



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0085576
(43) 공개일자 2017년07월24일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09D 17/00 (2006.01) *C08F 2/44* (2006.01)
C08L 33/14 (2006.01) *H01L 27/14* (2006.01)
H04N 5/369 (2011.01)
- (52) CPC특허분류
C09D 17/00 (2013.01)
C08F 2/44 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2017-7016790
- (22) 출원일자(국제) 2016년01월20일
 심사청구일자 2017년06월19일
- (85) 번역문제출일자 2017년06월19일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2016/051512
- (87) 국제공개번호 WO 2016/129342
 국제공개일자 2016년08월18일
- (30) 우선권주장
 JP-P-2015-023687 2015년02월09일 일본(JP)

- (71) 출원인
후지필름 가부시킴가이샤
 일본 도쿄도 미나토쿠 니시 아자부 2초메 26방 30고
- (72) 발명자
쿠보타 마코토
 일본국 시즈오카켄 하이바라군 요시다쵸 카와시리 4000반치 후지필름 가부시킴가이샤 나이
하마다 다이스케
 일본국 시즈오카켄 하이바라군 요시다쵸 카와시리 4000반치 후지필름 가부시킴가이샤 나이
 (뒷면에 계속)
- (74) 대리인
하영옥

전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 **안료 분산 조성물 및 그 제조 방법, 중합성 조성물, 차광막, 그리고 고체 활상 장치**

(57) 요약

본 발명은, 차광성이 우수하고, 저반사성을 나타내며, 도포 환경 의존성이 작아, 더욱 손상이 발생하기 어려운 차광막을 도포법에 의하여 제조함에 있어서 적합하게 이용되는 안료 분산 조성물 및 그 제조 방법, 상기 안료 분산 조성물을 포함하는 중합성 조성물, 차광막, 및 고체 활상 장치를 제공한다. 본 발명의 안료 분산 조성물의 제조 방법은, 흑색 안료 및 제1 분산제를 포함하는 제1 안료 분산물과, 흑색 안료 및 제2 분산제를 포함하는 제2 안료 분산물을 혼합하여, 안료 분산 조성물을 제조하는 공정을 갖고, 제1 분산제의 SP값과 제2 분산제의 SP값의 차의 절댓값이 1.0MPa^{1/2} 초과이다.

(52) CPC특허분류

C08L 33/14 (2013.01)

H01L 27/14 (2013.01)

H04N 5/369 (2013.01)

(72) 발명자

요시바야시 미츠지

일본국 시즈오카켄 하이바라군 요시다쵸 카와시리
4000반치 후지필름 가부시키키가이샤 나이

타카쿠와 히데키

일본국 시즈오카켄 하이바라군 요시다쵸 카와시리
4000반치 후지필름 가부시키키가이샤 나이

토메바 히사미츠

일본국 시즈오카켄 하이바라군 요시다쵸 카와시리
4000반치 후지필름 가부시키키가이샤 나이

명세서

청구범위

청구항 1

흑색 안료 및 제1 분산제를 포함하는 제1 안료 분산물과, 흑색 안료 및 제2 분산제를 포함하는 제2 안료 분산물을 혼합하여, 안료 분산 조성물을 제조하는 공정을 갖고,

상기 제1 분산제의 SP값과 상기 제2 분산제의 SP값의 차의 절댓값이 $1.0\text{MPa}^{1/2}$ 초과인, 안료 분산 조성물의 제조 방법.

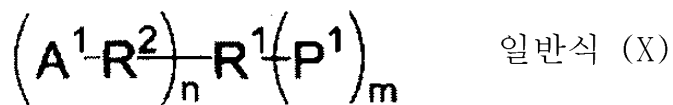
청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 제1 분산제 및 상기 제2 분산제 중 어느 한쪽이 일반식 (X)로 나타나는 고분자 화합물이며,

상기 제1 분산제 및 상기 제2 분산제 중 다른 쪽이 그래프트쇄를 갖는 구조 단위를 포함하는 고분자 화합물인, 안료 분산 조성물의 제조 방법.

[화학식 1]



일반식 (X) 중, R^1 은 (m+n)개의 연결기를 나타낸다. R^2 는, 단결합 또는 2개의 연결기를 나타낸다. A^1 은 산기, 유레아기, 유레테인기, 배위성 산소 원자를 갖는 기, 염기성 질소 원자를 갖는 기, 페놀기, 알킬기, 아릴기, 알킬렌옥시쇄를 갖는 기, 이미드기, 알킬옥시카보닐기, 알킬아미노카보닐기, 카복실산염기, 설포아마이드기, 복소환기, 알콕시실릴기, 에폭시기, 아이소시아나이드기 및 수산기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 기를 적어도 1종 갖는 1개의 치환기를 나타낸다. n개의 A^1 및 R^2 는, 각각 동일해도 되고 달라도 된다.

m은 8 이하의 정의 수, n은 1~9를 나타내고, m+n은 3~10을 충족시킨다.

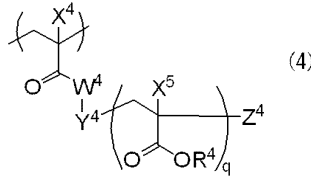
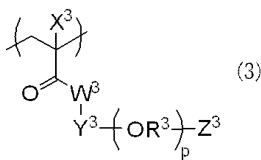
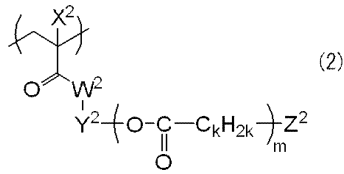
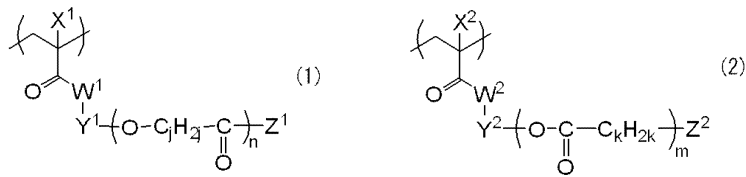
P^1 은 폴리머쇄를 나타낸다. m개의 P^1 은, 동일해도 되고 달라도 된다.

청구항 3

청구항 2에 있어서,

상기 그래프트쇄를 갖는 구조 단위가, 하기 식 (1)~식 (4)로 나타나는 구조 단위로부터 선택된 1종 이상의 구조 단위를 포함하는, 안료 분산 조성물의 제조 방법.

[화학식 2]



식 (1)~식 (4)에 있어서, W¹, W², W³, 및 W⁴는, 각각 독립적으로 산소 원자 또는 NH를 나타낸다. X¹, X², X³, X⁴, 및 X⁵는, 각각 독립적으로 수소 원자 또는 1가의 유기기를 나타낸다. Y¹, Y², Y³, 및 Y⁴는, 각각 독립적으로 2가의 연결기를 나타낸다. Z¹, Z², Z³, 및 Z⁴는, 각각 독립적으로 1가의 유기기를 나타낸다. R³은 분기 또는 직쇄의 알킬렌기를 나타내고, R⁴는 수소 원자 또는 1가의 유기기를 나타낸다. n, m, p, 및 q는, 각각 독립적으로 1부터 500의 정수를 나타낸다. j 및 k는, 각각 독립적으로 2~8의 정수를 나타낸다. 식 (3)에 있어서, p가 2~500일 때, 복수 존재하는 R³은 서로 동일해도 되고 달라도 된다. 식 (4)에 있어서, q가 2~500일 때, 복수 존재하는 X⁵ 및 R⁴는 서로 동일해도 되고 달라도 된다.

청구항 4

청구항 1 내지 청구항 3 중 어느 한 항에 있어서,
상기 흑색 안료가 타이타늄 블랙인, 안료 분산 조성물의 제조 방법.

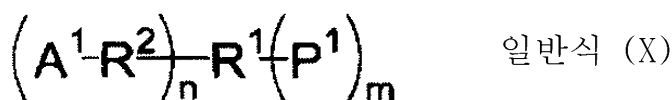
청구항 5

청구항 1 내지 청구항 4 중 어느 한 항에 있어서,
상기 제1 분산제의 SP값과 상기 제2 분산제의 SP값의 차의 절댓값이 1.5MPa^{1/2} 초과인, 안료 분산 조성물의 제조 방법.

청구항 6

흑색 안료와, 제1 분산제와, 제2 분산제를 갖고,
상기 제1 분산제의 SP값과 상기 제2 분산제의 SP값의 차의 절댓값이 1.0MPa^{1/2} 초과이며,
상기 제1 분산제 및 상기 제2 분산제 중 어느 한쪽이 일반식 (X)로 나타나는 고분자 화합물이고,
상기 제1 분산제 및 상기 제2 분산제 중 다른 쪽이 하기 식 (1)~식 (4)로 나타나는 구조 단위로부터 선택된 1종 이상의 구조 단위를 포함하는 고분자 화합물인, 안료 분산 조성물.

[화학식 3]



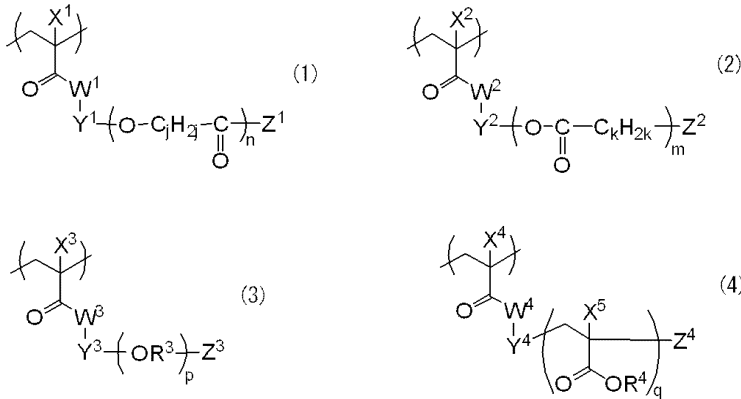
일반식 (X) 중, R¹은 (m+n)가의 연결기를 나타낸다. R²는, 단결합 또는 2가의 연결기를 나타낸다. A¹은 상기, 유

레아기, 유레테인기, 배위성 산소 원자를 갖는 기, 염기성 질소 원자를 갖는 기, 페놀기, 알킬기, 아릴기, 알킬렌옥시쇄를 갖는 기, 이미드기, 알킬옥시카보닐기, 알킬아미노카보닐기, 카복실산염기, 설포아마이드기, 복소환기, 알콕시실릴기, 에폭시기, 아이소시아네이트기 및 수산기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 기를 적어도 1종 갖는 1가의 치환기를 나타낸다. n개의 A¹ 및 R²는, 각각 동일해도 되고 달라도 된다.

m은 8 이하의 정의 수, n은 1~9를 나타내고, m+n은 3~10을 충족시킨다.

P¹은 폴리머쇄를 나타낸다. m개의 P¹은, 동일해도 되고 달라도 된다.

[화학식 4]



식 (1)~식 (4)에 있어서, W¹, W², W³, 및 W⁴는, 각각 독립적으로 산소 원자 또는 NH를 나타낸다. X¹, X², X³, X⁴, 및 X⁵는, 각각 독립적으로 수소 원자 또는 1가의 유기기를 나타낸다. Y¹, Y², Y³, 및 Y⁴는, 각각 독립적으로 2가의 연결기를 나타낸다. Z¹, Z², Z³, 및 Z⁴는, 각각 독립적으로 1가의 유기기를 나타낸다. R³은 분기 또는 직쇄의 알킬렌기를 나타내고, R⁴는 수소 원자 또는 1가의 유기기를 나타낸다. n, m, p, 및 q는, 각각 독립적으로 1부터 500의 정수를 나타낸다. j 및 k는, 각각 독립적으로 2~8의 정수를 나타낸다. 식 (3)에 있어서, p가 2~500일 때, 복수 존재하는 R³은 서로 동일해도 되고 달라도 된다. 식 (4)에 있어서, q가 2~500일 때, 복수 존재하는 X⁵ 및 R⁴는 서로 동일해도 되고 달라도 된다.

청구항 7

청구항 6에 있어서,

상기 흑색 안료가 타이타늄 블랙인, 안료 분산 조성물.

청구항 8

청구항 6 또는 청구항 7에 있어서,

상기 제1 분산제의 SP값과 상기 제2 분산제의 SP값의 차의 절댓값이 1.5MPa^{1/2} 초과인, 안료 분산 조성물.

청구항 9

청구항 6 내지 청구항 8 중 어느 한 항에 기재된 안료 분산 조성물, 중합성 화합물, 및 중합 개시제를 포함하는, 중합성 조성물.

청구항 10

청구항 9에 있어서,

상기 제1 분산제의 SP값 및 상기 제2 분산제의 SP값 중 어느 한쪽의 SP값과의 차의 절댓값이 0.5MPa^{1/2} 이내인 SP값을 갖는 바인더 폴리머를 더 포함하는, 중합성 조성물.

청구항 11

청구항 9 또는 청구항 10에 기재된 중합성 조성물을 이용하여 형성된 차광막.

청구항 12

청구항 11에 기재된 차광막을 구비하는, 고체 촬상 장치.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 안료 분산 조성물 및 그 제조 방법, 중합성 조성물, 차광막, 그리고 고체 촬상 장치에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 고체 촬상 장치는, 촬영 렌즈와, 이 촬영 렌즈의 배후에 배치되는 CCD(전하 결합 소자) 및 CMOS(상보성 금속 산화막 반도체) 등의 고체 촬상 소자와, 이 고체 촬상 소자가 실장되는 회로 기판을 구비한다. 이 고체 촬상 장치는, 디지털 카메라, 카메라 장착 휴대 전화, 및 스마트폰 등에 탑재된다.

[0003] 고체 촬상 장치에 있어서는, 가시광의 반사에서 유래하여 노이즈가 발생하는 경우가 있다. 따라서, 특허문헌 1에 있어서는, 고체 촬상 장치 내에 소정의 차광막을 마련함으로써, 노이즈의 발생의 억제에 도모하고 있다. 고체 촬상 장치용 차광막을 형성하기 위한 조성물로서는, 타이타늄 블랙 등의 흑색 안료를 함유하는 차광성 조성물이 사용되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) 특허문헌 1: 일본 공개특허공보 2012-169556호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 한편, 차광막에는, 최근 다양한 요구가 높아지고 있다.

[0006] 예를 들면, 고체 촬상 장치의 소형화, 박형화, 및 고감도화에 따라, 차광막의 보다 추가적인 저반사화가 요구되고 있다. 특히, 생산성이 우수한 스핀 코트법 등의 도포법에 의하여 상기와 같은 저반사성의 차광막을 형성할 수 있으면, 공업적인 점에서 바람직하다.

[0007] 또, 도포법을 실시하는 경우, 그 도포 환경에 따라 얻어지는 차광막의 성질이 변화하지 않는 것이 바람직하다. 보다 구체적으로는, 공업적인 관점에서는, 도포 시의 환경이 항상 일정한 것이 바람직하다. 그러나 기후 및 계절의 변화에 따라 도포 시의 습도가 변화되는 경우나, 도포 시에 용매의 배기량이 변화되는 경우가 있다. 이와 같이 습도 및 배기량 등의 도포 환경이 변화된 경우에도, 소정의 특성을 나타내는 차광막이 얻어지는 것이 요망된다. 즉, 도포 환경 의존성이 작은 차광막이 요망되고 있다. 또한, 도포 환경 의존성이란, 도포 환경에 따라, 차광막의 광학 특성이 어느 정도 변화되는지를 나타내고, 도포 환경 의존성이 높은 경우는, 도포 환경이 변화되면, 얻어지는 차광막의 광학 특성도 크게 변화되어 버리는 것을 의도한다.

[0008] 또한, 차광막은 소정의 부재 상에 패턴 형상으로 형성되어, 고체 촬상 장치 내에 배치되는 경우가 많다. 또한, 부재를 고체 촬상 장치 내에 배치하기 전에는, 부재 상의 이물을 제거하기 위하여, 부재에 대하여 세정액을 고압으로 분사하는 세정 처리가 실시되는 경우가 있다. 이와 같은 세정 처리 시에도, 차광막의 손상이 발생하지 않을 것이 요구되고 있다.

[0009] 즉, 차광성이 우수함과 함께, 저반사성을 나타내고, 도포 환경 의존성이 작아, 더욱 손상이 발생하기 어려운 차광막을 도포법에 의하여 제조하는 것이 요망되고 있다.

[0010] 본 발명자들은, 특허문헌 1에서 구체적으로 개시되어 있는 중합성 조성물을 이용하여 도포법에 의하여 차광막을

제조하고, 상기 특성에 대하여 검토를 행한바, 상기 특성을 모두 충족시키는 차광막은 얻어지지 않아, 추가적인 개량이 필요한 것을 발견했다.

[0011] 본 발명은 상기 실정을 감안하여, 차광성이 우수하고, 저반사성을 나타내며, 도포 환경 의존성이 작아, 더욱 손상이 발생하기 어려운 차광막을 도포법에 의하여 제조함에 있어서 적합하게 이용되는 안료 분산 조성물 및 그 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0012] 또, 본 발명은 상기 안료 분산 조성물을 포함하는 중합성 조성물, 차광막, 및 고체 활상 장치를 제공하는 것도 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0013] 본 발명자는, 상기 과제를 달성하기 위하여 예의 연구한 결과, SP(Solubility Parameter)값이 다른 2종의 분산제를 이용하여 얻어지는 안료 분산 조성물을 이용함으로써, 상기 과제를 해결할 수 있는 것을 발견하여 본 발명을 완성시켰다.

[0014] 즉, 본 발명자들은 이하의 구성에 의하여 상기 과제를 해결할 수 있는 것을 발견했다.

[0015] (1) 흑색 안료 및 제1 분산제를 포함하는 제1 안료 분산물과, 흑색 안료 및 제2 분산제를 포함하는 제2 안료 분산물을 혼합하여, 안료 분산 조성물을 제조하는 공정을 갖고,

[0016] 제1 분산제의 SP값과 제2 분산제의 SP값의 차의 절댓값이 $1.0\text{MPa}^{1/2}$ 초과인, 안료 분산 조성물의 제조 방법.

[0017] (2) 제1 분산제 및 제2 분산제 중 어느 한쪽이 후술하는 일반식 (X)로 나타나는 고분자 화합물이며,

[0018] 제1 분산제 및 제2 분산제 중 다른 쪽이 그래프트쇄를 갖는 구조 단위를 포함하는 고분자 화합물인, (1)에 기재된 안료 분산 조성물의 제조 방법.

[0019] (3) 그래프트쇄를 갖는 구조 단위가, 후술하는 식 (1)~식 (4)로 나타나는 구조 단위로부터 선택된 1종 이상의 구조 단위를 포함하는, (2)에 기재된 안료 분산 조성물의 제조 방법.

[0020] (4) 흑색 안료가 타이타늄 블랙인, (1) 내지 (3) 중 어느 하나에 기재된 안료 분산 조성물의 제조 방법.

[0021] (5) 제1 분산제의 SP값과 제2 분산제의 SP값의 차의 절댓값이 $1.5\text{MPa}^{1/2}$ 초과인, (1) 내지 (4) 중 어느 하나에 기재된 안료 분산 조성물의 제조 방법.

[0022] (6) 흑색 안료와, 제1 분산제와, 제2 분산제를 갖고,

[0023] 제1 분산제의 SP값과 제2 분산제의 SP값의 차의 절댓값이 $1.0\text{MPa}^{1/2}$ 초과이며,

[0024] 제1 분산제 및 제2 분산제 중 어느 한쪽이 후술하는 일반식 (X)로 나타나는 고분자 화합물이고,

[0025] 제1 분산제 및 제2 분산제 중 다른 쪽이, 후술하는 식 (1)~식 (4)로 나타나는 구조 단위로부터 선택된 1종 이상의 구조 단위를 포함하는 고분자 화합물인, 안료 분산 조성물.

[0026] (7) 흑색 안료가 타이타늄 블랙인, (6)에 기재된 안료 분산 조성물.

[0027] (8) 제1 분산제의 SP값과 제2 분산제의 SP값의 차의 절댓값이 $1.5\text{MPa}^{1/2}$ 초과인, (6) 또는 (7)에 기재된 안료 분산 조성물.

[0028] (9) (6) 내지 (8) 중 어느 하나에 기재된 안료 분산 조성물, 중합성 화합물, 및 중합 개시제를 포함하는, 중합성 조성물.

[0029] (10) 제1 분산제의 SP값 및 제2 분산제의 SP값 중 어느 한쪽의 SP값과의 차의 절댓값이 $0.5\text{MPa}^{1/2}$ 이내인 SP값을 갖는 바인더 폴리머를 더 포함하는, (9)에 기재된 중합성 조성물.

[0030] (11) (9) 또는 (10)에 기재된 중합성 조성물을 이용하여 형성된 차광막.

[0031] (12) (11)에 기재된 차광막을 구비하는, 고체 활상 장치.

발명의 효과

[0032] 본 발명에 의하면, 차광성이 우수하고, 저반사성을 나타내며, 도포 환경 의존성이 작아, 더욱 손상이 발생하기 어려운 차광막을 도포법에 의하여 제조함에 있어서 적합하게 이용되는 안료 분산 조성물 및 그 제조 방법을 제공할 수 있다.

[0033] 또, 본 발명에 의하면, 상기 안료 분산 조성물을 포함하는 중합성 조성물, 차광막, 및 고체 활상 장치를 제공할 수도 있다.

도면의 간단한 설명

- [0034] 도 1은 막보수 공정의 순서를 나타내는 단면도이다.
- 도 2는 제1 실시형태의 고체 활상 장치를 나타내는 사시도이다.
- 도 3은 제1 실시형태의 고체 활상 장치의 분해 사시도이다.
- 도 4는 제1 실시형태의 고체 활상 장치를 나타내는 단면도이다.
- 도 5는 제2 실시형태의 고체 활상 장치를 나타내는 단면도이다.
- 도 6은 제3 실시형태의 고체 활상 장치를 나타내는 단면도이다.
- 도 7은 제4 실시형태의 고체 활상 장치를 나타내는 단면도이다.
- 도 8은 실시예에서 사용하는 패턴을 갖는 마스크의 개략도이다.
- 도 9는 패턴 형상의 차광막의 단면 사진이다.
- 도 10은 보수막을 형성한 차광막의 단면 사진이다.
- 도 11에 있어서, (A) 및 (B)는, 에칭 처리 후의 차광막의 단면 사진이다.
- 도 12는 에칭 처리 전후의 차광막의 투과 분광 특성을 나타내는 도이다.
- 도 13은 에칭 처리 전후의 차광막의 반사율을 나타내는 도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0035] 이하에 본 발명의 안료 분산 조성물 및 그 제조 방법, 중합성 조성물, 차광막, 그리고 고체 활상 장치의 적합 양태에 대하여 상세하게 설명한다.
- [0036] 또한, 본 명세서에 있어서의 기(원자단)의 표기에 있어서, 치환 및 무치환을 기재하지 않은 표기는, 치환기를 갖지 않는 것과 함께 치환기를 갖는 것도 포함하는 것이다. 예를 들면, "알킬기"란, 치환기를 갖지 않는 알킬기(무치환 알킬기)뿐만 아니라, 치환기를 갖는 알킬기(치환 알킬기)도 포함한다.
- [0037] 또 본 명세서 중에 있어서의 "방사선"은, 가시광선, 자외선, 원자외선, 전자선, 및 X선 등을 포함하는 것을 의미한다.
- [0038] 이하에 기재하는 구성 요건의 설명은, 본 발명의 대표적인 실시양태에 근거하여 이루어지는 경우가 있지만, 본 발명은 그와 같은 실시양태에 한정되는 것은 아니다. 또한, 본 명세서에 있어서 "~"를 이용하여 나타나는 수치 범위는, "~"의 전후에 기재되는 수치를 하한값 및 상한값으로서 포함하는 범위를 의미한다.
- [0039] 또한, 본 명세서에 있어서, "(메트)아크릴레이트"는 아크릴레이트 및 메타아크릴레이트를 나타내고, "(메트)아크릴"은 아크릴 및 메타아크릴을 나타내며, "(메트)아크릴로일"은, 아크릴로일 및 메타크릴로일을 나타낸다. 또, 본 명세서 중에 있어서, "단량체"와 "모노머"는 동의어이다. 본 발명에 있어서의 단량체는, 올리고머 및 폴리머와 구별되고, 중량 평균 분자량이 2,000 이하인 화합물을 말한다. 본 명세서 중에 있어서, 중합성 화합물이란, 중합성기를 갖는 화합물을 말하며, 단량체여도 되고 폴리머여도 된다. 중합성기란, 중합 반응에 관여하는 기를 말한다.
- [0040] 상술한 바와 같이, 본 발명의 특징점의 하나로서는, SP값이 다른 2종의 분산제를 이용하고 있는 점을 들 수 있다. 이하, 본 발명의 효과가 얻어지는 이유에 관하여, 추측을 설명한다.
- [0041] 먼저, 2종의 SP값이 다른 분산제를 사용하면, 도포법에 의하여 형성된 차광막 상태에 있어서 이 2개의 분산제의 층 분리가 발생한다. 이와 같은 층 분리가 발생하면, 차광막 표면 상에 요철 구조가 형성되고, 그와 같은 구조

가 광을 반사시켜, 저반사화에 기여하고 있다.

- [0042] 또, 특허문헌 1에 기재되는 바와 같은 1종의 분산제만을 사용하고 있는 경우는, 차광막을 제작했을 때에, 분산제 이외의 바인더(예를 들면, 알칼리 가용성 수지)와의 사이에서 상분리가 진행되어, 분산제를 포함하는 영역과 분산제를 포함하지 않는 영역이 형성되기 쉽고, 흑색 안료는 분산제를 포함하는 영역에 편재해 버린다. 이와 같은 층 분리의 구조는, 습도 환경 및 배기 환경 등의 도포 환경에 따라 크게 변화한다. 예를 들면, 흑색 안료를 포함하지 않는 영역의 크기가 도포 환경에 따라 크게 변화되어 버린다. 이로 인하여, 도포 환경에 따라 얻어지는 차광막의 구조가 변화하여, 그 광학 특성(특히, 반사율)이 변화되어 버린다. 즉, 도포 환경 의존성이 높다. 그에 대하여, 상술한 2종의 SP값이 다른 분산제를 사용하는 경우, 분산제 사이에서 상분리가 발생하지만, 양자의 영역에 흑색 안료가 포함되기 때문에, 차광막 전체로서 보면 흑색 안료가 균일하게 분산되어 있다. 이로 인하여, 상기와 같은 흑색 안료가 포함되지 않는 영역이 발생하기 어려워, 도포 환경 의존성이 작다.
- [0043] 또한, 상기 2종의 SP값이 다른 분산제를 사용하는 경우, 현상 시에 언더 컷이 발생하기 어려워, 세정 시의 손상을 방지하고 있다.
- [0044] 이하에서는, 먼저 본 발명의 안료 분산 조성물의 제조 방법에 대하여 설명한 후, 안료 분산 조성물 및 고체 촬상 장치에 대하여 상세하게 설명한다.
- [0045] <<안료 분산 조성물의 제조 방법>>
- [0046] 본 발명의 안료 분산 조성물의 제조 방법은, 적어도 흑색 안료 및 제1 분산제를 포함하는 제1 안료 분산물과, 흑색 안료 및 제2 분산제를 포함하는 제2 안료 분산물을 혼합하여, 안료 분산 조성물을 제조하는 공정(이후, "공정 3"이라고도 칭함)을 갖는다.
- [0047] 공정 3에서 사용되는 제1 안료 분산물 및 제2 안료 분산물은, 시판품을 사용해도 되고 제조해도 된다. 통상, 혼합 공정 전에는, 상기 제1 안료 분산물을 준비하는 공정(이후, "공정 1"이라고도 칭함) 및 상기 제2 안료 분산물을 준비하는 공정(이후, "공정 2"라고도 칭함)이 실시된다. 또한, 공정 1 및 공정 2는 순서 없이 실시되어도 되는데, 공정 1을 실시한 후, 공정 2를 실시해도 되며, 공정 2를 실시한 후, 공정 1을 실시해도 된다. 또, 공정 1과 공정 2를 동시에 실시해도 된다.
- [0048] 이하에서는, 공정 1~공정 3의 순서로, 각 공정의 순서에 대하여 상세하게 설명한다.
- [0049] <공정 1>
- [0050] 공정 1은, 흑색 안료 및 제1 분산제를 포함하는 제1 안료 분산물을 준비하는 공정이다. 상술한 바와 같이, 제1 안료 분산물은 시판품을 사용해도 되고, 흑색 안료와 제1 분산제를 혼합하여 제1 안료 분산물을 제조해도 된다.
- [0051] 이하에서는, 흑색 안료와 제1 분산제를 혼합하여 제1 안료 분산물을 제조하는 공정의 순서에 대하여 상세하게 설명한다.
- [0052] 본 공정에서 사용되는 흑색 안료 및 제1 분산제의 양태에 대해서는, 이후 단락에서 상세하게 설명한다.
- [0053] 흑색 안료와 제1 분산제의 질량비(흑색 안료의 질량/제1 분산제의 질량)는 특별히 제한되지 않지만, 흑색 안료의 분산성이 보다 우수하고, 차광막의 특성이 보다 우수한 점에서, 1~10이 바람직하며 2.0~5.0이 보다 바람직하다.
- [0054] 또, 제1 안료 분산물을 제조할 때에는, 필요에 따라 흑색 안료 및 제1 분산제 이외의 다른 성분을 함하여 사용해도 된다. 예를 들면, 다른 성분으로서, 후술하는 중합성 조성물에 포함되어 있어도 되는 성분(예를 들면, 용매, 중합성 화합물, 바인더 폴리머) 등을 들 수 있다.
- [0055] 또한, 제1 안료 분산물에 용매가 포함되는 경우, 용매의 함유량으로서는, 흑색 안료의 분산성이 보다 우수하고, 차광막의 특성이 보다 우수한 점에서, 제1 안료 분산물 전체 질량에 대하여, 10~90질량%가 바람직하고, 30~80질량%가 보다 바람직하다.
- [0056] 흑색 안료 및 제1 분산제를 혼합하는 방법은 특별히 제한되지 않고, 공지의 방법이 채용된다. 예를 들면, 교반기, 호모지나이저, 고압 유화 장치, 습식 분쇄기, 및 습식 분산기 등 공지의 혼합 장치를 이용하여, 흑색 안료 및 제1 분산제를 혼합하여, 제1 안료 분산물을 조제할 수 있다.
- [0057] 혼합 장치의 구체예로서, 예를 들면 고토부키 고교 가부시키가이샤제의 울트라 아펙스 밀, 및 가부시키가이샤 신마루 엔터프라이제스제의 다이노밀 NPM 시리즈 등을 들 수 있다.

