



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110446952 A

(43)申请公布日 2019.11.12

(21)申请号 201880019470.9

(22)申请日 2018.03.14

(30)优先权数据

2017-070557 2017.03.31 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2019.09.19

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2018/009854 2018.03.14

(87)PCT国际申请的公布数据

W02018/180477 JA 2018.10.04

(71)申请人 富士胶片株式会社

地址 日本国东京都

(72)发明人 浜田大辅

(74)专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司 11021

代理人 曹阳

(51)Int.Cl.

G02B 5/22(2006.01)

G02B 1/118(2006.01)

G02B 5/00(2006.01)

G02B 5/20(2006.01)

G03F 7/004(2006.01)

G03F 7/039(2006.01)

H01L 27/146(2006.01)

H01L 27/144(2006.01)

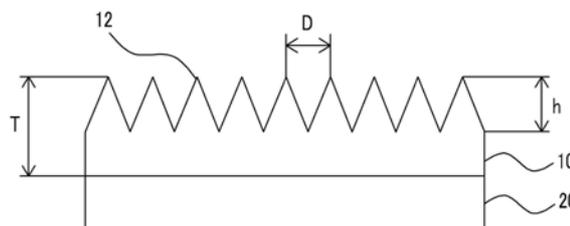
权利要求书1页 说明书38页 附图5页

(54)发明名称

着色膜及其制造方法、固体摄像元件

(57)摘要

本发明能够提供一种显示出优异的低反射性及耐光性的着色膜、着色膜的制造方法及固体摄像元件。着色膜为在表面具有凹凸结构的着色膜，凹凸结构的相邻的凸部之间的平均距离为1500nm以下，相邻的凸部之间的距离的标准偏差为10~300nm，凸部中95.00%以上满足式(1)。式(1) $3h/D \geq 1.0$ ， h 表示凸部的高度， D 表示相邻的凸部之间的平均距离。



1. 一种着色膜,其在表面具有凹凸结构,其中,
所述凹凸结构中的相邻的凸部之间的平均距离为1500nm以下,
所述相邻的凸部之间的距离的标准偏差为10nm~300nm,
所述凸部中的95.0%以上满足式(1):
式(1) $3h/D \geq 1.0$,
h表示该凸部的高度,D表示相邻的凸部之间的平均距离。
2. 根据权利要求1所述的着色膜,其中,
在波长400nm~700nm的范围内存在每1.0 μ m厚度的光学浓度达到0.5以上的波长。
3. 根据权利要求1或2所述的着色膜,其中,
所述相邻的凸部之间的平均距离为200nm~1500nm。
4. 根据权利要求1至3中任一项所述的着色膜,其中,
所述凹凸结构含有不满足所述式(1)的要件的凸部,
不满足所述式(1)的要件的凸部的密度为0.01个/cm²~10个/cm²。
5. 根据权利要求1至4中任一项所述的着色膜,其中,
所述相邻的凸部之间的距离的标准偏差为15nm~300nm。
6. 根据权利要求1至5中任一项所述的着色膜,其中,
所述相邻的凸部之间的距离的标准偏差为30nm~300nm。
7. 根据权利要求1至6中任一项所述的着色膜,其中,
所述凸部的3h/D的平均值为1.3以上。
8. 根据权利要求1至7中任一项所述的着色膜,其中,
所述凸部的形状为朝向前端缩径的形状。
9. 根据权利要求1至8中任一项所述的着色膜,其被用作光传感器上的遮光膜。
10. 一种着色膜的制造方法,其为权利要求1至8中任一项所述的着色膜的制造方法,其中,
通过纳米压印法或光刻法形成所述着色膜。
11. 根据权利要求10所述的着色膜的制造方法,其中,
当通过所述光刻法形成所述着色膜时,使用正型的着色膜形成用组合物。
12. 根据权利要求10所述的着色膜的制造方法,其中,
当通过所述光刻法形成所述着色膜时,经由开口部以六角状配置的掩模进行曝光。
13. 一种固体摄像元件,其含有权利要求1至8中任一项所述的着色膜。

着色膜及其制造方法、固体摄像元件

技术领域

[0001] 本发明涉及一种着色膜及其制造方法以及固体摄像元件。

背景技术

[0002] 以往,以遮光膜为代表的着色膜适用于各种用途。例如,在固体摄像元件中,为了防止产生噪声及提高画质等,遮光膜配置于其内部。

[0003] 关于着色膜,正在进行各种研究。例如,在专利文献1中,为了抑制表面反射,公开了在表面具有凹凸结构的遮光膜。

[0004] 以往技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:国际公开第2015/133431号

[0007] 另一方面,近年来,对着色膜所需的要求性能进一步提高。例如,关于着色膜,不仅要求低反射化,而且还要求即使在长时间照射有光的条件下,反射率也不会增加(以下,还将该特性称为“耐光性”)。即,要求低反射性及耐光性优异的着色膜。

[0008] 本发明人对专利文献1中所记载的着色膜(遮光膜)进行了研究的结果,关于低反射性及耐光性的兼容性需要进一步进行改善。

发明内容

[0009] 发明要解决的技术课题

[0010] 本发明的课题在于提供一种显示出优异的低反射性及耐光性的着色膜。

[0011] 并且,本发明的课题还在于提供一种着色膜的制造方法及固体摄像元件。

[0012] 用于解决技术课题的手段

[0013] 本发明人为了实现上述课题进行了深入研究的结果,发现了能够通过以下结构实现上述课题。

[0014] [1]一种着色膜,其在表面具有凹凸结构,其中,

[0015] 凹凸结构中的相邻的凸部之间的平均距离为1500nm以下,

[0016] 相邻的凸部之间的距离的标准偏差为10~300nm,

[0017] 凸部中95.0%以上满足式(1)。

[0018] 式(1) $3h/D \geq 1.0$

[0019] h表示凸部的高度,D表示相邻的凸部之间的平均距离。

[0020] [2]根据[1]所述的着色膜,其中,

[0021] 在波长400~700nm的范围内存在每1.0 μ m厚度的光学浓度达到0.5以上的波长。

[0022] [3]根据[1]或[2]所述的着色膜,其中,

[0023] 相邻的凸部之间的平均距离为200~1500nm。

[0024] [4]根据[1]至[3]中任一项所述的着色膜,其中,

[0025] 凹凸结构含有不满足式(1)的要件的凸部,

- [0026] 不满足式(1)的要件的凸部的密度为 $0.01\sim 10$ 个/ cm^2 。
- [0027] [5]根据[1]至[4]中任一项所述的着色膜,其中,
- [0028] 相邻的凸部之间的距离的标准偏差为 $15\sim 300\text{nm}$ 。
- [0029] [6]根据[1]至[5]中任一项所述的着色膜,其中,
- [0030] 相邻的凸部之间的距离的标准偏差为 $30\sim 300\text{nm}$ 。
- [0031] [7]根据[1]至[6]中任一项所述的着色膜,其中,
- [0032] 凸部的 $3h/D$ 的平均值为1.3以上。
- [0033] [8]根据[1]至[7]中任一项所述的着色膜,其中,
- [0034] 凸部的形状为朝向前端缩径的形状。
- [0035] [9]根据[1]至[8]中任一项所述的着色膜,其被用作光传感器上的遮光膜。
- [0036] [10]一种着色膜的制造方法,其为[1]~[8]中任一项所述的着色膜的制造方法,其中,
- [0037] 通过纳米压印法或光刻法形成着色膜。
- [0038] [11]根据[10]所述的着色膜的制造方法,其中,
- [0039] 当通过光刻法形成着色膜时,使用正型的着色膜形成用组合物。
- [0040] [12]根据[10]所述的着色膜的制造方法,其中,
- [0041] 当通过光刻法形成着色膜时,经由开口部以六角状配置的掩模进行曝光。
- [0042] [13]一种固体摄像元件,其含有[1]至[8]中任一项所述的着色膜。
- [0043] 发明效果
- [0044] 根据本发明,能够提供一种显示出优异的低反射性及耐光性的着色膜。
- [0045] 并且,根据本发明,能够提供一种着色膜的制造方法及固体摄像元件。

附图说明

- [0046] 图1为着色膜的一实施方式的剖视图。
- [0047] 图2为着色膜的一例的顶视图。
- [0048] 图3为着色膜的一例的顶视图。
- [0049] 图4为着色膜的一例的顶视图。
- [0050] 图5为表示固体摄像装置的构成例的概略剖视图。
- [0051] 图6为放大表示图5的摄像部的概略剖视图。
- [0052] 图7为表示红外线传感器的构成例的概略剖视图。

具体实施方式

- [0053] 以下,对本发明进行详细说明。
- [0054] 以下记载的构成要件的说明基于本发明的代表性实施方式而完成,但本发明并非限定于这些实施方式。
- [0055] 另外,在本说明书中,使用“~”所表示的数值范围是指将“~”的前后记载的数值作为下限值及上限值而含有的范围。
- [0056] 并且,在本说明书中的基团(原子团)的标记中,未标有经取代及未经取代的标记不仅包含不含取代基的基团,而且还包含含有取代基的基团。例如,“烷基”不仅包含不含取

代基的烷基(未经取代的烷基),而且还包含含有取代基的烷基(经取代的烷基)。

[0057] 并且,本说明书中的“活化光线”或“放射线”例如是指远紫外线、极紫外线(EUV: Extreme ultraviolet)、X射线及电子束等。并且,本说明书中,“光”是指活化光线及放射线。本说明书中的“曝光”只要没有特别指定,则不仅包含使用远紫外线、X射线及EUV等进行的曝光,而且还包含使用电子束及离子束等粒子射线进行的描画。

[0058] 并且,本说明书中,“(甲基)丙烯酸酯”表示丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯。并且,本说明书中,“(甲基)丙烯酸”表示丙烯酸及甲基丙烯酸。并且,本说明书中,“(甲基)丙烯酰基”表示丙烯酰基及甲基丙烯酰基。并且,本说明书中,“(甲基)丙烯酰胺”表示丙烯酰胺及甲基丙烯酰胺。并且,本说明书中,“单量体”的含义与“单体”的含义相同。单量体被区分为低聚物及聚合物,是指重量平均分子量为2,000以下的化合物。本说明书中,聚合性化合物是指含有聚合性基的化合物,可以为单量体,也可以为聚合物。聚合性基是指参与聚合反应的基团。

[0059] 由于本发明的着色膜在其表面上具有规定的凹凸结构,因此能够兼顾低反射性及耐光性。如下推测其原因。

[0060] 首先,凹凸结构的相邻的凸部之间的平均距离为1500nm以下,并且,满足式(1)的凸部为整个凸部中的95.0%以上,由此实现低反射性。并且,凸部之间的距离的标准偏差为10~300nm,由此无需降低低反射性便可提高耐光性。尤其,关于耐光性认为,通过标准偏差在规定的范围内,即使在照射有长时间的光时引起着色膜的形状变化时,也不易引起反射率的变动,可获得优异的耐光性。若标准偏差为10nm以上,则由于着色膜的形状的轻微变化而不易引起反射率的变动,且耐光性优异,若标准偏差为300nm以下,则能够将反射率抑制得更低。

[0061] <着色膜及其制造方法>

[0062] 本发明的着色膜为在表面具有凹凸结构的着色膜,且为如下着色膜:凹凸结构中的相邻的凸部之间的平均距离为1500nm以下,相邻的凸部之间的距离的标准偏差为10~300nm,凸部中95.0%以上满足式(1)。

[0063] 式(1) $3h/D \geq 1.0$

[0064] (h表示凸部的高度,D表示相邻的凸部之间的平均距离。)

