入射して、膜に対して法線方向に透過する波長400～940nm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）を用いて測定して、波長940nmの光の透過率（ T_{940} ）と波長450nmの光の

透過率（ T_{450} ）との差の絶対値（ ΔT ）を算出し、以下の基準で分光の波長依存性を評価した。

$$\Delta T = |T_{940} - T_{450}|$$

A： ΔT が10%以下である

B： ΔT が10%を超え13%以下である

C： ΔT が13%を超え15%以下である

D： ΔT が15%を超える

[0238] [表3]

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
使用した膜形成用組成物	組成物1	組成物2	組成物3	組成物4	組成物5	組成物6
界面総距離 L_1 ($1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$ あたり)	3.56 μm	4.26 μm	4.28 μm	4.01 μm	3.68 μm	3.83 μm
平均透過率	A	A	A	A	A	A
分光の角度依存性 1	A	A	B	A	A	A
分光の角度依存性 2	A	A	B	A	A	A
分光の波長依存性	A	A	B	A	A	A

[表4]

	比較例1	比較例2	比較例3
使用した膜形成用組成物	組成物c1	組成物c2	組成物c3
界面総距離 L_1 ($1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$ あたり)	2.80 μm	5.11 μm	8.15 μm
平均透過率	A	A	A
分光の角度依存性 1	C	D	D
分光の角度依存性 2	C	D	D
分光の波長依存性	D	D	D

[0239] 上記表に示すように、実施例は、分光の角度依存性の評価が優れており、入射光をより広い角度にわたって散乱させて透過させることができた。また、波長依存性の評価に優れており、幅広い波長の光に対して高い光散乱性を有していた。