- [0058] 혼합 처리 시의 온도로서는, 특별히 제한은 없고, 분산 안정성의 관점에서, 5~70℃가 바람직하고, 20~60℃가 보다 바람직하다.
- [0059] 또, 혼합 처리는, 비즈를 이용하여 행하는 것이 바람직하다. 비즈의 조성이나 사이즈(직경)에 대해서는, 특별히 한정은 없고, 공지의 조성이나 직경을 적용할 수 있다. 비즈로서는, 예를 들면 직경이 0.01mm~0.30mm인 비즈가 적합하다.
- [0060] 또한, 혼합 처리는, 용매의 존재하에서 실시하는 것이 바람직하다. 용매를 사용하는 경우, 흑색 안료에 대한 용매의 질량 비율 [용매/흑색 안료]로서는, 분산의 용이성의 관점에서, 1.0~9.0이 바람직하고, 1.0~5.0이 보다 바람직하다.
- [0061] <공정 2>
- [0062] 공정 2는, 흑색 안료 및 제2 분산제를 포함하는 제2 안료 분산물을 준비하는 공정이다. 상술한 바와 같이, 제2 안료 분산물은 시판품을 사용해도 되고, 흑색 안료와 제2 분산제를 혼합하여 제2 안료 분산물을 제조해도 된다.
- [0063] 제2 안료 분산물을 제조하는 순서로서는, 상기 공정 1에서 설명한 방법을 들 수 있으며, 여기에서는 설명을 생략한다.
- [0064] 본 공정에서 사용되는 흑색 안료 및 제2 분산제의 양태에 대해서는, 이후 단락에서 상세하게 설명한다.
- [0065] 흑색 안료와 제2 분산제의 질량비(흑색 안료의 질량/제2 분산제의 질량)는 특별히 제한되지 않지만, 흑색 안료의 분산성이 보다 우수하고, 차광막의 특성이 보다 우수한 점에서, 1~10이 바람직하며 2.0~5.0이 보다 바람직하다.
- [0066] 또, 제2 안료 분산물을 제조할 때에는, 필요에 따라 흑색 안료 및 제2 분산제 이외의 다른 성분을 함하여 사용해도 된다. 예를 들면, 다른 성분으로서, 후술하는 중합성 조성물에 포함되어 있어도 되는 성분(예를 들면, 용매, 중합성 화합물, 바인더 폴리머) 등을 들 수 있다.
- [0067] 또한, 제2 안료 분산물에 용매가 포함되는 경우, 용매의 함유량으로서, 흑색 안료의 분산성이 보다 우수하고, 차광막의 특성이 보다 우수한 점에서, 제2 안료 분산물 전체 질량에 대하여, 10~90질량%가 바람직하며 30~80질량%가 보다 바람직하다.
- [0068] 또, 공정 1에서 사용되는 제1 분산제의 SP값과, 공정 2에서 사용되는 제2 분산제의 SP값의 차의 절댓값은 $1.0\text{MPa}^{1/2}$ 초과이다. 그 중에서도, 차광막이 보다 저반사성임, 차광막의 손상이 발생하기 어려움, 도포 환경의 존성이 작음, 및 패턴 해상성이 우수함 중 적어도 어느 하나의 효과가 얻어지는 점(이후, 간단히 "본 발명의 효과가 보다 우수한 점"이라고도 칭함)에서, 상기 차의 절댓값은 $1.5\text{MPa}^{1/2}$ 초과가 바람직하고 $2.5\text{MPa}^{1/2}$ 이상이 보다 바람직하다. 상기 차의 상한값은 특별히 제한되지 않지만, 통상 $5.0\text{MPa}^{1/2}$ 이하인 경우가 많고 $4.0\text{MPa}^{1/2}$ 이하인 경우가 보다 많다.
- [0069] 또한, 상기 차의 절댓값이란, |제1 분산제의 SP값-제2 분산제의 SP값|으로 나타나는 값을 의도한다.
- [0070] 제1 분산제의 SP값 및 제2 분산제의 SP값의 범위는 상기 관계를 충족시키고 있으면 되는데, 본 발명의 효과가 보다 우수한 점에서, $16\sim 24\text{MPa}^{1/2}$ 가 바람직하고 $17\sim 22\text{MPa}^{1/2}$ 가 보다 바람직하다.
- [0071] 또, 본 발명의 효과가 보다 우수한 점에서, 제1 분산제의 SP값 및 제2 분산제의 SP값 중 한쪽의 SP값이 $18.5\text{MPa}^{1/2}$ 미만인 것이 바람직하고 $18.0\text{MPa}^{1/2}$ 미만인 것이 보다 바람직하다.
- [0072] 제1 분산제의 SP값 및 제2 분산제의 SP값 중 한쪽의 SP값이 $18.5\text{MPa}^{1/2}$ 미만인 경우, 제1 분산제의 SP값 및 제2 분산제의 SP값 중 다른 쪽의 SP값은 $19.5\text{MPa}^{1/2}$ 이상인 것이 바람직하고 $20.0\text{MPa}^{1/2}$ 이상인 것이 바람직하다.
- [0073] 본 발명에 있어서의 SP값이란 용해성 파라미터인데, 오키쓰법으로 측정된 용해성 파라미터를 나타낸다. 오키쓰법에 대해서는, 일본 집착 학회지, Vol. 29, No. 5(1993)에 상세하게 기재되어 있다. 제1 분산제 및 제2 분산제의 SP값은 이하와 같이 하여 구해진 값을 나타낸다. 먼저, 제1 분산제 및 제2 분산제를 형성하기 위한 모노머의 SP값을 오키쓰법에 의하여 구한다. 다음으로, 모노머 종마다, 모노머의 SP값과 제1 분산제 및 제2 분산제 중에 있어서의 모노머의 질량분율의 곱을 구한다. 다음으로, 모노머 종마다 구해진 상기의 곱을 합산함으로써, 제1 분산제 및 제2 분산제의 SP값이 구해진다.

- [0074] 예를 들면, SP값 $15\text{MPa}^{1/2}$ 의 모노머 A(10질량%)와, SP값 $18\text{MPa}^{1/2}$ 의 모노머 B(20질량%)와, SP값 $20\text{MPa}^{1/2}$ 의 모노머 C(70질량%)의 공중합체인 수지 a의 SP값은, 하기 식에 의하여 구해진다.
- [0075] 수지 a의 SP값($\text{MPa}^{1/2}$): $15(\text{MPa}^{1/2}) \times (10/100) + 18(\text{MPa}^{1/2}) \times (20/100) + 20(\text{MPa}^{1/2}) \times (70/100) = 19.1(\text{MPa}^{1/2})$
- [0076] <공정 3>
- [0077] 공정 3은, 제1 안료 분산물과, 제2 안료 분산물을 혼합하여, 안료 분산 조성물을 제조하는 공정이다.
- [0078] 본 공정에서의 혼합 방법은 특별히 제한되지 않고, 상술한 공정 1에서 설명한 혼합 장치를 이용한 방법을 들 수 있다.
- [0079] 또한, 상기 공정 1~공정 3의 각각의 후에, 필요에 따라 이물의 제거에 의한 차광막의 결함의 저감 등의 목적으로, 필터로 여과하는 처리를 실시하는 것이 바람직하다.
- [0080] 필터로서는, 종래부터 여과 용도 등에 이용되고 있는 것이면 특별히 한정되지 않고 이용할 수 있다. 예를 들면, PTFE(폴리테트라플루오로에틸렌) 등의 불소 수지, 나일론 등의 폴리아마이드계 수지, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌(PP) 등의 폴리올레핀 수지(고밀도, 초고분자량을 포함함) 등에 의한 필터를 들 수 있다. 이들 소재 중에서도 폴리프로필렌(고밀도 폴리프로필렌을 포함함), 및 나일론이 바람직하다.
- [0081] 필터의 구멍 직경은, $0.1 \sim 7.0 \mu\text{m}$ 정도가 적합하며, 바람직하게는 $0.2 \sim 2.5 \mu\text{m}$ 정도, 보다 바람직하게는 $0.2 \sim 1.5 \mu\text{m}$ 정도, 더 바람직하게는 $0.3 \sim 0.7 \mu\text{m}$ 이다. 이 범위로 함으로써, 흑색 안료의 여과 막힘을 억제하면서, 흑색 안료에 포함되는 불순물 및 응집물 등, 미세한 이물을 확실하게 제거하는 것이 가능하게 된다.
- [0082] 필터를 사용할 때, 다른 필터를 조합해도 된다. 그때, 제1 필터에서의 필터링은, 1회만이어도 되고 2회 이상 행해도 된다. 다른 필터를 조합하여 2회 이상 필터링을 행하는 경우는 1회째의 필터링의 구멍 직경보다 2회째 이후의 구멍 직경이 동일하거나, 또는 큰 편이 바람직하다. 또, 상술한 범위 내에서 다른 구멍 직경의 제1 필터를 조합해도 된다. 여기에서의 구멍 직경은, 필터 제조 회사의 공칭값을 참조할 수 있다. 시판 중인 필터로서는, 예를 들면 니혼 폴 가부시킴이가이샤, 어드벵텍 도요 가부시킴이가이샤, 니혼 인테그리스 가부시킴이가이샤(구(舊) 니혼 마이크롤리스 가부시킴이가이샤), 및 가부시킴이가이샤 키즈 마이크로 필터 등이 제공하는 각종 필터 중에서 선택할 수 있다.
- [0083] 제2 필터는, 상술한 제1 필터와 동일한 재료 등으로 형성된 것을 사용할 수 있다. 제2 필터의 구멍 직경은, $0.2 \sim 10.0 \mu\text{m}$ 정도가 적합하며, 바람직하게는 $0.2 \sim 7.0 \mu\text{m}$ 정도, 보다 바람직하게는 $0.3 \sim 6.0 \mu\text{m}$ 정도이다.
- [0084] <<안료 분산 조성물(이후, 간단히 "조성물"이라고도 칭함)>>
- [0085] 상술한 제조 방법에 의하여, 흑색 안료, 제1 분산제, 및 제2 분산제를 포함하는 안료 분산 조성물이 얻어진다. 상술한 바와 같이, 제1 분산제 및 제2 분산제는, 소정의 SP값의 관계를 충족시킨다. 또한, 상술한 바와 같이, 2종의 분산제를 사용함으로써 차광막의 표면에 요철 구조를 형성하여 저반사화를 실현하고 있기 때문에, 본 발명의 안료 분산 조성물에서는 매트제(흑색 안료는 포함하지 않음)는 필수의 구성 요소는 아니며, 포함되지 않는 것이 바람직하지만, 본 발명의 효과를 저해하지 않는 범위에서 사용해도 된다.
- [0086] 안료 분산 조성물 중에 있어서의 흑색 안료의 함유량은 특별히 제한되지 않지만, 본 발명의 효과가 보다 우수한 점에서, 조성물의 전체 고형분(전체 고형분 질량)에 대하여, 5~90질량%가 바람직하고 20~80질량%가 보다 바람직하다.
- [0087] 안료 분산 조성물 중에 있어서의 제1 분산제의 함유량은 특별히 제한되지 않지만, 본 발명의 효과가 보다 우수한 점에서, 조성물의 전체 고형분(전체 고형분 질량)에 대하여, 1~30질량%가 바람직하고 5~25질량%가 보다 바람직하다.
- [0088] 안료 분산 조성물 중에 있어서의 제2 분산제의 함유량은 특별히 제한되지 않지만, 본 발명의 효과가 보다 우수한 점에서, 조성물의 전체 고형분(전체 고형분 질량)에 대하여, 1~30질량%가 바람직하고 5~25질량%가 보다 바람직하다.
- [0089] 또한, 고형분이란, 차광막을 구성할 수 있는 성분을 의도하고, 용매는 포함되지 않는다.
- [0090] 안료 분산 조성물 중에 있어서, 제1 분산제와 제2 분산제의 질량비(제1 분산제의 질량/제2 분산제의 질량)는 특별히 제한되지 않지만, 본 발명의 효과가 보다 우수한 점에서, 0.1~9.0이 바람직하고 0.2~3.0이 보다 바람직하다.

다.

- [0091] 이하, 안료 분산 조성물에 포함되는 각 성분에 대하여 상세하게 설명한다.
- [0092] <흑색 안료>
- [0093] 흑색 안료는, 각종 공지의 흑색 안료를 이용할 수 있다. 특히, 소량으로 높은 광학 농도를 실현할 수 있는 관점에서, 카본 블랙, 타이타늄 블랙, 산화 타이타늄, 산화 철, 산화 망가니즈, 및 그래파이트 등이 바람직하고, 그 중에서도, 카본 블랙, 및 타이타늄 블랙 중 적어도 1종을 포함하는 것이 바람직하며, 특히 타이타늄 블랙이 바람직하다.
- [0094] 보다 구체적으로는, 시판품인, C. I. 피그먼트 블랙(Pigment Black) 1 등의 유기 안료, 및 피그먼트 블랙 7 등의 무기 안료도 이용할 수 있다.
- [0095] 흑색 안료는, 타이타늄 블랙을 함유하는 것이 바람직하다.
- [0096] 타이타늄 블랙이란, 타이타늄 원자를 함유하는 흑색 입자이다. 바람직하게는 저차 산화 타이타늄 및 산질화 타이타늄 등이다. 타이타늄 블랙 입자는, 분산성 향상, 및 응집성 억제 등의 목적으로 필요에 따라, 표면을 수식하는 것이 가능하다. 예를 들면, 산화 규소, 산화 타이타늄, 산화 저마늄, 산화 알루미늄, 산화 마그네슘, 또는 산화 지르코늄으로 타이타늄 블랙 입자를 피복하는 것이 가능하고, 또 일본 공개특허공보 2007-302836호에 나타나는 바와 같은 발수성 물질에 대한 처리도 가능하다.
- [0097] 타이타늄 블랙은, 전형적으로는 타이타늄 블랙 입자이며, 각각의 입자의 일차 입경 및 평균 일차 입경 모두가 작은 것이 바람직하다.
- [0098] 구체적으로는, 평균 일차 입경으로 10nm~45nm의 범위인 것이 바람직하다. 또한, 본 발명에 있어서의 입경, 즉 입자 직경이란, 입자의 외표면의 투영 면적과 동일한 면적을 갖는 원의 직경이다. 입자의 투영 면적은, 전자 현미경 사진에서의 촬영에 의하여 얻어진 면적을 측정하고, 촬영 배율을 보정함으로써 얻어진다.
- [0099] 타이타늄 블랙의 비표면적은 특별히 제한되지 않지만, 이러한 타이타늄 블랙을 발수화제로 표면 처리한 후의 발수성이 소정의 성능이 되기 때문에, BET법으로 측정한 값이 통상 $5\text{m}^2/\text{g}$ 이상 $150\text{m}^2/\text{g}$ 이하이며, 특히 $20\text{m}^2/\text{g}$ 이상 $120\text{m}^2/\text{g}$ 이하인 것이 바람직하다.
- [0100] 타이타늄 블랙의 시판품의 예로서는, 타이타늄 블랙 10S, 12S, 13R, 13M, 13M-C, 13R, 13R-N, 13M-T(상품명, 이상, 미쓰비시 머티리얼(주)제), 티랙(Ti lacc) D(상품명, 아코 가세이(주)제) 등을 들 수 있다.
- [0101] 또한, 타이타늄 블랙을, 타이타늄 블랙 및 Si 원자를 포함하는 피분산체로서 함유하는 것도 바람직하다.
- [0102] 이 형태에 있어서, 타이타늄 블랙은, 조성물 중에 있어서 피분산체로서 함유되는 것이며, 피분산체 중의 Si 원자와 Ti 원자의 함유비(Si/Ti)가 질량 환산으로 0.05 이상인 것이 바람직하다.
- [0103] 여기에서, 상기 피분산체는, 타이타늄 블랙이 일차 입자의 상태인 것, 응집체(2차 입자) 상태인 것의 쌍방을 포함한다.
- [0104] 또한, 본 발명에 있어서의 피분산체 중의 Si 원자와 Ti 원자의 함유비(Si/Ti)는, 0.5 이하에 있어서 피분산체를 사용한 안료 분산물의 제조가 용이해지는 경향이 되기 때문에, 그 상한은 0.5인 것이 바람직하다.
- [0105] 또, 피분산체를 사용한 차광막을 광 리소그래피 등에 의하여 패터닝했을 때에, 제거부에 잔사가 남기 어렵고, 차광능이 우수한 점에서, 피분산체의 Si/Ti는, 0.05 이상 0.5 이하인 것이 보다 바람직하며, 0.07 이상 0.4 이하인 것이 더 바람직하다.
- [0106] 피분산체의 Si/Ti를 변경하기(예를 들면, 0.05 이상으로 하기) 위해서는, 이하와 같은 수단을 이용할 수 있다.
- [0107] 먼저, 산화 타이타늄과 실리카 입자를 분산기를 이용하여 분산함으로써 혼합물을 얻고, 이 혼합물을 고온(예를 들면, 850~1000℃)에서 환원 처리함으로써, 타이타늄 블랙 입자를 주성분으로 하여, Si와 Ti를 함유하는 피분산체를 얻을 수 있다.
- [0108] 여기에서, 피분산체의 Si/Ti를 변경하기 위한 구체적인 양태에 대하여 설명한다.
- [0109] Si/Ti가 예를 들면, 0.05 이상 등으로 조정된 타이타늄 블랙은, 예를 들면 일본 공개특허공보 2008-266045 공보의 단락 [0005] 및 단락 [0016] ~ [0021] 에 기재된 방법에 의하여 제작할 수 있다.

- [0110] 본 발명에 있어서는, 타이타늄 블랙 및 Si 원자를 포함하는 피분산체 중의 Si 원자와 Ti 원자의 함유비(Si/Ti)를 적합한 범위(예를 들면 0.05 이상)로 조정함으로써, 이 피분산체를 포함하는 조성물을 이용하여 차광막을 형성했을 때에, 차광막의 형성 영역 외에 있어서의 조성물 유래의 잔사물이 저감된다. 또한, 잔사물은, 타이타늄 블랙 입자, 수지 성분 등의 조성물에서 유래하는 성분을 포함하는 것이다.
- [0111] 잔사물이 저감되는 이유는 아직도 명확하지 않지만, 상기와 같은 피분산체는 소입경이 되는 경향이 있고(예를 들면, 입경이 30nm 이하), 또한 이 피분산체의 Si 원자가 포함되는 성분이 증가함으로써, 막 전체의 하지(下地)와의 흡착성이 저감되어, 이것이 차광막의 형성에 있어서의 미경화 조성물(특히, 타이타늄 블랙)의 현상 제거성의 향상에 기여한다고 추측하고 있다.
- [0112] 또, 타이타늄 블랙은, 자외광부터 적외광까지의 광범위에 걸친 파장 영역의 광에 대한 차광성이 우수한 점에서, 상기한 타이타늄 블랙 및 Si 원자를 포함하는 피분산체(바람직하게는 Si/Ti가 질량 환산으로 0.05 이상인 것)를 이용하여 형성된 차광막은 우수한 차광성을 발휘한다.
- [0113] 또한, 피분산체 중의 Si 원자와 Ti 원자의 함유비(Si/Ti)는, 예를 들면 일본 공개특허공보 2013-249417호의 단락 0033에 기재된 방법 (1-1) 또는 방법 (1-2)를 이용하여 측정할 수 있다.
- [0114] 또, 조성물을 경화하여 얻어진 차광막에 함유되는 피분산체에 대하여, 그 피분산체 중의 Si 원자와 Ti 원자의 함유비(Si/Ti)가 0.05 이상인지 여부를 판단하기 위해서는, 일본 공개특허공보 2013-249417호의 단락 0035에 기재된 방법 (2)를 이용한다.
- [0115] 타이타늄 블랙 및 Si 원자를 포함하는 피분산체에 있어서, 타이타늄 블랙은, 상기한 것을 사용할 수 있다.
- [0116] 또, 이 피분산체에 있어서는, 타이타늄 블랙과 함께, 분산성 및 착색성 등을 조정할 목적으로, Cu, Fe, Mn, V, 및 Ni 등의 복합 산화물, 산화 코발트, 산화 철, 카본 블랙, 및 아닐린 블랙 등으로 이루어지는 흑색 안료를, 1종 또는 2종 이상을 조합하여 피분산체로서 병용해도 된다.
- [0117] 이 경우, 전체 피분산체 중의 50질량% 이상을 타이타늄 블랙으로 이루어지는 피분산체가 차지하는 것이 바람직하다.
- [0118] 또, 이 피분산체에 있어서는, 차광성의 조정 등을 목적으로 하여, 본 발명의 효과를 저해하지 않는 한, 타이타늄 블랙과 함께, 다른 착색제(유기 안료나 염료 등)를 목적에 따라 병용해도 된다.
- [0119] 이하, 피분산체에 Si 원자를 도입할 때에 이용되는 재료에 대하여 설명한다. 피분산체에 Si 원자를 도입할 때에, 실리카 등의 Si 함유 물질을 이용하면 된다.
- [0120] 이용할 수 있는 실리카로서는, 예를 들면 침강 실리카, 흡드 실리카, 콜로이드 실리카, 및 합성 실리카 등을 들 수 있으며, 이들을 적절히 선택하여 사용하면 된다.
- [0121] 또한, 실리카 입자의 입경이 차광막을 형성했을 때에 막두께보다 작은 입경이면 차광성이 보다 우수하기 때문에, 실리카 입자로서 미립자 타입의 실리카를 이용하는 것이 바람직하다. 또한, 미립자 타입의 실리카의 예로서는, 예를 들면 일본 공개특허공보 2013-249417호의 단락 0039에 기재된 실리카를 들 수 있으며, 이들 내용은 본 명세서에 원용된다.
- [0122] 본 발명의 조성물은, 타이타늄 블랙을 1종만 함유하는 것이어도 되고 2종 이상 함유해도 된다.
- [0123] <흑색 안료 이외의 안료>
- [0124] 본 발명의 조성물은, 흑색 안료에 더하여, 필요에 따라 체질 안료를 포함하고 있어도 된다. 이와 같은 체질 안료로서는, 예를 들면 황산 바륨, 탄산 바륨, 탄산 칼슘, 실리카, 염기성 탄산 마그네슘, 알루미늄 화이트, 글로스 화이트, 타이타늄 화이트, 및 하이드로탈사이트 등을 들 수 있다. 이들 체질 안료는, 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다. 체질 안료의 사용량은, 흑색 안료 100질량부에 대하여, 통상 0~100질량부, 바람직하게는 5~50질량부, 보다 바람직하게는 10~40질량부이다. 본 발명에 있어서, 흑색 안료 및 체질 안료는 경우에 따라, 그들의 표면을 폴리머로 개질하여 사용할 수 있다.
- [0125] 또, 흑색 안료에 더하여, 필요에 따라 적색, 청색, 황색, 녹색, 및 자색 등의 착색 유기 안료를 포함하고 있어도 된다. 착색 유기 안료를 병용하는 경우로서는, 적색 안료를 흑색 안료에 대하여 1~40질량% 이용하는 것이 바람직하고, 적색 안료로서는 피그먼트 레드 254인 것이 바람직하다.
- [0126] <제1 분산제 및 제2 분산제>

[0127] 제1 분산제 및 제2 분산제는, 상기 흑색 안료를 분산시키는 분산제(안료 분산제)로서 기능하는 화합물이다. 제1 분산제 및 제2 분산제는, 상술한 SP값의 관계를 충족시키고 있으면 그 종류는 특별히 제한되지 않지만, 본 발명의 효과가 보다 우수한 점에서, 제1 분산제 및 제2 분산제 중 어느 한쪽이 일반식 (X)로 나타나는 고분자 화합물이며, 제1 분산제 및 제2 분산제 중 다른 쪽이 그래프트쇄를 갖는 구조 단위를 포함하는 고분자 화합물인 것이 바람직하다. 또한, 그래프트쇄를 갖는 구조 단위로서는, 후술하는 식 (1)~식 (4)로 나타나는 구조 단위로부터 선택된 1종 이상의 구조 단위를 적합하게 들 수 있다.

[0128] 일반식 (X)로 나타나는 고분자 화합물의 SP값은 특별히 제한되지 않지만, 본 발명의 효과가 보다 우수한 점에서, $16\text{MPa}^{1/2}$ 이상이 바람직하고, $17\text{MPa}^{1/2}$ 이상이 보다 바람직하며, $22\text{MPa}^{1/2}$ 이하가 바람직하고, $21\text{MPa}^{1/2}$ 이하가 보다 바람직하며, $19\text{MPa}^{1/2}$ 이하가 더 바람직하고, $18.5\text{MPa}^{1/2}$ 미만이 특히 바람직하며, $18.0\text{MPa}^{1/2}$ 미만이 가장 바람직하다.

[0129] 그래프트쇄를 갖는 구조 단위를 포함하는 고분자 화합물의 SP값은 특별히 제한되지 않지만, 본 발명의 효과가 보다 우수한 점에서, $18\text{MPa}^{1/2}$ 이상이 바람직하고, $19\text{MPa}^{1/2}$ 이상이 보다 바람직하며, $19.5\text{MPa}^{1/2}$ 이상이 더 바람직하고, $20.0\text{MPa}^{1/2}$ 이상이 특히 바람직하며, $24\text{MPa}^{1/2}$ 이하가 바람직하고, $22\text{MPa}^{1/2}$ 이하가 보다 바람직하며, $22\text{MPa}^{1/2}$ 이하가 더 바람직하다.

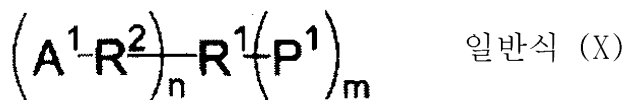
[0130] 이하, 일반식 (X)로 나타나는 고분자 화합물, 및 그래프트쇄를 갖는 구조 단위를 포함하는 고분자 화합물에 관하여 상세하게 설명한다.

[0131] (일반식 (X)로 나타나는 고분자 화합물(이하, 고분자 화합물 X라고도 칭함))

[0132] 이하, 일반식 (X)에 있어서의 각 기에 대하여 상세하게 설명한다.

[0133] 또한, 고분자 화합물 X가 갖는, 상기 치환기 A^1 은 흑색 안료와 상호 작용할 수 있으므로, 고분자 화합물 X는 n개(1~9개)의 치환기 A^1 을 가짐으로써 흑색 안료와 강고하게 상호 작용할 수 있다. 또, 고분자 화합물 X가 m개 갖는 폴리머쇄 P^1 은 입체 반발기로서 기능할 수 있고, m개 가짐으로써 양호한 입체 반발력을 발휘하여 흑색 안료를 균일하게 분산할 수 있다.

[0134] [화학식 1]



[0135]

[0136] 상기 일반식 (X) 중, A^1 은, 산기, 염기성 질소 원자를 갖는 기, 유레아기, 유레테인기, 배위성 산소 원자를 갖는 기, 페놀기, 알킬기, 아릴기, 알킬렌옥시쇄를 갖는 기, 이미드기, 알킬옥시카보닐기, 알킬아미노카보닐기, 카복실산염기, 설폰아마이드기, 알콕시실릴기, 에폭시기, 아이소사이아네이트기, 수산기 및 복소환기와 같은 흑색 안료에 대한 흡착능을 갖는 관능기를 나타낸다.

[0137] 또한, 이하, 이 흑색 안료에 대한 흡착능을 갖는 부위(상기 관능기)를, 적절히 "흡착 부위"라고 총칭하여 설명한다.

[0138] 흡착 부위는, 하나의 A^1 중에, 적어도 1개 포함되어 있으면 되고, 2개 이상 포함되어 있어도 된다.

[0139] 하나의 A^1 중에, 2개 이상의 흡착 부위가 포함되는 양태로서는, 예를 들면 쇠상 포화 탄화 수소기(직쇄상이어도 되고 분기상이어도 되며, 탄소수(탄소 원자수) 1~10인 것이 바람직함), 환상 포화 탄화 수소기(탄소수 3~10인 것이 바람직함), 또는 방향족기(탄소수 5~10인 것이 바람직하고, 예를 들면 페닐렌기) 등을 통하여 2개 이상의 흡착 부위가 결합하여 1개의 치환기 A^1 을 형성하는 양태 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 쇠상 포화 탄화 수소를 통하여 2개 이상의 흡착 부위가 결합하여 1개의 치환기 A^1 을 형성하는 양태가 바람직하다.

[0140] 또한, 흡착 부위 자체가 1개의 치환기를 구성하는 경우에는, 흡착 부위 자체가 A^1 로 나타나는 1개의 치환기여도

된다.

[0141] 먼저, A¹을 구성하는 흡착 부위에 대하여 이하에 설명한다.

[0142] "산기"로서는, 예를 들면 카복실산기, 설펜산기, 모노 황산 에스터기, 인산기, 모노 인산 에스터기, 포스폰산기, 포스핀산기, 및 붕산기를 바람직한 예로서 들 수 있으며, 카복실산기, 설펜산기, 모노 황산 에스터기, 인산기, 모노 인산 에스터기, 포스폰산기, 및 포스핀산기가 보다 바람직하고, 카복실산기가 더 바람직하다.

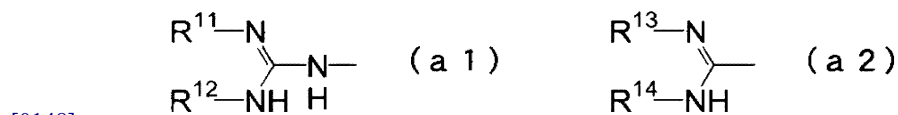
[0143] "유레아기"로서는, 예를 들면 -NR¹⁵CONR¹⁶R¹⁷(여기에서, R¹⁵, R¹⁶, 및 R¹⁷은 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1부터 20까지의 알킬기, 탄소수 6 이상의 아릴기, 또는 탄소수 7 이상의 아랄킬기를 나타냄)을 바람직한 예로서 들 수 있으며, -NR¹⁵CONHR¹⁷(여기에서, R¹⁵ 및 R¹⁷은 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1부터 10까지의 알킬기, 탄소수 6 이상의 아릴기, 또는 탄소수 7 이상의 아랄킬기를 나타냄)이 보다 바람직하고, -NHCONR¹⁷(여기에서, R¹⁷은 수소 원자, 탄소수 1부터 10까지의 알킬기, 탄소수 6 이상의 아릴기, 또는 탄소수 7 이상의 아랄킬기를 나타냄)이 더 바람직하다.

[0144] "유레테인기"로서는, 예를 들면 -NHCOOR¹⁸, -NR¹⁹COOR²⁰, -OCONHR²¹, 및 -OCONR²²R²³(여기에서, R¹⁸, R¹⁹, R²⁰, R²¹, R²² 및 R²³은 각각 독립적으로, 탄소수 1부터 20까지의 알킬기, 탄소수 6 이상의 아릴기, 또는 탄소수 7 이상의 아랄킬기를 나타냄) 등을 바람직한 예로서 들 수 있으며 -NHCOOR¹⁸, 및 -OCONHR²¹(여기에서, R¹⁸, R²¹은 각각 독립적으로, 탄소수 1부터 20까지의 알킬기, 탄소수 6 이상의 아릴기, 탄소수 7 이상의 아랄킬기를 나타냄) 등이 보다 바람직하고, -NHCOOR¹⁸, 및 -OCONR²¹(여기에서, R¹⁸, R²¹은 각각 독립적으로, 탄소수 1부터 10까지의 알킬기, 탄소수 6 이상의 아릴기, 또는 탄소수 7 이상의 아랄킬기를 나타냄) 등이 더 바람직하다.

[0145] "배위성 산소 원자를 갖는 기"로서는, 예를 들면 아세틸아세토네이트기, 및 크라운 에터 등을 들 수 있다.

[0146] "염기성 질소 원자를 갖는 기"로서는, 예를 들면 아미노기(-NH₂), 치환 이미노기(-NHR⁸, -NR⁹R¹⁰, 여기에서, R⁸, R⁹, 및 R¹⁰은 각각 독립적으로, 탄소수 1부터 20까지의 알킬기, 탄소수 6 이상의 아릴기, 또는 탄소수 7 이상의 아랄킬기를 나타냄), 하기 식 (a1)로 나타나는 구아니딜기, 및 하기 식 (a2)로 나타나는 아미딘일기 등을 바람직한 예로서 들 수 있다.

[0147] [화학식 2]



[0148] 식 (a1) 중, R¹¹ 및 R¹²는 각각 독립적으로, 탄소수 1부터 20까지의 알킬기, 탄소수 6 이상의 아릴기, 또는 탄소수 7 이상의 아랄킬기를 나타낸다.

[0149] 식 (a2) 중, R¹³ 및 R¹⁴는 각각 독립적으로, 탄소수 1부터 20까지의 알킬기, 탄소수 6 이상의 아릴기, 또는 탄소수 7 이상의 아랄킬기를 나타낸다.

[0150] 이들 중에서도, 아미노기(-NH₂), 치환 이미노기(-NHR⁸, -NR⁹R¹⁰, 여기에서, R⁸, R⁹, 및 R¹⁰은 각각 독립적으로, 탄소수 1부터 10까지의 알킬기, 페닐기, 또는 벤질기를 나타냄), 식 (a1)로 나타나는 구아니딜기 [식 (a1) 중, R¹¹ 및 R¹²는 각각 독립적으로, 탄소수 1부터 10까지의 알킬기, 페닐기, 또는 벤질기를 나타냄], 및 식 (a2)로 나타나는 아미딘일기 [식 (a2) 중, R¹³ 및 R¹⁴는 각각 독립적으로, 탄소수 1부터 10까지의 알킬기, 페닐기, 또는 벤질기를 나타냄] 등이 보다 바람직하다.