[0065] 图1为着色膜的一实施方式的剖视图。着色膜10配置于基板20上。另外,基板20为任意部件,也可以没有。关于基板的详细内容在后面进行详细叙述。

[0066] 着色膜的表面(与基板20相反的一侧的表面)具有凹凸结构,将相邻的凸部12之间的距离设为D,将凸部12的高度设为h。

[0067] 在着色膜10中,通过以二维状配置多个凸部12而在其表面形成凹凸结构。对凸部的配置例将在后面进行叙述,但优选在规定周期内有规律地配置。

[0068] 并且,在图1中,凹凸结构形成于着色膜的其中一个表面(主表面),但也可以形成于两面。

[0069] 图1中仅记载有9个凸部12,但其数量不限于图1的方式。通常,凸部12的数量优选 $1.0 \times 10^5 \sim 1.0 \times 10^{15}$ 个/cm²,更优选 $1.0 \times 10^7 \sim 1.0 \times 10^{11}$ 个/cm²。

[0070] 凹凸结构中的相邻的凸部之间的平均距离为1500nm以下。其中,就低反射性及/或耐光性更优异的方面(以下,还简称为“就本发明的效果更优异的方面”)而言,优选200~

1500nm,更优选200~900nm。

[0071] 另外,上述平均距离为利用扫描型电子显微镜测量相邻的凸部之间的距离100点以上并对它们进行算术平均而得的值。另外,还一并算出了表示后述的相邻的凸部之间的距离的偏差的标准偏差 σ 。

[0072] 并且,相邻的凸部之间的距离是指一个凸部与最相邻的其他凸部之间的距离。

[0073] 并且,更具体而言,相邻的凸部之间的距离是指相邻的凸部之间的顶点之间的距离。即,表示一个凸部的顶点与最相邻的其他凸部的顶点之间的距离。另外,凸部的顶点是指在凸部内的最高点。但是,当凸部呈梯形形状等凸部的上部为平面状时,从着色膜的法线方向观察凸部,将凸部剖面的多边形形状的上表面(与基板20相反的一侧的表面)的外心作为顶点。

[0074] 相邻的凸部之间的距离的标准偏差为10~300nm,优选15~300nm,更优选30~300nm。

[0075] 凸部中95.0%以上满足式(1)。即,满足式(1)的凸部的比例相对于所有凸部数为95.0%以上。

[0076] 式(1) $3h/D \geq 1.0$

[0077] h表示凸部的高度,D表示相邻的凸部之间的平均距离。

[0078] 满足式(1)的凸部占大部分,由此可获得所期望的效果。

[0079] 另外,作为上述凸部的比例的计算方法,使用扫描型电子显微镜观察着色膜,任意选择1000个以上的凸部,求出每个凸部的高度,确认各凸部是否满足上述式(1)而计算所选择的凸部中的满足式(1)的凸部的比例(%)。

[0080] 满足式(1)的凸部的比例优选97.0%以上,优选大于99.0%。上限并无特别限制,可列举100%,小于100%的情况较多。

[0081] 并且,3h/D的平均值并无特别限制,就本发明的效果更优异的方面而言,优选1.0以上,更优选1.3以上,进一步优选1.5以上。上限并无特别限制,优选10.0以下,更优选5.0以下。

[0082] 3h/D的平均值是指,使用扫描型电子显微镜观察着色膜任意选择1000个以上的凸部求出每个凸部的3h/D并将它们进行算术平均而得的值。

[0083] 凸部的平均高度并无特别限制,就本发明的效果更优异的方面而言,优选100~3000nm,更优选200~1500nm。

[0084] 凸部的平均高度是指,使用扫描型电子显微镜观察着色膜任意选择1000个以上的凸部求出每个凸部的高度h并将它们进行算术平均而得的值。

[0085] 凸部的形状并无特别限制,例如可列举多边柱状、多棱锥形状、圆锥形状或椭圆锥形状。其中,就本发明的效果更优异的方面而言,优选凸部朝向前端缩径的形状,具体而言,优选多棱锥形状、圆锥形状或椭圆锥形状。

[0086] 就本发明的效果更优异的方面而言,凹凸结构含有不满足式(1)的要件的凸部,并且不满足式(1)的要件的凸部的密度优选为0.01~10个/cm²,更优选为1~10个/cm²,进一步优选为2~10个/cm²。

[0087] 另外,作为不满足上述式(1)的要件的凸部的密度的计算方法,使用扫描型电子显微镜观察着色膜,任意选择5个1cm×1cm的观察面,算出各观察面的不满足式(1)的要件的

凸部的数量,将它们进行算术平均,由此算出上述凸部的密度。

[0088] 着色膜的凹凸结构中的凸部的配置模式只要满足上述要件,则并无特别限制,例如可列举,如图2所示以六角状配置有凸部12a的方式、如图3所示以方格花纹状配置有凸部12b的方式、及如图4所示以岛状(岛屿状。优选方格状。)配置有凸部12c的方式。

[0089] 另外,图2~图4为着色膜的顶视图,在任一图中,凸部为四边形状,对该方式没有限定,当从着色膜的法线方向观察时,凸部可以为圆形状,也可以为椭圆形状。

[0090] 着色膜的平均厚度并无特别限制,就本发明的效果更优异的方面而言,优选0.2~3.0 μm ,更优选0.6~1.5 μm 。

[0091] 另外,如图1的T所示,着色膜的厚度是指,从凸部的顶点到着色膜的与具有凹凸结构的一侧的表面相反的一侧的表面之间的距离。并且,上述平均厚度是测量着色膜的任意10点以上的厚度并将它们进行算术平均来计算。

[0092] 就本发明的效果更优异的方面而言,着色膜中,优选在波长400~700nm的范围内具有每1.0 μm 厚度的光学浓度达到0.5以上(优选1.0以上)的波长。另外,上限值并无特别限制,优选10以下。

[0093] 并且,就本发明的效果更优异的方面而言,波长400~700nm的所有波长下,优选每1.0 μm 厚度的光学浓度为0.5以上,更优选1.0以上。另外,上限值并无特别限制,优选10以下。

[0094] 着色膜的制造方法并无特别限制,可列举公知的方法。其中,就制造适合性更优异的方面而言,优选通过纳米压印法或光刻法形成着色膜的方法。

[0095] 纳米压印法是指,在将形成有规定的凹凸结构的铸模按压到着色膜形成用组合物膜上的状态下,通过光及热等使着色膜形成用组合物膜固化,并通过将铸模的凹凸结构转印到着色膜形成用组合物膜而制造着色膜的方法。

[0096] 铸模的凹凸结构的制作方法能够采用公知的方法。

[0097] 并且,在使着色膜形成用组合物膜固化之后,根据需要可以对着色膜实施显影处理。

[0098] 作为形成着色膜形成用组合物膜的方法,可列举后述的光刻法中进行说明的着色膜形成用组合物膜形成工序中叙述的方法。

[0099] 作为显影处理的方法,可列举后述的光刻法中进行说明的显影处理的方法。

[0100] 作为光刻法,可列举,在基板上形成着色膜形成用组合物膜,对着色膜形成用组合物膜实施曝光处理,并对被施以曝光处理的着色膜形成用组合物膜实施显影处理的方法。

[0101] 以下,对各工序的顺序进行详细说明。

[0102] (着色膜形成用组合物膜形成工序)

[0103] 着色膜形成用组合物膜形成工序为使用后述的着色膜形成用组合物来形成着色膜形成用组合物膜的工序。作为本工序的方法,例如可列举,将着色膜形成用组合物涂布于基板上而形成着色膜形成用组合物膜的方法。

[0104] 关于本工序中所使用的着色膜形成用组合物,将在后面进行详细说明,可以为所谓正型及负型中的任一组合物。

[0105] 基板的种类并无特别限制,当将着色膜应用于固体摄像元件时,例如可列举硅基板,当用作彩色滤光片(含有固体摄像元件用彩色滤光片)时,可列举玻璃基板(玻璃晶圆)

等。

[0106] 作为在基板上涂布着色膜形成用组合物的方法,可列举旋涂法、狭缝涂布法、喷墨法、喷雾涂布法、旋转涂布法、流延涂布法、辊涂法及网版印刷法。

[0107] 涂布于基板上的着色膜形成用组合物膜通常在70~150℃且1~4分钟左右的条件下进行干燥。

[0108] (曝光工序)

[0109] 在曝光工序为通过具有图案状的开口部的光掩模对所形成的着色膜形成用组合物膜照射活化光线或放射线而进行曝光的工序。曝光优选通过放射线的照射进行,优选使用g射线、h射线及i射线等紫外线。并且,作为光源,优选高压汞灯。照射强度并无特别限制,通常优选5~2500mJ/cm²,更优选5~1500mJ/cm²,进一步优选10~1000mJ/cm²。

[0110] 另外,能够通过改变掩模的种类来调整凸部的配置位置。例如,通过使用以六角状配置有开口部的掩模对着色膜形成用组合物膜实施曝光处理,从而能够制造具有以六角状配置的凸部的着色膜。

[0111] (显影工序)

[0112] 显影工序为使用显影液对经曝光的着色膜形成用组合物膜实施显影处理的工序。当着色膜形成用组合物为负型时,使曝光部固化并在后述的显影处理中去除未曝光部。并且,当着色膜形成用组合物为正型时,在后述的显影处理中去除曝光部。

[0113] 显影液的种类并无特别限制,例如可列举碱性显影液及含有有机溶剂的显影液。

[0114] 显影条件并无特别限制,显影温度优选20~40℃,显影时间优选20~180秒钟。

[0115] 碱性显影液(碱性水溶液)并无特别限制,作为无机碱性显影液中所含有的碱性化合物,例如可列举氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠、碳酸氢钠、硅酸钠及偏硅酸钠等。

[0116] 无机碱性水溶液中上述化合物的含量并无特别限制,相对于碱性水溶液的总质量,优选0.001~10质量%,更优选0.005~0.5质量%。

[0117] 并且,作为有机碱性显影液中所含有的碱性化合物,可列举氨、乙胺、二乙胺、二甲基乙醇胺、四甲基氢氧化铵、四乙基氢氧化铵、四丙基氢氧化铵、四丁基氢氧化铵、苄基三甲基氢氧化铵、胆碱、吡咯、哌啶、及1,8-二氮杂双环-[5,4,0]-7-十一碳烯等。

[0118] 有机碱性水溶液中上述化合物的含量并无特别限制,相对于碱性水溶液的总质量,优选0.001~10质量%,更优选0.005~0.5质量%。

[0119] 碱性水溶液中可以含有例如甲醇及乙醇等水溶性有机溶剂。并且,碱性水溶液中也可以含有表面活性剂。

[0120] 另外,使用这些碱性水溶液作为显影液的情况下,优选显影后用纯水清洗(冲洗)着色膜。

[0121] 另外,基于光刻法的着色膜的制造方法可以包含其他工序。

[0122] 作为其他工序,例如可列举基材的表面处理工序、预加热工序(预烘烤工序)及后加热工序(后烘烤工序)等。

[0123] 作为上述预加热工序及后加热工序中的加热温度,优选80~300℃。作为预加热工序及后加热工序中的加热时间,优选30~300秒钟。

[0124] 上述中,作为着色膜的制造方法,对纳米压印法及光刻法进行了叙述,但着色膜也可以通过其他方法来制造。例如,也能够通过形成后述的着色膜形成用组合物的固体膜并

经由规定的掩模对固体膜实施蚀刻处理来形成具有规定的凹凸结构的着色膜。

[0125] <着色膜形成用组合物>

[0126] (着色剂)