符号の説明

[0240] 1、2：光センサ

101：光電変換素子

111～114：画素

110：光学フィルタ

1 2 1、1 2 2 : 膜

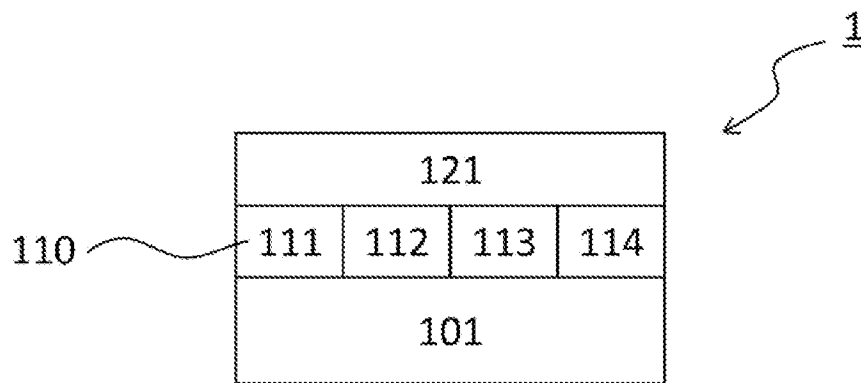
1 3 0 : 透明支持体

請求の範囲

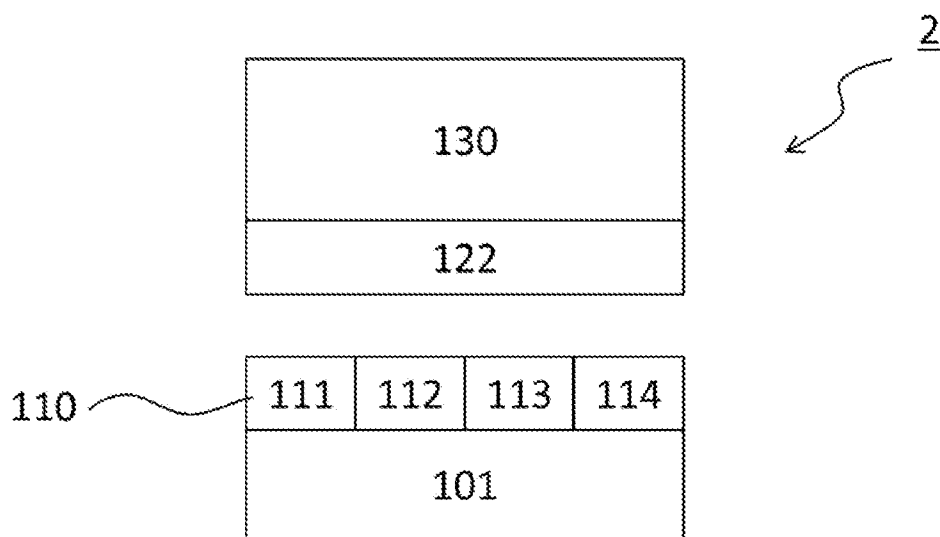
- [請求項1] 膜中で、波長550nmの光に対する屈折率が1.7以上の相Aと、波長550nmの光に対する屈折率が1.6以下の相Bとの相分離構造が形成されている膜であって、
- 前記膜の厚み方向の断面において、 $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$ あたりの前記相Aと前記相Bの界面の距離の合計長さが、 $2.90 \sim 5.00\mu\text{m}$ である、膜。
- [請求項2] 前記相分離構造は、共連続相構造または海島構造である、請求項1に記載の膜。
- [請求項3] 前記相Aおよび前記相Bの少なくとも一方は樹脂を含む、請求項1または2に記載の膜。
- [請求項4] 前記相Aは無機粒子を含む、請求項1～3のいずれか1項に記載の膜。
- [請求項5] 前記無機粒子は、酸化チタン粒子、チタン酸ストロンチウム粒子、チタン酸バリウム粒子、酸化亜鉛粒子、酸化マグネシウム粒子、酸化ジルコニウム粒子、酸化アルミニウム粒子、水酸化アルミニウム粒子、硫酸バリウム粒子および硫化亜鉛粒子から選ばれる少なくとも1種を含む、請求項4に記載の膜。
- [請求項6] 前記無機粒子の平均一次粒子径が130nm以下である、請求項4または5に記載の膜。
- [請求項7] 前記相Aに含まれる無機粒子の表面は、第1の樹脂で表面修飾されており、
- 前記相Bは、前記第1の樹脂とは異なる第2の樹脂と、重合性モノマー由来の硬化物とを含む、請求項4～6のいずれか1項に記載の膜。
- [請求項8] 前記膜に対して法線方向から光を入射したとき、法線方向に透過する波長450～940nmの範囲の光の平均透過率が10～50%である、請求項1～7のいずれか1項に記載の膜。

- [請求項9] 前記膜に対して法線方向から光を入射したとき、法線方向に透過する波長940nmの光の透過率と波長450nmの光の透過率の差の絶対値が15%以下である、請求項1～8のいずれか1項に記載の膜。
- [請求項10] 前記膜に対して法線方向から光を入射したとき、前記膜を透過する波長940nmの光の強度であって、法線方向から10度の方向に散乱した透過光の強度が、法線方向の透過光の強度の90%以上であり、法線方向から50度の方向に散乱した透過光の強度が、法線方向の透過光の強度の50%以上である、請求項1～9のいずれか1項に記載の膜。
- [請求項11] 無機粒子と、樹脂とを含む膜であって、以下の条件1～条件3を満たす膜；
- 条件1 膜に対して法線方向に光を入射したとき、法線方向に透過する波長450～940nmの範囲の光の平均透過率が10～50%である；
- 条件2 膜に対して法線方向に光を入射したとき、法線方向に透過する波長940nmの光の透過率と波長450nmの光の透過率の差の絶対値が15%以下である；
- 条件3 膜に対して法線方向に光を入射したとき、前記膜を透過した波長940nmの光の強度であって、法線方向から10度の方向に散乱した透過光の強度が、法線方向の透過光の強度の90%以上であり、法線方向から50度の方向に散乱した透過光の強度が、法線方向の透過光の強度の50%以上である。
- [請求項12] 前記膜の厚さが1～100μmである、請求項1～11のいずれか1項に記載の膜。
- [請求項13] 請求項1～12のいずれか1項に記載の膜を含む光センサ。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/011156