[0151] 특히, 아미노기(-NH₂), 치환 이미노기(-NHR⁸, -NR⁹R¹⁰, 여기에서, R⁸, R⁹, 및 R¹⁰은 각각 독립적으로, 탄소수 1부터 5까지의 알킬기, 페닐기, 또는 벤질기를 나타냄), 식 (a1)로 나타나는 구아니딜기 [식 (a1) 중, R¹¹ 및 R¹²는

각각 독립적으로, 탄소수 1부터 5까지의 알킬기, 페닐기, 또는 벤질기를 나타냄], 및 식 (a2)로 나타나는 아미딘일기 [식 (a2) 중, R^{13} 및 R^{14} 는 각각 독립적으로, 탄소수 1부터 5까지의 알킬기, 페닐기, 또는 벤질기를 나타냄] 등이 바람직하게 이용된다.

- [0153] "알킬기"로서는, 직쇄상이어도 되고 분기상이어도 된다. 또, 탄소수 1~40의 알킬기인 것이 바람직하고, 탄소수 4~30의 알킬기인 것이 보다 바람직하며, 탄소수 10~18의 알킬기인 것이 더 바람직하다.
- [0154] "아릴기"로서는, 탄소수 6~10의 아릴기인 것이 바람직하다.
- [0155] "알킬렌옥시쇄를 갖는 기"로서는, 말단이 알킬옥시기 또는 수산기를 형성하고 있는 것이 바람직하고, 탄소수 1~20의 알킬옥시기를 형성하고 있는 것이 보다 바람직하다. 또, 알킬렌옥시쇄로서는, 적어도 하나의 알킬렌옥시기를 갖는 한 특별히 제한은 없지만, 탄소수 1~6의 알킬렌옥시기로 이루어지는 것이 바람직하다. 알킬렌옥시기로서는, 예를 들면 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$, 및 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 등을 들 수 있다.
- [0156] "알킬옥시카보닐기"에 있어서의 알킬기 부분으로서, 탄소수 1부터 20까지의 알킬기인 것이 바람직하다.
- [0157] "알킬아미노카보닐기"에 있어서의 알킬기 부분으로서, 탄소수 1부터 20까지의 알킬기인 것이 바람직하다.
- [0158] "카복실산염기"로서는, 카복실산의 암모늄염으로 이루어지는 기 등을 들 수 있다.
- [0159] "설펜아마이드기"로서는, 질소 원자에 결합하는 수소 원자가 알킬기(메틸기 등), 및 아실기(아세틸기, 트라이플루오로아세틸기 등) 등으로 치환되어 있어도 된다.
- [0160] "복소환기"로서는, 예를 들면 싸이오펜기, 퓨란기, 잔텐기, 피롤기, 피롤린기, 피롤리딘기, 다이옥솔레인지, 피라졸기, 피라졸린기, 피라졸리딘기, 이미다졸기, 옥사졸기, 싸이아졸기, 옥사다이아졸기, 트리아아졸기, 싸이아다이아졸기, 피란기, 피리딘기, 피페리딘기, 다이옥세인지, 모폴린기, 피리다진기, 피리미딘기, 피페라진기, 트리아아진기, 트라이싸이안기, 아이소인돌린기, 아이소인돌린온기, 벤즈이미다졸온기, 벤조싸이아졸기, 하이단토인기, 인돌기, 퀴놀린기, 카바졸기, 아크리딘기, 아크리돈기, 및 안트라퀴논기를 들 수 있다.
- [0161] "이미드기"로서는, 석신이미드기, 프탈이미드기, 및 나프탈이미드기 등의 이미드기를 들 수 있다.
- [0162] 또한, "복소환기" 및 "이미드기"는, 치환기를 더 갖고 있어도 되고, 치환기로서는, 예를 들면 탄소수 1부터 20까지의 알킬기, 탄소수 6부터 16까지의 아릴기, 수산기, 아미노기, 카복실산기, 설펜아마이드기, N-설펜아마이드기, 아세톡시기 등의 탄소수 1부터 6까지의 아실옥시기, 메톡시기, 에톡시기 등의 탄소수 1부터 20까지의 알콕시기, 할로젠 원자, 메톡시카보닐기, 에톡시카보닐기, 사이클로헥실옥시카보닐기 등의 탄소수 2부터 7까지의 알콕시카보닐기, 사이아노기, 및 t-뷰틸카보네이트기 등의 탄산 에스테르기 등을 들 수 있다.
- [0163] "알콕시실릴기"로서는, 모노알콕시실릴기, 다이알콕시실릴기, 및 트리아알콕시실릴기 중 어느 것이어도 되는데, 트리아알콕시실릴기인 것이 바람직하고, 예를 들면 트라이메톡시실릴기, 및 트리아에톡시실릴기 등을 들 수 있다.
- [0164] "에폭시기"로서는, 치환 또는 무치환의 옥시란일기(에틸렌옥사이드기)를 들 수 있다.
- [0165] 특히, A^1 은, pKa 5 이상의 관능기를 적어도 1종 갖는 1가의 치환기인 것이 바람직하고, pKa 5~14의 관능기를 적어도 1종 갖는 1가의 치환기인 것이 보다 바람직하다.
- [0166] 여기에서 말하는 "pKa"란, 화학 편람(II)(개정 4판, 1993년, 일본 화학회편, 마루젠 가부시키키가이샤)에 기재되어 있는 정의의 것이다.
- [0167] 상기 pKa 5 이상의 관능기로서는, 배위성 산소 원자를 갖는 기, 염기성 질소 원자를 갖는 기, 페놀기, 유레아기, 유레테인지, 알킬기, 아릴기, 알킬옥시카보닐기, 알킬아미노카보닐기, 알킬렌옥시쇄를 갖는 기, 이미드기, 카복실산염기, 설펜아마이드기, 수산기, 및 복소환기 등을 들 수 있다.
- [0168] pKa 5 이상의 관능기로서 구체적으로는, 예를 들면 페놀기(pKa 8~10 정도), 알킬기(pKa 46~53 정도), 아릴기(pKa 40~43 정도), 유레아기(pKa 12~14 정도), 유레테인지(pKa 11~13 정도), 배위성 산소 원자로서의 $-\text{COCH}_2\text{CO}-$ (pKa 8~10 정도), 설펜아마이드기(pKa 9~11 정도), 수산기(pKa 15~17 정도), 및 복소환기(pKa 12~30 정도) 등을 들 수 있다.
- [0169] 상기 중에서는, A^1 로서, 산기, 페놀기, 알킬기, 아릴기, 알킬렌옥시쇄를 갖는 기, 수산기, 유레아기, 유레테인

기, 설펜아마이드기, 이미드기 및 배위성 산소 원자를 갖는 기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 기를 적어도 1종 갖는 1가의 치환기인 것이 바람직하다.

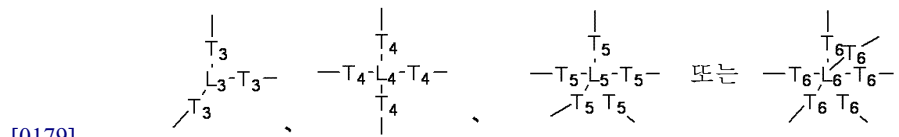
- [0170] 일반식 (1) 중, R^2 는 단결합 또는 2가의 연결기를 나타낸다. n개의 R^2 는, 동일해도 되고 달라도 된다.
- [0171] R^2 로 나타나는 2가의 연결기로서는, 1개부터 100개까지의 탄소 원자, 0개부터 10개까지의 질소 원자, 0개부터 50개까지의 산소 원자, 1개부터 200개까지의 수소 원자, 및 0개부터 20개까지의 황 원자로 이루어지는 기가 포함되며, 무치환이어도 되고 치환기를 더 갖고 있어도 된다.
- [0172] R^2 로서는, 단결합, 또는 1개부터 10개까지의 탄소 원자, 0개부터 5개까지의 질소 원자, 0개부터 10개까지의 산소 원자, 1개부터 30개까지의 수소 원자, 및 0개부터 5개까지의 황 원자로 이루어지는 2가의 연결기가 바람직하다.
- [0173] R^2 로서는, 쇠상 포화 탄화 수소기(직쇄상이어도 되고 분기상이어도 되며, 탄소수 1~20인 것이 바람직함), 환상 포화 탄화 수소기(탄소수 3~20인 것이 바람직함), 방향족기(탄소수 5~20인 것이 바람직하고, 예를 들면 페닐렌 기), 싸이오에터 결합, 에스터 결합, 아마이드 결합, 에터 결합, 질소 원자, 및 카보닐기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 기, 혹은 이들 2개 이상을 조합한 기가 보다 바람직하고, 쇠상 포화 탄화 수소기, 환상 포화 탄화 수소기, 방향족기, 싸이오에터 결합, 에스터 결합, 에터 결합, 및 아마이드 결합으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 기, 혹은 이들 2개 이상을 조합한 기가 더 바람직하고, 쇠상 포화 탄화 수소기, 싸이오에터 결합, 에스터 결합, 에터 결합, 및 아마이드 결합으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 기, 혹은 이들 2개 이상을 조합한 기가 특히 바람직하다.
- [0174] 상기 중, R^2 로 나타나는 2가의 연결기가 치환기를 갖는 경우, 치환기로서는, 예를 들면 탄소수 1부터 20까지의 알킬기, 탄소수 6부터 16까지의 아릴기, 수산기, 아미노기, 카복실산기, 설펜아마이드기, N-설펜일아마이드기, 아세톡시기 등의 탄소수 1부터 6까지의 아실옥시기, 메톡시기, 에톡시기 등의 탄소수 1부터 6까지의 알콕시기, 염소, 브로민 등의 할로젠 원자, 메톡시카보닐기, 에톡시카보닐기, 사이클로헥실옥시카보닐기 등의 탄소수 2부터 7까지의 알콕시카보닐기, 사이아노기, 및 t-뷰틸카보네이트기 등의 탄산 에스터기 등을 들 수 있다.

[0175] 일반식 (X) 중, R^1 은, (m+n)가의 연결기를 나타낸다. m+n은 3~10을 충족시킨다.

[0176] R^1 로 나타나는 (m+n)가의 연결기로서는, 1개부터 100개까지의 탄소 원자, 0개부터 10개까지의 질소 원자, 0개부터 50개까지의 산소 원자, 1개부터 200개까지의 수소 원자, 및 0개부터 20개까지의 황 원자로 이루어지는 기가 포함되며, 무치환이어도 되고 치환기를 더 갖고 있어도 된다.

[0177] R^1 로 나타나는 (m+n)가의 연결기는 하기 일반식 중 어느 하나로 나타나는 기인 것이 바람직하다.

[0178] [화학식 3]

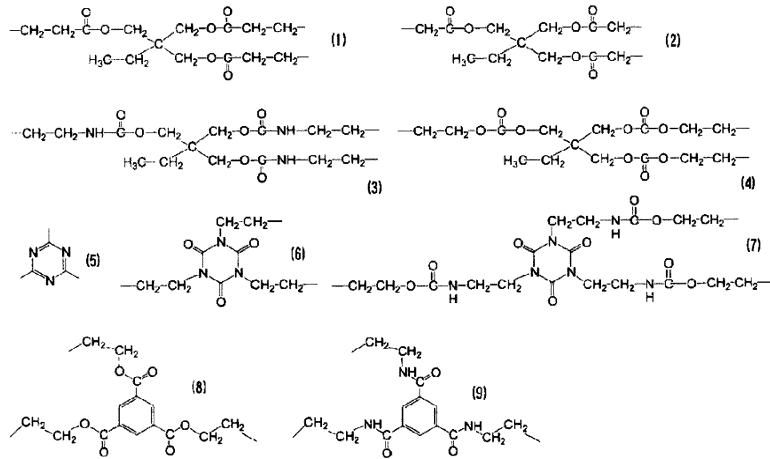


- [0180] 상기 일반식 중,
- [0181] L_3 은 3가의 기를 나타낸다. T_3 은 단결합 또는 2가의 연결기를 나타내고, 3개 존재하는 T_3 은 서로 동일해도 되며 달라도 된다.
- [0182] L_4 는 4가의 기를 나타낸다. T_4 는 단결합 또는 2가의 연결기를 나타내고, 4개 존재하는 T_4 는 서로 동일해도 되며 달라도 된다.
- [0183] L_5 는 5가의 기를 나타낸다. T_5 는 단결합 또는 2가의 연결기를 나타내고, 5개 존재하는 T_5 는 서로 동일해도 되며 달라도 된다.
- [0184] L_6 은 6가의 기를 나타낸다. T_6 은 단결합 또는 2가의 연결기를 나타내고, 6개 존재하는 T_6 은 서로 동일해도 되며

달라도 된다.

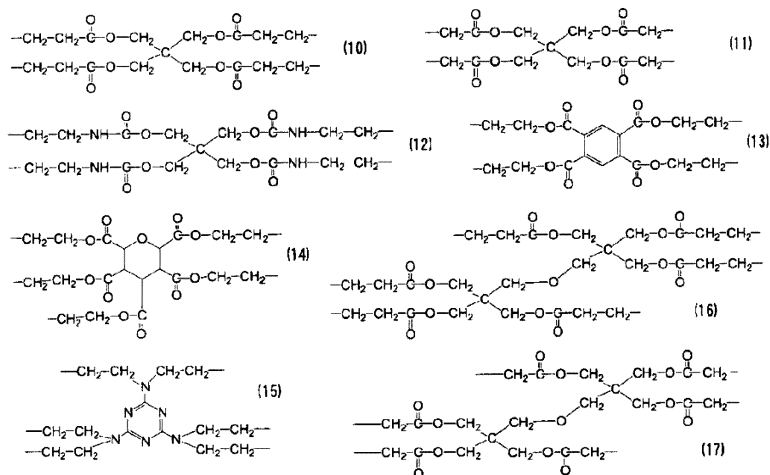
[0185] R¹로 나타나는 (m+n)개의 연결기의 구체적인 예 [구체예 (1)~(17)] 를 이하에 나타낸다. 단, 본 발명에 있어서는, 이들에 제한되는 것은 아니다.

[0186] [화학식 4]



[0187]

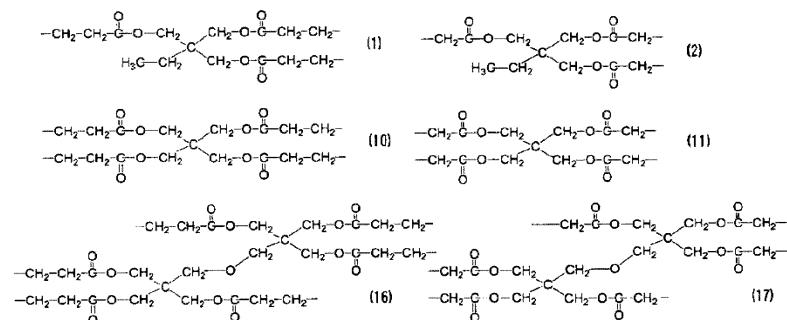
[0188] [화학식 5]



[0189]

[0190] 상기의 구체예 중에서도, 원료의 입수성, 합성의 용이성, 각종 용매에 대한 용해성의 관점에서, 가장 바람직한 (m+n)개의 연결기는 하기 (1), (2), (10), (11), (16), (17)의 기이다.

[0191] [화학식 6]



[0192]

[0193] 일반식 (X) 중, m은 8 이하의 정의 수를 나타낸다. m으로서는, 0.5~5가 바람직하고, 1~4가 보다 바람직하며,

1~3이 특히 바람직하다.

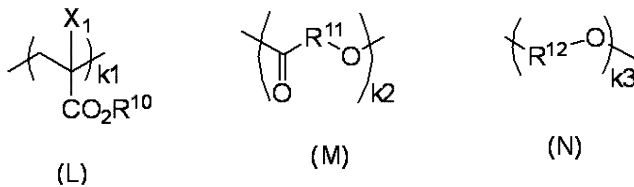
[0194] 또, 일반식 (X) 중, n은 1~9를 나타낸다. n으로서, 2~8이 바람직하고, 2~7이 보다 바람직하며, 3~6이 특히 바람직하다.

[0195] 일반식 (X) 중, P¹은 폴리머쇄를 나타내고, 공지의 폴리머 등으로부터 목적 등에 따라 선택할 수 있다. m개의 P¹은, 동일해도 되고 달라도 된다.

[0196] 폴리머 중에서도, 폴리머쇄를 구성하기 위해서는, 바이닐 모노머의 중합체 혹은 공중합체, 에스터계 폴리머, 에터계 폴리머, 유레테인계 폴리머, 아마이드계 폴리머, 에폭시계 폴리머, 실리콘계 폴리머, 및 이들의 변성물, 또는 공중합체 [예를 들면, 폴리에터/폴리유레테인 공중합체, 폴리에터/바이닐 모노머의 중합체의 공중합체 등 (랜덤 공중합체, 블록 공중합체, 그래프트 공중합체 중 어느 것이어도 됨)을 포함함] 로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종이 바람직하고, 바이닐 모노머의 중합체 혹은 공중합체, 에스터계 폴리머, 에터계 폴리머, 유레테인계 폴리머, 및 이들의 변성물 또는 공중합체로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종이 보다 바람직하며, 바이닐 모노머의 중합체 혹은 공중합체가 특히 바람직하다.

[0197] 폴리머쇄 P¹이 가질 수 있는 바이닐 모노머의 중합체 또는 공중합체, 에스터계 폴리머, 에터계 폴리머로서, 각각 하기 일반식 (L), (M), (N)으로 나타나는 구조를 갖는 것이 바람직하다.

[0198] [화학식 7]



[0199]

[0200] 상기 일반식 중,

[0201] X¹은, 수소 원자 또는 1가의 유기기를 나타낸다. 합성상의 제약의 관점에서, 바람직하게는 수소 원자, 또는 탄소수 1~12의 알킬기이며, 수소 원자 또는 메틸기인 것이 보다 바람직하고, 메틸기가 더 바람직하다.

[0202] R¹⁰은, 수소 원자 또는 1가의 유기기를 나타내고, 특별히 구조상 한정되지는 않지만, 바람직하게는, 수소 원자, 알킬기, 아릴기, 또는 헤테로아릴기이며, 더 바람직하게는, 수소 원자, 또는 알킬기이다. R¹⁰이 알킬기인 경우, 알킬기로서는, 탄소수 1~20의 직쇄상 알킬기, 탄소수 3~20의 분기상 알킬기, 또는 탄소수 5~20의 환상 알킬기가 바람직하고, 탄소수 1~20의 직쇄상 알킬기가 보다 바람직하며, 탄소수 1~6의 직쇄상 알킬기가 더 바람직하다. 일반식 (L) 중에 구조가 다른 R¹⁰을 2종 이상 갖고 있어도 된다.

[0203] R¹¹ 및 R¹²는, 분기 혹은 직쇄의 알킬렌기(탄소수는, 1~10이 바람직하고, 2~8이 보다 바람직하며, 3~6이 더 바람직함)를 나타낸다. 각 일반식 중에 구조가 다른 R¹¹ 또는 R¹²를 2종 이상 갖고 있어도 된다.

[0204] k1, k2, 및 k3은, 각각 독립적으로 5~140의 수를 나타낸다.

[0205] 폴리머쇄 P¹은, 적어도 1종의 반복 단위를 함유하는 것이 바람직하다.

[0206] 폴리머쇄 P¹에 있어서, 적어도 1종의 반복 단위의 반복 단위수 k가, 입체 반발력을 발휘하여 분산 안정성을 향상시키는 관점에서, 5 이상인 것이 바람직하고, 7 이상인 것이 보다 바람직하다.

[0207] 또, 고분자 화합물 X의 부피 팽창을 억제하여, 차광막 중에 흑색 안료를 조밀하게 존재시키는 것을 달성하는 관점에서, 적어도 1종의 반복 단위의 반복 단위수 k는, 140 이하인 것이 바람직하고, 130 이하인 것이 보다 바람직하며, 60 이하인 것이 더 바람직하다.

[0208] 또한, 폴리머는 유기 용매에 가용인 것이 바람직하다. 유기 용매와의 친화성이 높으면 분산매와의 친화성이 강해져, 분산 안정화에 충분한 층을 확보하기 쉬워진다.

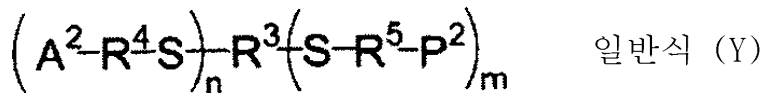
[0209] 상기 바이닐 모노머로서는, 특별히 제한되지 않지만, 예를 들면 (메트)아크릴산 에스테르류, 크로톤산 에스테르류, 바이닐에스테르류, 산기를 갖는 바이닐 모노머, 말레산 다이에스테르류, 푸마르산 다이에스테르류, 이타콘산 다이에스테르류, (메트)아크릴아마이드류, 스타이렌류, 바이닐에터류, 바이닐케톤류, 올레핀류, 말레이미드류, 및 (메트)아크릴로나이트릴 등이 바람직하고, (메트)아크릴산 에스테르류, 크로톤산 에스테르류, 바이닐에스테르류, 및 산기를 갖는 바이닐 모노머인 것이 보다 바람직하며, (메트)아크릴산 에스테르류, 및 크로톤산 에스테르류인 것이 더 바람직하다.

[0210] 이들 바이닐 모노머의 바람직한 예로서는, 일본 공개특허공보 2007-277514호의 단락 0089-0094, 0096 및 0097 (대응하는 미국 특허출원 공개공보 제2010/233595호에 있어서는 단락 0105-0117, 및 0119-0120)에 기재된 바이닐 모노머를 들 수 있으며, 이들 내용은 본원 명세서에 인용된다.

[0211] 상기의 화합물 이외에도, 예를 들면 유레테인기, 유레아기, 설펜아마이드기, 페놀기, 및 이미드기 등의 관능기를 갖는 바이닐 모노머도 이용할 수 있다. 이와 같은 유레테인기, 또는 유레아기를 갖는 단량체로서는, 예를 들면 아이소사이아네이트기와 수산기, 또는 아이소사이아네이트기와 아미노기의 부가 반응을 이용하여, 적절히 합성하는 것이 가능하다. 구체적으로는, 아이소사이아네이트기 함유 모노머와, 수산기를 1개 함유하는 화합물 또는 1급 혹은 2급 아미노기를 1개 함유하는 화합물의 부가 반응, 또는 수산기 함유 모노머 또는 1급 혹은 2급 아미노기 함유 모노머와 모노아이소사이아네이트의 부가 반응 등에 의하여 적절히 합성할 수 있다.

[0212] 일반식 (X)로 나타나는 고분자 화합물 중에서도, 하기 일반식 (Y)로 나타나는 고분자 화합물이 바람직하다.

[0213] [화학식 8]



[0214]

[0215] 일반식 (Y)에 있어서, A^2 는, 일반식 (X)에 있어서의 A^1 과 동의이며, 바람직한 양태도 마찬가지이다.

[0216] 일반식 (Y)에 있어서, R^4 및 R^5 는 각각 독립적으로, 단결합 또는 2가의 연결기를 나타낸다. n 개의 R^4 는 동일해도 되고 달라도 된다. 또, m 개의 R^5 는 동일해도 되고 달라도 된다.

[0217] R^4 및 R^5 로 나타나는 2가의 연결기로서는, 일반식 (X)의 R^2 로 나타나는 2가의 연결기로서 든 것과 동일한 것이 이용되며, 바람직한 양태도 마찬가지이다.

[0218] 그 중에서도, R^4 및 R^5 로 나타나는 2가의 연결기로서는, 쇠상 포화 탄화 수소기(직쇄상이어도 되고 분기상이어도 되며, 탄소수 1~20인 것이 바람직함), 환상 포화 탄화 수소기(탄소수 3~20인 것이 바람직함), 방향족기(탄소수 5~20인 것이 바람직하고, 예를 들면 페닐렌기), 에스터 결합, 아마이드 결합, 에터 결합, 질소 원자, 및 카보닐기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 기, 혹은 이들 2개 이상을 조합한 기가 바람직하고, 쇠상 포화 탄화 수소기, 환상 포화 탄화 수소기, 방향족기, 에스터 결합, 에터 결합, 및 아마이드 결합으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 기, 혹은 이들 2개 이상을 조합한 기가 보다 바람직하며, 쇠상 포화 탄화 수소기, 에스터 결합, 에터 결합, 및 아마이드 결합으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 기, 혹은 이들 2개 이상을 조합한 기가 더 바람직하다.

[0219] 일반식 (Y)에 있어서, R^3 은, $(m+n)$ 가의 연결기를 나타낸다. $m+n$ 은 3~10을 충족시킨다.

[0220] R^3 으로 나타나는 $(m+n)$ 가의 연결기로서는, 무치환이어도 되고 치환기를 더 갖고 있어도 되며, 일반식 (X)의 R^1 로 나타나는 $(m+n)$ 가의 연결기로서 든 것과 동일한 것이 이용되며, 바람직한 양태도 마찬가지이다.

[0221] 일반식 (Y) 중, m 및 n 은, 각각 일반식 (X)에 있어서의 m 및 n 과 동의이며, 바람직한 양태도 마찬가지이다.

[0222] 또, 일반식 (Y) 중의 P^2 는, 일반식 (X)에 있어서의 P^1 과 동의이며, 바람직한 양태도 마찬가지이다. m 개의 P^2 는 동일해도 되고 달라도 된다.

[0223] 일반식 (Y)로 나타나는 고분자 화합물 중, 이하에 나타내는 R^3 , R^4 , R^5 , P^2 , m , 및 n 을 모두 충족시키는 것이 가

장 바람직하다.

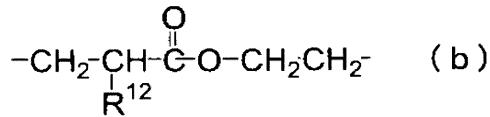
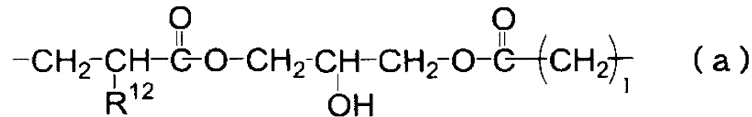
[0224] R³: 상기 구체예 (1), (2), (10), (11), (16), 또는 (17)

[0225] R⁴: 단결합, 또는 쇠상 포화 탄화 수소기, 환상 포화 탄화 수소기, 방향족기, 에스터 결합, 아마이드 결합, 에터 결합, 질소 원자, 및 카보닐기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 기, 혹은 이들 2개 이상을 조합한 기

[0226] R⁵: 단결합, 에틸렌기, 프로필렌기, 하기 기 (a), 또는 하기 기 (b)

[0227] 또한, 하기 기 중, R¹²는 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, l은 1 또는 2를 나타낸다.

[0228] [화학식 9]



[0229]

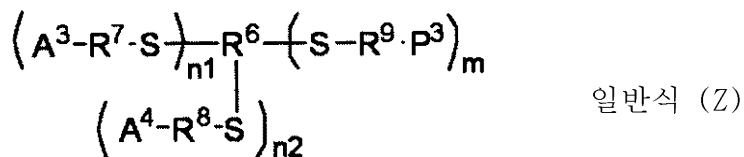
[0230] P²: 바이닐 모노머의 중합체 혹은 공중합체, 에스터계 폴리머, 에터계 폴리머, 유레테인계 폴리머 및 이들의 변성물

[0231] m: 1~3

[0232] n: 3~6

[0233] 일반식 (X) 또는 (Y)로 나타나는 고분자 화합물 중에서도, 분산 안정성, 및 도포면 형상 등의 관점에서, 하기 일반식 (Z)로 나타나는 고분자 화합물이 보다 바람직하다.

[0234] [화학식 10]



[0235]

[0236] 상기 일반식 (Z) 중,

[0237] R⁶은 (m+n1+n2)개의 연결기를 나타내고, R⁷-R⁹는 각각 독립적으로 단결합 또는 2개의 연결기를 나타낸다.

[0238] A³은 산기를 적어도 1종 갖는 1가의 치환기를 나타낸다. A⁴는 A³과는 다른 1가의 치환기를 나타낸다. n1개의 A³ 및 R⁷은 각각 동일해도 되고 달라도 된다. n2개의 A⁴ 및 R⁸은 각각 동일해도 되고 달라도 된다.

[0239] m은 일반식 (X)에 있어서의 m과 동의이며, 바람직한 양태도 마찬가지이다.

[0240] n1은 1~8을 나타내고, n2는 1~8을 나타내며, m+n1+n2는 3~10을 충족시킨다.

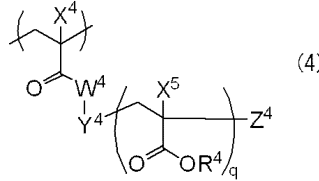
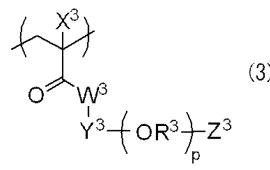
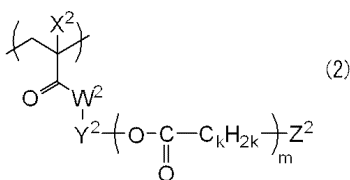
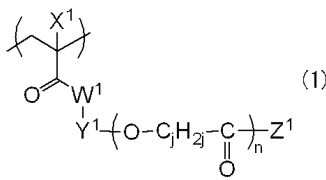
[0241] P³은 일반식 (Y)에 있어서의 P²와 동의이며, 바람직한 양태도 마찬가지이다. m개의 P³ 및 R⁹는 각각 동일해도 되고 달라도 된다.

[0242] R⁶에 대한 (m+n1+n2)개의 연결기로서는, 일반식 (X)의 R¹ 또는 일반식 (Y)의 R³으로 나타나는 (m+n)개의 연결기로서 든 것과 동일한 것이 이용되며, 바람직한 양태도 마찬가지이다.