[0127] 着色膜形成用组合物通常含有着色剂。

[0128] 着色剂为选自包括颜料及染料的组中的至少一种。

[0129] 相对于着色膜形成用组合物的总固体成分,上述着色剂的含量优选30质量%以上,更优选40质量%以上。上限值并无特别限制,相对于着色膜形成用组合物的总固体成分,优选80质量%以下。

[0130] (颜料)

[0131] 颜料的种类并无特别限制,可列举公知的无机颜料及/或有机颜料。

[0132] 无机颜料的种类并无特别限制,可列举公知的无机颜料。

[0133] 作为无机颜料,例如可列举锌白、铅白、锌钡白、氧化钛、氧化铬、氧化铁、沉降性硫酸钡及重晶石粉、铅丹、氧化铁红、黄铅、锌黄(铬酸锌钾(zinc potassium chromate)、四碱式铬酸锌(zinc tetroxy chromate))、群青、普鲁士蓝(亚铁氰化钾(potassium ferrocyanide))、锆石灰、镉黄、铬钛黄、铬绿、孔雀绿、维多利亚绿、深蓝色(与普鲁士蓝无关)、钒钴蓝、铬锡红、锰红及橙红等。并且,作为黑色的无机颜料,可列举含有选自包括Co、Cr、Cu、Mn、Ru、Fe、Ni、Sn、Ti及Ag的组中的至少一种金属元素的金属氧化物、金属氮化物及金属氧氮化物等。

[0134] 就即使含量少也可获得能够形成具有高光学浓度的着色膜的着色膜形成用组合物的方面而言,作为无机颜料,优选碳黑、钛黑或金属颜料等(以下,还将这些统称为“黑色颜料”)。作为金属颜料,例如可列举含有选自包括Nb、V、Co、Cr、Cu、Mn、Ru、Fe、Ni、Sn、Ti及Ag的组中的至少一种金属元素的金属氧化物、金属氮化物及金属氧氮化物等。

[0135] 作为无机颜料,优选选自包括氮化钛、氧氮化钛、氮化铌、氮化钒、含有银的金属颜料、含有锡的金属颜料及含有银及锡的金属颜料的组中的至少一种,更优选选自包括氮化钛、氧氮化钛、氮化铌及氮化钒的组中的至少一种。另外,上述氮化铌及氮化钒可以为氧氮化铌及氧氮化钒。

[0136] 另外,作为碳黑的具体例,可列举作为市售品的C.I.颜料黑7等。

[0137] 着色膜形成用组合物除了上述颜料以外还可以含有具有红外线吸收性的颜料。

[0138] 作为具有红外线吸收性的颜料,优选钨化合物或金属硼化物,其中,就在红外区域的波长下的遮光性优异的方面而言,更优选钨化合物。

[0139] 这些颜料可以并用两种以上,并且,也可以与后述的染料并用。为了提高所希望的波长区域的遮光性,例如可列举在黑色颜料或具有红外线遮光性的颜料中混合红色、绿色、黄色、橙色、紫色及蓝色等彩色颜料或后述的染料的方式。优选在黑色颜料或具有红外线遮光性的颜料中混合红色颜料或红色染料、或者紫色颜料或紫色染料,更优选在黑色颜料或具有红外线遮光性的颜料中混合红色颜料。

[0140] 可以进一步在上述着色膜形成用组合物中添加后述的近红外线吸收剂或红外线吸收剂。

[0141] 作为黑色颜料,优选钛黑或氧氮化铌。钛黑为含有钛原子的黑色粒子。其中,优选低阶氧化钛、氧氮化钛或氮化钛。关于钛黑,能够根据提高分散性及抑制凝聚性等目的对其

表面进行修饰。具体而言,钛黑可以被氧化硅、氧化钛、氧化锆、氧化铝、氧化镁或氧化锆包覆。并且,也可以由日本特开2007-302836号公报中所示的拨水性物质来处理钛黑。

[0142] 钛黑典型地为钛黑粒子,优选每个粒子的一次粒径及平均一次粒径均较小的粒子。氧氮化铌也相同。

[0143] 具体而言,以平均一次粒径计优选10~45nm范围的粒子。

[0144] 另外,颜料的平均一次粒径能够使用透射型电子显微镜(Transmission Electron Microscope,TEM)进行测量。作为透射型电子显微镜,例如可列举Hitachi High-Technologies Corporation制造的透射型显微镜HT7700。

[0145] 本说明书中,关于颜料的平均一次粒径,测量利用透射型电子显微镜获得的粒子图像的最大长度(Dmax:粒子图像的轮廓上的2点中的最大长度)及最大长度的垂直长度(DV-max:用与最大长度平行的2条直线夹着图像时,垂直地连结2条直线之间的最短长度),将其相乘平均值(Dmax×DV-max)1/2作为粒径。通过该方法测量100个粒子的粒径,并算出其算术平均值。

[0146] 钛黑及氧氮化铌的比表面积并无特别限制,为了使以拨水剂对钛黑及氧氮化铌进行表面处理之后的拨水性成为规定的性能,以BET(Brunauer,Emmett,Teller)法测量的值优选5~150m²/g,更优选20~120m²/g。

[0147] 作为钛黑的市售品的例子,可列举钛黑10S、12S、13R、13M、13M-C、13R-N、13M-T(商品名称,Mitsubishi Materials Corporation制)、Tilack D(商品名称,Ako Kasei Co.,Ltd.制)、及氮化钛50nm(商品名称,Wako Pure Chemical Industries,Ltd.制)等。

[0148] 进而,优选含有钛黑作为包含钛黑及Si原子的被分散体。

[0149] 该方式中,钛黑在着色膜形成用组合合物中作为被分散体而含有,被分散体中的Si原子与Ti原子的含有比(Si/Ti)以质量换算,优选0.05以上,更优选0.05~0.5,进一步优选0.07~0.4。

[0150] 其中,上述被分散体包含钛黑为一次粒子的状态和凝聚体(二次粒子)的状态这两者。

[0151] 为了变更被分散体的Si/Ti(例如,设为0.05以上),能够利用如下方法。

[0152] 首先,通过利用分散机分散氧化钛与二氧化硅粒子来获得分散物,并在高温(例如,850~1000℃)下对该分散物进行还原处理,由此能够将钛黑粒子作为主成分,获得含有Si与Ti的被分散体。上述还原处理还能够在氨等还原性气体的气氛下进行。

[0153] 作为氧化钛,可列举TT0-51N(商品名称,Ishihara Sangyo Kaisha,Ltd.制)等。

[0154] 作为二氧化硅粒子的市售品,可列举AEROSIL(注册商标)90、130、150、200、255、300、380(商品名称,Evonik Japan Co.,Ltd.制)等。

[0155] 氧化钛与二氧化硅粒子的分散可使用分散剂。作为分散剂,可列举后述的分散剂一栏中说明的分散剂。

[0156] 上述分散可以在溶剂中进行。作为溶剂,可列举水、有机溶剂。作为有机溶剂的例示,可列举后述的有机溶剂一栏中说明的有机溶剂。

[0157] 调整Si/Ti而得的钛黑例如能够通过日本特开2008-266045号公报的0005段及0016~0021段中所记载的方法来制作。

[0158] 含有钛黑及Si原子的被分散体中,钛黑能够使用上述的物质。

[0159] 并且,该被分散体中,为了调整分散性、着色性等,可以与钛黑一同将选自Cu、Fe、Mn、V及Ni等的复合氧化物、氧化钴、氧化铁、碳黑及苯胺黑等的黑色颜料组合一种或两种以上而使用。

[0160] 此时,优选由钛黑构成的被分散体占有所有被分散体中的50质量%以上。

[0161] 并且,该被分散体中,为了调整遮光性,在无损本发明的效果的前提下,可根据需要与钛黑一同并用其他着色剂(有机颜料和/或染料等)。

[0162] 以下,关于向被分散体导入Si原子时所使用的材料进行叙述。向被分散体导入Si原子时,使用二氧化硅等含Si物质即可。

[0163] 作为可使用的二氧化硅,可列举沉淀二氧化硅、烟雾状二氧化硅、胶体二氧化硅及合成二氧化硅等。

[0164] 进而,若二氧化硅粒子的粒径为小于形成了着色膜时的膜厚的粒径,则遮光性更优异,因此作为二氧化硅粒子优选使用微粒子类型的二氧化硅。另外,作为微粒子类型的二氧化硅的例子,例如可列举日本特开2013-249417号公报的0039段中记载的二氧化硅,该内容引入本说明书中。

[0165] 并且,作为颜料,还能够使用钨化合物及金属硼化物。

[0166] 以下,对钨化合物及金属硼化物进行详细说明。

[0167] 钨化合物及金属硼化物为对于红外线(波长约为800~1200nm的光)的吸收高(即,对于红外线的遮光性(遮蔽性)高)而对于可见光的吸收低的红外线遮蔽材料。因此,着色膜形成用组合物通过含有钨化合物和/或金属硼化物,能够形成红外区域中的遮光性高且可见光区域中的透光性高的着色膜。

[0168] 并且,钨化合物及金属硼化物的吸收也小于图像形成时的高压汞灯、KrF及比ArF等的曝光中所使用的可见范围的短波的光。

[0169] 作为钨化合物,可列举氧化钨系化合物、硼化钨系化合物及硫化钨系化合物等,优选以下述式(组成式)(I)表示的氧化钨系化合物。

[0170] $M_xW_yO_z \cdots \cdots$ (I)

[0171] 式中,M表示金属,W表示钨,O表示氧。 x 、 y 及 z 满足下述:

[0172] $0.001 \leq x/y \leq 1.1$

[0173] $2.2 \leq z/y \leq 3.0$

[0174] 作为M的金属,例如可列举碱金属、碱土类金属、Mg、Zr、Cr、Mn、Fe、Ru、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Al、Ga、In、Tl、Sn、Pb、Ti、Nb、V、Mo、Ta、Re、Be、Hf、Os及Bi等,优选碱金属。M的金属可以是一种,也可以是两种以上。

[0175] M优选为碱金属,更优选为Rb或Cs,进一步优选为Cs。

[0176] 通过 x/y 为0.001以上,能够充分遮蔽红外线,通过为1.1以下,能够更可靠地避免在钨化合物中生成杂质相。

[0177] 通过 z/y 为2.2以上,能够进一步提高作为材料的化学稳定性,通过 z/y 为3.0以下,能够充分遮蔽红外线。

[0178] 作为以上述(I)表示的氧化钨系化合物的具体例,可列举 $Cs_{0.33}WO_3$ 、 $Rb_{0.33}WO_3$ 、 $K_{0.33}WO_3$ 及 $Ba_{0.33}WO_3$ 等,优选 $Cs_{0.33}WO_3$ 或 $Rb_{0.33}WO_3$,更优选 $Cs_{0.33}WO_3$ 。

[0179] 优选钨化合物为微粒子。钨微粒子的平均一次粒径优选为800nm以下,更优选为

400nm以下,进一步优选为200nm以下。通过平均一次粒径在这些范围,钨微粒子由于光散射而变得不易遮断可见光,因此能够进一步提高可见光区域中的透光性。从避免光散射的观点考虑,平均一次粒径越小越优选,但从制造时的容易处理性等理由考虑,钨微粒子的平均一次粒径通常为1nm以上。

[0180] 并且,钨化合物能够使用两种以上。

[0181] 钨化合物能够作为市售品获得,例如能够通过通过在惰性气体气氛或还原性气体气氛中对钨化合物进行热处理的方法来获得氧化钨系化合物(参考日本专利第4096205号公报)。