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>G02B 5/02</i> (2006.01)i; <i>G01J 1/04</i> (2006.01)i FI: G02B5/02 B; G01J1/04 B		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) G02B5/02; G01J1/04		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2020/262270 A1 (FUJIFILM CORP) 30 December 2020 (2020-12-30) claims, paragraphs [0012]-[0046], [0066]-[0160], [0227]-[0237], [0250]-[0253], examples	1-13
Y	WO 2020/262271 A1 (FUJIFILM CORP) 30 December 2020 (2020-12-30) claims, paragraphs [0012]-[0016], [0037]-[0122], [0208]-[0215], [0228]-[0231], examples	1-13
Y	JP 2007-192861 A (NIPPON STEEL CHEM CO LTD) 02 August 2007 (2007-08-02) paragraphs [0021], [0033], example 2	1-13
Y	JP 2013-107787 A (CANON INC) 06 June 2013 (2013-06-06) fig. 9	9, 11
Y	JP 7-114013 A (SUMITOMO CHEMICAL CO) 02 May 1995 (1995-05-02) fig. 3	10-11
A	JP 2012-83741 A (NITTO DENKO CORP) 26 April 2012 (2012-04-26) entire text, all drawings	1-13
A	JP 2002-221608 A (DAICEL CHEM IND LTD) 09 August 2002 (2002-08-09) entire text, all drawings	1-13
<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 20 April 2022		Date of mailing of the international search report 10 May 2022
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/011156

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	WO 2021/199748 A1 (FUJIFILM CORP) 07 October 2021 (2021-10-07) entire text, all drawings	1-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/011156

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2020/262270	A1	30 December 2020	TW 202104284 A KR 10-2022-0010539 A	
WO	2020/262271	A1	30 December 2020	TW 202104407 A	
JP	2007-192861	A	02 August 2007	(Family: none)	
JP	2013-107787	A	06 June 2013	US 2014/0305166 A1 fig. 9 WO 2013/073106 A1	
JP	7-114013	A	02 May 1995	(Family: none)	
JP	2012-83741	A	26 April 2012	US 2013/0300980 A1 entire text, all drawings WO 2012/036271 A1 EP 2618184 A1 TW 201219849 A CN 103109212 A KR 10-2013-0041335 A	
JP	2002-221608	A	09 August 2002	US 2002/0154260 A1 entire text, all drawings	
WO	2021/199748	A1	07 October 2021	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） G02B 5/02(2006.01)i; G01J 1/04(2006.01)i FI: G02B5/02 B; G01J1/04 B		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） G02B5/02; G01J1/04 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2022年 日本国実用新案登録公報 1996-2022年 日本国登録実用新案公報 1994-2022年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	WO 2020/262270 A1 (富士フイルム株式会社) 30.12.2020 (2020-12-30) [請求の範囲], [0012]-[0046], [0066]-[0160], [0227]-[0237], [0250]-[0253], 実施例	1-13
Y	WO 2020/262271 A1 (富士フイルム株式会社) 30.12.2020 (2020-12-30) [請求の範囲], [0012]-[0016], [0037]-[0122], [0208]-[0215], [0228]-[0231], 実施例	1-13
Y	JP 2007-192861 A (新日鐵化学株式会社) 02.08.2007 (2007-08-02) [0021], [0033], 実施例2	1-13
Y	JP 2013-107787 A (キヤノン株式会社) 06.06.2013 (2013-06-06) 図9	9, 11
Y	JP 7-114013 A (住友化学工業株式会社) 02.05.1995 (1995-05-02) 図3	10-11
A	JP 2012-83741 A (日東電工株式会社) 26.04.2012 (2012-04-26) 全文、全図	1-13
<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。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献	
国際調査を完了した日 20.04.2022	国際調査報告の発送日 10.05.2022	
名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 中村 説志 20 3206 電話番号 03-3581-1101 内線 3271	

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	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	JP 2002-221608 A (ダイセル化学工業株式会社) 09.08.2002 (2002 - 08 - 09) 全文、全図	1-13
P, A	WO 2021/199748 A1 (富士フイルム株式会社) 07.10.2021 (2021 - 10 - 07) 全文、全図	1-13

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2022/011156

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2020/262270	A1	30.12.2020	TW	202104284	A	
				KR	10-2022-0010539	A	
WO	2020/262271	A1	30.12.2020	TW	202104407	A	
JP	2007-192861	A	02.08.2007	(ファミリーなし)			
JP	2013-107787	A	06.06.2013	US	2014/0305166	A1	
				図9			
				WO	2013/073106	A1	
JP	7-114013	A	02.05.1995	(ファミリーなし)			
JP	2012-83741	A	26.04.2012	US	2013/0300980	A1	
				全文、全図			
				WO	2012/036271	A1	
				EP	2618184	A1	
				TW	201219849	A	
				CN	103109212	A	
				KR	10-2013-0041335	A	
JP	2002-221608	A	09.08.2002	US	2002/0154260	A1	
				全文、全図			
WO	2021/199748	A1	07.10.2021	(ファミリーなし)			