- [0243] R^7 - R^9 에 대한 2가의 연결기로서는, 일반식 (Y)의 R^4 , R^5 로 나타나는 2가의 연결기로서 든 것과 동일한 것이 이용되며, 바람직한 양태도 마찬가지이다.
- [0244] 상기 치환기 A^3 이 가질 수 있는 산기의 구체예, 바람직한 예로서는, 일반식 (X)에 있어서의 산기에 대하여 상술한 구체예, 바람직한 예와 동일한 것을 들 수 있다.
- [0245] 상기 치환기 A^3 이, pKa가 5보다 작은 산기를 적어도 1종 갖는 1가의 치환기인 것이 더 바람직하고, 설펜산기, 카복실산기, 인산기, 포스폰산기 및 포스핀산기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 기를 적어도 1종 갖는 1가의 치환기인 것이 보다 바람직하며, 카복실산기가 더 바람직하다.
- [0246] A^3 과는 다른 1가의 치환기 A^4 의 구체예, 바람직한 예로서는, 일반식 (X)에 있어서의 A^1 에 대하여 상술한 구체예, 바람직한 예 중 산기 이외의 기와 동일한 것을 들 수 있다. 그 중에서도, 상기 치환기 A^4 는 pKa 5 이상의 관능기를 적어도 1종 갖는 1가의 치환기인 것이 보다 바람직하고, 배위성 산소 원자를 갖는 기, 염기성 질소 원자를 갖는 기, 페놀기, 유레아기, 유레테인기, 알킬기, 아릴기, 알킬옥시카보닐기, 알킬아미노카보닐기, 알킬렌옥시쇄를 갖는 기, 이미드기, 카복실산염기, 설펜아마이드기, 수산기 및 복소환기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 기를 적어도 1종 갖는 1가의 치환기인 것이 더 바람직하며, 알킬기, 아릴기, 배위성 산소 원자를 갖는 기, 염기성 질소 원자를 갖는 기, 유레아기 또는 유레테인기인 것이 특히 바람직하다.
- [0247] 치환기 A^3 과 치환기 A^4 의 조합으로서는, 치환기 A^3 이, pKa가 5보다 작은 관능기를 적어도 1종 갖는 1가의 치환기이며, 또한 치환기 A^4 가 pKa 5 이상의 관능기를 적어도 1종 갖는 1가의 치환기인 것이 바람직하다.
- [0248] 치환기 A^3 이 카복실산기, 설펜산기, 인산기, 포스폰산기 및 포스핀산기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 기를 적어도 1종 갖는 1가의 치환기이며, 또한 치환기 A^4 가 배위성 산소 원자를 갖는 기, 염기성 질소 원자를 갖는 기, 페놀기, 유레아기, 유레테인기, 알킬기, 아릴기, 알킬옥시카보닐기, 알킬아미노카보닐기, 알킬렌옥시쇄를 갖는 기, 이미드기, 카복실산염기, 설펜아마이드기, 수산기 및 복소환기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 기를 적어도 1종 갖는 1가의 치환기인 것이 보다 바람직하다.
- [0249] 치환기 A^3 이 카복실산기를 갖는 1가의 치환기이며, 또한 치환기 A^4 가 알킬기, 아릴기, 배위성 산소 원자를 갖는 기, 염기성 질소 원자를 갖는 기, 유레아기 또는 유레테인기인 것이 더 바람직하다.
- [0250] 흑색 안료와, 치환기 A^3 의 알킬기의 흡착이 양호한 관점에서, 치환기 A^3 이 카복실산기이며, 또한 치환기 A^4 가 알킬기인 것이 특히 바람직하다.
- [0251] 고분자 화합물 X의 분자량으로서, 중량 평균 분자량으로 20000 이하가 바람직하고, 1000~15000이 보다 바람직하며, 3000~12000이 더 바람직하다. 중량 평균 분자량이 범위 내이면, 폴리머의 말단에 도입된 복수의 흡착 부위의 효과가 충분히 발휘되어, 흑색 안료 표면에 대한 흡착성이 우수한 성능을 발휘할 수 있다.
- [0252] 중량 평균 분자량의 측정 방법으로서, HLC-8129(도소(주)제)를 이용하며, 칼럼으로서 TSK 젤 멀티포어(gel Multipore) HXL-M(도소(주)제)를, 용리액으로서 THF(테트라하이드퓨란)를 이용함으로써 구할 수 있다.
- [0253] 고분자 화합물 X의 산가는, 0mgKOH/g 이상 160mgKOH/g 이하의 범위인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 10mgKOH/g 이상 140mgKOH/g 이하의 범위이며, 더 바람직하게는 20mgKOH/g 이상 120mgKOH/g 이하의 범위이다.
- [0254] 일반식 (X) 또는 (Y)로 나타나는 고분자 화합물은, 특별히 제한되지 않지만, 일본 공개특허공보 2007-277514호의 단락 0114~0140 및 0266~0348(대응하는 미국 특허출원 공개공보 제2010/233595호에 있어서는 단락 0145~0173, 및 0289~0429)에 기재된 합성 방법에 준하여 합성할 수 있다.
- [0255] (그래프트쇄를 갖는 구조 단위를 포함하는 고분자 화합물(이후, 고분자 화합물 G라고도 칭함))
- [0256] 고분자 화합물 G는, 그래프트쇄를 갖는 구조 단위를 갖는다. 또한, 본 명세서에 있어서, "구조 단위"란 "반복 단위"와 동의이다.
- [0257] 이와 같은 그래프트쇄를 갖는 구조 단위를 갖는 고분자 화합물은, 그래프트쇄에 의하여 용매와의 친화성을 갖기 때문에, 흑색 안료의 분산성, 및 경시 후의 분산 안정성이 우수한 것이다. 또, 조성물에 있어서는, 그래프트쇄의 존재에 의하여 중합성 화합물 또는 그 외의 병용 가능한 바인더 폴리머 등과의 친화성을 가지므로, 알칼리

현상으로 잔사를 발생하기 어려워진다.

- [0258] 그래프트쇄가 길어지면 입체 반발 효과가 높아져 분산성은 향상되지만, 한편 그래프트쇄가 너무 길면 흑색 안료에 대한 흡착력이 저하되어 분산성은 저하되는 경향이 된다. 이로 인하여, 그래프트쇄는, 수소 원자를 제거한 원자수가 40~10000의 범위인 것이 바람직하고, 수소 원자를 제거한 원자수가 50~2000인 것이 보다 바람직하며, 수소 원자를 제거한 원자수가 60~500인 것이 더 바람직하다.
- [0259] 여기에서, 그래프트쇄란, 공중합체의 주쇄의 근원(주쇄로부터 분지되어 있는 기에 있어서 주쇄에 결합하는 원자)으로부터, 주쇄로부터 분지되어 있는 기의 말단까지를 나타낸다.
- [0260] 그래프트쇄는, 폴리머 구조를 갖는 것이 바람직하고, 이와 같은 폴리머 구조로서는, 예를 들면 폴리(메트)아크릴레이트 구조(예를 들면, 폴리(메트)아크릴 구조), 폴리에스터 구조, 폴리우레테인 구조, 폴리우레아 구조, 폴리아마이드 구조, 및 폴리에터 구조 등을 들 수 있다.
- [0261] 그래프트쇄와 용매의 상호 작용성을 향상시켜, 그것에 의하여 분산성을 높이기 위하여, 그래프트쇄는 폴리에스터 구조, 폴리에터 구조 및 폴리(메트)아크릴레이트 구조로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종을 갖는 그래프트쇄인 것이 바람직하고, 폴리에스터 구조 및 폴리에터 구조 중 적어도 어느 하나를 갖는 그래프트쇄인 것이 보다 바람직하다.
- [0262] 이와 같은 폴리머 구조를 그래프트쇄로서 갖는 매크로모노머의 구조로서는, 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는, 반응성 이중 결합성기를 갖는 매크로모노머를 적합하게 사용할 수 있다.
- [0263] 고분자 화합물 G가 갖는 그래프트쇄를 갖는 구조 단위에 대응하여, 고분자 화합물 G의 합성에 적합하게 이용되는 시판 중인 매크로모노머로서는, AA-6(상품명, 도아 고세이(주)), AA-10(상품명, 도아 고세이(주)제), AB-6(상품명, 도아 고세이(주)제), AS-6(상품명, 도아 고세이(주)제), AN-6(상품명, 도아 고세이(주)제), AW-6(상품명, 도아 고세이(주)제), AA-714(상품명, 도아 고세이(주)제), AY-707(상품명, 도아 고세이(주)제), AY-714(상품명, 도아 고세이(주)제), AK-5(상품명, 도아 고세이(주)제), AK-30(상품명, 도아 고세이(주)제), AK-32(상품명, 도아 고세이(주)제), 블렘머 PP-100(상품명, 니치유(주)제), 블렘머 PP-500(상품명, 니치유(주)제), 블렘머 PP-800(상품명, 니치유(주)제), 블렘머 PP-1000(상품명, 니치유(주)제), 블렘머 55-PET-800(상품명, 니치유(주)제), 블렘머 PME-4000(상품명, 니치유(주)제), 블렘머 PSE-400(상품명, 니치유(주)제), 블렘머 PSE-1300(상품명, 니치유(주)제), 및 블렘머 43PAPE-600B(상품명, 니치유(주)제) 등이 이용된다. 그 중에서도, 바람직하게는, AA-6(상품명, 도아 고세이(주)제), AA-10(상품명, 도아 고세이(주)제), AB-6(상품명, 도아 고세이(주)제), AS-6(상품명, 도아 고세이(주)제), AN-6(상품명, 도아 고세이(주)제), 및 블렘머 PME-4000(상품명, 니치유(주)제) 등이 이용된다.
- [0264] 고분자 화합물 G는, 그래프트쇄를 갖는 구조 단위로서, 하기 식 (1)~식 (4) 중 어느 하나로 나타나는 구조 단위를 포함하는 것이 바람직하고, 하기 식 (1A), 하기 식 (2A), 하기 식 (3A), 하기 식 (3B), 및 하기 (4) 중 어느 하나로 나타나는 구조 단위를 포함하는 것이 보다 바람직하다.
- [0265] [화학식 11]

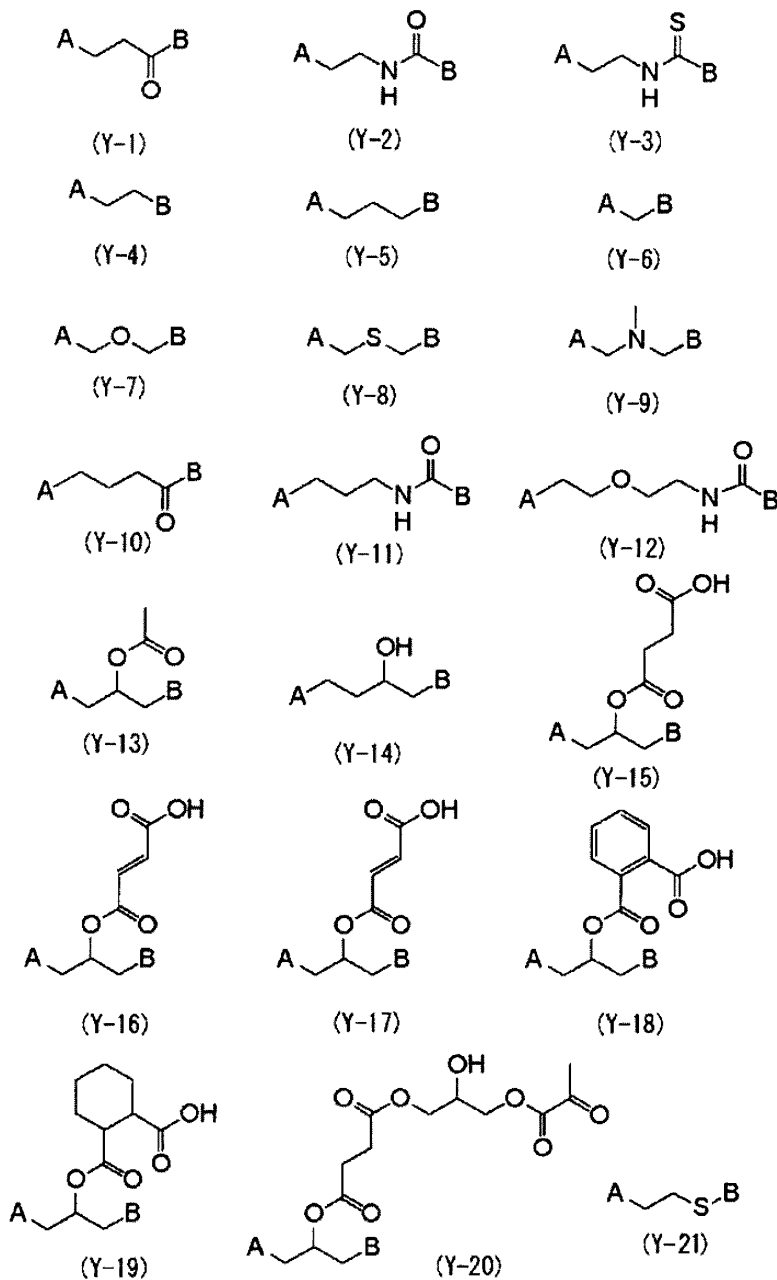


- [0266]
- [0267] 식 (1)~식 (4)에 있어서, W¹, W², W³, 및 W⁴는, 각각 독립적으로 산소 원자 또는 NH를 나타낸다. W¹, W², W³, 및 W⁴는 산소 원자인 것이 바람직하다.

[0268] 식 (1)~식 (4)에 있어서, X^1 , X^2 , X^3 , X^4 , 및 X^5 는, 각각 독립적으로 수소 원자 또는 1가의 유기기를 나타낸다. X^1 , X^2 , X^3 , X^4 , 및 X^5 로서는, 합성상의 제약의 관점에서는, 각각 독립적으로 수소 원자 또는 탄소수 1~12의 알킬기인 것이 바람직하고, 각각 독립적으로 수소 원자 또는 메틸기인 것이 보다 바람직하며, 메틸기가 특히 바람직하다.

[0269] 식 (1)~식 (4)에 있어서, Y^1 , Y^2 , Y^3 , 및 Y^4 는, 각각 독립적으로 2가의 연결기를 나타내고, 연결기는 특별히 구조상 제약되지 않는다. Y^1 , Y^2 , Y^3 , 및 Y^4 로 나타나는 2가의 연결기로서, 구체적으로는, 하기의 (Y-1)~(Y-21)의 연결기 등을 예로서 들 수 있다. 하기에 나타낸 구조에 있어서, A, B는 각각, 식 (1)~식 (4)에 있어서의 좌말단기, 우말단기와의 결합 부위를 의미한다. 하기에 나타낸 구조 중, 합성의 간편성에서, (Y-2) 또는 (Y-13)인 것이 보다 바람직하다.

[0270] [화학식 12]



[0271]

[0272] 식 (1)~식 (4)에 있어서, Z^1 , Z^2 , Z^3 , 및 Z^4 는, 각각 독립적으로 1가의 유기기를 나타낸다. 유기기의 구조는, 특별히 한정되지 않지만, 구체적으로는, 알킬기, 수산기, 알콕시기, 아릴옥시기, 헤테로아릴옥시기, 알킬싸이오에

터기, 아릴싸이오에터기, 헤테로아릴싸이오에터기, 및 아미노기 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, Z^1 , Z^2 , Z^3 , 및 Z^4 로 나타나는 유기기로서는, 특히 분산성 향상의 관점에서, 입체 반발 효과를 갖는 것이 바람직하고, 각각 독립적으로 탄소수 5부터 24의 알킬기 또는 알콕시기가 바람직하며, 그 중에서도, 특히 각각 독립적으로 탄소수 5부터 24의 분기 알킬기, 탄소수 5부터 24의 환상 알킬기, 또는 탄소수 5부터 24의 알콕시기가 바람직하다. 또한, 알콕시기 중에 포함되는 알킬기는, 직쇄상, 분기쇄상, 및 환상 중 어느 것이어도 된다.

[0273] 식 (1)~식 (4)에 있어서, n, m, p, 및 q는, 각각 독립적으로 1부터 500의 정수이다.

[0274] 또, 식 (1) 및 식 (2)에 있어서, j 및 k는, 각각 독립적으로 2~8의 정수를 나타낸다. 식 (1) 및 식 (2)에 있어서의 j 및 k는, 분산 안정성, 및 현상성의 관점에서, 4~6의 정수가 바람직하고, 5가 가장 바람직하다.

[0275] 식 (3) 중, R^3 은 분기 혹은 직쇄의 알킬렌기를 나타내고, 탄소수 1~10의 알킬렌기가 바람직하며, 탄소수 2 또는 3의 알킬렌기가 보다 바람직하다. p가 2~500일 때, 복수 존재하는 R^3 은 서로 동일해도 되고 달라도 된다.

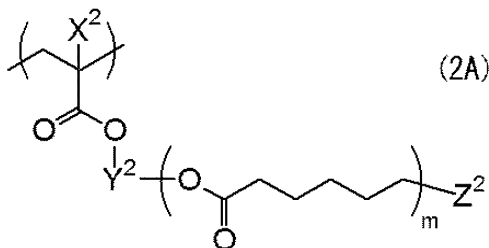
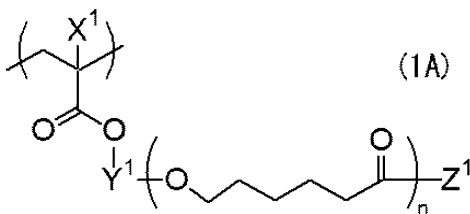
[0276] 식 (4) 중, R^4 는 수소 원자 또는 1가의 유기기를 나타내고, 이 1가의 유기기로서는 특별히 구조상 한정은 되지 않는다. R^4 로서, 수소 원자, 알킬기, 아릴기, 또는 헤테로아릴기가 바람직하고, 수소 원자, 또는 알킬기가 보다 바람직하다. R^4 가 알킬기인 경우, 알킬기로서는, 탄소수 1~20의 직쇄상 알킬기, 탄소수 3~20의 분기상 알킬기, 또는 탄소수 5~20의 환상 알킬기가 바람직하고, 탄소수 1~20의 직쇄상 알킬기가 보다 바람직하며, 탄소수 1~6의 직쇄상 알킬기가 특히 바람직하다. 식 (4)에 있어서, q가 2~500일 때, 그래프트 공중합체 중에 복수 존재하는 X^5 및 R^4 는 서로 동일해도 되고 달라도 된다.

[0277] 또, 고분자 화합물 G는, 2종 이상의 구조가 다른, 그래프트쇄를 갖는 구조 단위를 가질 수 있다. 즉, 고분자 화합물 G의 분자 중에, 서로 구조가 다른 식 (1)~식 (4)로 나타나는 구조 단위를 포함하고 있어도 되고, 또 식 (1)~식 (4)에 있어서 n, m, p, 및 q가 각각 2 이상의 정수를 나타내는 경우, 식 (1) 및 식 (2)에 있어서는, 측쇄 중에 j 및 k가 서로 다른 구조를 포함하고 있어도 되며, 식 (3) 및 식 (4)에 있어서는, 분자 내에 복수 존재하는 R^3 , R^4 및 X^5 는 서로 동일해도 되고 달라도 된다.

[0278] 식 (1)로 나타나는 구조 단위로서는, 분산 안정성, 및 현상성의 관점에서, 하기 식 (1A)로 나타나는 구조 단위인 것이 보다 바람직하다.

[0279] 또, 식 (2)로 나타나는 구조 단위로서는, 분산 안정성, 및 현상성의 관점에서, 하기 식 (2A)로 나타나는 구조 단위인 것이 보다 바람직하다.

[0280] [화학식 13]



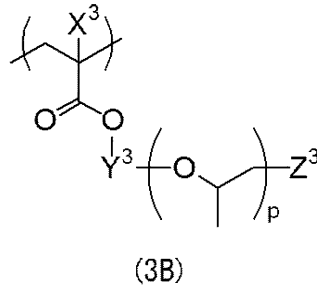
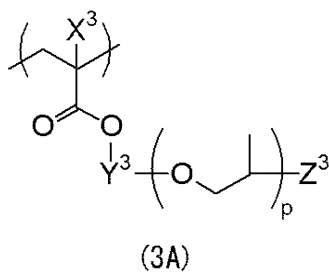
[0281]

[0282] 식 (1A) 중, X^1 , Y^1 , Z^1 및 n은, 식 (1)에 있어서의 X^1 , Y^1 , Z^1 및 n과 동의이며, 바람직한 범위도 마찬가지이다.

식 (2A) 중, X^2 , Y^2 , Z^2 및 m은, 식 (2)에 있어서의 X^2 , Y^2 , Z^2 및 m과 동의이며, 바람직한 범위도 마찬가지이다.

[0283] 또, 식 (3)으로 나타나는 구조 단위로서는, 분산 안정성, 및 현상성의 관점에서, 하기 식 (3A) 또는 식 (3B)로 나타나는 구조 단위인 것이 보다 바람직하다.

[0284] [화학식 14]



[0285]

[0286] 식 (3A) 또는 (3B) 중, X^3 , Y^3 , Z^3 및 p는, 식 (3)에 있어서의 X^3 , Y^3 , Z^3 및 p와 동의이며, 바람직한 범위도 마찬가지이다.

[0287] 고분자 화합물 G는, 그래프트쇄를 갖는 구조 단위로서, 식 (1A)로 나타나는 구조 단위를 갖는 것이 보다 바람직하다.

[0288] 고분자 화합물 G에 있어서, 그래프트쇄를 갖는 구조 단위(예를 들면, 상기 식 (1)~식 (4)로 나타나는 구조 단위)는, 질량 환산으로, 고분자 화합물 G의 총 질량에 대하여 10~90%의 범위로 포함되는 것이 바람직하고, 30~70%의 범위로 포함되는 것이 보다 바람직하다. 그래프트쇄를 갖는 구조 단위가, 이 범위 내에서 포함되면 흑색 안료(특히, 타이타늄 블랙 입자)의 분산성이 높아, 차광막을 형성할 때의 현상성이 양호하다.

[0289] 또, 고분자 화합물 G는, 그래프트쇄를 갖는 구조 단위와는 다른(즉, 그래프트쇄를 갖는 구조 단위에는 상당하지 않은) 소수성 구조 단위를 갖는 것이 바람직하다. 단, 본 발명에 있어서, 소수성 구조 단위는, 산기(예를 들면, 카복실산기, 설폰산기, 인산기, 및 페놀성 수산기 등)를 갖지 않는 구조 단위이다.

[0290] 소수성 구조 단위는, 바람직하게는, ClogP값이 1.2 이상인 화합물(모노머)에서 유래하는(대응하는) 구조 단위이며, 보다 바람직하게는, ClogP값이 1.2~8인 화합물에서 유래하는 구조 단위이다. 이로써 본 발명의 효과를 보다 확실히 발현할 수 있다.

[0291] ClogP값은, 데이라이트 케미컬 인포메이션 시스템(Daylight Chemical Information System, Inc.)으로부터 입수할 수 있는 프로그램 "CLOGP"로 계산된 값이다. 이 프로그램은, Hansch, Leo의 프래그먼트 어프로치(하기 문헌 참조)에 의하여 산출되는 "계산 logP"의 값을 제공한다. 프래그먼트 어프로치는 화합물의 화학 구조에 근거하고 있으며, 화학 구조를 부분 구조(프래그먼트)로 분할하고, 그 프래그먼트에 대하여 할당된 logP 기여분을 합계함으로써 화합물의 logP값을 추산하고 있다. 그 상세는 이하의 문헌에 기재되어 있다. 본 발명에서는 프로그램 CLOGP v4.82에 의하여 계산한 ClogP값을 이용한다.

[0292] A. J. Leo, Comprehensive Medicinal Chemistry, Vol. 4, C. Hansch, P. G. Sammens, 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.

[0293] logP는, 분배 계수 P(Partition Coefficient)의 상용 대수를 의미하고, 소정의 유기 화합물이 오일(일반적으로는 1-옥탄올)과 물의 2상계의 평형으로 어떻게 분배되는지를 정량적인 수치로서 나타내는 물성값이며, 이하의 식으로 나타낸다.

[0294] $\log P = \log(Coil/Cwater)$

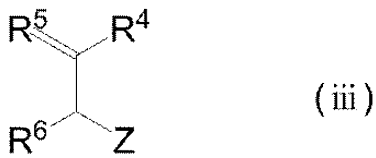
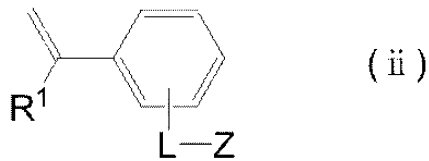
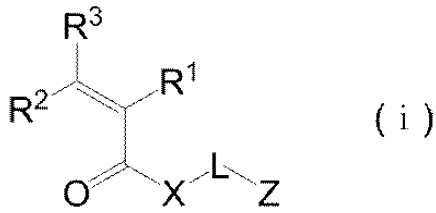
[0295] 식 중, Coil은 유상 중의 화합물의 몰 농도를, Cwater는 수상 중의 화합물의 몰 농도를 나타낸다.

[0296] logP의 값이 0을 사이에 두고 플러스로 커지면 수용성이 증가되고, 마이너스로 절댓값이 커지면 수용성이 증가되는 것을 의미하며, 유기 화합물의 수용성과 부(負)의 상관성이 있어, 유기 화합물의 친소수성을 평가하는 파라

미터로서 널리 이용되고 있다.

[0297] 고분자 화합물 G는, 소수성 구조 단위로서, 하기 일반식 (i)~(iii)으로 나타나는 단량체에서 유래된 구조 단위로부터 선택된 1종 이상의 구조 단위를 갖는 것이 바람직하다.

[0298] [화학식 15]



- [0299]
- [0300] 상기 식 (i)~(iii) 중, R¹, R², 및 R³은, 각각 독립적으로 수소 원자, 할로젠 원자(예를 들면, 불소, 염소, 브로민 등), 또는 탄소수가 1~6인 알킬기(예를 들면, 메틸기, 에틸기, 프로필기 등)를 나타낸다.
- [0301] R¹, R², 및 R³은, 보다 바람직하게는 수소 원자, 또는 탄소수가 1~3인 알킬기이며, 가장 바람직하게는, 수소 원자 또는 메틸기이다. R² 및 R³은, 수소 원자인 것이 특히 바람직하다.
- [0302] X는, 산소 원자(-O-) 또는 이미노기(-NH-)를 나타내고, 산소 원자인 것이 바람직하다.
- [0303] L은 단결합 또는 2가의 연결기이다. 2가의 연결기로서는, 2가의 지방족기(예를 들면, 알킬렌기, 치환 알킬렌기, 알켄일렌기, 치환 알켄일렌기, 알카인일렌기, 치환 알카인일렌기), 2가의 방향족기(예를 들면, 아릴렌기, 치환 아릴렌기), 2가의 복소환기, 산소 원자(-O-), 황 원자(-S-), 이미노기(-NH-), 치환 이미노기(-NR³¹-, 여기에서 R³¹은 지방족기, 방향족기 또는 복소환기), 카보닐기(-CO-), 또는 이들의 조합 등을 들 수 있다.
- [0304] 2가의 지방족기는, 환상 구조 또는 분기 구조를 갖고 있어도 된다. 지방족기의 탄소수는, 1~20이 바람직하고, 1~15가 보다 바람직하며, 1~10이 더 바람직하다. 지방족기는 불포화 지방족기여도 되고 포화 지방족기여도 되는데, 포화 지방족기인 것이 바람직하다. 또, 지방족기는 치환기를 갖고 있어도 된다. 치환기의 예는, 할로젠 원자, 방향족기 및 복소환기 등을 들 수 있다.
- [0305] 2가의 방향족기의 탄소수는, 6~20이 바람직하고, 6~15가 보다 바람직하며, 6~10이 더 바람직하다. 또, 방향족기는 치환기를 갖고 있어도 된다. 치환기의 예는, 할로젠 원자, 지방족기, 방향족기 및 복소환기 등을 들 수 있다.
- [0306] 2가의 복소환기는, 복소환으로서 5원환 또는 6원환을 갖는 것이 바람직하다. 복소환에 다른 복소환, 지방족환 또는 방향족환이 축합되어 있어도 된다. 또, 복소환기는 치환기를 갖고 있어도 된다. 치환기의 예로서는, 할로젠 원자, 수산기, 옥소기(=O), 싸이옥소기(=S), 이미노기(=NH), 치환 이미노기(=N-R³², 여기에서 R³²는 지방족기, 방향족기 또는 복소환기), 지방족기, 방향족기, 및 복소환기를 들 수 있다.
- [0307] L은, 단결합, 알킬렌기 또는 옥시알킬렌 구조를 포함하는 2가의 연결기인 것이 바람직하다. 옥시알킬렌 구조는,

옥시에틸렌 구조 또는 옥시프로필렌 구조인 것이 보다 바람직하다. 또, L은, 옥시알킬렌 구조를 2 이상 반복하여 포함하는 폴리옥시알킬렌 구조를 포함하고 있어도 된다. 폴리옥시알킬렌 구조로서는, 폴리옥시에틸렌 구조 또는 폴리옥시프로필렌 구조가 바람직하다. 폴리옥시에틸렌 구조는, $-(OCH_2CH_2)_n-$ 으로 나타나며, n은 2 이상의 정수가 바람직하고, 2~10의 정수인 것이 보다 바람직하다.

[0308] Z로서는, 지방족기(예를 들면, 알킬기, 치환 알킬기, 불포화 알킬기, 치환 불포화 알킬기), 방향족기(예를 들면, 아릴렌기, 치환 아릴렌기), 복소환기, 산소 원자(-O-), 황 원자(-S-), 이미노기(-NH-), 치환 이미노기(-NR³¹-, 여기에서 R³¹은 지방족기, 방향족기 또는 복소환기), 카보닐기(-CO-), 및 이들의 조합 등을 들 수 있다.

[0309] 지방족기는 환상 구조 또는 분기 구조를 갖고 있어도 된다. 지방족기의 탄소수는 1~20이 바람직하고, 1~15가 보다 바람직하며, 1~10이 더 바람직하다. 지방족기에는, 환집합 탄화 수소기, 가교환식 탄화 수소기가 더 포함되고, 환집합 탄화 수소기의 예로서는, 바이사이클로헥실기, 퍼하이드로나프탈렌일기, 바이페닐기, 4-사이클로헥실페닐기 등이 포함된다. 가교환식 탄화 수소환으로서, 예를 들면 피네인, 보네인, 노피네인, 노보네인, 및 바이사이클로옥테인환(바이사이클로[2.2.2]옥테인환, 바이사이클로[3.2.1]옥테인환 등) 등의 2환식 탄화 수소환, 호모블레데인, 아다만테인, 트라이사이클로[5.2.1.0^{2,6}]데케인, 및 트라이사이클로[4.3.1.1^{2,5}]운데케인환 등의 3환식 탄화 수소환과, 테트라사이클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]도데케인, 및 퍼하이드로-1,4-메타노-5,8-메타노나프탈렌 환 등의 4환식 탄화 수소환 등을 들 수 있다. 또, 가교환식 탄화 수소환에는, 축합환식 탄화 수소환, 예를 들면 퍼하이드로나프탈렌(데칼린), 퍼하이드로안트라센, 퍼하이드로페난트렌, 퍼하이드로아세나프텐, 퍼하이드로플루오렌, 퍼하이드로인덴, 및 퍼하이드로페날렌환 등의 5~8원 사이클로알케인환이 복수 개 축합된 축합환도 포함된다.

[0310] 지방족기는 불포화 지방족기보다 포화 지방족기가 바람직하다. 또, 지방족기는 치환기를 갖고 있어도 된다. 치환기의 예는, 할로젠 원자, 방향족기 및 복소환기를 들 수 있다. 단, 지방족기는 치환기로서 산기를 갖지 않는다.

[0311] 방향족기의 탄소수는, 6~20이 바람직하고, 6~15가 보다 바람직하며, 6~10이 더 바람직하다. 또, 방향족기는 치환기를 갖고 있어도 된다. 치환기의 예는, 할로젠 원자, 지방족기, 방향족기 및 복소환기를 들 수 있다. 단, 방향족기는 치환기로서 산기를 갖지 않는다.

[0312] 복소환기는, 복소환으로서 5원환 또는 6원환을 갖는 것이 바람직하다. 복소환에 다른 복소환, 지방족환 또는 방향족환이 축합되어 있어도 된다. 또, 복소환기는 치환기를 갖고 있어도 된다. 치환기의 예로서는, 할로젠 원자, 수산기, 옥소기(=O), 싸이옥소기(=S), 이미노기(=NH), 치환 이미노기(=N-R³², 여기에서 R³²는 지방족기, 방향족기 또는 복소환기), 지방족기, 방향족기 및 복소환기를 들 수 있다. 단, 복소환기는 치환기로서 산기를 갖지 않는다.

[0313] 상기 식 (iii) 중, R⁴, R⁵, 및 R⁶은, 각각 독립적으로 수소 원자, 할로젠 원자(예를 들면, 불소, 염소, 브로민 등), 또는 탄소수가 1~6인 알킬기(예를 들면, 메틸기, 에틸기, 프로필기 등), Z, 또는 -L-Z를 나타낸다. 여기에 L 및 Z는, 상기에 있어서의 것과 동의이다. R⁴, R⁵, 및 R⁶으로서는, 수소 원자, 또는 탄소수가 1~3인 알킬기가 바람직하고, 수소 원자가 보다 바람직하다.

[0314] 본 발명에 있어서는, 상기 일반식 (i)로 나타나는 단량체로서, R¹, R², 및 R³이 수소 원자 또는 메틸기이며, L이 단결합 또는 알킬렌기 혹은 옥시알킬렌 구조를 포함하는 2가의 연결기이고, X가 산소 원자 또는 이미노기이며, Z가 지방족기, 복소환기 또는 방향족기인 화합물이 바람직하다.

[0315] 또, 상기 일반식 (ii)로 나타나는 단량체로서, R¹이 수소 원자 또는 메틸기이고, L이 알킬렌기이며, Z가 지방족기, 복소환기 또는 방향족기인 화합물이 바람직하다. 또, 상기 일반식 (iii)으로 나타나는 단량체로서, R⁴, R⁵, 및 R⁶이 수소 원자 또는 메틸기이며, Z가 지방족기, 복소환기 또는 방향족기인 화합물이 바람직하다.