[0182] 并且,氧化钨系化合物例如还能够作为Sumitomo Metal Mining Co.,Ltd.制造的YMF-02等钨微粒子的分散物来获得。

[0183] 并且,作为金属硼化物,可列举硼化镧(LaB₆)、硼化镨(PrB₆)、硼化钕(NdB₆)、硼化铈(CeB₆)、硼化钇(YB₆)、硼化钛(TiB₂)、硼化锆(ZrB₂)、硼化铪(HfB₂)、硼化钒(VB₂)、硼化钽(TaB₂)、硼化铬(CrB、CrB₂)、硼化钼(MoB₂、Mo₂B₅、MoB)及硼化钨(W₂B₅)等的一种或两种以上,优选硼化镧(LaB₆)。

[0184] 优选金属硼化物为微粒子。金属硼化物微粒子的平均一次粒径优选为800nm以下,更优选为300nm以下,进一步优选为100nm以下。通过平均一次粒径在这些范围,金属硼化物微粒子由于光散射而变得不易遮断可见光,因此能够更加提高可见光区域中的透光性。从避免光散射的观点考虑,平均一次粒径越小越优选,但从制造时的容易处理性等理由考虑,金属硼化物微粒子的平均一次粒径通常为1nm以上。

[0185] 并且,金属硼化物能够使用两种以上。

[0186] 金属硼化物能够作为市售品获得,例如还能够作为Sumitomo Metal Mining Co.,Ltd.制造的KHF-7等金属硼化物微粒子的分散物来获得。

[0187] 并且,作为无机颜料,也能够使用含有Fe原子的含氮化钛粒子。制造含氮化钛粒子时通常使用气相反应法,具体而言可列举电炉法及热等离子体法等。在这些制造方法中,就杂质的混入少的方面而言,从粒径容易一致的方面及生产性高的方面等原因,优选热等离子体法。

[0188] 作为热等离子体的产生方法,可列举直流电弧放电、多相电弧放电、高频(RF)等离子体及混合等离子体等,优选来自电极的杂质的混入少的高频等离子体。作为基于热等离子体法的含氮化钛粒子的具体的制造方法,例如可列举如下方法等:通过高频热等离子体使钛粉末蒸发,将氮气作为载气导入到装置内,并在冷却过程中将钛粉末氮化,从而合成含氮化钛粒子。另外,热等离子体法并不限定于上述。

[0189] 作为含氮化钛粒子的制造方法,并无特别限定,能够参考国际公开第2010/147098号的0037~0089段中所记载的制造方法。例如,代替国际公开第2010/147098号的Ag粉末,能够通过使用含有后述的Fe的成分及/或含有Si的成分,并将该成分与钛粉末材料(钛粒子)混合而成的物质作为原料来制造着色膜形成用组合中所含的含氮化钛粒子。

[0190] 在此,使含氮化钛粒子含有Fe原子的方法并无特别限定,例如可列举在获得用作含氮化钛粒子的原料的钛粒子的阶段中导入Fe原子的方法。更详细而言,通过还原法等制造钛时,作为反应容器,使用由不锈钢等含有Fe原子的材料构成的反应容器,或者作为破碎钛时的冲压机及粉碎机的材料使用含有Fe原子的反应容器,由此能够使Fe原子附着于钛粒

子的表面。

[0191] 并且,含氮化钛粒子的制造中利用热等离子体法时,除了作为原料的钛粒子以外,添加Fe粒子及Fe氧化物等成分,并通过热等离子体法使这些氮化,由此能够使含氮化钛粒子含有Fe原子。

[0192] 另外,含氮化钛粒子中包含的Fe原子可以以离子、金属化合物(也含有络合物)、金属间化合物、合金、氧化物、复合氧化物、氮化物、氧氮化物、硫化物及氧硫化物等任一方式来包含。并且,含氮化钛粒子中包含的Fe原子可作为晶格间位置的杂质而存在,也可在晶界以非晶状态作为杂质而存在。

[0193] 含氮化钛粒子中的Fe原子的含量相对于含氮化钛粒子总质量,优选超过0.001质量%且小于0.4质量%,更优选0.01~0.2质量%,进一步优选0.02~0.1质量%。在此,含氮化钛粒子中的Fe原子的含量通过ICP(Inductively Coupled Plasma;高频电感耦合等离子体)发光分光分析法进行测量。

[0194] 含氮化钛粒子优选进一步含有Si原子(硅原子)。由此,进一步提高着色膜的图案形成性。

[0195] 含氮化钛粒子中的Si原子的含量相对于含氮化钛粒子总质量优选超过0.002质量%且小于0.3质量%,更优选0.01~0.15质量%,进一步优选0.02~0.1质量%。含氮化钛粒子中的Si原子的含量通过与上述Fe原子相同的方法进行测量。

[0196] 作为使含氮化钛粒子含有Si原子的方法并无特别限定,例如可列举在获得用作含氮化钛粒子的原料的钛粒子的阶段中导入Si原子的方法。更详细而言,通过还原法等制造钛时,作为反应容器,使用由含有Si原子的材料构成的反应容器,或者作为破碎钛时的冲压机及粉碎机的材料使用含有Si原子的反应容器,由此能够使Si原子附着于钛粒子的表面。

[0197] 并且,含氮化钛粒子的制造中利用热等离子体法时,除了作为原料的钛粒子以外,添加Si粒子及Si氧化物等成分,并通过热等离子体法使这些氮化,由此能够使含氮化钛粒子含有Si原子。

[0198] 另外,含氮化钛粒子中包含的Si原子可以以离子、金属化合物(也包含络合物)、金属间化合物、合金、氧化物、复合氧化物、氮化物、氧氮化物、硫化物及氧硫化物等任一方式来包含。并且,含氮化钛粒子中包含的Si原子可作为晶格间位置的杂质而存在,也可在晶界以非晶状态作为杂质而存在。

[0199] 含氮化钛粒子中的钛原子(Ti原子)的含量相对于含氮化钛粒子的总质量,优选为10~85质量%,更优选为15~75质量%,进一步优选为20~70质量%。含氮化钛粒子中的Ti原子的含量能够通过ICP发光分光分析法进行分析。

[0200] 含氮化钛粒子中的氮原子(N原子)的含量相对于含氮化钛粒子的总质量,优选3~60质量%,更优选5~50质量%,进一步优选10~40质量%。氮原子的含量能够通过惰性气体熔融-热导法进行分析。

[0201] 含氮化钛粒子作为主成分包含氮化钛(TiN),通常在其合成时混入氧的情况下及粒径较小的情况下等变得显著,但也可通过粒子表面的氧化等,含有一部分氧原子。

[0202] 含氮化钛粒子中的氧原子的含量相对于含氮化钛粒子的总质量,优选1~40质量%,更优选1~35质量%,进一步优选5~30质量%。氧原子的含量能够通过惰性气体熔融-红外线吸收法进行分析。

[0203] 从分散稳定性及遮光性的观点考虑,含氮化钛粒子的比表面积优选 $5\sim 100\text{m}^2/\text{g}$,更优选 $10\sim 60\text{m}^2/\text{g}$ 。比表面积能够通过BET (Brunauer, Emmett, Teller)法求出。

[0204] 含氮化钛粒子可以是由氮化钛粒子与金属微粒构成的复合微粒。

[0205] 复合微粒是指,氮化钛粒子与金属微粒复合化或处于高度分散的状态的粒子。在此,“复合化”是指,粒子由氮化钛与金属这两个成分构成,“高度分散的状态”是指,氮化钛粒子与金属粒子分别个别地存在,且少量成分的粒子未凝聚而均匀、相同地分散。

[0206] 金属微粒并无特别限定,例如可列举选自铜、银、金、铂、钯、镍、锡、钴、铈、铀、钇、钺、钼、钨、钨、铌、钽、钙、钛、铋、锑及铅、以及这些的合金中的至少一种。其中,优选为选自铜、银、金、铂、钯、镍、锡、钴、铈及铀、以及这些合金中的至少一种,更优选为选自铜、银、金、铂及锡、以及这些合金中的至少一种。从耐湿性更优异的观点考虑,优选为银。

[0207] 含氮化钛粒子中的金属微粒的含量,相对于含氮化钛粒子的总质量,优选 $5\sim 50$ 质量%,更优选 $10\sim 30$ 质量%。

[0208] 作为有机颜料,例如如下:比色指数(C.I.) 颜料黄1、2、3、4、5、6、10、11、12、13、14、15、16、17、18、20、24、31、32、34、35、35:1、36、36:1、37、37:1、40、42、43、53、55、60、61、62、63、65、73、74、77、81、83、86、93、94、95、97、98、100、101、104、106、108、109、110、113、114、115、116、117、118、119、120、123、125、126、127、128、129、137、138、139、147、148、150、151、152、153、154、155、156、161、162、164、166、167、168、169、170、171、172、173、174、175、176、177、179、180、181、182、185、187、188、193、194、199、213、214等;

[0209] C.I. 颜料橙2、5、13、16、17:1、31、34、36、38、43、46、48、49、51、52、55、59、60、61、62、64、71、73等;

[0210] C.I. 颜料红1、2、3、4、5、6、7、9、10、14、17、22、23、31、38、41、48:1、48:2、48:3、48:4、49、49:1、49:2、52:1、52:2、53:1、57:1、60:1、63:1、66、67、81:1、81:2、81:3、83、88、90、105、112、119、122、123、144、146、149、150、155、166、168、169、170、171、172、175、176、177、178、179、184、185、187、188、190、200、202、206、207、208、209、210、216、220、224、226、242、246、254、255、264、270、272、279等;

[0211] C.I. 颜料绿7、10、36、37、58、59等;

[0212] C.I. 颜料紫1、19、23、27、32、37、42等;

[0213] C.I. 颜料蓝1、2、15、15:1、15:2、15:3、15:4、15:6、16、22、60、64、66、79、80等。

[0214] 另外,有机颜料可以单独使用一种,也可以并用两种以上。

[0215] (染料)

[0216] 作为染料,例如能够使用日本特开昭64-090403号公报、日本特开昭64-091102号公报、日本特开平1-094301号公报、日本特开平6-011614号公报、日本特登2592207号、美国专利4808501号说明书、美国专利5667920号说明书、美国专利505950号说明书、日本特开平5-333207号公报、日本特开平6-035183号公报、日本特开平6-051115号公报及日本特开平6-194828号公报等中所公开的染料。若以化学结构的形式来区分,则可列举吡啶偶氮化合物、吡咯亚甲基化合物、苯胺基偶氮化合物、三苯基甲烷化合物、蒽醌化合物、亚苄基化合物、氧杂菁化合物、吡啶并三唑偶氮化合物、吡啶酮偶氮化合物、花青化合物、吩噻嗪化合物及吡咯并吡啶次甲基偶氮化合物等。并且,作为染料,也可以使用色素多聚物。作为色素多聚物,可列举日本特开2011-213925号公报、日本特开2013-041097号公报中所记载的化合

物。并且,也可以使用在分子内具有聚合性的聚合性染料,作为市售品,例如可列举Wako Pure Chemical Co.,Ltd.制造的RDW系列。

[0217] (聚合性化合物)

[0218] 着色膜形成用组合物可以含有聚合性化合物。尤其,着色膜形成用组合物为负型的组合物时,优选着色膜形成用组合物含有聚合性化合物。并且,即使在实施纳米压印法时,优选着色膜形成用组合物还含有聚合性化合物。

[0219] 本说明书中,聚合性化合物是指含有聚合性基的化合物,并且为与后述的树脂(分散剂及碱可溶性树脂)不同的成分。

[0220] 着色膜形成用组合物中的聚合性化合物的含量并没有特别限制,相对于着色膜形成用组合物的总固体成分,通常优选5~50质量%。聚合性化合物可以单独使用一种,也可以并用两种以上。当并用两种以上的聚合性化合物时,优选合计含量在上述范围内。