[0316] 식 (i)~(iii)으로 나타나는 대표적인 화합물의 예로서는, 아크릴산 에스터류, 메타크릴산 에스터류, 및 스타이렌류 등으로부터 선택되는 라디칼 중합성 화합물을 들 수 있다.

[0317] 또한, 식 (i)~(iii)으로 나타나는 대표적인 화합물의 예로서는, 일본 공개특허공보 2013-249417호의 단락

0089-0093에 기재된 화합물을 참조할 수 있고, 이들 내용은 본 명세서에 인용된다.

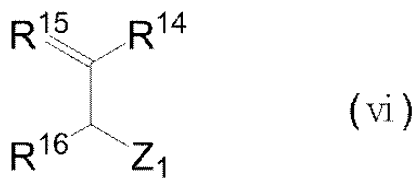
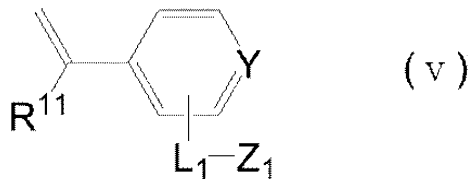
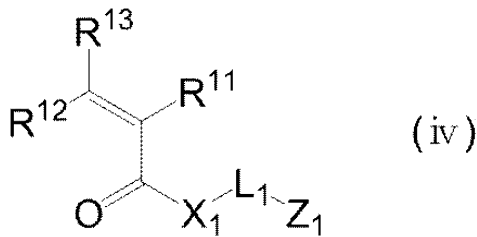
- [0318] 고분자 화합물 G에 있어서, 소수성 구조 단위는, 질량 환산으로, 고분자 화합물 G의 총 질량에 대하여 10~90%의 범위로 포함되는 것이 바람직하고, 20~80%의 범위로 포함되는 것이 보다 바람직하다. 함유량이 상기 범위에 있어서 충분한 패턴 형성이 얻어진다.
- [0319] 고분자 화합물 G는, 흑색 안료(특히, 타이타늄 블랙)와 상호 작용을 형성할 수 있는 관능기를 도입할 수 있다. 여기에서, 고분자 화합물 G는, 흑색 안료와 상호 작용을 형성할 수 있는 관능기를 갖는 구조 단위를 더 갖는 것이 바람직하다.
- [0320] 이 흑색 안료와 상호 작용을 형성할 수 있는 관능기로서는, 예를 들면 산기, 염기성기, 배위성기, 반응성을 갖는 관능기 등을 들 수 있다.
- [0321] 고분자 화합물 G가, 산기, 염기성기, 배위성기, 또는 반응성을 갖는 관능기를 갖는 경우, 각각 산기를 갖는 구조 단위, 염기성기를 갖는 구조 단위, 배위성기를 갖는 구조 단위, 또는 반응성을 갖는 구조 단위를 갖는 것이 바람직하다.
- [0322] 특히, 고분자 화합물 G가, 산기로서, 카복실산기 등의 알칼리 가용성기를 더 가짐으로써, 고분자 화합물 G에 알칼리 현상에 의한 패턴 형성을 위한 현상성을 부여할 수 있다.
- [0323] 즉, 고분자 화합물 G에 알칼리 가용성기를 도입함으로써, 본 발명의 조성물은, 흑색 안료의 분산에 기여하는 분산제로서의 고분자 화합물 G가 알칼리 가용성을 갖게 된다. 이와 같은 고분자 화합물 G를 함유하는 조성물은, 노광부의 차광성이 우수한 것이 되고, 또한 미노광부의 알칼리 현상성이 향상된다.
- [0324] 또, 고분자 화합물 G가 산기를 갖는 구조 단위를 가짐으로써, 고분자 화합물 G가 용매와 친화되기 쉬워져, 도포성도 향상되는 경향이 된다.
- [0325] 이는, 산기를 갖는 구조 단위에 있어서의 산기가 흑색 안료와 상호 작용하기 쉽고, 고분자 화합물 G가 흑색 안료를 안정적으로 분산함과 함께, 흑색 안료를 분산하는 고분자 화합물 G의 점도가 낮아져, 고분자 화합물 G 자체도 안정적으로 분산되기 쉽기 때문이라고 추측된다.
- [0326] 단, 산기로서의 알칼리 가용성기를 갖는 구조 단위는, 상기한 그래프트쇄를 갖는 구조 단위와 동일한 구조 단위여도 되고 다른 구조 단위여도 되는데, 산기로서의 알칼리 가용성기를 갖는 구조 단위는, 상기한 소수성 구조 단위와는 다른 구조 단위이다(즉, 상기한 소수성 구조 단위에는 상당하지 않는다).
- [0327] 흑색 안료와 상호 작용을 형성할 수 있는 관능기인 산기로서는, 예를 들면 카복실산기, 설펜산기, 인산기, 또는 페놀성 수산기 등이 있고, 바람직하게는 카복실산기, 설펜산기, 및 인산기 중 적어도 1종이며, 특히 바람직한 것은, 흑색 안료에 대한 흡착력이 양호하고, 또한 흑색 안료의 분산성이 높은 점에서 카복실산기이다.
- [0328] 즉, 고분자 화합물 G는, 카복실산기, 설펜산기, 및 인산기 중 적어도 1종을 갖는 구조 단위를 더 갖는 것이 바람직하다.
- [0329] 고분자 화합물 G는, 산기를 갖는 구조 단위를 1종 또는 2종 이상 가져도 된다.
- [0330] 고분자 화합물 G는, 산기를 갖는 구조 단위를 함유해도 되고 함유하지 않아도 되는데, 함유하는 경우, 산기를 갖는 구조 단위의 함유량은, 질량 환산으로, 고분자 화합물 G의 총 질량에 대하여, 바람직하게는 5~80%이며, 보다 바람직하게는 알칼리 현상에 의한 화상 강도의 테미지 억제라는 관점에서 10~60%이다.
- [0331] 흑색 안료와 상호 작용을 형성할 수 있는 관능기인 염기성기로서는, 예를 들면 제1급 아미노기, 제2급 아미노기, 제3급 아미노기, N원자를 포함하는 헤테로환, 및 아마이드기 등이 있으며, 특히 바람직한 것은, 흑색 안료에 대한 흡착력이 양호하고, 또한 흑색 안료의 분산성이 높은 점에서 제3급 아미노기이다. 고분자 화합물 G는, 이들 염기성기를 1종 혹은 2종 이상 가질 수 있다.
- [0332] 고분자 화합물 G는, 염기성기를 갖는 구조 단위를 함유해도 되고 함유하지 않아도 되는데, 함유하는 경우, 염기성기를 갖는 구조 단위의 함유량은, 질량 환산으로, 고분자 화합물 G의 총 질량에 대하여, 바람직하게는 0.01% 이상 50% 이하이며, 보다 바람직하게는, 현상성 저해 억제라는 관점에서 0.01% 이상 30% 이하이다.
- [0333] 흑색 안료와 상호 작용을 형성할 수 있는 관능기인 배위성기, 및 반응성을 갖는 관능기로서는, 예를 들면 아세틸아세톡시기, 트라이알콕시실릴기, 아이소시아나이드기, 산무수물, 및 산염화물 등을 들 수 있다. 특히 바람직한 것은, 흑색 안료에 대한 흡착력이 양호하고, 흑색 안료의 분산성이 높은 점에서 아세틸아세톡시기이다. 고

분자 화합물 G는, 이들 기를 1종 또는 2종 이상 가져도 된다.

[0334] 고분자 화합물 G는, 배위성기를 갖는 구조 단위, 또는 반응성을 갖는 관능기를 갖는 구조 단위를 함유해도 되고 함유하지 않아도 되는데, 함유하는 경우, 이들 구조 단위의 함유량은, 질량 환산으로, 고분자 화합물 G의 총 질량에 대하여, 바람직하게는 10% 이상 80% 이하이며, 보다 바람직하게는, 현상성 저해 억제라는 관점에서 20% 이상 60% 이하이다.

[0335] 본 발명에 있어서의 고분자 화합물 G가, 그래프트쇄 이외에, 흑색 안료와 상호 작용을 형성할 수 있는 관능기를 갖는 경우, 상술한 바와 같은, 각종 흑색 안료와 상호 작용을 형성할 수 있는 관능기를 함유하고 있으면 되고, 이들 관능기가 어떻게 도입되어 있는지는 특별히 한정은 되지 않지만, 고분자 화합물 G는, 하기 일반식 (iv)~(vi)으로 나타나는 단량체에서 유래된 구조 단위로부터 선택된 1종 이상의 구조 단위를 갖는 것이 바람직하다.

[0336] [화학식 16]



[0337]

[0338] 일반식 (iv)~일반식 (vi) 중, R^{11} , R^{12} , 및 R^{13} 은, 각각 독립적으로 수소 원자, 할로젠 원자(예를 들면, 불소 원자, 염소 원자, 브로민 원자 등), 또는 탄소수가 1~6인 알킬기(예를 들면, 메틸기, 에틸기, 프로필기 등)를 나타낸다.

[0339] 일반식 (iv)~일반식 (vi) 중, R^{11} , R^{12} , 및 R^{13} 은, 보다 바람직하게는, 각각 독립적으로 수소 원자, 또는 탄소수가 1~3인 알킬기이며, 가장 바람직하게는, 각각 독립적으로 수소 원자 또는 메틸기이다. 일반식 (iv) 중, R^{12} 및 R^{13} 은, 각각 수소 원자인 것이 특히 바람직하다.

[0340] 일반식 (iv) 중의 X_1 은, 산소 원자(-O-) 또는 이미노기(-NH-)를 나타내고, 산소 원자인 것이 바람직하다.

[0341] 또, 일반식 (v) 중의 Y는, 메타인기 또는 질소 원자를 나타낸다.

[0342] 또, 일반식 (iv)~일반식 (v) 중의 L_1 은, 단결합 또는 2가의 연결기를 나타낸다. 2가의 연결기의 예로서는, 2가의 지방족기(예를 들면, 알킬렌기, 치환 알킬렌기, 알켄일렌기, 치환 알켄일렌기, 알카인일렌기, 및 치환 알카인일렌기), 2가의 방향족기(예를 들면, 아릴렌기, 및 치환 아릴렌기), 2가의 복소환기, 산소 원자(-O-), 황 원

자(-S-), 이미노기(-NH-), 치환 이미노 결합(-NR³¹'-), 여기에서 R³¹'은 지방족기, 방향족기 또는 복소환기), 카보닐 결합(-CO-), 및 이들의 조합 등을 들 수 있다.

- [0343] 2가의 지방족기는, 환상 구조 또는 분기 구조를 갖고 있어도 된다. 지방족기의 탄소수는, 1~20이 바람직하고, 1~15가 보다 바람직하며, 1~10이 더 바람직하다. 지방족기는 불포화 지방족기보다 포화 지방족기가 바람직하다. 또, 지방족기는 치환기를 갖고 있어도 된다. 치환기의 예로서는, 할로젠 원자, 수산기, 방향족기 및 복소환기를 들 수 있다.
- [0344] 2가의 방향족기의 탄소수는, 6~20이 바람직하고, 6~15가 더 바람직하며, 6~10이 가장 바람직하다. 또, 방향족기는 치환기를 갖고 있어도 된다. 치환기의 예는, 할로젠 원자, 수산기, 지방족기, 방향족기 및 복소환기를 들 수 있다.
- [0345] 2가의 복소환기는, 복소환으로서 5원환 또는 6원환을 갖는 것이 바람직하다. 복소환에 다른 복소환, 지방족환 또는 방향족환 중 1개 이상이 축합되어 있어도 된다. 또, 복소환기는 치환기를 갖고 있어도 된다. 치환기의 예로서는, 할로젠 원자, 수산기, 옥소기(=O), 싸이옥소기(=S), 이미노기(=NH), 치환 이미노기(=N-R³², 여기에서 R³²는 지방족기, 방향족기 또는 복소환기), 지방족기, 방향족기 및 복소환기를 들 수 있다.
- [0346] L₁은, 단결합, 알킬렌기 또는 옥시알킬렌 구조를 포함하는 2가의 연결기인 것이 바람직하다. 옥시알킬렌 구조는, 옥시에틸렌 구조 또는 옥시프로필렌 구조인 것이 보다 바람직하다. 또, L₁은, 옥시알킬렌 구조를 2 이상 반복하여 포함하는 폴리옥시알킬렌 구조를 포함하고 있어도 된다. 폴리옥시알킬렌 구조로서는, 폴리옥시에틸렌 구조 또는 폴리옥시프로필렌 구조가 바람직하다. 폴리옥시에틸렌 구조는, -(OCH₂CH₂)_n-으로 나타내며, n은, 2 이상의 정수가 바람직하고, 2~10의 정수인 것이 보다 바람직하다.
- [0347] 일반식 (iv)~일반식 (vi) 중, Z₁은, 그래프트쇄 이외에 흑색 안료와 상호 작용을 형성할 수 있는 관능기를 나타내고, 카복실산기, 제3급 아미노기인 것이 바람직하며, 카복실산기인 것이 보다 바람직하다.
- [0348] 일반식 (vi) 중, R¹⁴, R¹⁵, 및 R¹⁶은, 각각 독립적으로 수소 원자, 할로젠 원자(예를 들면, 불소, 염소, 브로민 등), 탄소수가 1~6인 알킬기(예를 들면, 메틸기, 에틸기, 프로필기 등), -Z₁, 또는 -L₁-Z₁을 나타낸다. 여기에서 L₁ 및 Z₁은, 상기에 있어서의 L₁ 및 Z₁과 동의이며, 바람직한 예도 마찬가지이다. R¹⁴, R¹⁵, 및 R¹⁶으로서, 각각 독립적으로 수소 원자, 또는 탄소수가 1~3인 알킬기가 바람직하고, 수소 원자가 보다 바람직하다.
- [0349] 본 발명에 있어서는, 일반식 (iv)로 나타나는 단량체로서, R¹¹, R¹², 및 R¹³이 각각 독립적으로 수소 원자 또는 메틸기이며, L₁이 알킬렌기 또는 옥시알킬렌 구조를 포함하는 2가의 연결기이고, X가 산소 원자 또는 이미노기이며, Z가 카복실산기인 화합물이 바람직하다.
- [0350] 또, 일반식 (v)로 나타나는 단량체로서, R¹¹이 수소 원자 또는 메틸기이고, L₁이 알킬렌기이며, Z₁이 카복실산기이고, Y가 메타인기인 화합물이 바람직하다.
- [0351] 또한, 일반식 (vi)으로 나타나는 단량체로서, R¹⁴, R¹⁵, 및 R¹⁶이 각각 독립적으로 수소 원자 또는 메틸기이고, L₁이 단결합 또는 알킬렌기이며, Z가 카복실산기인 화합물이 바람직하다.
- [0352] 이하에 일반식 (iv)~일반식 (vi)으로 나타나는 단량체(화합물)의 대표적인 예를 나타낸다.
- [0353] 단량체의 예로서는, 메타크릴산, 크로톤산, 아이소크로톤산, 분자 내에 부가 중합성 이중 결합 및 수산기를 갖는 화합물(예를 들면, 메타크릴산 2-하이드록시에틸)과 석신산 무수물의 반응물, 분자 내에 부가 중합성 이중 결합 및 수산기를 갖는 화합물과 프탈산 무수물의 반응물, 분자 내에 부가 중합성 이중 결합 및 수산기를 갖는 화합물과 테트라하이드록시프탈산 무수물의 반응물, 분자 내에 부가 중합성 이중 결합 및 수산기를 갖는 화합물과 무수 트라이멜리트산의 반응물, 분자 내에 부가 중합성 이중 결합 및 수산기를 갖는 화합물과 피로멜리트산 무수물의 반응물, 아크릴산, 아크릴산 다이머, 아크릴산 올리고머, 말레산, 이타콘산, 푸마르산, 4-바이닐벤조산, 바이닐페놀, 및 4-하이드록시페닐메타크릴아마이드 등을 들 수 있다.
- [0354] 흑색 안료와 상호 작용을 형성할 수 있는 관능기를 갖는 구조 단위의 함유량은, 흑색 안료와의 상호 작용, 분산 안정성, 및 현상액에 대한 침투성의 관점에서, 고분자 화합물 G의 전체 질량에 대하여, 0.05~90질량%가 바람직

하고, 1.0~80질량%가 보다 바람직하며, 10~70질량%가 더 바람직하다.

- [0355] 또한 고분자 화합물 G는, 화상 강도 등의 제성능을 향상시킬 목적으로, 본 발명의 효과를 저해하지 않는 한, 그 래프트쇄를 갖는 구조 단위, 소수성 구조 단위, 및 흑색 안료와 상호 작용을 형성할 수 있는 관능기를 갖는 구조 단위와는 다른, 다양한 기능을 갖는 다른 구조 단위(예를 들면, 분산물에 이용되는 분산매와의 친화성을 갖는 관능기 등을 갖는 구조 단위)를 더 갖고 있어도 된다.
- [0356] 이와 같은 다른 구조 단위로서는, 예를 들면 아크릴로나이트릴류, 및 메타크릴로나이트릴류 등으로부터 선택되는 라디칼 중합성 화합물에서 유래된 구조 단위를 들 수 있다.
- [0357] 고분자 화합물 G는, 이들 다른 구조 단위를 1종 혹은 2종 이상 이용할 수 있고, 그 함유량은 질량 환산으로, 고분자 화합물 G의 총 질량에 대하여, 바람직하게는 0% 이상 80% 이하이며, 보다 바람직하게는, 10% 이상 60% 이하이다. 함유량이 상기 범위에 있어서, 충분한 패턴 형성성이 유지된다.
- [0358] 고분자 화합물 G의 산가는, 0mgKOH/g 이상 160mgKOH/g 이하의 범위인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 10mgKOH/g 이상 140mgKOH/g 이하의 범위이며, 더 바람직하게는 20mgKOH/g 이상 120mgKOH/g 이하의 범위이다.
- [0359] 고분자 화합물 G의 산가가 160mgKOH/g 이하이면, 차광막을 형성할 때의 현상 시에 있어서의 패턴 박리가 보다 효과적으로 억제된다. 또, 고분자 화합물 G의 산가가 10mgKOH/g 이상이면 알칼리 현상성이 보다 양호하게 된다. 또, 고분자 화합물 G의 산가가 20mgKOH/g 이상이면, 흑색 안료(특히, 타이타늄 블랙)와, 타이타늄 블랙 및 Si 원자를 포함하는 피분산체의 침강을 보다 억제할 수 있고, 조대 입자수를 보다 적게할 수 있어, 조성물의 경시 안정성을 보다 향상시킬 수 있다.
- [0360] 고분자 화합물 G의 산가는, 예를 들면 고분자 화합물 G 중에 있어서의 산기의 평균 함유량으로부터 산출할 수 있다. 또, 고분자 화합물 G의 구성 성분인 산기를 함유하는 구조 단위의 함유량을 변화시킴으로써 원하는 산가를 갖는 수지를 얻을 수 있다.
- [0361] 고분자 화합물 G의 중량 평균 분자량은, 차광층을 형성할 때에 있어서, 현상 시의 패턴 박리 억제와 현상성의 관점에서, GPC(겔 침투 크로마토그래피)법에 의한 폴리스타이렌 환산값으로서, 4,000 이상 300,000 이하인 것이 바람직하고, 5,000 이상 200,000 이하인 것이 보다 바람직하며, 6,000 이상 100,000 이하인 것이 더 바람직하고, 10,000 이상 50,000 이하인 것이 특히 바람직하다.
- [0362] GPC법은, HLC-8020GPC(도소(주)제)를 이용하여, 칼럼으로서 TSK겔 슈퍼(gel Super)HZM-H, TSK겔 슈퍼 HZ4000, TSK겔 슈퍼 HZ2000(도소(주)제, 4.6mmID×15cm)를, 용리액으로서 THF(테트라하이드로퓨란)를 이용하는 방법에 근거한다.
- [0363] 고분자 화합물 G는, 공지의 방법에 근거하여 합성할 수 있고, 고분자 화합물 G를 합성할 때에 이용되는 용매로서는, 예를 들면 에틸렌다이 클로라이드, 사이클로헥산온, 메틸에틸케톤, 아세톤, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 뷰탄올, 에틸렌글라이콜모노메틸에터, 에틸렌글라이콜모노에틸에터, 2-메톡시에틸아세테이트, 1-메톡시-2-프로판올, 1-메톡시-2-프로필아세테이트, N,N-다이메틸폼아마이드, N,N-다이메틸아세트아마이드, 다이메틸설포사이드, 톨루엔, 아세트산 에틸, 락트산 메틸, 및 락트산 에틸 등을 들 수 있다. 이들 용매는 단독으로 이용해도 되고 2종 이상 혼합하여 이용해도 된다.
- [0364] 이들 고분자 화합물 G는, 단독으로 사용해도 되고 2종 이상을 조합하여 사용해도 된다.
- [0365] 또한, 고분자 화합물 G의 구체적인 예로서는, 일본 공개특허공보 2013-249417호의 단락 0127~0129에 기재된 고분자 화합물을 참조할 수 있고, 이들 내용은 본 명세서에 원용된다.
- [0366] <그 외 성분>
- [0367] 안료 분산 조성물에는, 상술한 흑색 안료, 제1 분산제 및 제2 분산제 이외의 성분이 포함되어 있어도 된다. 예를 들면, 후술하는 중합성 조성물에 포함되는 성분(예를 들면, 중합성 화합물, 중합 개시제, 바인더 폴리머, 용매 등)을 들 수 있다.
- [0368] <<중합성 조성물>>
- [0369] 본 발명의 중합성 조성물은, 상기 안료 분산 조성물, 중합성 화합물, 및 중합 개시제를 포함한다. 이 중합성 조성물에는, 안료 분산 조성물 유래의 흑색 안료가 포함되어 있으며, 차광막을 형성하는 조성물로서 적합하게 사용할 수 있다. 즉, 이 중합성 조성물은, 차광막 형성용 조성물로서 적합하게 사용할 수 있다.

- [0370] 이하, 중합성 조성물에 포함되는 각 성분에 대하여 상세하게 설명한다. 또한, 안료 분산 조성물의 정의는 상술한 바와 같으며 설명을 생략한다.
- [0371] 또한, 중합성 조성물 중에 있어서의 흑색 안료의 함유량은 특별히 제한되지 않지만, 본 발명의 효과가 보다 우수한 점에서, 조성물의 전체 고형분(전체 고형분 질량)에 대하여, 5~90질량%가 바람직하고, 20~70질량%가 보다 바람직하다.
- [0372] 중합성 조성물 중에 있어서의 제1 분산제의 함유량은 특별히 제한되지 않지만, 본 발명의 효과가 보다 우수한 점에서, 조성물의 전체 고형분(전체 고형분 질량)에 대하여, 1~30질량%가 바람직하고, 5~20질량%가 보다 바람직하다.
- [0373] 중합성 조성물 중에 있어서의 제2 분산제의 함유량은 특별히 제한되지 않지만, 본 발명의 효과가 보다 우수한 점에서, 조성물의 전체 고형분(전체 고형분 질량)에 대하여, 1~30질량%가 바람직하고, 5~20질량%가 보다 바람직하다.
- [0374] 또한, 고형분이란, 차광막을 구성할 수 있는 성분을 의도하고, 용매는 포함되지 않는다.
- [0375] 중합성 조성물 중에 있어서, 제1 분산제와 제2 분산제의 질량비(제1 분산제의 질량/제2 분산제의 질량)는 특별히 제한되지 않지만, 본 발명의 효과가 보다 우수한 점에서 0.1~9.0이 바람직하고, 0.2~3.0이 보다 바람직하다.
- [0376] <중합성 화합물>
- [0377] 중합성 화합물은, 적어도 1개의 부가 중합 가능한 에틸렌성 불포화기를 갖고, 비점이 상압에서 100℃ 이상인 화합물이 바람직하다.
- [0378] 적어도 1개의 부가 중합 가능한 에틸렌성 불포화기를 갖고, 비점이 상압에서 100℃ 이상인 화합물로서는, 예를 들면 폴리에틸렌글라이콜모노(메트)아크릴레이트, 폴리프로필렌글라이콜모노(메트)아크릴레이트, 및 페녹시에틸(메트)아크릴레이트 등의 단관능의 아크릴레이트나 메타아크릴레이트; 폴리에틸렌글라이콜다이(메트)아크릴레이트, 트라이메틸올에테인트라이(메트)아크릴레이트, 네오펜틸글라이콜다이(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨트라이(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨테트라(메트)아크릴레이트, 다이펜타에리트리톨헥사(메트)아크릴레이트, 헥세인다이올(메트)아크릴레이트, 트라이메틸올프로펜인트라이(아크릴로일옥시프로필)에터, 트라이(아크릴로일옥시에틸)아이소시아누레이트, 글리세린 또는 트라이메틸올에테인 등의 다관능 알코올에 에틸렌옥사이드 또는 프로필렌옥사이드를 부가시킨 후 (메트)아크릴레이트화한 것, 펜타에리트리톨 또는 다이펜타에리트리톨의 폴리(메트)아크릴레이트화한 것, 일본 공개특허공보 소48-41708호, 일본 공개특허공보 소50-6034호, 일본 공개특허공보 소51-37193호의 각 공보에 기재된 유레테인아크릴레이트류, 일본 공개특허공보 소48-64183호, 일본 공개특허공보 소49-43191호, 일본 공개특허공보 소52-30490호의 각 공보에 기재된 폴리에스터아크릴레이트류, 에폭시 수지와 (메트)아크릴산의 반응 생성물인 에폭시아크릴레이트류 등의 다관능의 아크릴레이트나 메타아크릴레이트를 들 수 있다. 또한, 일본 접착 협회지 Vol. 20, No. 7, 300~308 페이지에 광경화성 모노머 및 올리고머로서 소개되어 있는 것도 사용할 수 있다.
- [0379] 또, 일본 공개특허공보 평10-62986호에 있어서 일반식 (1) 및 일반식 (2)로서 그 구체예와 함께 기재된 다관능 알코올에, 에틸렌옥사이드 또는 프로필렌옥사이드를 부가시킨 후에 (메트)아크릴레이트화한 화합물도 이용할 수 있다.
- [0380] 그 중에서도, 다이펜타에리트리톨펜타(메트)아크릴레이트, 다이펜타에리트리톨헥사(메트)아크릴레이트, 및 이들의 아크릴로일기가 에틸렌글라이콜 잔기, 또는 프로필렌글라이콜 잔기를 통하여 다이펜타에리트리톨에 연결되어 있는 구조가 바람직하다. 이들의 올리고머 타입도 사용할 수 있다.
- [0381] 또, 일본 공개특허공보 소48-41708호, 일본 공개특허공보 소51-37193호, 일본 공개특허공보 평2-32293호, 및 일본 공개특허공보 평2-16765호의 각 공보에 기재되어 있는 바와 같은 유레테인아크릴레이트류, 일본 공개특허공보 소58-49860호, 일본 공개특허공보 소56-17654호, 일본 공개특허공보 소62-39417호, 및 일본 공개특허공보 소62-39418호의 각 공보에 기재된 에틸렌옥사이드계 골격을 갖는 유레테인 화합물류도 적합하다. 또한, 일본 공개특허공보 소63-277653호, 일본 공개특허공보 소63-260909호, 및 일본 공개특허공보 평1-105238호의 각 공보에 기재된, 분자 내에 아미노 구조나 설파이드 구조를 갖는 부가 중합성 화합물류를 이용하는 것에 의해서는, 매우 광범위한 스펙트럼이 우수한 광중합성 조성물을 얻을 수 있다. 시판품으로서, 유레테인 올리고머 UAS-10, UAB-140(상품명, 닛폰 세이시 케미컬(주)제), UA-7200(신나카무라 가가쿠 고교(주)제), DPHA-40H(상품명, 닛폰 가야쿠(주)제), UA-306H, UA-306T, UA-306I, AH-600, T-600, AI-600(상품명, 교에이샤 가가쿠(주)제) 등을 들 수

있다.

- [0382] 또, 산기를 갖는 에틸렌성 불포화 화합물류도 적합하고, 시판품으로서는, 예를 들면 도아 고세이 가부시키가이샤제의 카복실산기 함유 3관능 아크릴레이트인 T0-756, 및 카복실산기 함유 5관능 아크릴레이트인 T0-1382 등을 들 수 있다. 본 발명에 이용되는 중합성 화합물로서는, 4관능 이상의 아크릴레이트 화합물이 보다 바람직하다.
- [0383] 중합성 화합물은, 1종 단독으로 이용해도 되고 2종 이상을 조합하여 이용해도 된다.
- [0384] 2종 이상의 중합성 화합물을 조합하여 이용하는 경우, 그 조합 양태는, 조성물에 요구되는 물성 등에 따라 적절히 설정할 수 있다. 중합성 화합물의 적합한 조합 양태의 하나로서는, 예를 들면 상술한 다관능의 아크릴레이트 화합물로부터 선택한 2종 이상의 중합성 화합물을 조합하는 양태를 들 수 있고, 그 일례로서는, 다이펜타에리트리톨헥사아크릴레이트 및 펜타에리트리톨트리아크릴레이트의 조합을 들 수 있다.
- [0385] 중합성 조성물에 있어서의 중합성 화합물의 함유량은, 중합성 조성물의 전체 고형분에 대하여, 3~55질량%가 바람직하고, 10~50질량%가 보다 바람직하다.
- [0386] <중합 개시제>
- [0387] 중합 개시제로서는 특별히 제한은 없고, 공지의 중합 개시제 중에서 적절히 선택할 수 있으며, 예를 들면 자외선 영역으로부터 가시광 영역에 대하여 감광성을 갖는 것(이른바, 광중합 개시제)이 바람직하다. 또한, 광여기된 증감제와 어떠한 작용을 발생시켜, 활성 라디칼을 생성하는 활성제여도 된다. 또, 모노머의 종류에 따라 양이온 중합을 개시시키는 개시제여도 된다.
- [0388] 또, 중합 개시제는, 약 300~800nm(330~500nm가 보다 바람직함)의 범위 내에 적어도 약 50의 분자 흡광 계수를 갖는 성분을 적어도 1종 함유하고 있는 것이 바람직하다.
- [0389] 중합 개시제로서는, 예를 들면 할로젠화 탄화 수소 유도체(예를 들면, 트리아진 골격을 갖는 것, 옥사다이아졸 골격을 갖는 것), 아실포스핀옥사이드 등의 아실포스핀 화합물, 헥사아릴바이이미다졸, 옥심 유도체 등의 옥심 화합물, 유기 과산화물, 싸이오 화합물, 케톤 화합물, 방향족 오늄염, 케톡시메터, 아미노아세토페논 화합물, 및 하이드록시아세토페논계 등을 들 수 있다. 보다 구체적으로는, 예를 들면 일본 공개특허공보 평10-291969호에 기재된 아미노아세토페논계 개시제, 및 일본 특허공보 제4225898호에 기재된 아실포스핀옥사이드계 개시제도 이용할 수 있다.
- [0390] 하이드록시아세토페논계 개시제로서는, 이르가큐어(IRGACURE)-184, 다로큐어(DAROCUR)-1173, 이르가큐어-500, 이르가큐어-2959, 및 이르가큐어-127(상품명, 바스프(BASF)사제)를 이용할 수 있다.
- [0391] 아미노아세토페논계 개시제로서는, 시판품인 이르가큐어-907, 이르가큐어-369, 및 이르가큐어-379(상품명, 바스프사제)를 이용할 수 있다.
- [0392] 아미노아세토페논계 개시제로서, 365nm 또는 405nm 등의 장파광원에 흡수 파장이 매칭된 일본 공개특허공보 2009-191179호에 기재된 화합물도 이용할 수 있다.
- [0393] 아실포스핀계 개시제로서는, 시판품인 이르가큐어-819나 다로큐어-TPO(상품명, 바스프사제)를 이용할 수 있다.
- [0394] 중합 개시제로서 옥심계 개시제(옥심 화합물)를 함유하는 것이 바람직하다.
- [0395] 옥심계 개시제의 구체적 화합물명으로서, 2-(0-벤조일옥심)-1-[4-(페닐싸이오)페닐]-1,2-뷰테인다이온, 2-(0-벤조일옥심)-1-[4-(페닐싸이오)페닐]-1,2-펜테인다이온, 2-(0-벤조일옥심)-1-[4-(페닐싸이오)페닐]-1,2-헥세인다이온, 2-(0-벤조일옥심)-1-[4-(페닐싸이오)페닐]-1,2-헵테인다이온, 2-(0-벤조일옥심)-1-[4-(페닐싸이오)페닐]-1,2-옥테인다이온, 2-(0-벤조일옥심)-1-[4-(메틸페닐싸이오)페닐]-1,2-뷰테인다이온, 2-(0-벤조일옥심)-1-[4-(에틸페닐싸이오)페닐]-1,2-뷰테인다이온, 2-(0-벤조일옥심)-1-[4-(부틸페닐싸이오)페닐]-1,2-뷰테인다이온, 1-(0-아세틸옥심)-1-[9-에틸-6-(2-메틸벤조일)-9H-카바졸-3-일]에탄온, 1-(0-아세틸옥심)-1-[9-메틸-6-(2-메틸벤조일)-9H-카바졸-3-일]에탄온, 1-(0-아세틸옥심)-1-[9-프로필-6-(2-메틸벤조일)-9H-카바졸-3-일]에탄온, 1-(0-아세틸옥심)-1-[9-에틸-6-(2-에틸벤조일)-9H-카바졸-3-일]에탄온, 및 1-(0-아세틸옥심)-1-[9-에틸-6-(2-부틸벤조일)-9H-카바졸-3-일]에탄온 등을 들 수 있다.
- [0396] 옥심계 개시제로서는, 트론리(TRONLY) TR-PBG-304, 트론리 TR-PBG-309, 트론리 TR-PBG-305(창저우 강력 전자 신재료 유한공사(CHANGZHOU TRONLY NEW ELECTRONIC MATERIALS CO., LTD)제) 등의 시판품을 사용할 수 있다. 또, 일본 공개특허공보 2012-113104호의 단락 0092~0096에 기재되어 있는 옥심계 개시제의 기제를 참조할 수 있다.