[0221] 聚合性化合物优选含有1个以上的含有烯属不饱和键的基团,更优选含有2个以上,进一步优选含有3个以上,尤其优选含有5个以上。上限例如为15个以下。作为含有烯属不饱和键的基团,例如可列举乙烯基、(甲基)烯丙基及(甲基)丙烯酰基等。

[0222] 作为聚合性化合物,例如能够使用日本特开2008-260927号公报的0050段及日本特开2015-068893号公报的0040段中所记载的化合物,上述内容被并入本说明书中。

[0223] 作为聚合性化合物例如可以是单体、预聚物、低聚物及它们的混合物、以及它们的多聚物等化学形态中的任意一种。

[0224] 聚合性化合物优选3~15官能的(甲基)丙烯酸酯化合物,更优选5~15官能的(甲基)丙烯酸酯化合物。

[0225] 作为聚合性化合物优选含有1个以上的含有烯属不饱和键的基团、且在常压下沸点为100℃以上的化合物。例如,能够使用日本特开2013-029760号公报的0227段、日本特开2008-292970号公报的0254~0257段中所记载的化合物,该内容被并入本说明书中。

[0226] 作为聚合性化合物,例如优选二季戊四醇三丙烯酸酯(作为市售品为KAYARAD D-330;Nippon Kayaku Co.,Ltd.制)、二季戊四醇四丙烯酸酯(作为市售品为KAYARAD D-320;Nippon Kayaku Co.,Ltd.制)、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯(作为市售品为KAYARAD D-310;Nippon Kayaku Co.,Ltd.制)、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯(作为市售品为KAYARAD DPHA”(与二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯的混合物,Nippon Kayaku Co.,Ltd.制)),A-DPH-12E(Shin-Nakamura Chemical Co.,Ltd.制)及这些(甲基)丙烯酰基经由乙二醇残基或丙二醇残基的结构(例如,由Sartomer Company,Inc.市售的SR454,SR499)。也能够使用这些低聚物类型。并且,可列举NK Ester A-TMMT(季戊四醇四丙烯酸酯、Shin-Nakamura Chemical Co.,Ltd.制)及KAYARAD RP-1040(Nippon Kayaku Co.,Ltd.制)等。

[0227] 聚合性化合物可以含有羧酸基、磺酸基及磷酸基等酸基。作为含有酸基的聚合性化合物,优选脂肪族聚羟基化合物与不饱和羧酸的酯,更优选使非芳香族羧酸酐与脂肪族聚羟基化合物的未反应的羟基反应而含有酸基的聚合性化合物,在该酯之中,进一步优选脂肪族聚羟基化合物为季戊四醇和/或二季戊四醇的化合物。

[0228] 作为上述聚合性化合物的市售品,例如可列举Toagosei Company,Limited.制造的ARONIX TO-2349、M-305、M-510及M-520等。

[0229] 作为含有酸基的聚合性化合物的酸值,优选0.1~40mgKOH/g,更优选5~30mgKOH/

g。若聚合性化合物的酸值为0.1mgKOH/g以上,则着色膜形成用组合物具有更优异的显影性(容易通过碱性显影液溶解的特性),若为40mgKOH/g以下,则在聚合性化合物的制造和/或处理方面有利,并且具有更优异的光聚合性。

[0230] 作为聚合性化合物,优选含有己内酯结构的化合物。

[0231] 作为含有己内酯结构的化合物,只要在分子内含有己内酯结构的化合物,则并无特别限制,可列举公知的化合物。

[0232] 作为含有己内酯结构的化合物,例如可列举 ϵ -己内酯改性多官能(甲基)丙烯酸酯,该 ϵ -己内酯改性多官能(甲基)丙烯酸酯通过将三羟甲基乙烷、二-三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、二-三羟甲基丙烷、季戊四醇、二季戊四醇、三季戊四醇、甘油、二甘油、及三羟甲基三聚氰胺等多元醇与(甲基)丙烯酸及 ϵ -己内酯进行酯化而得到。

[0233] 并且,聚合性化合物可以含有卡多(cardo)骨架。

[0234] 作为含有卡多骨架的聚合性化合物,优选含有9,9-双芳基芴骨架的聚合性化合物。

[0235] 含有卡多骨架的聚合性化合物并没有特别限定,例如可列举ONCOAT EX系列(NAGASE&CO.,LTD.制)及OGSOL(Osaka Gas Chemicals Co.,Ltd.制)等。

[0236] (聚合引发剂)

[0237] 着色膜形成用组合物可以含有聚合引发剂。

[0238] 聚合引发剂的种类并无特别限制,可列举公知的聚合引发剂。作为聚合引发剂,可列举光聚合引发剂及热聚合引发剂等,优选光聚合引发剂。聚合引发剂还优选选自无着色性的聚合引发剂及高退色性的聚合引发剂。另外,作为聚合引发剂,优选所谓的自由基聚合引发剂。

[0239] 着色膜形成用组合物中的聚合引发剂的含量并没有特别限制,相对于着色膜形成用组合物的总固体成分,优选0.5~20质量%。聚合引发剂可以单独使用一种,也可以并用两种以上。当并用两种以上的聚合引发剂时,优选合计含量在上述范围内。

[0240] 作为热聚合引发剂,例如可列举2,2'-偶氮二异丁腈(AIBN)、3-羧基丙腈、偶氮双丙二腈及二甲基-(2,2')-偶氮双(2-甲基丙酸酯)[V-601]等偶氮化合物、以及过氧化苯甲酰、过氧化月桂酰及过硫酸钾等有机过氧化物。

[0241] 作为热聚合引发剂,例如可列举加藤清视著《紫外线固化系统》(株式会社综合技术中心发行:1989年)的第65~148页中所记载的化合物等。

[0242] 上述着色膜形成用组合物优选含有光聚合引发剂。

[0243] 作为光聚合引发剂,只要能够引发聚合性化合物的聚合,则并没有特别限制,可列举公知的光聚合引发剂。作为光聚合引发剂,例如优选对从紫外线区域至可见光区域具有感光性的光聚合引发剂。并且,可以是与被光激发的增感剂产生某种作用而生成活性自由基的活性剂,也可以是根据聚合性化合物的种类引发阳离子聚合的引发剂。

[0244] 并且,着色膜形成用组合物含有至少一种在约300~800nm(更优选330~500nm。)的范围内具有至少约50摩尔吸光系数的化合物作为光聚合引发剂。

[0245] 作为着色膜形成用组合物中的光聚合引发剂的含量并没有特别限制,相对于着色膜形成用组合物的总固体成分,优选0.1~20质量%。光聚合引发剂可以单独使用一种,也可以并用两种以上。当并用两种以上的光聚合引发剂时,优选合计含量在上述范围内。

[0246] 作为光聚合引发剂,例如可列举卤化烃衍生物(例如,含有三嗪骨架的卤化烃衍生物、含有恶二唑骨架的卤化烃衍生物等)、酰基氧化膦等酰基膦化合物、六芳基联咪唑、脲衍生物等脲化合物、有机过氧化物、硫代化合物、酮化合物、芳香族鎓盐、氨基苯乙酮化合物及羟基苯乙酮等。

[0247] 作为光聚合引发剂,例如能够参考日本特开2013-029760号公报的0265~0268段,该内容被并入本说明书中。

[0248] 作为光聚合引发剂,例如能够使用日本特开平10-291969号公报中所记载的氨基苯乙酮系引发剂及日本专利第4225898号公报中所记载的酰基膦系引发剂,上述内容被并入本说明书中。

[0249] 作为羟基苯乙酮化合物,例如可列举IRGACURE-184、DAROCUR-1173、IRGACURE-500、IRGACURE-2959及IRGACURE-127(商品名称,均为BASF公司制)。

[0250] 作为氨基苯乙酮化合物,例如可列举作为市售品的IRGACURE-907、IRGACURE-369及IRGACURE-379EG(商品名称,均为BASF公司制)。作为氨基苯乙酮化合物,也能够使用吸收波长与365nm或405nm等长波光源匹配的日本特开2009-191179号公报中所记载的化合物,上述内容被并入本说明书中。

[0251] 作为酰基膦化合物,可列举IRGACURE-819及IRGACURE-TPO(商品名称:均为BASF公司制)。

[0252] 作为光聚合引发剂,优选脲酯系聚合引发剂(脲酯化合物,以下还称为“脲化合物”)。脲化合物具有更优异的灵敏度及聚合效率,因此作为结果,即使在含有脲化合物的着色膜形成用组合中颜料的含量较多的情况下,也具有更优异的固化性。

[0253] 作为脲化合物,能够使用日本特开2001-233842号公报中所记载的化合物、日本特开2000-080068号公报中所记载的化合物及日本特开2006-342166号公报中所记载的化合物,上述内容被并入本说明书中。

[0254] 作为脲化合物,例如可列举3-苯甲酰氧基亚氨基丁烷-2-酮、3-乙酰氧基亚氨基丁烷-2-酮、3-丙酰氧基亚氨基丁烷-2-酮、2-乙酰氧基亚氨基戊烷-3-酮、2-乙酰氧基亚氨基-1-苯基丙烷-1-酮、2-苯甲酰氧基亚氨基-1-苯基丙烷-1-酮、3-(4-甲苯磺酰氧基)亚氨基丁烷-2-酮及2-乙氧基羰氧基亚氨基-1-苯基丙烷-1-酮等。

[0255] 并且,也可列举J.C.S.Perkin II(1979年)pp.1653-1660、J.C.S.Perk in II(1979年)pp.156-162、光聚合物科学与技术杂志(Journal of Photopolymer Science and Technology)(1995年)pp.202-232、日本特开2000-066385号公报中所记载的化合物、日本特开2000-080068号公报、日本特表2004-534797号公报及日本特开2006-342166号公报中所记载的化合物等,上述内容被并入本说明书中。

[0256] 作为脲化合物的市售品,可列举IRGACURE-OXE01(BASF公司制)、IRGACURE-OXE02(BASF公司制)、IRGACURE-OXE03(BASF公司制)、IRGACURE-OXE04(BASF公司制)、TR-PBG-304(Changzhou Tronly New Electronic Materials CO.,LTD.制)、ADEKA ARKLS NCI-831及ADEKA ARKLS NCI-930(ADEKA CORPORATION制)、N-1919(含有咪唑·脲酯骨架的光引发剂(ADEKA CORPORATION制))、以及NCI-730(ADEKA CORPORATION制)等。

[0257] 并且,作为上述记载以外的脲化合物,可列举在咪唑N位上连结有脲的日本特表2009-519904号公报中所记载的化合物;在二苯甲酮部位上导入有杂原子取代基的美国专

利第7626957号公报中所记载的化合物;在色素部位导入有硝基的日本特开2010-015025号公报及美国专利申请公开2009/0292039号说明书中所记载的化合物;国际公开专利2009-131189号公报中所记载的酮肟化合物;在同一分子内含有三嗪骨架和肟骨架的美国专利7556910号公报中所记载的化合物;在405nm处具有极大吸收波长且对g射线光源具有良好的灵敏度的日本特开2009-221114号公报中所记载的化合物;等。

[0258] 并且,也能够使用日本特开2013-029760号公报的0274~0275段中记载的化合物,该内容被并入本说明书中。

[0259] 肟化合物优选在350~500nm的波长区域具有极大吸收波长的肟化合物,更优选在360~480nm的波长区域具有极大吸收波长的肟化合物,进一步优选在365nm及405nm的吸光度较高的肟化合物。

[0260] 从灵敏度的观点考虑,肟化合物在365nm或405nm下的摩尔吸光系数优选1,000~300,000,更优选2,000~300,000,进一步优选5,000~200,000。

[0261] 肟化合物的摩尔吸光系数能够利用公知的方法进行测量,优选例如通过紫外可见分光光度计(Varian公司制造的Cary-5spectrophotometer(分光光度计)),使用乙酸乙酯在0.01g/L的浓度下进行测量。

[0262] 光聚合引发剂根据需要可以将两种以上组合使用。

[0263] 并且,作为光聚合引发剂,能够使用日本特开第2008-260927号公报的0052段、日本特开第2010-097210号公报的0033~0037段、日本特开第2015-068893号公报的0044段中记载的化合物,上述内容被并入本说明书中。

[0264] (含酸分解性基的树脂)

[0265] 着色膜形成用组合物也可以含有含酸分解性基的树脂。

[0266] 含酸分解性基的树脂优选含有树脂(以下,还称为“含酸分解性基的树脂”或“树脂(A)”),该树脂具有通过酸的作用进行分解而极性增大的基团(以下,还称为“酸分解性基”)。

[0267] 着色膜形成用组合物为正型时,优选含有含酸分解性基的树脂。

[0268] 树脂(A)优选包含具有酸分解性基的重复单元。

[0269] 作为树脂(A)可列举公知的树脂。例如能够优选地使用美国专利申请公开2016/0274458A1号说明书的0055~0191段、美国专利申请公开2015/0004544A1号说明书的0035~0085段及美国专利申请公开2016/0147150A1号说明书的0045~0090段中所公开的公知的树脂作为树脂(A)。

[0270] 酸分解性基优选具有如下结构,该结构中极性基被通过酸的作用进行分解而脱离的基团(脱离基)保护。

[0271] 作为极性基,可列举羧基、酚性羟基、氟化醇基、磺酸基、磺酰胺基、磺酰亚胺基、(烷基磺酰基)(烷基羰基)亚甲基、(烷基磺酰基)(烷基羰基)酰亚胺基、双(烷基羰基)亚甲基、双(烷基羰基)酰亚胺基、双(烷基磺酰基)亚甲基、双(烷基磺酰基)酰亚胺基、三(烷基羰基)亚甲基及三(烷基磺酰基)亚甲基等酸性基(在2.38质量%四甲基氢氧化铵水溶液中解离的基团)以及醇性羟基等。

[0272] 另外,醇性羟基为与烃基键结而成的羟基,是指除了直接键结在芳香环上的羟基(酚性羟基)以外的羟基,作为羟基, α 位被氟原子等吸电子基团取代的脂肪族醇(例如为六

氟异丙醇基等)除外。作为醇性羟基,优选pKa(酸解离常数)为12以上且20以下的羟基。

[0273] 作为优选的极性基,可列举羧基、酚性羟基、氟化醇基(优选六氟异丙醇基)及磺酸基。

[0274] 作为酸分解性基,优选通过酸的作用脱离的基团(脱离基)取代上述极性基的氢原子而得的基团。

[0275] 作为通过酸的作用脱离的基团(脱离基),例如可列举 $-C(R_{36})(R_{37})(R_{38})$ 、 $-C(R_{36})(R_{37})(OR_{39})$ 及 $-C(R_{01})(R_{02})(OR_{39})$ 等。

[0276] 式中, $R_{36}\sim R_{39}$ 分别独立地表示烷基、环烷基、芳基、芳烷基或烯基。 R_{36} 与 R_{37} 可以彼此键结而形成环。

[0277] R_{01} 及 R_{02} 分别独立地表示氢原子、烷基、环烷基、芳基、芳烷基或烯基。

[0278] $R_{36}\sim R_{39}$ 、 R_{01} 及 R_{02} 的烷基优选碳数1~8的烷基,例如能够列举甲基、乙基、丙基、正丁基、仲丁基、己基及辛基等。

[0279] $R_{36}\sim R_{39}$ 、 R_{01} 及 R_{02} 的环烷基可以是单环,也可以是多环。作为单环的环烷基,优选碳数3~8的环烷基,例如可列举环丙基、环丁基、环戊基、环己基及环辛基等。作为多环的环烷基,优选碳数6~20的环烷基,例如可列举金刚烷基、降冰片基、异冰片基、蒎基、二环戊基、 α -蒎基、三环癸基、四环十二烷基及雄甾烷基等。另外,环烷基中的至少一个碳原子可以经氧原子等杂原子取代。

[0280] $R_{36}\sim R_{39}$ 、 R_{01} 及 R_{02} 的芳基优选碳数6~14的芳基,例如可列举苯基、萘基及蒽基等。

[0281] $R_{36}\sim R_{39}$ 、 R_{01} 及 R_{02} 的芳烷基优选碳数7~12的芳烷基,例如可列举苄基、苯乙基、萘基甲基等。

[0282] $R_{36}\sim R_{39}$ 、 R_{01} 及 R_{02} 的烯基优选碳数2~8的烯基,例如可列举乙烯基、烯丙基、丁烯基及环己烯基等。

[0283] 作为 R_{36} 与 R_{37} 彼此键结而形成的环,优选环烷基(单环或多环)。作为环烷基,优选环戊基及环己基等单环的环烷基;或降冰片基、四环癸烷基、四环十二烷基及金刚烷基等多环的环烷基。

[0284] 作为酸分解性基,优选枯基酯基、烯醇酯基、缩醛酯基或叔烷基酯基,更优选叔烷基酯基。

[0285] (光酸产生剂)

[0286] 着色膜形成用组合物也可以含有光酸产生剂。

[0287] 光酸产生剂为通过活化光线或放射线的照射而产生酸的化合物。

[0288] 作为光酸产生剂,优选通过活化光线或放射线的照射产生有机酸的化合物。例如可列举钨盐化合物、碘鎓盐化合物、重氮盐化合物、磷盐化合物、酰亚胺磺酸酯化合物、胍磺酸酯化合物、重氮二砷化合物、二砷化合物及邻硝基苄基磺酸盐化合物。

[0289] 作为光酸产生剂,能够适当地选择使用通过活化光线或放射线的照射产生酸的公知的化合物作为单独或它们的混合物。例如能够优选地使用美国专利申请公开2016/0070167A1号说明书的0125~0319段、美国专利申请公开2015/0004544A1号说明书的0086~0094段及美国专利申请公开2016/0237190A1号说明书的0323~0402段中所公开的公知的化合物作为光酸产生剂。

[0290] (其他成分)

[0291] 上述着色膜形成用组合物也可以含有除了上述成分以外的其他成分。作为其他成分,例如可列举树脂、聚合抑制剂、溶剂及表面活性剂等。以下,对着色膜形成用组合物中所含有的其他成分进行详细说明。

[0292] 着色膜形成用组合物优选含有树脂。作为树脂,例如可列举分散剂及碱可溶性树脂等。

[0293] 着色膜形成用组合物中的树脂的含量并无特别限制,但是就着色膜形成用组合物具有更优异的图案形成性的方面而言,相对于着色膜形成用组合物的总固体成分,优选5~45质量%。

[0294] 树脂可以单独使用一种,也可以并用两种以上。当并用两种以上的树脂时,优选合计含量在上述范围内。

[0295] 上述着色膜形成用组合物优选含有分散剂(相当于树脂)。另外,在本说明书中,分散剂是指与后述的碱可溶性树脂不同的化合物。

[0296] 作为着色膜形成用组合物中的分散剂的含量并无特别限制,就具有更优异的经时稳定性及更优异的图案形成性的方面而言,着色膜形成用组合物相对于着色膜形成用组合物的总固体成分,优选5~40质量%。

[0297] 分散剂可以单独使用一种,也可以并用两种以上。当并用两种以上的分散剂时,优选合计含量在上述范围内。

[0298] 作为分散剂并无特别限制,能够使用公知的分散剂。

[0299] 作为分散剂,例如可列举高分子分散剂。作为高分子分散剂,例如可列举聚酰胺胺及其盐、多元羧酸及其盐、高分子量不饱和酸酯、改性聚氨酯、改性聚酯、改性聚(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸系共聚物及萘磺酸福尔马林缩合物等。

[0300] 并且,作为分散剂,也可列举聚氧乙烯烷基磷酸酯、聚氧乙烯烷基胺及颜料衍生物等。

[0301] 其中,作为分散剂,优选高分子化合物。高分子化合物从其结构能够进一步分类为直链状高分子、末端改性型高分子、接枝型高分子及嵌段型高分子。

[0302] (高分子化合物)

[0303] 高分子化合物吸附于颜料的表面而发挥防止颜料的再凝聚的作用。因此,优选含有对颜料表面的锚固(anchor)部位的末端改性型高分子、接枝型(含有高分子链)高分子及嵌段型高分子。

[0304] 高分子化合物优选包含含有接枝链的结构单元。另外,本说明书中,“结构单元”的含义与“重复单元”的含义相同。

[0305] 包含含有这些接枝链的结构单元的高分子化合物具有与溶剂的更优异的亲和性。包含含有接枝链的结构单元的高分子化合物具有与溶剂的更优异的亲和性,因此使颜料等更容易分散,并且即使在分散颜料等之后经过时间,初始的分散状态也更不易改变。并且,包含含有接枝链的结构单元的高分子化合物含有接枝链,因此具有与后述的聚合性化合物和/或其他成分等的更优异的亲和性。其结果,包含含有接枝链的结构单元的高分子化合物在进行后述的碱性显影时,不易产生由未反应的聚合性化合物等引起的残渣。

[0306] 若接枝链变长(式量变大),则立体排斥效果提高而颜料等的分散性得到提高。另一方面,若接枝链过长,则向颜料等的吸附力下降,颜料等的分散性会处于下降的趋势。因

此,作为接枝链的原子数(除氢原子),优选40~10000,更优选50~2000,进一步优选60~500。

[0307] 在此,接枝链表示自高分子化合物的主链的根部(在从主链分支的基团中键结于主链的原子)至从主链分支的基团的末端为止。

[0308] 接枝链优选含有聚合物结构的高分子链。作为含有高分子链的聚合物结构并无特别限制,例如可列举聚(甲基)丙烯酸酯结构(例如,聚(甲基)丙烯酸结构)、聚酯结构、聚氨酯结构、聚脲结构、聚酰胺结构及聚醚结构等。

[0309] 就与高分子链和溶剂具有进一步优异的亲和性且高分子化合物使颜料等更容易进行分散的方面而言,高分子链优选含有选自包括聚酯结构、聚醚结构及聚(甲基)丙烯酸酯结构的组中的至少一种,更优选含有选自包括聚酯结构及聚醚结构的组中的至少一种。

[0310] 与包含高分子化合物所含有的高分子链的结构单元对应并能够用于高分子化合物的合成的市售的巨分子单体,例如可列举AA-6、AA-10、AB-6、AS-6、AN-6、AW-6、AA-714、AY-707、AY-714、AK-5、AK-30及AK-32(以上均为商品名称,Toagosei Company,Limited.制);Blemmer PP-100、Blemmer PP-500、Blemmer PP-800、Blemmer PP-1000、Blemmer 55-PET-800、Blemmer PME-4000、Blemmer PSE-400、Blemmer PSE-1300及Blemmer 43PAPE-600B(以上均为商品名称,NOF Corporation制)等;等。

[0311] 上述分散剂优选含有选自包括聚丙烯酸甲酯、聚甲基丙烯酸甲酯及环状或链状的聚酯的组中的至少一种结构,更优选含有选自包括聚丙烯酸甲酯、聚甲基丙烯酸甲酯及链状的聚酯的组中的至少一种结构,进一步优选含有选自包括聚丙烯酸甲酯结构、聚甲基丙烯酸甲酯结构、聚己内酯结构及聚戊内酯结构的组中的至少一种结构。

[0312] 分散剂可以在分子中单独含有一种上述结构,也可以在分子中含有多种这些结构。

[0313] 在此,聚己内酯结构是指含有将 ϵ -己内酯开环的结构作为重复单元的结构。聚戊内酯结构是指含有将 δ -戊内酯开环的结构作为重复单元的结构。

[0314] 高分子化合物优选含有与含有接枝链的结构单元不同(即,并不相当于含有接枝链的结构单元)的疏水性结构单元。但是,本说明书中,疏水性结构单元为不含有酸基(例如,羧酸基、磺酸基、磷酸基及酚性羟基等)的结构单元。

[0315] 疏水性结构单元优选后述的源自(对应于)ClogP值为1.2以上的化合物(单体)的结构单元,更优选源自ClogP值为1.2~8.0的化合物的结构单元。

[0316] ClogP值为利用能够从Daylight Chemical Information System,Inc.获得的程序“CLOGP”计算出的值。该程序提供通过Hansch,Leo的片段法(fragment approach)(参考下述文献)计算的“计算logP”的值。片段法基于化合物的化学结构,将化学结构分割为部分结构(片段)并通过合计对该片段分配的logP贡献量而推算化合物的logP值。其详细内容记载于以下文献中。本发明中使用通过程序CLOGP v4.82计算出的ClogP值。

[0317] 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,1990C.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.