고, 이들 내용은 본 명세서에 원용된다. 이와 같은 옥심계 개시제를 사용함으로써, 경화 감도가 높고, 현상성이 양호한 조성물을 제공할 수 있다. 상기 옥심계 개시제는, 일본 공개특허공보 2012-113104호의 단락 0030 이후에 설명되어 있는 화합물이다. 일반적으로서는, 일본 공개특허공보 2012-113104호의 청구항 1에 기재된 일반식 (I)로 나타나고, 보다 바람직하게는 청구항 3에 기재된 일반식 (I-A)로 나타나는 것이며, 이들 기재를 참조할 수 있고, 이들 내용은 본 명세서에 원용된다.

[0397] 또, J. C. S. 퍼킨(Perkin) II (1979) 1653-1660, J. C. S. 퍼킨 II (1979) 156-162, 저널 오브 포토폴리머 사이언스 앤드 테크놀로지(Journal of Photopolymer Science and Technology)(1995) 202-232, 일본 공개특허공보 2000-66385호에 기재된 화합물, 일본 공개특허공보 2000-80068호의 단락 0218-0281, 일본 공표특허공보 2004-534797호의 단락 0242-0251에 기재된 화합물, 바스프 재팬사제 이르가큐어 OXE 01(1,2-옥테인다이온, 1-[4-(페닐싸이오)-, 2-(0-벤조일옥심)]), 이르가큐어 OXE 02(에탄온, 1-[9-에틸-6-(2-메틸벤조일)-9H-카바졸-3-일]-, 1-(0-아세틸옥심)), 2-(아세틸옥시이미노메틸)싸이오잔텐-9-온, 0-아실옥심계 화합물(예를 들면, 아데카 옵토머 N-1919, 아데카 크루즈 NCI-831) 등도 들 수 있으며, 이들 내용은 본 명세서에 원용된다.

[0398] 또한, 일본 공개특허공보 2007-231000호의 단락 0031, 및 일본 공개특허공보 2007-322744호의 단락 0039에 기재된 환상 옥심 화합물, 일본 공개특허공보 2007-269779호의 단락 0060-0062에 나타난 특정 치환기를 갖는 옥심 화합물, 일본 공개특허공보 2009-191061호의 단락 0090-0106에 나타난 싸이오아릴기를 갖는 옥심 화합물, 및 일본 공개특허공보 2001-233842호의 단락 0375-0409에 기재된 화합물 등도 들 수 있으며, 이들 내용은 본 명세서에 원용된다.

[0399] 또, 불소 원자를 갖는 옥심 개시제를 이용하는 것도 가능하다. 그와 같은 개시제의 구체예로서는, 일본 공개특허공보 2010-262028호에 기재되어 있는 화합물, 일본 공표특허공보 2014-500852호의 단락 0345에 기재되어 있는 화합물 24, 36-40, 및 일본 공개특허공보 2013-164471호의 단락 0101에 기재되어 있는 화합물 (C-3)을 들 수 있다.

[0400] 본 발명의 중합성 조성물에 있어서의 중합 개시제의 함유량은, 중합성 조성물의 전체 고형분에 대하여, 0.1~30 질량%인 것이 바람직하고, 1~25질량%인 것이 보다 바람직하며, 1~10질량%인 것이 더 바람직하다.

[0401] <그 외의 첨가제>

[0402] 중합성 조성물에는, 안료 분산 조성물, 중합성 화합물 및 중합 개시제 이외의 성분이 포함되어 있어도 된다. 이하 일례를 나타낸다.

[0403] <용매>

[0404] 본 발명의 중합성 조성물은, 용매를 함유하는 것이 바람직하다. 용매로서는, 물 또는 유기 용매를 들 수 있다.

[0405] 유기 용매의 예로서는, 예를 들면 아세톤, 메틸에틸케톤, 사이클로헥세인, 아세트산 에틸, 에틸렌다이 클로라이드, 테트라하이드로퓨란, 톨루엔, 에틸렌글라이콜모노메틸에터, 에틸렌글라이콜모노에틸에터, 에틸렌글라이콜다이메틸에터, 프로필렌글라이콜모노메틸에터, 프로필렌글라이콜모노에틸에터, 아세틸아세톤, 사이클로헥산온, 사이클로펜탄온, 다이아세톤알코올, 에틸렌글라이콜모노메틸에터아세테이트, 에틸렌글라이콜에틸에터아세테이트, 에틸렌글라이콜모노아이스프로필에터, 에틸렌글라이콜모노부틸에터아세테이트, 3-메톡시프로판올, 메톡시메톡시에탄올, 다이에틸렌글라이콜모노메틸에터, 다이에틸렌글라이콜모노에틸에터, 다이에틸렌글라이콜다이메틸에터, 다이에틸렌글라이콜다이에틸에터, 프로필렌글라이콜모노메틸에터아세테이트, 프로필렌글라이콜모노에틸에터아세테이트, 다이프로필렌글라이콜다이메틸에터, 3-메톡시프로필아세테이트, N,N-다이메틸폼아마이드, 다이메틸설폭사이드, γ -부티로락톤, 아세트산 에틸, 아세트산 부틸, 락트산 메틸, 및 락트산 에틸 등을 들 수 있지만, 이들에 한정되지 않는다.

[0406] 용매는, 1종 단독으로 이용해도 되고 2종 이상을 조합하여 이용해도 된다.

[0407] 용매를 2종 이상 조합하여 이용하는 경우, 특히 바람직하게는, 상기의 3-에톡시프로피온산 메틸, 3-에톡시프로피온산 에틸, 에틸셀로솔브아세테이트, 락트산 에틸, 다이에틸렌글라이콜다이메틸에터, 아세트산 부틸, 3-메톡시프로피온산 메틸, 2-헵탄온, 사이클로헥산온, 사이클로펜탄온, 에틸카비톨아세테이트, 부틸카비톨아세테이트, 프로필렌글라이콜메틸에터, 및 프로필렌글라이콜메틸에터아세테이트로부터 선택되는 2종 이상으로 구성된다.

[0408] 중합성 조성물에 포함되는 용매의 양으로서는, 중합성 조성물의 전체 질량에 대하여, 10~90질량%인 것이 바람직하고, 20~85질량%인 것이 보다 바람직하다.

- [0409] <바인더 폴리머>
- [0410] 본 발명의 중합성 조성물은, 바인더 폴리머를 함유해도 된다.
- [0411] 바인더 폴리머로서는, 선상 유기 폴리머를 이용하는 것이 바람직하다. 이와 같은 선상 유기 폴리머로서는, 공지의 것을 임의로 사용할 수 있다. 바람직하게는, 수현상(水現像) 또는 약알칼리수 현상을 가능하게 하기 위하여, 물 또는 약알칼리수에 가용성 또는 팽윤성인 선상 유기 폴리머가 선택된다.
- [0412] 바인더 폴리머로서는, 알칼리 가용성 수지가 바람직하고, 보다 구체적으로는, 선상 유기 고분자 중합체로서, 분자(바람직하게는, 아크릴계 공중합체, 스타이렌계 공중합체를 주쇄로 하는 분자) 중에 적어도 하나의 알칼리 가용성을 촉진시키는 기를 갖는 알칼리 가용성 수지 중에서 적절히 선택할 수 있다. 내열성의 관점에서는, 폴리하이드록시스타이렌계 수지, 폴리실록세인계 수지, 아크릴계 수지, 아크릴아마이드계 수지, 및 아크릴/아크릴아마이드 공중합체 수지가 바람직하고, 현상성 제어의 관점에서는, 아크릴계 수지, 아크릴아마이드계 수지, 및 아크릴/아크릴아마이드 공중합체 수지가 바람직하다.
- [0413] 알칼리 가용성을 촉진시키는 기(이하, 산기라고도 함)로서는, 예를 들면 카복실산기, 인산기, 설폰산기, 및 페놀성 수산기 등을 들 수 있는데, 유기 용매에 가용이며 약알칼리 수용액에 의하여 현상 가능한 것이 바람직하고, 카복실산기가 보다 바람직하다. 이와 같은 카복실산기를 갖는 반복 단위로서는, (메트)아크릴산 유래의 반복 단위를 바람직한 것으로서 들 수 있다. 이들 산기는 1종만이어도 되고 2종 이상이어도 된다.
- [0414] 바인더 폴리머의 적합 양태의 하나로서는, 상기 제1 분산제의 SP값 및 상기 제2 분산제의 SP값 중 어느 한쪽의 SP값과의 차의 절댓값이 $2.0\text{MPa}^{1/2}$ 이내인 SP값을 갖는 바인더 폴리머가 바람직하다. 이와 같은 바인더 폴리머를 사용하면, 제1 분산제 및 제2 분산제의 중 어느 한쪽과 상용되기 쉽고, 중합성 조성물을 이용하여 얻어지는 도막 중에 있어서 흑색 안료가 전체에 균일하게 분산되기 쉬워져, 원하는 효과를 얻기 쉽다.
- [0415] 또한, 상기 차의 절댓값은 본 발명의 효과가 보다 우수한 점에서, $1.5\text{MPa}^{1/2}$ 이내가 바람직하고, $0.5\text{MPa}^{1/2}$ 이내가 보다 바람직하다. 하한은 특별히 제한되지 않지만, 0을 들 수 있다.
- [0416] 상기 차의 절댓값이란, |제1 분산제의 SP값-바인더 폴리머의 SP값| 또는 |제2 분산제의 SP값-바인더 폴리머의 SP값|으로 나타나는 값을 의도한다.
- [0417] 바인더 폴리머로서는, 예를 들면 측쇄에 카복실산기를 갖는 라디칼 중합체, 예를 들면 일본 공개특허공보 소59-44615호, 일본 공고특허공보 소54-34327호, 일본 공고특허공보 소58-12577호, 일본 공고특허공보 소54-25957호, 일본 공개특허공보 소54-92723호, 일본 공개특허공보 소59-53836호, 및 일본 공개특허공보 소59-71048호에 기재되어 있는 것, 즉 카복실산기를 갖는 모노머를 단독 혹은 공중합시킨 수지, 산무수물을 갖는 모노머를 단독 혹은 공중합시키고 산무수물 유닛을 가수분해 혹은 하프 에스터화 혹은 하프 아마이드화시킨 수지, 에폭시 수지를 불포화 모노카복실산 및 산무수물로 변성시킨 에폭시아크릴레이트 등을 들 수 있다. 카복실산기를 갖는 모노머의 예로서는, 아크릴산, 메타크릴산, 이타콘산, 크로톤산, 말레산, 푸마르산, 및 4-카복실스타이렌 등을 들 수 있고, 산무수물을 갖는 모노머의 예로서는, 무수 말레산 등을 들 수 있다. 또, 동일하게 측쇄에 카복실산기를 갖는 산성 셀룰로스 유도체도 예로서 들 수 있다. 이 외에 수산기를 갖는 중합체에 환상 산무수물을 부가시킨 것 등이 유용하다.
- [0418] 또, 유럽 특허 제993966호, 유럽 특허 제1204000호, 일본 공개특허공보 2001-318463호 등의 각 공보에 기재된 산기를 갖는 아세탈 변성 폴리바이닐알코올계 바인더 폴리머는, 막강도, 현상성의 밸런스가 우수하여 적합하다.
- [0419] 또한, 이 외에 수용성 선상 유기 폴리머로서, 폴리바이닐피롤리돈, 및 폴리에틸렌옥사이드 등이 유용하다. 또, 경화 피막의 강도를 높이기 위하여, 알코올 가용성 나일론이나 2,2-비스-(4-하이드록시페닐)-프로페인과 에피클로로하이드린의 반응물인 폴리에터 등도 유용하다.
- [0420] 특히, 이들 중에서도, [벤질(메트)아크릴레이트/(메트)아크릴산/필요에 따라 그 외의 부가 중합성 바이닐 모노머] 공중합체, 및 [알릴(메트)아크릴레이트/(메트)아크릴산/필요에 따라 그 외의 부가 중합성 바이닐 모노머] 공중합체는, 막강도, 감도, 및 현상성의 밸런스가 우수하여 적합하다.
- [0421] 시판품으로서, 예를 들면 아크리베이스 FF-187, FF-426(후지쿠라 가세이사제), 아크리큐어 RD-F8(닛폰 쇼쿠바이(주)), 및 다이셀웍스(주)제 사이클로머 P(ACA) 230AA 등을 들 수 있다.
- [0422] 바인더 폴리머의 제조에는, 예를 들면 공지의 라디칼 중합법에 의한 방법을 적용할 수 있다. 라디칼 중합법으로

알칼리 가용성 수지를 제조할 때의 온도, 압력, 라디칼 개시제의 종류 및 그 양과, 용매의 종류 등의 종합 조건은, 당업자에게 있어서 용이하게 설정 가능하며, 실험적으로 조건을 정하도록 할 수도 있다.

- [0423] 본 발명의 중합성 조성물에 있어서의 바인더 폴리머의 함유량은, 중합성 조성물의 전체 고형분에 대하여, 0.1~30질량%인 것이 바람직하고, 0.3~25질량%인 것이 보다 바람직하다.
- [0424] <그 외의 첨가제>
- [0425] 예를 들면, 본 발명의 중합성 조성물에는 밀착제가 포함되어 있어도 된다. 밀착제가 포함됨으로써, 차광막의 기판에 대한 밀착성이 향상된다.
- [0426] 밀착제로서는, 실레인계 커플링제, 타이타늄 커플링제 등을 들 수 있다.
- [0427] 실레인계 커플링제로서는, N-β-아미노에틸-γ-아미노프로필-메틸다이메톡시실레인(신에쓰 가가쿠 고교사제 상품명 KBM-602), N-β-아미노에틸-γ-아미노프로필-트라이메톡시실레인(신에쓰 가가쿠 고교사제 상품명 KBM-603), N-β-아미노에틸-γ-아미노프로필-트라이에톡시실레인(신에쓰 가가쿠 고교사제 상품명 KBE-602), γ-아미노프로필-트라이메톡시실레인(신에쓰 가가쿠 고교사제 상품명 KBM-903), γ-아미노프로필-트라이에톡시실레인(신에쓰 가가쿠 고교사제 상품명 KBE-903), 3-메타크릴옥시프로필트라이메톡시실레인(신에쓰 가가쿠 고교사제 상품명 KBM-503), 글리시독시옥틸트라이메톡시실레인 등을 들 수 있다.
- [0428] 밀착제의 함유량은, 중합성 조성물의 전체 고형분에 대하여, 0.5~30질량%인 것이 바람직하고, 0.7~20질량%인 것이 보다 바람직하며, 0.7~5질량%인 것이 더 바람직하다.
- [0429] 본 발명의 중합성 조성물에는, 자외선 흡수제가 포함되어 있어도 된다. 이로써, 패턴의 형상을 보다 우수한(정세(精細)한) 것으로 할 수 있다.
- [0430] 자외선 흡수제로서는, 살리실레이트계, 벤조페논계, 벤조트리아아졸계, 치환 아크릴로나이트릴계, 및 트리아아진계의 자외선 흡수제를 사용할 수 있다. 이들의 구체예로서는, 일본 공개특허공보 2012-068418호의 단락 0137~0142(대응하는 US2012/0068292의 단락 0251~0254란)의 화합물을 사용할 수 있으며, 이들 내용을 인용할 수 있고, 본 명세서에 포함된다.
- [0431] 그 외에 다이에틸아미노-페닐설폰일계 자외선 흡수제(다이토 가가쿠제, 상품명: UV-503) 등도 적합하게 이용된다.
- [0432] 자외선 흡수제로서는, 일본 공개특허공보 2012-32556호의 단락 0134~0148에 예시되는 화합물을 들 수 있다.
- [0433] 중합성 조성물은, 자외선 흡수제를 포함해도 되고 포함하지 않아도 되는데, 포함하는 경우, 자외선 흡수제의 함유량은, 조성물의 전체 고형분에 대하여, 0.001~15질량%가 바람직하고, 0.01~10질량%가 보다 바람직하며, 0.1~5질량%가 더 바람직하다.
- [0434] 중합성 조성물에는, 도포성을 보다 향상시키는 관점에서, 각종 계면활성제를 첨가해도 된다. 계면활성제로서는, 불소계 계면활성제, 비이온계 계면활성제, 양이온계 계면활성제, 음이온계 계면활성제, 및 실리콘계 계면활성제 등의 각종 계면활성제를 사용할 수 있다. 특히, 본 발명의 조성물은, 불소계 계면활성제를 함유함으로써, 액특성(특히, 유동성)이 보다 향상되는 점에서, 도포 두께의 균일성이나 성액성을 보다 개선할 수 있다.
- [0435] 불소계 계면활성제로서는, 예를 들면 메가팍 F171, 동 F172, 동 F173, 동 F176, 동 F177, 동 F141, 동 F142, 동 F143, 동 F144, 동 R30, 동 F437, 동 F475, 동 F479, 동 F482, 동 F554, 동 F780, 동 F781F(이상, DIC(주)제), 플루오라드 FC430, 동 FC431, 동 FC171(이상, 스미토모 3M(주)제), 서프론 S-382, 동 SC-101, 동 SC-103, 동 SC-104, 동 SC-105, 동 SC-1068, 동 SC-381, 동 SC-383, 동 S-393, 동 KH-40(이상, 아사히 글라스(주)제) 등을 들 수 있다.
- [0436] 다른 계면활성제의 구체예로서는, 예를 들면 일본 공개특허공보 2013-249417호의 단락 0174~0177에 기재된 계면활성제를 들 수 있고, 이들 내용은 본 명세서에 인용된다.
- [0437] 계면활성제는, 1종만을 이용해도 되고 2 종류 이상을 조합해도 된다.
- [0438] 계면활성제의 첨가량은, 중합성 조성물의 전체 질량에 대하여, 0.001~2.0질량%가 바람직하고, 0.005~1.0질량%가 보다 바람직하다.
- [0439] 상기 성분 이외에도, 조성물에는 이하의 성분을 더 첨가해도 된다. 예를 들면, 증감제, 공증감제, 가교제, 경화촉진제, 필터, 열경화 촉진제, 중합 금지제, 가소제, 희석제, 감지화제 등을 들 수 있고, 기판 표면으로의 밀착

촉진제 및 그 외의 조제류(助劑類)(예를 들면, 도전성 입자, 충전제, 소포제, 난연제, 레벨링제, 박리 촉진제, 산화 방지제, 향료, 표면 장력 조정제, 연쇄 이동제 등) 등의 공지의 첨가제를 필요에 따라 더 첨가해도 된다.

- [0440] 이들 성분은, 예를 들면 일본 공개특허공보 2012-003225호의 단락 번호 0183-0228(대응하는 미국 특허출원 공개 공보 제2013/0034812호의 [0237]~[0309]), 일본 공개특허공보 2008-250074호의 단락 번호 0101~0102, 단락 번호 0103~0104, 단락 번호 0107~0109, 일본 공개특허공보 2013-195480호의 단락 번호 0159~0184 등의 기재를 참조할 수 있고, 이들 내용은 본원 명세서에 원용된다.
- [0441] <중합성 조성물의 조제 방법>
- [0442] 본 발명의 중합성 조성물은, 상술한 각종 성분을 공지의 혼합 방법(예를 들면, 교반기, 호모지나이저, 고압 유효 장치, 습식 분쇄기, 습식 분산기)에 의하여 혼합하여 조제할 수 있다.
- [0443] 또, 필요에 따라 중합성 조성물을 조제한 후, 상술한 안료 분산 조성물의 제조 시에 실시되어도 되고, 필터로 여과하는 처리를 실시해도 된다.
- [0444] <<차광막 및 그 제조 방법>>
- [0445] 상술한 안료 분산 조성물 또는 중합성 조성물을 이용함으로써, 차광막을 형성할 수 있다.
- [0446] 차광막의 제조 방법은 특별히 제한되지 않지만, 상술한 안료 분산 조성물 또는 중합성 조성물을 기관 상에 도포하여 도막을 형성하고, 도막에 대하여 경화 처리를 실시하여, 차광막을 제조하는 방법을 들 수 있다.
- [0447] 경화 처리의 방법은 특별히 제한되지 않고, 광경화 처리 및 열경화 처리를 들 수 있으며, 패턴 형성이 용이한 점에서, 광경화 처리(특히, 자외선 조사 처리)가 바람직하다.
- [0448] 또한, 사용되는 기관의 종류는 특별히 제한되지 않고, 고체 활상 장치 내의 각종 부재(예를 들면, 적외광 차단 필터) 등을 바람직하게 들 수 있다.
- [0449] 패턴 형상의 차광막을 제조하는 경우의 적합 양태로서는, 기관 상에, 본 발명의 중합성 조성물을 도포하여 조성물층을 형성하는 공정(이하, 적절히 "조성물층 형성 공정"이라고 약칭함)과, 마스크를 개재하여 조성물층을 노광하는 공정(이하, 적절히 "노광 공정"이라고 약칭함)과, 노광 후의 조성물층을 현상하여 차광막(패턴 형상 차광막)을 형성하는 공정(이하, 적절히 "현상 공정"이라고 약칭함)을 포함하는 양태를 들 수 있다.
- [0450] 구체적으로는, 본 발명의 중합성 조성물을, 직접 또는 다른 층을 개재하여 기관 상에 도포하여, 조성물층을 형성하고(조성물층 형성 공정), 소정의 마스크 패턴을 개재하여 노광하여, 광조사된 도포막 부분만을 경화시키며(노광 공정), 현상액으로 현상함으로써(현상 공정), 패턴 형상의 차광막을 제조할 수 있다.
- [0451] 이하, 상기 양태에 있어서의 각 공정에 대하여 설명한다.
- [0452] [조성물층 형성 공정]
- [0453] 조성물층 형성 공정에서는, 기관 상에 중합성 조성물을 도포하여 조성물층을 형성한다.
- [0454] 기관으로서, 예를 들면 고체 활상 장치 내의 각종 부재(예를 들면, 적외광 차단 필터, 고체 활상 소자의 외주부, 웨이퍼 레벨 렌즈 외주부, 및 고체 활상 소자 이면 등) 등을 들 수 있다.
- [0455] 기관 상에 대한 중합성 조성물의 도포 방법으로서, 슬릿 도포, 잉크젯법, 회전 도포, 유연 도포, 물 도포, 및 스크린 인쇄법 등의 각종 도포 방법을 적용할 수 있다.
- [0456] 기관 상에 도포된 중합성 조성물은, 통상 70℃ 이상 110℃ 이하에서 2분 이상 4분 이하 정도의 조건하에서 건조되어, 조성물층이 형성된다.
- [0457] [노광 공정]
- [0458] 노광 공정에서는, 조성물층 형성 공정에 있어서 형성된 조성물층을 마스크를 개재하여 노광하여, 광조사된 조성물층 부분만을 경화시킨다.
- [0459] 노광은 방사선의 조사에 의하여 행하는 것이 바람직하고, 노광할 때에 이용할 수 있는 방사선으로서, 특히 g 선, h 선, i 선 등의 자외선이 바람직하게 이용되며, 광원으로서 고압 수은등이 선호된다. 조사 강도는 5mJ/cm² 이상 1500mJ/cm² 이하가 바람직하고, 10mJ/cm² 이상 1000mJ/cm² 이하가 보다 바람직하다.

- [0460] [현상 공정]
- [0461] 노광 공정에 이어, 현상 처리(현상 공정)를 행하여, 노광 공정에 있어서의 광 미조사 부분을 현상액(예를 들면, 알칼리 수용액)에 용출시킨다. 이로써, 광경화된 부분만이 남는다.
- [0462] 현상액으로서는, 유기 알칼리 현상액이 바람직하다. 현상 온도로서는 통상 20℃ 이상 30℃ 이하이며, 현상 시간은 20초 이상 90초 이하이다.
- [0463] 알칼리 수용액으로서는, 예를 들면 무기계 현상액으로서는 수산화 나트륨, 수산화 칼륨, 탄산 나트륨, 탄산 수소 나트륨, 규산 나트륨, 및 메타규산 나트륨, 유기 알칼리 현상액으로서는, 암모니아수, 에틸아민, 다이에틸아민, 다이메틸에탄올아민, 테트라메틸암모늄하이드록사이드, 테트라에틸암모늄하이드록사이드, 테트라프로필암모늄하이드록사이드, 테트라부틸암모늄하이드록사이드, 벤질트라이메틸암모늄하이드록사이드, 콜린, 피롤, 피페리딘, 및 1,8-다이아자바이사이클로-[5,4,0]-7-운데센 등의 알칼리성 화합물을, 농도가 0.001~10질량%, 바람직하게는 0.005~0.5질량%가 되도록 용해한 알칼리 수용액을 들 수 있다. 알칼리 수용액에는, 예를 들면 메탄올, 및 에탄올 등의 수용성 유기 용매, 및/또는 계면활성제 등을 적당량 첨가할 수도 있다. 또한, 이와 같은 알칼리 수용액으로 이루어지는 현상액을 사용한 경우에는, 일반적으로 현상 후 순수로 세정(린스)한다.
- [0464] 또한, 조성물층 형성 공정, 노광 공정, 및 현상 공정을 행한 후에, 필요에 따라 형성된 패턴 형상의 차광막을 가열 및/또는 노광에 의하여 경화하는 경화 공정을 실시해도 된다.
- [0465] [막보수 공정]
- [0466] 상기 현상 공정 후에, 필요에 따라 이하에 설명하는 막보수 공정을 실시해도 된다.
- [0467] 현상 공정을 실시한 후, 차광막을 구성하는 성분의 종류에 따라서는, 언더 컷이 발생하는 경우가 있다. 보다 구체적으로는, 도 1(A)에 나타내는 바와 같이, 기관(100) 상에 배치되고, 현상 처리가 실시된 차광막(102)의 단부에는, 언더 컷부(102a)가 발생하는 경우가 있다.
- [0468] 상술한 바와 같이, 차광막이 형성된 부재의 표면의 이물을 제거할 때에, 세정액을 고압으로 분사하여 차광막을 세정하는 방법이 실시되는 경우가 있다. 그때에, 언더 컷부가 있으면, 세정액이 언더 컷부에 들어가, 그 압력에 의하여 차광막의 단부가 손상되기 쉬워진다. 이와 같은 차광막의 손상의 발생을 보다 억제하는 방법으로서, 막보수 공정이 실시되는 것이 바람직하다.
- [0469] 막보수 공정의 순서로서는, 먼저 보수막 형성용 조성물(보호층 형성용 조성물)을 차광막 상에 도포하여, 차광막 상에 보수막(보호층)을 형성한다. 보다 구체적으로는, 도 1(B)에 나타내는 바와 같이, 차광막(102) 상에 보수막(104)을 도포에 의하여 형성한다. 도포에 의하여 형성된 보수막(104)은, 차광막(102)의 기관(100)측과는 반대측의 표면 상에 배치될뿐만 아니라, 차광막(102)의 단부의 언더 컷부(102a)를 매우도록 배치된다.
- [0470] 다음으로, 에칭 처리를 실시하여 보수막을 제거한다. 보다 구체적으로는, 도 1(C)에 나타내는 바와 같이, 보수막(104) 상으로부터 에칭 처리를 실시한다. 에칭 처리를 실시함으로써, 도 1(D)에 나타내는 바와 같이, 차광막(102)이 이른바 마스크의 기능을 하고, 결과로서 언더 컷부(102a)를 매우도록 보수막(104)이 잔존한다. 이로 인하여, 얻어진 차광막은 단부에서의 손상이 보다 발생하기 어려워진다.
- [0471] 즉, 막보수 공정은, 보수막 형성용 조성물을 차광막 상에 도포하여, 차광막 상에 보수막을 형성하는 공정(막형성 공정)과, 에칭 처리를 실시하는 공정(에칭 공정)을 갖는다.
- [0472] 이하, 이들 공정에서 사용되는 재료나, 그 순서에 대하여 상세하게 설명한다.
- [0473] (막형성 공정)
- [0474] 본 공정은, 보수막 형성용 조성물을 차광막 상에 도포하여, 차광막 상에 보수막을 형성하는 공정이다.
- [0475] 본 공정에서 사용되는 보수막 형성용 조성물에 포함되는 재료로서는, 차광막 상에 도막(보수막)을 형성할 수 있는 재료(도막 형성 재료)이면 특별히 제한되지 않고, 중합성기를 갖는 화합물인 것이 바람직하다. 중합성기로서는, 라디칼 중합성기 및 양이온 중합성기를 들 수 있다. 또한, 중합성기를 갖는 화합물은, 저분자 화합물이어도 되고 고분자 화합물이어도 되는데, 도막의 형성성의 점에서 저분자 화합물인 것이 바람직하다.
- [0476] 또한, 여기에서, 저분자 화합물이란 분자량이 1000 미만인 화합물을 의도하고, 고분자 화합물이란 분자량이 1000 이상인 화합물을 의도한다.