[0318] $\log P$ 是指分配系数 P (Partition Coefficient)的常用对数,是以定量的数值来表示某一有机化合物在油(一般而言为1-辛醇)与水的两相系的平衡下如何分配的物性值,由以下的式来表示。

[0319] $\log P = \log (C_{oil}/C_{water})$

[0320] 式中, C_{oil} 表示油相中的化合物的摩尔浓度, C_{water} 表示水相中的化合物的摩尔浓度。

[0321] 若 $\log P$ 的值以0为中心向正数变大,则指油溶性增加,若为负数且绝对值变大,则指水溶性增加,与有机化合物的水溶性具有负的相关关系,作为估计有机化合物的亲疏水性的参数而被广泛利用。

[0322] 高分子化合物优选含有能够与颜料等形成相互作用的官能团。即,高分子化合物优选还包含具有可与颜料等形成相互作用的官能团的结构单元。

[0323] 作为可与该颜料等形成相互作用的官能团,例如,可列举酸基、碱性基、配位性基及具有反应性的官能团等。

[0324] 当高分子化合物含有酸基、碱性基、配位性基或具有反应性的官能团时,优选分别包含含有酸基的结构单元、含有碱性基的结构单元、含有配位性基的结构单元或具有反应性的结构单元。

[0325] 尤其,通过高分子化合物进一步含有羧酸基等碱可溶性基作为酸基,能够对高分子化合物赋予用于通过碱显影形成图案的显影性。

[0326] 即,通过向高分子化合物导入碱可溶性基,着色膜形成用组合物中,作为有助于颜料等的分散的分散剂的高分子化合物同时具有碱可溶性。含有这些高分子化合物的着色膜形成用组合物具有更优异的碱显影性(未曝光部更容易通过碱显影而溶解)。

[0327] 并且,含有酸基的高分子化合物具有与后述的溶剂的更高的亲和性。因此,包含含有酸基的高分子化合物的着色膜形成用组合物具有更优异的涂布性。

[0328] 推测这是因为,含有酸基的结构单元中的酸基容易与颜料等相互作用,高分子化合物稳定地分散颜料等,并且分散颜料等的高分子化合物的粘度进一步降低,从而高分子化合物本身也容易稳定地被分散。

[0329] 作为酸基含有碱可溶性基的结构单元可以是与含有上述接枝链的结构单元相同的结构单元,也可以是不同的结构单元。

[0330] 另外,在本说明书中,作为酸基含有碱可溶性基的结构单元是指与上述疏水性结构单元不同的结构单元(即,并不相当于上述疏水性结构单元)。

[0331] 能够与颜料等形成相互作用的官能团中,作为酸基,例如可列举羧酸基、磺酸基、磷酸基及酚性羟基等,优选选自包括羧酸基、磺酸基及磷酸基的组中的至少一种,就具有与颜料等的更优异的吸附力,并且具有更优异的分散性的方面而言,优选羧酸基。

[0332] 即,高分子化合物优选进一步包含含有选自包括羧酸基、磺酸基及磷酸基的组中的至少一种的结构单元。

[0333] 高分子化合物可以具有一种或两种以上的含有酸基的结构单元。

[0334] 高分子化合物可以包含含有酸基的结构单元,也可以不包含。

[0335] 含有酸基的结构单元的高分子化合物中的含量相对于高分子化合物的总质量,优选5~80质量%,就进一步抑制基于碱性显影的图像强度的损害的方面而言,更优选10~60

质量%。

[0336] 能够与颜料等形成相互作用的官能团中,作为碱性基,例如可列举伯氨基、仲氨基、叔氨基、含有N原子的杂环及酰胺基等。其中,就对颜料等具有更优异的吸附力且具有更优异的分散性的方面而言,优选叔氨基。高分子化合物可以单独含有一种碱性基,也可以含有两种以上。高分子化合物可以包含含有碱性基的结构单元,也可以不包含。

[0337] 高分子化合物中的含有碱性基的结构单元的含量相对于高分子化合物的总质量,优选0.01~50质量%,就着色膜形成用组合物具有更优异的显影性(碱性显影更不易受到阻碍)的方面而言,更优选0.01~30质量%。

[0338] 作为能够与颜料等形成相互作用的官能团中具有配位性基及具有反应性的官能团,例如可列举乙酰乙酰氧基、三烷氧基甲硅烷基、异氰酸酯基、酸酐基及酰氯基等。其中,就对颜料等具有更优异的吸附力,并更容易使颜料等分散的方面而言,优选乙酰乙酰氧基。高分子化合物可以单独含有一种配位性基及具有反应性的官能团,也可以含有两种以上。高分子化合物可以包含含有配位性基的结构单元及含有具有反应性的官能团的结构单元中的任一个,也可以不包含。

[0339] 作为高分子化合物中的含有配位性基的结构单元及具有反应性的官能团的含量,相对于高分子化合物的总质量,优选10~80质量%,就着色膜形成用组合物具有更优异的显影性(碱性显影更不易受到阻碍)的方面而言,更优选20~60质量%。

[0340] 从与颜料等的相互作用、经时稳定性及向显影液的渗透性的观点考虑,高分子化合物中的含有能够与颜料等形成相互作用的官能团的结构单元的含量相对于高分子化合物的总质量,优选0.05~90质量%,更优选1.0~80质量%,进一步优选10~70质量%。

[0341] 进而,以提高图像强度等诸多性能为目的,只要不损害本发明的效果,则高分子化合物可以进一步具有与含有接枝链的结构单元、疏水性结构单元及含有能够与颜料等形成相互作用的官能团的结构单元不同的其他结构单元(例如,含有与在分散组合物中所使用的溶剂具有亲和性的官能团等的结构单元等)。

[0342] 作为其他结构单元,例如可列举来自于选自包括丙烯腈类及甲基丙烯腈类的组中的自由基聚合性化合物的结构单元等。

[0343] 高分子化合物可以单独含有一种其他结构单元,也可以含有两种以上。

[0344] 高分子化合物中的其他结构单元的含量相对于高分子化合物的总质量,优选0%~80质量%,更优选10~60质量%。若其他结构单元的含量为0~80质量%,着色膜形成用组合物具有更优异的图案形成性。

[0345] 高分子化合物的酸值并无特别限制,优选0~250mgKOH/g,更优选10~200mgKOH/g,进一步优选20~120mgKOH/g。

[0346] 高分子化合物的酸值例如能够由高分子化合物中的酸基的平均含量算出。并且,通过改变含有高分子化合物中的酸基的结构单元的含量,能够获得具有所期望的酸值的高分子化合物。

[0347] 就着色膜形成用组合物具有更优异的显影性,且所获得的着色膜在显影工序中更不易剥离的方面而言,高分子化合物的重量平均分子量以通过GPC(Gel Permeation Chromatography:凝胶渗透层析)法测得的聚苯乙烯换算值计,优选4,000~300,000,更优选5,000~200,000,进一步优选6,000~100,000,特别优选10,000~50,000。

[0348] GPC法基于如下方法:使用HLC-8020GPC (TOSOH CORPORATION制),使用TSKgel SuperHZM-H、TSKgel SuperHZ4000、TSKgel SuperHZ2000 (TOSOH CORPORATION制造, 4.6mmID×15cm) 作为管柱,并使用THF (四氢呋喃) 作为洗提液。另外,高分子化合物能够通过公知的方法进行合成。

[0349] 作为高分子化合物的具体例,可列举Kusumoto Chemicals,Ltd.制造的“DA-7301”、BYK Chemie GmbH制造的“Disperbyk-101 (聚酰胺胺磷酸盐)、107 (羧酸酯)、110 (含有酸基的共聚物)、111 (磷酸系分散剂)、130 (聚酰胺)、161、162、163、164、165、166、170、190 (高分子共聚物)”、“BYK-P104、P105 (高分子量不饱和聚羧酸)”、EFKA公司制造的“EFKA4047、4050~4010~4165 (聚氨酯系)、EFKA4330~4340 (嵌段共聚物)、4400~4402 (改性聚丙烯酸酯)、5010 (聚酯酰胺)、5765 (高分子量聚羧酸盐)、6220 (脂肪酸聚酯)、6745 (酞菁衍生物)、6750 (偶氮颜料衍生物)”、Ajino moto Fine-Techno Co.,Inc.制造的“Ajisper PB821、PB822、PB880、PB881”、Kyoisha chemical Co.,Ltd.制造的“Flowlen TG-710 (氨基甲酸酯低聚物)”、“Polyflow No.50E、No.300 (丙烯酸系共聚物)”、Kusumoto Chemicals,Ltd.制造的“Disparlon KS-860、873SN、874、#2150 (脂肪族多元羧酸)、#7004 (聚醚酯)、DA-703-50、DA-705、DA-725”、Kao Corporation制造的“Demol RN、N (萘磺酸福尔马林缩聚物)、MS、C、SN-B (芳香族磺酸福尔马林缩聚物)”、“Homogenol L-18 (高分子聚羧酸)”、“Emulgen 920、930、935、985 (聚氧乙烯壬基苯基醚)”、“Acetamin 86 (硬脂基胺乙酸酯)”、Japan Lubrizol Corporation制造的“Solsperse 5000 (酞菁衍生物)、22000 (偶氮颜料衍生物)、13240 (聚酯胺)、3000、12000、17000、20000、27000 (末端部含有功能部的高分子)、24000、28000、32000、38500 (接枝共聚物)”、Nikko Chemicals Co.,Ltd.制造的“Nikkol T106 (聚氧乙烯脱水山梨糖醇单油酸酯)、MYS-IEX (聚氧乙烯单硬脂酸酯)”、Kawaken Fine Chemicals Co.,Ltd制造的Hinoact T-8000E等、Shin-Etsu Chemical Co.,Ltd.制造的有机硅氧烷聚合物KP-341、Yusho Co.,Ltd. “W001:阳离子系表面活性剂”、聚氧乙烯月桂基醚、聚氧乙烯硬脂基醚、聚氧乙烯油基醚、聚氧乙烯辛基苯基醚、聚氧乙烯壬基苯基醚、聚乙二醇二月桂酸酯、聚乙二醇二硬脂酸酯、脱水山梨糖醇脂肪酸酯等非离子系表面活性剂、“W004、W005、W017”等阴离子系表面活性剂、MORISHITA&CO.,LTD.制造的“EFKA-46、EFKA-47、EFKA-47EA、EFKA聚合物100、EFKA聚合物400、EFKA聚合物401、EFKA聚合物450”、SAN NOPCO LIMITED制造的“Disperse Aid 6、Disperse Aid 8、Disperse Aid 15、Disperse Aid 9100”等高分子分散剂、ADEKA制造的“ADEKA PLURONIC L31、F38、L42、L44、L61、L64、F68、L72、P95、F77、P84、F87、P94、L101、P103、F108、L121、P-123”及SANYO KASEI CO.,LTD.制造的“Ionet (商品名称) S-20”等。并且,也能够使用Acrybase FFS-6752、Acrybase FFS-187、Acrycure-RD-F8及CyclomerP。