- [0477] 중합성기를 갖는 화합물의 종류는 특별히 제한되지 않고, 공지의 화합물을 사용할 수 있는데, 투명성의 점에서, (메트)아크릴 모노머(아크릴 모노머 및 메타크릴 모노머를 포함함), 에폭시 모노머를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0478] 또, 중합성기를 갖는 고분자 화합물(중합성기를 갖는 유기 수지)로서는, 예를 들면 일본 공개특허공보 2000-187322호, 및 일본 공개특허공보 2002-62698호에 기재되어 있는 측쇄에 이중 결합을 갖는 알칼리 가용성 수지를 들 수 있다. 수지의 구체예로서는, 다이아날 NR 시리즈(미쓰비시 레이온 가부시카가이사제), 포토머(Photomer) 6173(COOH 함유 폴리우레테인 아크릴릭 올리고머(polyurethane acrylic oligomer), 다이아몬드 샴록(Diamond Shamrock Co. Ltd.)제), 비스 코트 R-264, KS 레지스트 106(모두 오사카 유키 가가쿠 고교 가부시카가이사제), 사이클로머 P ACA230AA 등의 사이클로머 P시리즈, 플라셀 CF200 시리즈(모두 다이셀 가가쿠 고교 가부시카가이사제), 에베크릴(Ebecryl) 3800(다이셀유시비 가부시카가이사제) 등을 들 수 있다.
- [0479] 보수막 형성용 조성물에는, 도포성을 향상시키기 위하여, 용매(예: 물 또는 유기 용매)가 포함되어 있어도 된다.
- [0480] 또, 보수막 형성용 조성물에는, 중합 개시제(예를 들면, 광중합 개시제, 열중합 개시제)가 포함되어 있어도 된다. 중합 개시제로서는, 상술한 중합성 조성물에 포함되어도 되는 중합 개시제를 들 수 있다.
- [0481] 보수막 형성용 조성물의 적합 양태의 하나로서는, 중합성기를 갖는 화합물, 유기 수지, 중합 개시제, 및 용매를 포함하는 조성물을 들 수 있다.
- [0482] 또, 보수막 형성용 조성물로서는, 예를 들면 컬러 필터용 하지제 조성물을 이용할 수 있으며, 일본 공개특허공보 2010-77273호, 일본 공개특허공보 2006-077098호에 기재된 것을 들 수 있다.
- [0483] 보수막 형성용 조성물을 도포하는 방법은 특별히 제한되지 않고, 공지의 방법을 채용할 수 있으며, 상기 조성물층 형성 공정에서 설명한 도포 방법을 들 수 있다.
- [0484] 또한, 보수막 형성용 조성물을 도포한 후, 필요에 따라 용매를 제거하기 위한 건조 처리를 실시해도 된다. 건조 처리의 방법으로서, 가열 처리(프레베이크 처리), 또는 풍건 처리 등을 들 수 있다.
- [0485] (에칭 공정)
- [0486] 본 공정에서는, 상기 공정에서 제작된 보수막으로 피복된 차광막에 대하여 에칭 처리를 실시하는 공정이다.
- [0487] 에칭 처리의 방법은 특별히 제한되지 않고, 공지의 방법을 채용할 수 있다. 그 중에서도, 에칭 가스를 이용한 드라이 에칭법(보다 구체적으로는, 에칭 가스를 여기한, 플라즈마 가스에 의한 드라이 에칭법)이 바람직하다.
- [0488] 에칭 가스의 종류는 특별히 제한되지 않지만, 헬륨(He), 네온(Ne), 아르곤(Ar), 크립톤(Kr), 제논(Xe) 등의 희가스, 염소 원자, 불소 원자, 브로민 원자 등의 할로젠 원자를 포함하는 할로젠계 가스(예를 들면, CCl₄, CClF₃, AlF₃, AlCl₃ 등), H₂, N₂, O₂, CO, 및 CO₂ 등을 들 수 있으며, 1종만을 이용해도 되고 2종 이상을 합하여 사용해도 된다. 그 중에서도, 에칭 가스로서는, 산소 가스, 희가스(특히, 아르곤), 수소 가스, 및 질소 가스로 이루어지는 군으로부터 선택되는 가스가 바람직하다.
- [0489] 드라이 에칭 처리의 조건은 보수막의 재료에 따라서 다르지만, 통상 가스의 합계 유량(총 가스 유량)으로서, 1500mL/min(0℃, 1013hPa) 이하가 바람직하고, 500~1000mL/min(0℃, 1013hPa)가 보다 바람직하다.
- [0490] 소스 파워(RF 파워)와 바이어스의 관계로서는, RF 파워/상부 바이어스/전극 바이어스가 각각, 600~1000W/300~500W/300~500W인 것이 바람직하고, 700~900W/350~450W/350~450W인 것이 보다 바람직하다.
- [0491] 드라이 에칭 처리의 시간으로서, 10분 이내로 에칭 처리를 행하는 것이 바람직하고, 7분 이내로 처리하는 것이 보다 바람직하다.
- [0492] 드라이 에칭 처리에 있어서의 챔버의 내부 압력은, 1.0~5.0Pa인 것이 바람직하고, 2.0~4.0Pa인 것이 보다 바람직하다.
- [0493] 드라이 에칭 처리 시의 스테이지(드라이 에칭 처리가 실시되는 대상물을 재치하는 스테이지)의 온도는, 30~100℃로 제어하는 것이 바람직하다.
- [0494] 또한, 도막 형성 재료로서, 중합성기를 갖는 화합물을 사용하는 경우는, 필요에 따라 상기 막형성 공정 후이며 에칭 공정 전, 또는 에칭 공정 후에, 경화 처리를 실시해도 된다. 경화 처리를 실시함으로써, 언더 컷부를 매우

고 있는 중합성기를 갖는 화합물이 중합하여 경화되어, 보수막이 차광막으로부터 박리하기 어려워져, 차광막의 손상의 발생이 보다 억제된다.

- [0495] 경화 처리의 방법은 특별히 제한되지 않고, 열경화 처리(포스트베이크 처리), 광경화 처리 등을 들 수 있다. 또한, 열경화 처리의 가열 조건은 특별히 제한되지 않으며, 사용되는 보수막의 종류에 따라 적절히 최적의 조건이 선택되는데, 경화성의 점에서는, 100℃에서 1시간 이상의 가열 처리를 실시하는 것이 바람직하다.
- [0496] <<고체 촬상 장치>>
- [0497] 상술한 차광막은, 고체 촬상 장치에 적합하게 적용할 수 있다.
- [0498] 이하에서는, 먼저 본 발명의 차광막을 갖는 고체 촬상 장치의 제1 실시형태에 대하여 상세하게 설명한다.
- [0499] 도 2 및 도 3에 나타내는 바와 같이, 고체 촬상 장치(2)는, 고체 촬상 소자로서 CMOS 센서(3)와, 이 CMOS 센서(3)가 실장되는 회로 기판(4)과, 회로 기판(4)을 지지하는 세라믹제의 세라믹 기판(5)을 구비하고 있다. 또, 고체 촬상 장치(2)는, 세라믹 기판(5)에 지지되고, CMOS 센서(3)를 향하는 적외광(IR)을 차단하는 IR 차단 필터(6)와, 촬영 렌즈(7)와, 이 촬영 렌즈(7)를 지지하는 렌즈 홀더(8)와, 이 렌즈 홀더(8)를 이동 가능하게 지지하는 지지통(9)을 구비하고 있다. 또, CMOS 센서(3) 대신에, CCD 센서나 유기 CMOS 센서를 마련해도 된다.
- [0500] 세라믹 기판(5)은, CMOS 센서(3)가 삽입되는 개구(5a)가 형성되고, 프레임 형상으로 되어 있으며, CMOS 센서(3)의 측면을 둘러싸고 있다. 이 상태에서 CMOS 센서(3)가 실장된 회로 기판(4)은, 접착제(예를 들면, 에폭시계 접착제, 이하 동일)에 의하여 세라믹 기판(5)에 고정되어 있다. 회로 기판(4)에는, 각종 회로 패턴이 형성되어 있다.
- [0501] IR 차단 필터(6)는, 판 형상의 유리나 청유리에 적외광을 반사하는 반사막이 형성되고, 이 반사막이 형성된 면이 입사면(6a)이 된다. IR 차단 필터(6)는, 개구(5a)보다 한층 큰 사이즈로 형성되고, 개구(5a)를 덮도록 접착제에 의하여 세라믹 기판(5)에 고정되어 있다.
- [0502] 촬영 렌즈(7)의 배후(도 3 및 도 4에 있어서의 하방)에, CMOS 센서(3)가 배치되고, 촬영 렌즈(7)와 CMOS 센서(3)의 사이에, IR 차단 필터(6)가 배치되어 있다. 피사체광은, 촬영 렌즈(7), IR 차단 필터(6)를 통과하여 CMOS 센서(3)의 수광면에 입사한다. 이때, 적외광은 IR 차단 필터(6)에 의하여 차단된다.
- [0503] 회로 기판(4)은, 고체 촬상 장치(2)가 탑재되는 전자 기기(예를 들면, 디지털 카메라)에 마련된 제어부에 접속되고, 전자 기기로부터 고체 촬상 장치(2)에 전력이 공급된다. CMOS 센서(3)는 수광면 상에 다수의 컬러 화소가 이차원으로 배열되어 있으며, 각 컬러 화소는 입사광을 광전 변환하고, 발생한 신호 전하를 축적한다.
- [0504] 도 3 및 도 4에 나타내는 바와 같이, IR 차단 필터(6)의 입사면(6a)의 단부에는, 전체 둘레에 걸쳐 상술한 차광막(차광층)(11)이 배치되어 있으며, 차광막 부착 적외광 차단 필터가 형성되어 있다. 촬영 렌즈(7)로부터 출사되어, 세라믹 기판(5)의 전면(도 3 및 도 4에 있어서의 상면)에서 반사된 반사광 R1이, 장치 내에서 반사나 굴절을 반복한 후에 CMOS 센서(3)에 입사한 경우나, 촬영 렌즈(7)로부터 출사된 렌즈 홀더(8)의 내벽면에서 반사된 반사광 R2가, CMOS 센서(3)에 입사한 경우에는, 촬영 화상에서 플레어가 발생하는 원인이 된다. 차광막(11)은, CMOS 센서(3)를 향하는 반사광 R1, R2 등의 유해광을 차광한다. 차광막(11)은, 예를 들면 스핀 코트법, 스프레이 코트법으로 도포되어 있다. 또한 도 3 및 도 4에서는, 차광막(11)의 두께를 과장하여 그리고 있다.
- [0505] 도 5에 제2 실시형태의 고체 촬상 장치(20)를 나타낸다. 또한, 제1 실시형태의 것과 동일한 구성 부재에는 동일한 부호를 붙여, 그 상세한 설명을 생략한다.
- [0506] 고체 촬상 장치(20)는, CMOS 센서(3)와, 회로 기판(4)과, 세라믹 기판(5)과, IR 차단 필터(6)와, 촬영 렌즈(7)와, 렌즈 홀더(8)와, 지지통(9)을 구비하고 있다. IR 차단 필터(6)의 측단면에, 전체 둘레에 걸쳐 상술한 차광막(차광층)(21)이 형성되어 있다. 촬영 렌즈(7)로부터 출사되고, 세라믹 기판(5)의 전면에서 반사된 반사광 R3이, 장치 내에서 반사나 굴절을 반복한 후에 CMOS 센서(3)에 입사한 경우에는, 촬영 화상에서 플레어가 발생하는 원인이 된다. 차광막(21)은, CMOS 센서(3)를 향하는 반사광 R3 등의 유해광을 차광한다.
- [0507] 도 6에 제3 실시형태의 고체 촬상 장치(30)를 나타낸다. 또한, 제1 실시형태의 것과 동일한 구성 부재에는 동일한 부호를 붙여, 그 상세한 설명을 생략한다.
- [0508] 고체 촬상 장치(30)는, CMOS 센서(3)와, 회로 기판(4)과, 세라믹 기판(5)과, IR 차단 필터(6)와, 촬영 렌즈(7)와, 렌즈 홀더(8)와, 지지통(9)을 구비하고 있다. IR 차단 필터(6)의 입사면(6a)의 단부 및 측단면에, 전체 둘레에 걸쳐 상술한 차광막(차광층)(31)이 형성되어 있다. 즉, 제1, 제2 실시형태를 조합한 것으로 되어 있다. 이

실시형태에서는, 제1, 제2 실시형태보다 차광 성능이 높아지므로, 플레어의 발생이 확실히 억제된다.

[0509] 도 7에 제4 실시형태의 고체 촬상 장치(40)를 나타낸다. 또한, 제1 실시형태의 것과 동일한 구성 부재에는 동일한 부호를 붙여, 그 상세한 설명을 생략한다.

[0510] 고체 촬상 장치(40)는, CMOS 센서(3)와, 회로 기판(4)과, 세라믹 기판(5)과, IR 차단 필터(6)와, 촬영 렌즈(7)와, 렌즈 홀더(8)와, 지지통(9)을 구비하고 있다. IR 차단 필터(6)의 입사면(6a)의 단부 및 측단면에, 전체 둘레에 걸쳐 상술한 차광막(차광층)(31)이 형성되어 있다.

[0511] 또, 세라믹 기판(5)의 내벽면에는, 차광막(차광층)(41)이 형성되어 있다. 촬영 렌즈(7)로부터 출사되고, IR 차단 필터(6)를 통과하여 세라믹 기판(5)의 내벽면에서 반사된 반사광이 CMOS 센서(3)에 입사한 경우에는, 촬영 화상의 플레어가 발생하는 원인이 된다. 차광막(41)은, 세라믹 기판(5)의 내벽면보다 차광 성능이 높아지므로, 플레어의 발생이 확실히 억제된다.

[0512] 실시예

[0513] 이하, 본 발명을 더 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 그 주지를 넘지 않는 한, 이하의 실시예에 한정되는 것은 아니다. 또한, 특별히 설명이 없는 한, "%"는 질량 기준이다. 또, 실온은 25℃를 나타낸다.

[0514] 또한, 본 실시예에 관해서는, 후술하는 분산물의 조정 후, 및 후술하는 조성물의 조제 후의 각각에 대하여, 모두 니혼 폴제 DFA4201NXY(0.45 μm 나일론 필터)를 이용하여 여과를 행했다.

[0515] <<실시예 A>>

[0516] <타이타늄 블랙 분산물의 조제>

[0517] -타이타늄 블랙 A-1의 제작-

[0518] BET 비표면적 110m²/g의 산화 타이타늄 TIO-51N(상품명, 이시하라 산교제)를 120g, BET 비표면적 300m²/g의 실리카 입자 에어로질(AEROSIL)300(등록상표) 300/30(에보닉제)을 25g, 및 분산제 디스퍼(Disper)byk190(상품명, 빅케미사제)를 100g 칭량하고, 이온 전기 교환수 71g을 첨가하여 구라보(KURABO)제 마저스타AZERSTAR) KK-400W를 사용하여, 공전 회전수 1360rpm, 자전 회전수 1047rpm으로 혼합물을 30분간 처리함으로써 균일한 수용액을 얻었다. 이 수용액을 석영 용기에 충전하고, 소형 로터리 킬른(가부시키가이샤 모토야마제)을 이용하여 산소 분위기 중에서 920℃로 가열했다. 그 후, 소형 로터리 킬른 내를 질소로 분위기를 치환하고, 동 온도에서 암모니아 가스를 100mL/min로 소형 로터리 킬른 내에 5시간 흘려 보냄으로써 질화 환원 처리를 실시했다. 종료 후 회수한 분말을 유발로 분쇄하여, Si 원자를 포함하고, 분말 형상의 비표면적 85m²/g의 타이타늄 블랙 (A-1) [타이타늄 블랙 입자 및 Si 원자를 포함하는 피분산체] 을 얻었다.

[0519] <제1 안료 분산물의 조제>

[0520] 하기 조성 1에 나타내는 성분을, 교반기(이카(IKA)사제 유로스타(EUROSTAR))를 사용하여, 15분간 혼합하고, 분산물 a를 얻었다.

[0521] 또한, 이하에 기재된 고분자 화합물 (G1)은 일본 공개특허공보 2013-249417호의 기재를 참조하여 합성했다. 또한, 고분자 화합물 (G1)의 식 중, x는 30질량%, y는 20질량%, z는 50질량%였다. 또, 고분자 화합물 (G1)의 중량 평균 분자량은 30000이며, 산가는 60mgKOH/g이고, 그래프트쇄의 원자수(수소 원자를 제외함)는 117이었다.

[0522] (조성 1)

[0523] · 상기와 같이 하여 얻어진 타이타늄 블랙 (A-1)

[0524] · · · 25.0질량부

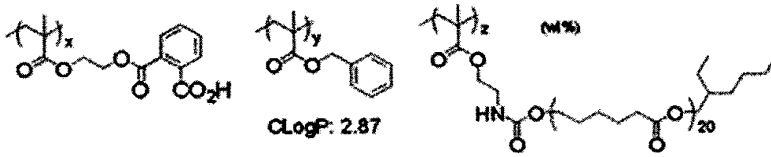
[0525] · 고분자 화합물 (G1)의 프로필렌글라이콜모노메틸에터아세테이트 20질량% 용액 · · · 37.5질량부

[0526] · 프로필렌글라이콜모노메틸에터아세테이트(PGMEA)(용매) · · · 10.5질량부

[0527] · 아세트산 뷰틸(용매) · · · 27.0질량부

[0528] [화학식 17]

고분자 화합물 (G1)



[0529]

[0530] 얻어진 분산물 a에 대하여, (주)신마루 엔터프라이제스제의 NPM-파일럿(Pilot)을 사용하여 하기 조건으로 분산 처리를 행하여, 제1 안료 분산물을 얻었다.

[0531] (분산 조건)

[0532] · 비즈 직경: ϕ 0.05mm, 지르코니아제

[0533] · 비즈 충전율: 65체적%

[0534] · 밀 주속: 10m/sec

[0535] · 세퍼레이터 주속: 11m/s

[0536] · 분산 처리하는 혼합액량: 15kg

[0537] · 순환 유량(펌프 공급량): 60kg/hour

[0538] · 처리액 온도: 19~21℃

[0539] · 냉각수: 물

[0540] · 패스 횟수: 90패스

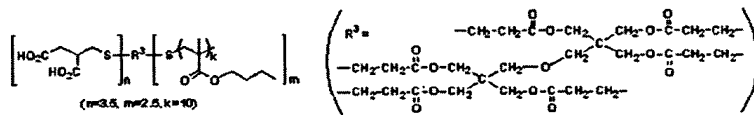
[0541] <제2 안료 분산물 (1)의 조제>

[0542] 고분자 화합물 (G1) 대신에, 이하의 고분자 화합물 (X1)을 이용한 것 이외에는, 상기 <제1 안료 분산물의 조제>와 동일한 순서에 따라, 제2 안료 분산물 (1)을 조제했다.

[0543] 또한, 이하에 기재된 고분자 화합물 (X1)은 일본 공개특허공보 2014-177614호의 기재를 참조하여 합성했다. 또한, 고분자 화합물 (X1)의 중량 평균 분자량은 7000이며, 산가는 80mgKOH/g이었다.

[0544] [화학식 18]

고분자 화합물 (X1)



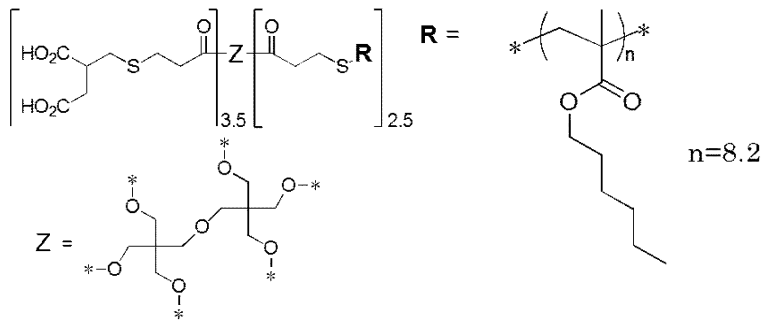
[0545]

[0546] <제2 안료 분산물 (2)의 조제>

[0547] 고분자 화합물 (G1) 대신에, 이하의 고분자 화합물 (X2)를 이용한 것 이외에는, 상기 <제1 안료 분산물의 조제>와 동일한 순서에 따라, 제2 안료 분산물 (2)를 조제했다.

[0548] [화학식 19]

고분자 화합물 (X2)



[0549]

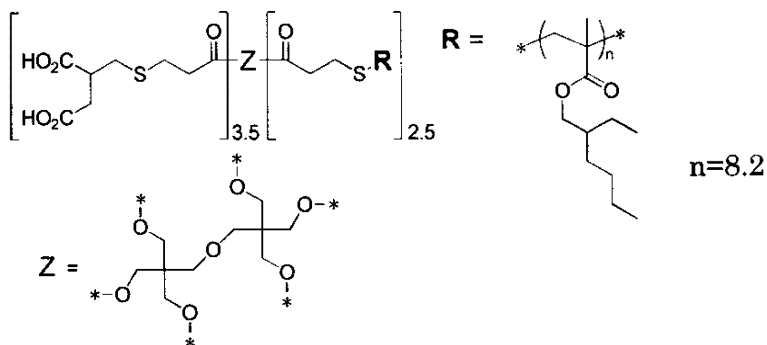
[0550] 또한, 상기 고분자 화합물 (X2)는 일본 공개특허공보 2014-177614호의 기재를 참조하여 합성했다. 또한, 고분자 화합물 (X2)의 중량 평균 분자량은 6900이며, 산가는 82mgKOH/g이었다.

[0551] <제2 안료 분산물 (3)의 조제>

[0552] 고분자 화합물 (G1) 대신에, 이하의 고분자 화합물 (X3)을 이용한 것 이외에는, 상기 <제1 안료 분산물의 조제>와 동일한 순서에 따라, 제2 안료 분산물 (3)을 조제했다.

[0553] [화학식 20]

고분자 화합물 (X3)



[0554]

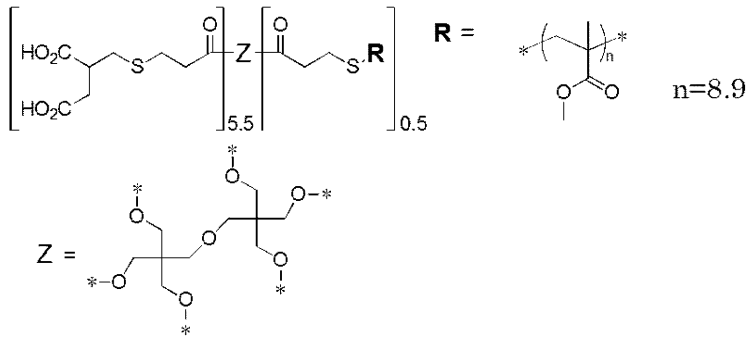
[0555] 또한, 상기 고분자 화합물 (X3)은 일본 공개특허공보 2014-177614호의 기재를 참조하여 합성했다. 또한, 고분자 화합물 (X3)의 중량 평균 분자량은 7300이며, 산가는 82mgKOH/g이었다.

[0556] <제2 안료 분산물 (4)의 조제>

[0557] 고분자 화합물 (G1) 대신에, 이하의 고분자 화합물 (X4)를 이용한 것 이외에는, 상기 <제1 안료 분산물의 조제>와 동일한 순서에 따라, 제2 안료 분산물 (4)를 조제했다.

[0558] [화학식 21]

고분자 화합물 (X4)



[0559]

[0560] 또한, 상기 고분자 화합물 (X4)는 일본 공개특허공보 2014-177614호의 기재를 참조하여 합성했다. 또한, 고분자 화합물 (X4)의 중량 평균 분자량은 6800이며, 산가는 81mgKOH/g이었다.

[0561] <중합성 조성물 (1)의 조제>

[0562] 상기 제1 안료 분산물 및 제2 안료 분산물 (1)을 혼합하여 안료 분산 조성물을 제조하고, 또한 중합성 화합물 등의 각종 성분을 첨가하여, 이하 조성의 중합성 조성물 (1)을 제조했다. 또한, 이하의 아크리큐어 RD-F8은 바인더 폴리머에 해당하고, SP값은 20MPa^{1/2}였다.

[0563] 타이타늄 블랙 (A-1) 10질량부

[0564] 고분자 화합물 (G1) 4.2질량부

[0565] 고분자 화합물 (X1) 2.2질량부

[0566] 아크리큐어 RD-F8(닛폰 쇼쿠바이(주), 고형분 40%, 용매: 프로필렌글라이콜모노메틸에터) 2.2질량부

[0567] 카야라드(KAYARAD) DPHA(닛폰 가야쿠) 5.4질량부

[0568] 이르가큐어 OXE02(바스프 재팬사제) 1.5질량부

[0569] 메가팍 F-781F(DIC 가부시기가이샤제, 합불소 폴리머형 계면활성제) 0.03질량부

[0570] 파라메톡시페놀 0.003질량부

[0571] 글리시독시옥틸트라이메톡시실레인 1.3질량부

[0572] 프로필렌글라이콜모노메틸에터아세테이트 30.8질량부

[0573] 아세트산 뷰틸 11.8질량부

[0574] 다이프로필렌글라이콜다이메틸에터 32.3질량부

[0575] <중합성 조성물 (2)의 조제>

[0576] 제2 안료 분산물 (1) 대신에, 제2 안료 분산물 (2)를 이용한 것 이외에는, 상기 <중합성 조성물 (1)의 조제>와 동일한 순서에 따라, 중합성 조성물 (2)를 조제했다.

[0577] 또한, 중합성 조성물 (1)과 중합성 조성물 (2)의 차는, 고분자 화합물 (X1) 대신에 고분자 화합물 (X2)를 이용하고 있는 점뿐이며, 각 성분의 함유비는 동일하다.

[0578] <중합성 조성물 (3)의 조제>

[0579] 제2 안료 분산물 (1) 대신에, 제2 안료 분산물 (3)을 이용한 것 이외에는, 상기 <중합성 조성물 (1)의 조제>와 동일한 순서에 따라, 중합성 조성물 (3)을 조제했다.

[0580] 또한, 중합성 조성물 (1)과 중합성 조성물 (3)의 차는, 고분자 화합물 (X1) 대신에 고분자 화합물 (X3)을 이용하고 있는 점뿐이며, 각 성분의 함유비는 동일하다.

- [0581] <중합성 조성물 (4) 조제>
- [0582] 제2 안료 분산물 (1) 대신에, 제2 안료 분산물 (4)를 이용한 것 이외에는, 상기 <중합성 조성물 (1)>과 동일한 순서에 따라, 중합성 조성물 (4)를 조제했다.
- [0583] 또한, 중합성 조성물 (1)과 중합성 조성물 (4)의 차는, 고분자 화합물 (X1) 대신에 고분자 화합물 (X4)를 이용하고 있는 점뿐이며, 각 성분의 함유비는 동일하다.
- [0584] <차광막의 제작>
- [0585] 상기에서 제작한 각 중합성 조성물을 IR 차단 필터의 입사면에 스핀 코트법에 의하여 코터·디벨로퍼 ACT(TEL제)를 이용하여 도포한 후, 100℃의 핫플레이트를 이용하여 120초간 가열 처리(프리베이킹)를 행함으로써, 건조 막두께가 4.5μm인 도포막을 형성했다. 그때의 스핀 코트의 회전 조건은, 제1 스텝: 300rpm으로 5초 회전, 제2 스텝: 50rpm으로 300초 회전으로 했다. 이어서, i선 스테퍼 노광 장치 FPA-3000i5+(캐논(Canon)(주)제)를 사용하여, 패턴이 평방 20μm인 아일랜드(Island) 패턴 마스크를 통과시켜 200mJ/cm²의 노광량으로 도포막을 노광했다.
- [0586] 그 후, 조사된 도포막이 형성되어 있는 IR 차단 필터에 대하여, 코터·디벨로퍼 ACT를 사용하고, 현상액으로서 테트라메틸암모늄하이드록사이드 0.03질량% 수용액을 이용하여 스핀 회전을 행하면서, 23℃에서 20초간의 현상을 행했다. 계속해서, 회전 장치에 의하여 IR 차단 필터를 회전수 50rpm으로 회전시키면서, 그 회전 중심의 상방으로부터 순수를 분출 노즐로부터 연속적으로 공급하여 린스 처리를 60초간 행하고, 또한 순수로 수세한 후, 클린 오븐 CLH-21CD(III)(고요 서모 시스템)를 이용하여, 산소 농도 <50ppm으로 150℃에서 60분간 경화 처리를 행하여, IR 차단 필터의 입사면에 차광막을 형성했다.
- [0587] 동일하게 하여 IR 차단 필터 상에 7.0mm×5.0mm, 폭 0.7mm의 액자 패턴의 차광막을 형성하여, 액자 패턴이 형성된 IR 차단 필터를 제작했다.
- [0588] 또한, 기관으로서 유리 기관을 이용하고, 노광 시에 마스크를 사용하지 않으며, 전체면 노광하는 것 이외에는 상기와 동일하게 하여 광학 농도(OD), 및 반사율 측정을 위한 기관을 제작했다.
- [0589] <각종 평가>
- [0590] (차광성: 광학 농도(OD)의 평가)
- [0591] 유리 기관 상에 제작된 차광막을 이용하여, 파장 영역 400~800nm에 있어서의 OD의 최솟값(ODmin)을 히타치 하이테크놀로지스사제 분광기 UV4100에 의하여 측정하여, 이하의 기준에 따라 평가했다.
- [0592] "1": OD의 최솟값이 1.5 이하인 경우
- [0593] "2": OD의 최솟값이 1.5 초과 2.5 이하인 경우
- [0594] "3": OD의 최솟값이 2.5 초과 3.0 이하인 경우
- [0595] "4": OD의 최솟값이 3.0 초과인 경우
- [0596] (반사성: 반사율의 평가)
- [0597] IR 차단 필터의 입사면 상의 차광막에, 입사 각도 5° 로 파장 영역 400~800nm의 광을 입사하고, 그 반사율을 히타치 하이테크놀로지스사제 분광기 UV4100에 의하여 측정하여, 이하의 기준에 따라 평가했다.
- [0598] "1": 최대의 반사율이 1% 이하인 경우
- [0599] "2": 최대의 반사율이 1% 초과 2% 이하인 경우
- [0600] "3": 최대의 반사율이 2% 초과 3% 이하인 경우
- [0601] "4": 최대의 반사율이 3% 초과 4% 이하인 경우
- [0602] "5": 최대의 반사율이 4% 초과인 경우
- [0603] (표면 조도의 평가)
- [0604] IR 차단 필터의 입사면 상의 차광막의 표면 조도를, 원자간력 현미경 디멘션 패스트 스캔(Dimension Fast Scan)

AFM(브루커(Bruker)제)를 이용하여 측정했다.

- [0605] (해상성 평가 1)
- [0606] 평방 20 μm 인 아일랜드 패턴을 갖는 샘플을 5개 준비하고, 각 패턴의 치수(한 변의 길이)를 측정 주사형 전자 현미경 S9260(히타치 하이테크놀로지스사제)에 의하여 측정하여, 이하의 평가를 행했다.
- [0607] "1": 5개 샘플의 측정에 의한 표준 편차의 3배의 값이 0.1 μm 이하인 경우
- [0608] "2": 5개 샘플의 측정에 의한 표준 편차의 3배의 값이 0.1 μm 초과 0.5 μm 이하인 경우
- [0609] "3": 5개 샘플의 측정에 의한 표준 편차의 3배의 값이 0.5 μm 초과 1.0 μm 이하인 경우
- [0610] "4": 5개 샘플의 측정에 의한 표준 편차의 3배의 값이 1.0 μm 초과인 경우
- [0611] "5": 5개 샘플의 측정 중 하나라도 패턴 박리 등에 의하여 해상되어 있지 않은 경우
- [0612] (해상성 평가 2)
- [0613] 액자 패턴의 차광막을 갖는 샘플을 5개 준비하고, 각 액자 패턴의 1변의 폭(0.7mm)에 대하여 미소 선평 측정 시스템 MT-3600LW(FLOVEL)에 의하여 측정하여, 이하의 평가를 행했다.
- [0614] "1": 5개 샘플의 측정에 의한 표준 편차의 3배의 값이 0.50 μm 이하인 경우
- [0615] "2": 5개 샘플의 측정에 의한 표준 편차의 3배의 값이 0.50 μm 초과 0.75 μm 이하인 경우
- [0616] "3": 5개 샘플의 측정에 의한 표준 편차의 3배의 값이 0.75 μm 초과 1.00 μm 이하인 경우
- [0617] "4": 5개 샘플의 측정에 의한 표준 편차의 3배의 값이 1.00 μm 초과인 경우
- [0618] "5": 5개 샘플의 측정 중 1회라도 패턴 박리, 패턴 손상 등에 의하여 해상되어 있지 않은 경우
- [0619] (배기 풍량 의존성(반사율): 반사율의 배기 풍량 의존성의 평가)
- [0620] 유리 기판 상에 각 중합성 조성물을 도포할 때, 코터·디벨로퍼 ACT의 배기 댐퍼를 조정하여, 코터 컵 중심 또한 스피너 척으로부터 높이 2cm의 위치에 있어서의 풍속을 열선식 풍속계 DT-8880(엠케이 사이언티픽)에 의하여 측정하고, 풍속을 0.2m/s, 0.3m/s, 또는 0.4m/s로 하여, 상기 순서에 의하여 차광막을 제작했다. 각 풍속 시에 제작한 차광막에 대하여, 입사 각도 5° 로 400~800nm의 영역에 대하여 최대가 되는 반사율(%Rmax)을 히타치 하이테크놀로지스사제 분광기 UV4100에 의하여 측정하여, 각 풍속(0.2m/s, 0.3m/s, 또는 0.4m/s)에서의 %Rmax 중 최대 %Rmax 및 최소 %Rmax를 선택하고, 이하의 기준에 따라 평가했다. 도포 시의 코터 컵 분위기의 온도는 25°C, 습도는 60%였다. 실용상, "1"~"3"이 바람직하다.
- [0621] "1": 각 풍속에서의 최대 %Rmax와 최소 %Rmax의 차가 0.3% 이하인 경우
- [0622] "2": 각 풍속에서의 최대 %Rmax와 최소 %Rmax의 차가 0.3% 초과, 0.5% 이하인 경우
- [0623] "3": 각 풍속에서의 최대 %Rmax와 최소 %Rmax의 차가 0.5% 초과 1.0% 이하인 경우
- [0624] "4": 각 풍속에서의 최대 %Rmax와 최소 %Rmax의 차가 1.0% 초과인 경우
- [0625] (습도 의존성(반사율): 반사율의 습도 의존성의 평가)
- [0626] 유리 기판 상에 각 중합성 조성물을 도포할 때, PAP10A1-K(상품명 오리온 기카이 가부시키가이샤제) 덕트를 사용하여 코터의 흡기측에 온도, 습도가 조정된 에어를 보냄으로써 코터 컵 분위기의 습도를 45%, 55%, 65%, 또는 75%로 하여, 상기 순서에 의하여 차광막을 제작했다. 온도는 23.5°C였다. 각 습도 시에 제작한 차광막에 대하여, 입사 각도 5° 로 400~800nm의 영역에 대하여 최대가 되는 반사율(%Rmax)을 히타치 하이테크놀로지스사제 분광기 UV4100에 의하여 측정하여, 각 습도(45%, 55%, 65%, 또는 75%)에서의 %Rmax 중의 최대 %Rmax 및 최소 %Rmax를 선택하고, 이하의 기준에 따라 평가했다. 도포 시의 코터 컵 분위기의 온도는 25°C, 코터 컵 중심 또한 스피너 척으로부터 높이 2cm의 위치에 있어서의 풍속은 0.3m/s였다. 실용상, "1"~"3"이 바람직하다.
- [0627] "1": 각 습도에서의 최대 %Rmax와 최소 %Rmax의 차가 0.3% 이하인 경우
- [0628] "2": 각 습도에서의 최대 %Rmax와 최소 %Rmax의 차가 0.3% 초과, 0.5% 이하인 경우
- [0629] "3": 각 습도에서의 최대 %Rmax와 최소 %Rmax의 차가 0.5% 초과 1.0% 이하인 경우

[0630] "4": 각 습도에서의 최대 %Rmax와 최소 %Rmax의 차가 1.0% 초과인 경우

[0631] (다이싱 공정에서의 손상 평가)

[0632] 얻어진 액자 패턴이 형성된 IR 차단 필터를, 다이싱(DFD6240, 디스코(DISCO)제)를 이용하여 개편화(個片化)했다. 블레이드에 의한 절단 후, 다이싱 공정에서 발생한 과편을 제거하기 위하여 다이싱의 부속 세정 기구에 의하여 세정을 행하고, 건조 후의 패턴을 배율 50배의 광학 현미경에 의하여 관찰하여, 개편화된 IR 차단 필터 상의 패턴(250개)에 대하여 패턴 손상의 발생 개수를 카운트하고, 하기의 기준에 의하여 평가했다.

[0633] "1": 손상 개수가 5개 미만

[0634] "2": 손상 개수가 5개 이상 10개 미만

[0635] "3": 손상 개수가 10개 이상 50개 미만

[0636] "4": 손상 개수가 50개 이상 100개 미만

[0637] "5": 손상 개수가 100개 이상

[0638] 또한, 비교예 2로서, 특허문헌 1의 실시예란에서 사용되고 있는 중합성 조성물을 이용하여 차광막을 제조하고, 각종 평가를 행했다.

[0639] [표 1]

표 1	제 1 분산제		제 2 분산제		평가							
	종류	SP 값 (MPa ^{1/2})	종류	SP 값 (MPa ^{1/2})	차광성	반사성 (%)	표면 조도	해상성 평가 1	해상성 평가 2	배기 풍량 의존성 (반사율)	습도 의존성 (반사율)	손상
실시예 1	고분자 화합물 (G1)	20	고분자 화합물 (X1)	17.5	4	1	210nm	1	1	1	1	1
실시예 2	고분자 화합물 (G1)	20	고분자 화합물 (X2)	18	4	1	180nm	1	2	2	1	1
실시예 3	고분자 화합물 (G1)	20	고분자 화합물 (X3)	18.5	4	2	90nm	2	3	3	2	2
비교예 1	고분자 화합물 (G1)	20	고분자 화합물 (X4)	19	4	4	15nm	2	4	1	1	5
비교예 2	특허문헌 1의 실시예란에 기재된 흑색 감방사선성 조성물 A				4	4	18nm	5	5	1	1	5

[0640]

[0641] 표 1에 나타내는 바와 같이, 본 발명의 안료 분산 조성물을 포함하는 중합성 조성물을 사용한 경우, 원하는 효과가 얻어지는 것이 확인되었다.

[0642] 특히, 제1 분산제의 SP값과 제2 분산제의 SP값의 차의 절댓값이 1.5MPa^{1/2} 초과인 경우, 손상이 발생하기 어려운 것이 확인되었다.

[0643] 한편, 소정의 관계를 충족시키지 않는 비교예 1 및 2에서는, 원하는 효과가 얻어지지 않았다.

[0644] <<실시예 B>>

[0645] [중합성 조성물의 패턴닝]

[0646] 상기로 얻어진 중합성 조성물 (1)을, 도쿄 일렉트론제 스핀 코터 ACT-8을 이용하여, 유리 웨이퍼 상에 300rpm으로 3분간 스핀 도포하고, 그 후, 핫플레이트 상에서 100℃로 2분간 가열 및 1분 냉각하여, 두께 5.0μm의 도포막을 형성했다.

[0647] 다음으로 도 8에 나타내는 패턴을 갖는 마스크를 이용하여, 백색 부위에 대응하는 영역을 i선 스테퍼(캐논(주) 제, FPA3000i5+)로 300mJ/cm²의 조건으로 스텝 앤드 리피트 노광을 도포막에 대하여 행했다.

[0648] 이어서, 노광 처리가 실시된 도포막에 대하여, 테트라메틸암모늄하이드록사이드 0.16질량% 수용액으로의 30초간의 퍼들 현상을 행했다. 그 후, 도포막에 대하여, 스트레이트 노즐로 순수 린스를 200rpm으로 20초간 실시했다. 그 후, 스핀 드라이를 행하여, 3000μm(내부 구멍 2000μm)의 패턴의 매트릭스를 얻었다.

[0649] 이어서, 클린 오븐 CLH-21CD(III)(고요 서모 시스템)를 이용하여, 포스트베이킹 처리를 실시하여, 패턴 형상의 차광막을 형성했다. 포스트베이킹 처리의 조건으로서는, 초기 온도: 23℃로부터 승온 레이트(rate): 10℃/min로 150℃까지 승온(약 13분)하고, 150℃에서 1시간 유지한 후, 40℃까지 자연 냉각했다(처리 시간 토탈 약 3시간 30분).

[0650] [패턴 형상의 확인]

[0651] 주사형 현미경(S4800 히타치 하이테크놀로지즈사제, 관찰 배율: 30.0K, 가속 전압: 2.0keV)을 이용하여, 얻어진

패턴 형상의 차광막의 단면 형상을 확인했다.

- [0652] 도 9에 나타내는 바와 같이, 패턴 단면으로부터 언더 컷은 약 5 μ m 정도 들어가 있었다.
- [0653] [보수막의 형성]
- [0654] 스핀 코터(도쿄 일렉트론제, ACT-8)를 이용하여, 패턴 형상의 차광막이 배치된 유리 웨이퍼 상에 하기 보수막 형성용 조성물 1을 600rpm으로 1분간 스핀 도포하고, 그 후, 핫플레이트 상에서 100 $^{\circ}$ C에서 2분간 가열(프레베이크 처리)하여, 패턴 형상의 차광막 주변을 매우도록 보수막(두께: 0.80 μ m)을 형성했다.
- [0655] (보수막 형성용 조성물 1)
- [0656] 유기 수지: 사이클로머 P(ACA)230AA(다이셀 가부시키키가이샤제 수지) 10.96wt%
- [0657] 계면활성제: 메가팍(Megafac) F-781F(합불소 폴리머형 계면활성제) 0.01wt%
- [0658] 용매: PGMEA 89.03wt%
- [0659] [패턴 형상의 확인]
- [0660] 주사형 현미경(S4800 히타치 하이테크놀로지스사제, 관찰 배율: 30.0K, 가속 전압: 2.0keV)을 이용하여, 상기 보수막을 형성한 차광막의 단면 형상을 확인했다.
- [0661] 도 10에 나타내는 바와 같이, 패턴 단면의 언더 컷은 보수막에 의하여 메워져 있었다.
- [0662] [에칭]
- [0663] 이어서, 드라이 에칭 장치(U621 히타치 하이테크놀로지스사제)를 이용하여, 이하 조건으로 드라이 에칭 처리를 실시하여, 보수막의 제거를 행했다.
- [0664] 에칭 실시 후, 보수막을 경화하기 위하여, 클린 오븐 CLH-21CD(III)(고요 서모 시스템)를 이용하여, 포스트베이킹 처리를 실시했다. 포스트베이킹 처리의 조건으로서는, 초기 온도: 23 $^{\circ}$ C로부터 승온 레이트: 10 $^{\circ}$ C/min로 150 $^{\circ}$ C까지 승온(약 13분)하고, 150 $^{\circ}$ C에서 1시간 유지한 후, 40 $^{\circ}$ C까지 자연 냉각했다(처리 시간 토탈 약 3시간 30분).
- [0665] (드라이 에칭 조건)
- [0666] 사용 장치: 히타치 하이테크놀로지스사제 U-621
- [0667] (매엽식 드라이 에칭, 애싱 장치)의 드라이 에칭 챔버 사용
- [0668] 처리 파라미터
- [0669] 압력: 2.0Pa
- [0670] 사용 가스: Ar/O₂=500/20(mL/min)
- [0671] 처리 온도: 50 $^{\circ}$ C
- [0672] 소스 파워: 800W
- [0673] 상부 바이어스/전극 바이어스=400/400(W)
- [0674] 처리 시간: 300sec
- [0675] [패턴 형상의 확인]
- [0676] 주사형 현미경(S4800 히타치 하이테크놀로지스사제, 관찰 배율: 30.0K, 가속 전압: 2.0keV)을 이용하여, 상기 에칭 처리 후의 차광막의 단면 형상을 확인했다.
- [0677] 도 11에 나타내는 바와 같이, 패턴 단면의 언더 컷이 없고, 또한 차광막이 마스크가 되어, 수직 형상으로 보수막이 에칭되어 있는 것이 확인되었다. 또, 에칭되어야 하는 영역의 잔사는 없고, 양호했다.
- [0678] [분광 투과율 측정, 반사율 측정]
- [0679] 에칭 처리에 의하여 차광막의 에칭 진행의 유무를, 투과 분광 특성(OD)으로 판단했다. 또한, 투과 분광 특성의 측정은, 히타치 하이테크놀로지스사제 분광기 UV4100(측정 범위: 400~1200nm)을 이용하여 실시했다. 도 12에 나

타내는 바와 같이, 에칭 처리 전후의 차광막의 투과 분광 특성의 큰 변화는 없고, 에칭 처리 후에도 차광막의 색상은 유지되는 것이 확인되었다. 보다 구체적으로는, 파장 450nm에 있어서의 에칭 처리 전의 차광막의 OD는 3.0이며, 파장 450nm에 있어서의 에칭 처리 후의 차광막의 OD는 3.0이었다.

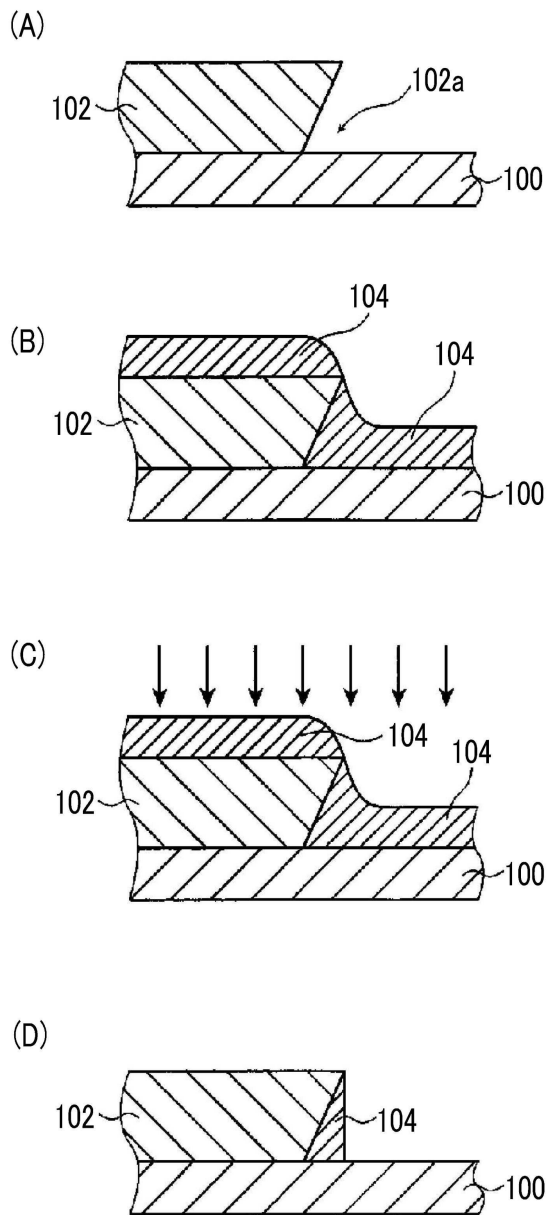
- [0680] 또, 에칭 처리 전후의 차광막의 반사율을 도 13에 나타낸다. 또한, 반사율의 측정은, 히타치 하이테크놀로지즈 사제 분광기 UV4100(측정 입사각: 5도, 측정 범위: 400~1200nm)을 이용하여 실시했다. 에칭 처리 전보다 에칭 처리 후는 더욱 저반사가 되어 있었다. 차광막의 최상층의 유기 성분이 제거되어, 표면 조도를 촉진시킨 것이라고 추측된다. 보다 구체적으로는, 파장 750nm에 있어서의 에칭 처리 전의 차광막의 반사율은 1.4%이며, 파장 750nm에 있어서의 에칭 처리 후의 차광막의 반사율은 0.8%였다.
- [0681] 상기와 같이, 400nm~1200nm의 영역에서, $OD \leq 3.0$ 이하, 반사율 $\leq 2.0\%$ 를 만족하는 패턴 형상 차광막을 형성할 수 있었다.
- [0682] [패턴의 신뢰성]
- [0683] 이상의 조작에 의하여, 패턴 형상 차광막을 얻은 후, 패턴 형상 차광막의 신뢰성 시험을 행했다. 그 결과, 신뢰성상 문제가 없는 패턴인 것을 알 수 있었다.
- [0684] 또한, 신뢰성 시험으로서는 이하와 같다.
- [0685] 먼저, 용매 내성의 평가로서, 패턴 형상 차광막을 PGMEA 용액에 10분간 침지시켰다. 그때, 차광막이 박리 및 패턴의 왜곡이 없었다.
- [0686] 또, 알칼리 내성의 평가로서, 테트라메틸암모늄하이드록사이드(TMAH)를 2.38질량%포함하는 수용액에 패턴 형상 차광막을 10분간 침지시켰다. 그때, 패턴 형상 차광막이 박리 및 패턴의 왜곡이 없었다.
- [0687] 또, 내열성의 평가로서, 핫플레이트 상에서 260℃에서 10분간의 가열 처리를 패턴 형상 차광막에 실시했다. 그 때, 패턴 형상 차광막의 변화는 없었다.
- [0688] 또, 내광성의 평가로서, 50만Lx·h 조사를 패턴 형상 차광막에 실시했다. 그때, 패턴 형상 차광막의 분광 투과율에 변화는 없었다.
- [0689] 또, 내세정성의 평가로서, 패턴 형상 차광막에 대하여, 10분간의 스펀 세정(50Pa의 압력, 노즐 거리 10mm, 에지(edge)(단)-에지로 10mm/s 노즐 가동)을 실시했다. 그때, 패턴 형상 차광막이 박리는 없었다.
- [0690] 또, 마찰 내성의 평가로서, 뱀코트트(BEMCOT)로 패턴 형상 차광막을 마찰시키는 처리를 실시했다. 그때, 뱀코트트에 분체의 부착이 없었고, 또한 패턴 형상 차광막의 손상도 없었다.

부호의 설명

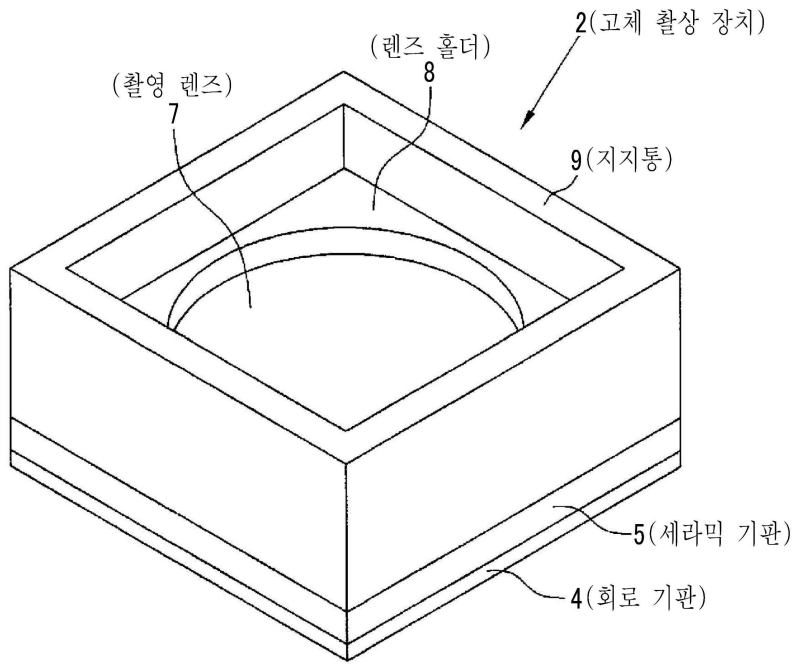
- [0691] 2, 20, 30, 40 고체 촬상 장치
- 3 CMOS 센서
- 4 회로 기관
- 5 고체 촬상 소자용 지지 기관
- 5a 개구
- 5b 내벽면
- 6 IR 차단 필터
- 7 촬영 렌즈
- 8 렌즈 홀더
- 9 지지통
- 11, 21, 31, 41, 102 차광막(차광층)
- 100 기관
- 104 보수막

도면

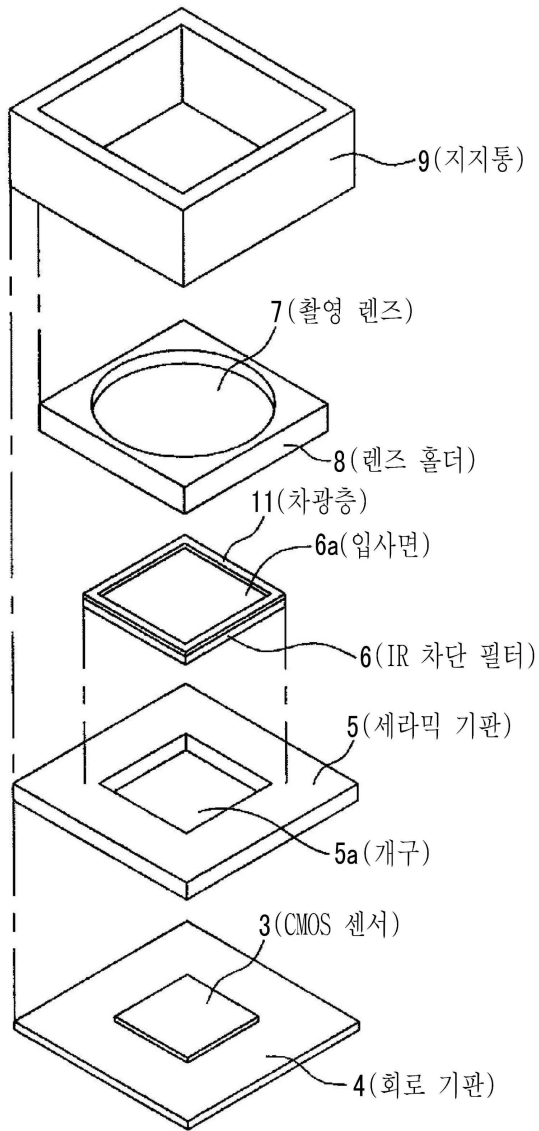
도면1



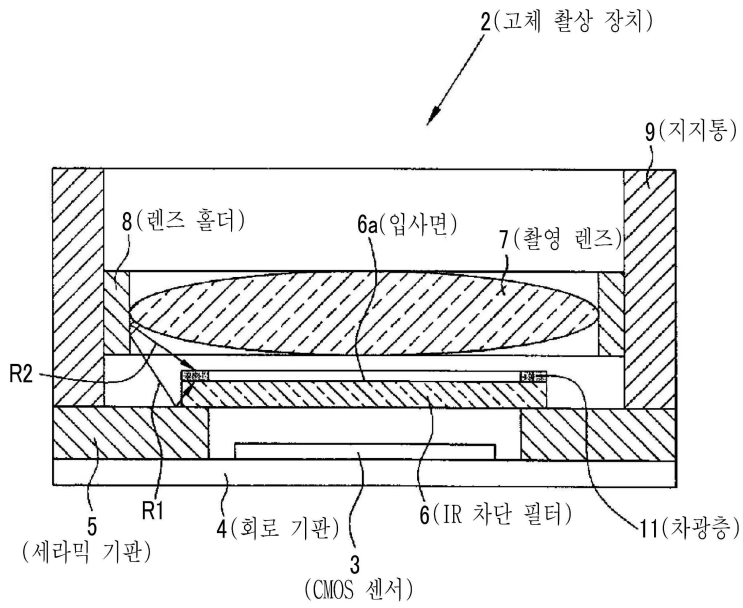
도면2



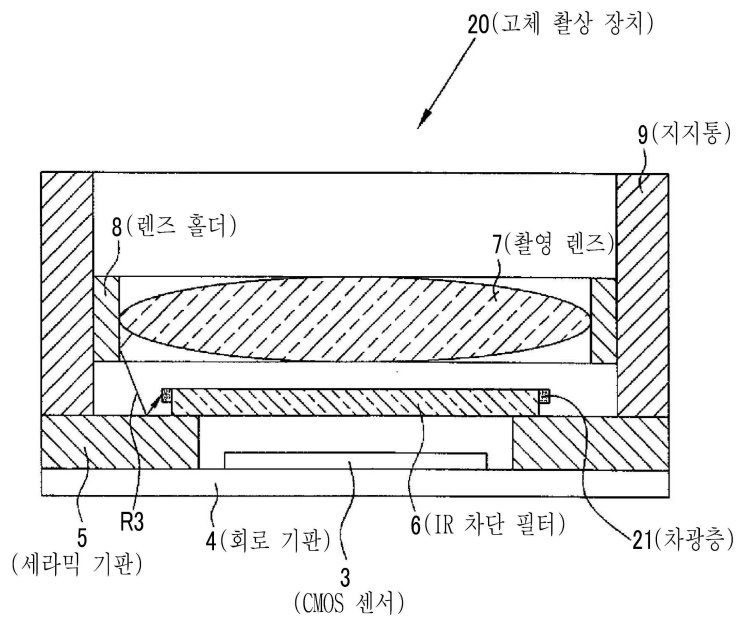
도면3



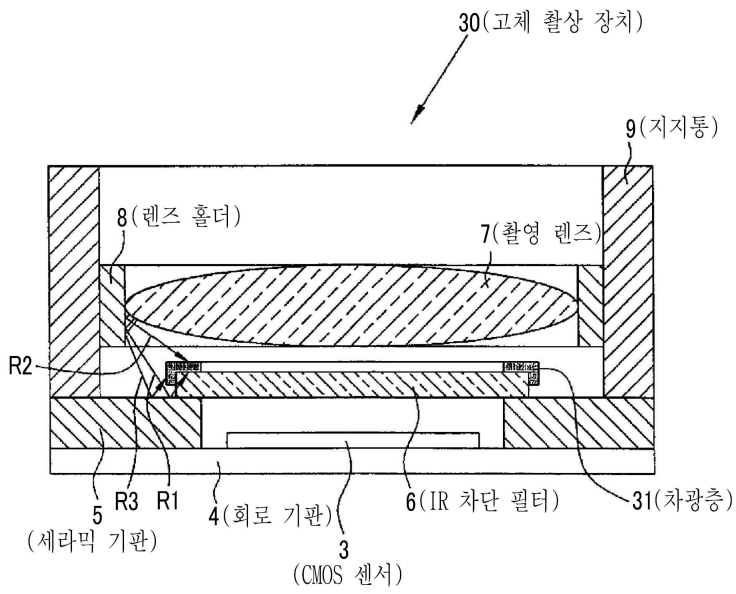
도면4



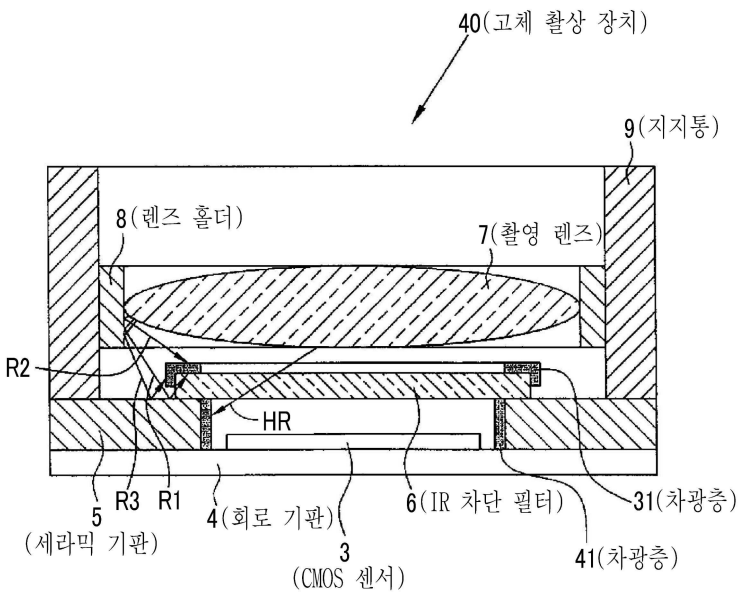
도면5



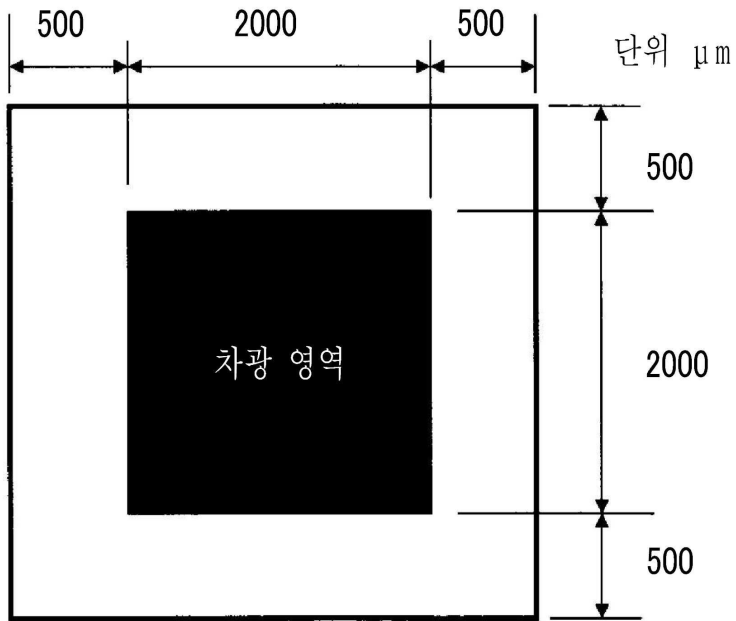
도면6



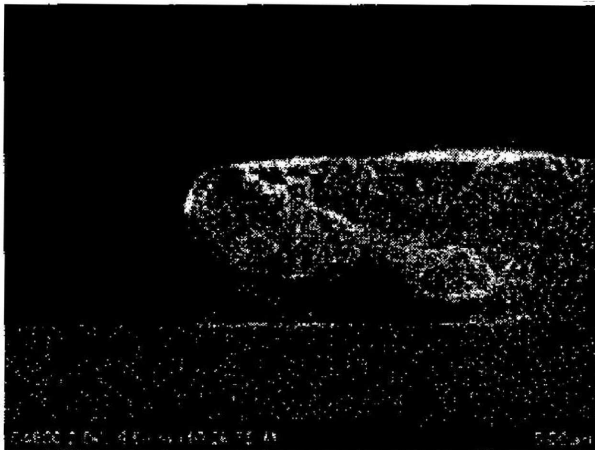
도면7



도면8



도면9

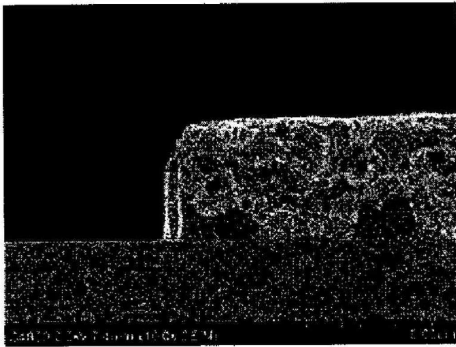


도면10

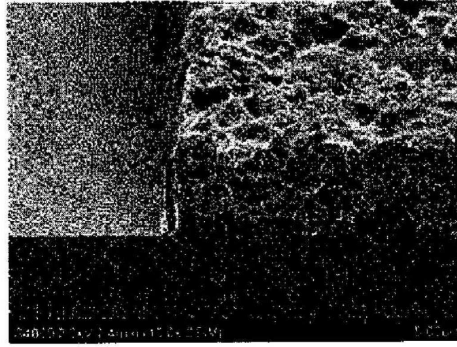


도면11

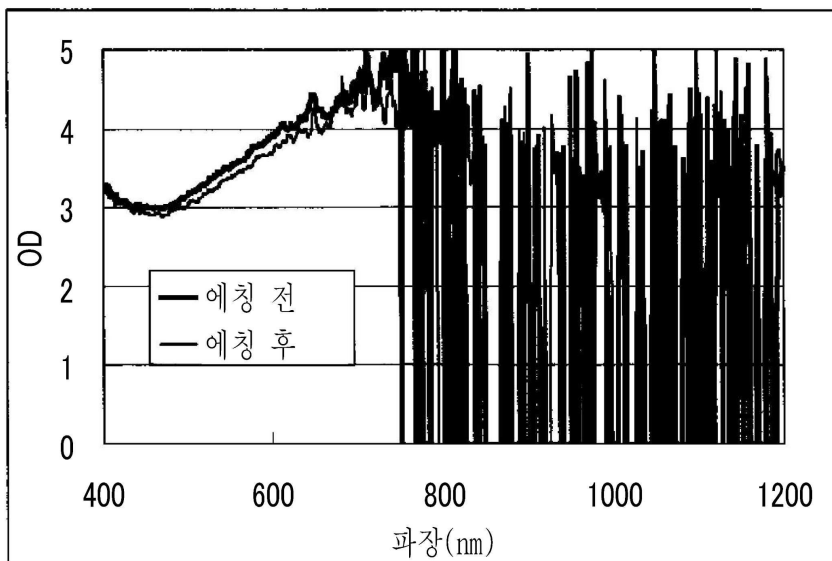
(A)



(B)



도면12



도면13