[0350] 并且,也能够使用BYK Chemie GmbH制造的DISPERBYK-130、DISPERBYK-140、DISPERBYK-142、DISPERBYK-145、DISPERBYK-180、DISPERBYK-187、DISPERBYK-191、DISPERBYK-2001、DISPERBYK-2010、DISPERBYK-2012、DISPERBYK-2025、BYK-9076、Ajinomoto Fine-Techno Co.,Inc.制造的Ajisper PB821、Ajisper PB822及Ajisper PB881等。

[0351] 这些高分子化合物可以单独使用一种,也可以并用两种以上。

[0352] 另外,作为高分子化合物,也能够使用日本特开2013-249417号公报的0127~0129

段中所记载的化合物,这些内容被并入本说明书中。

[0353] 并且,作为分散剂,也能够使用日本特开2010-106268号公报的0037~0115段(对应的US2011/0124824的0075~0133段)的接枝共聚物,这些内容被并入本说明书中。

[0354] 并且,作为分散剂,也能够使用日本特开2011-153283号公报的0028~0084段(对应的US2011/0279759的0075~0133段)的包含含有酸性基经由连接基键结而成的侧链结构的构成成分的高分子化合物,这些内容被并入本说明书中。

[0355] 并且,作为分散剂,也能够使用日本特开2016-109763号公报的0033~0049段中所记载的树脂,该内容被并入本说明书中。

[0356] 着色膜形成用组合物优选含有碱可溶性树脂(相当于树脂)。本说明书中,碱可溶性树脂是指含有具有促进碱可溶性的基团(碱可溶性基)的树脂,是指与已说明的分散剂不同的树脂。

[0357] 作为着色膜形成用组合物中的碱可溶性树脂的含量并无特别限制,就着色膜形成用组合物具有更优异的图案形成性的方面而言,相对于着色膜形成用组合物的总固体成分,优选0.5~30质量%。

[0358] 碱可溶性树脂可以单独使用一种,也可以并用两种以上。当并用两种以上的碱可溶性树脂时,优选合计含量在上述范围内。

[0359] 作为碱可溶性树脂,可列举在分子中具有至少1个碱可溶性基的树脂,例如可列举聚羟基苯乙烯树脂、聚硅氧烷树脂、(甲基)丙烯酸树脂、(甲基)丙烯酰胺树脂、(甲基)丙烯酸/(甲基)丙烯酰胺共聚物树脂、环氧系树脂及聚酰亚胺树脂等。

[0360] 作为碱可溶性树脂的具体例,可列举不饱和羧酸与烯属不饱和化合物的共聚物。

[0361] 不饱和羧酸并没有特别限制,可列举(甲基)丙烯酸、巴豆酸及乙酸乙烯酯等单羧酸类;衣康酸、马来酸及富马酸等二羧酸或其酸酐;邻苯二甲酸单(2-(甲基)丙烯酰氧基乙酯)等多元羧酸单酯类;等。

[0362] 作为能够共聚合的烯属不饱和化合物,可列举(甲基)丙烯酸甲酯等。并且,也能够使用日本特开2010-097210号公报的0027段及日本特开2015-068893号公报的0036~0037段中所记载的化合物,上述内容被并入本说明书中。

[0363] 并且,也可以组合使用作为能够共聚的烯属不饱和化合物且在侧链中含有烯属不饱和基的化合物。作为烯属不饱和基,优选(甲基)丙烯酸基。在侧链中含有烯属不饱和基的丙烯酸树脂例如能够通过使含有缩水甘油基或脂环式环氧基的烯属不饱和化合物与含有羧酸基的丙烯酸树脂的羧酸基进行加成反应而得到。

[0364] 作为碱可溶性树脂,例如能够使用日本特开昭59-044615号、日本特公昭54-034327号、日本特公昭58-012577号、日本特公昭54-025957号、日本特开昭54-092723号、日本特开昭59-053836号及日本特开昭59-071048号中所记载的在侧链中含有羧酸基的自由基聚合物;欧洲专利第993966号、欧洲专利第1204000号及日本特开2001-318463号等各公报中所记载的含有碱可溶性基的缩醛改性聚乙烯醇系粘合剂树脂;聚乙烯吡咯烷酮;聚环氧乙烷;醇可溶性尼龙及2,2-双-(4-羟基苯基)-丙烷与表氯醇的反应物的聚醚等;国际公开第2008/123097号中所记载的聚酰亚胺树脂;等。

[0365] 作为碱可溶性树脂,例如也能够使用日本特开2016-075845号公报的0225~0245段中所记载的化合物,上述内容被并入本说明书中。

[0366] 作为碱可溶性树脂,也能够使用聚酰亚胺前体。聚酰亚胺前体是指使含有酸酐基的化合物和二胺化合物在40~100℃下进行加成聚合反应而得到的树脂。

[0367] (表面活性剂)

[0368] 着色膜形成用组合物优选含有表面活性剂。含有表面活性剂的着色膜形成用组合物具有更优异的涂布性。

[0369] 着色膜形成用组合物中的表面活性剂的含量并无特别限制,相对于着色膜形成用组合物的总固体成分,优选0.001~2.0质量%。

[0370] 表面活性剂可以单独使用一种,也可以并用两种以上。当并用两种以上的表面活性剂时,优选合计量在上述范围内。

[0371] 作为表面活性剂,例如可列举氟系表面活性剂、非离子系表面活性剂、阳离子系表面活性剂、阴离子系表面活性剂及硅氧系表面活性剂等。

[0372] 例如,若着色膜形成用组合物含有氟系表面活性剂,则着色膜形成用组合物的溶液特性(尤其流动性)得到进一步提高。即,当使用含有氟系表面活性剂的着色膜形成用组合物在基板上形成着色膜形成用组合物膜时,通过降低基板与着色膜形成用组合物之间的界面张力,改善对基板的润湿性,并提高着色膜形成用组合物的涂布性。因此,即使在以少量的液量形成几 μm 左右的着色膜形成用组合物膜的情况下,也能够形成厚度不均较小的具有均匀的厚度的着色膜形成用组合物膜。

[0373] 作为氟系表面活性剂中的氟含量并无特别限制,优选3~40质量%,更优选5~30质量%,进一步优选7~25质量%。通过含有氟含量为3~40质量%的氟系表面活性剂的着色膜形成用组合物,能够形成具有进一步均匀的厚度的着色膜形成用组合物膜,其结果,着色膜形成用组合物具有更优异的省液性。并且,若在上述范围内,则氟系表面活性剂更容易在着色膜形成用组合物中溶解。

[0374] 作为氟系表面活性剂,例如可列举MEGAFACE F171、MEGAFACE F172、MEGA FACE F173、MEGAFACE F176、MEGAFACE F177、MEGAFACE F141、MEGAFACE F142、MEGAFACE F143、MEGAFACE F144、MEGAFACE R30、MEGAFACE F437、MEGAFACE F475、MEGAFACE F479、MEGAFACE F482、MEGAFACE F554、MEGAFACE F780(以上为DIC Corporation制)、Fluorad FC430、Fluorad FC431、Fluorad FC171(以上为3M Japan Limited制)、Surflon S-382、Surflon SC-101、Surflon SC-103、Surflon SC-104、Surflon SC-105、Surflon SC-1068、Surflon SC-381、Surflon SC-383、Surflon S-393、Surflon KH-40(以上为ASAHI GLASS CO.,LTD.制)、PF636、PF656、PF6320、PF6520及PF7002(OMNOVA Solutions Inc.制)等。

[0375] 作为氟系表面活性剂能够使用嵌段聚合物,例如能够使用日本特开第2011-089090号公报中所记载的化合物,上述内容被并入本说明书中。

[0376] (溶剂)

[0377] 着色膜形成用组合物优选含有溶剂。作为溶剂并无特别限制,能够使用公知的溶剂。

[0378] 作为着色膜形成用组合物中的溶剂的含量并无特别限制,通常优选调整为着色膜形成用组合物的固体成分浓度成为20~90质量%,更优选调整为成为25~50质量%。

[0379] 溶剂可以单独使用一种,也可以并用两种以上。当并用两种以上的溶剂时,优选调整为着色膜形成用组合物的总固体成分在上述范围内。

[0380] 作为溶剂,例如可列举水或有机溶剂。

[0381] 作为有机溶剂,例如可列举丙酮、甲基乙基酮、环己烷、乙酸乙酯、二氯乙烷、四氢呋喃、甲苯、乙二醇单甲醚、乙二醇单乙醚、乙二醇二甲醚、丙二醇单甲醚、丙二醇单乙醚、乙酰基丙酮、环己酮、环戊酮、二丙酮醇、乙二醇单甲醚乙酸酯、乙二醇乙醚乙酸酯、乙二醇单异丙醚、乙二醇单丁醚乙酸酯、3-甲氧基丙醇、甲氧基甲氧基乙醇、二乙二醇单甲醚、二乙二醇单乙醚、二乙二醇二甲醚、二乙二醇二乙醚、丙二醇单甲醚乙酸酯、丙二醇单乙醚乙酸酯、3-甲氧基丙基乙酸酯、N,N-二甲基甲酰胺、二甲基亚砷、 γ -丁内酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、乳酸甲酯、N-甲基-2-吡咯烷酮及乳酸乙酯等。

[0382] (紫外线吸收剂)

[0383] 着色膜形成用组合物也可以含有紫外线吸收剂。

[0384] 作为紫外线吸收剂,能够使用水杨酸酯系、二苯甲酮系、苯并三唑系、取代丙烯腈系及三嗪系等紫外线吸收剂。

[0385] 作为紫外线吸收剂,例如能够使用日本特开2012-068418号公报的0137~0142段(相对应的US2012/0068292的0251~0254段)中所记载的化合物,上述内容被并入本说明书中。

[0386] 作为紫外线吸收剂,也能够使用二乙氨基-苯磺酰基系紫外线吸收剂(DAITO CHEMICAL CO.,LTD.制造,商品名称:UV-503)等。

[0387] 作为紫外线吸收剂,也能够使用日本特开2012-032556号公报的0134~0148段中所记载的化合物,上述内容被并入本说明书中。

[0388] 着色膜形成用组合物中的紫外线吸收剂的含量并无特别限制,相对于着色膜形成用组合物的总固体成分,优选0.001~15质量%。

[0389] (硅烷偶联剂)

[0390] 着色膜形成用组合物也可以含有硅烷偶联剂。

[0391] 在本说明书中,硅烷偶联剂是指在分子中含有以下水解性基和除此以外的官能团的化合物。上述水解性基是指直接键结于硅原子且能够通过水解反应和/或缩合反应产生硅氧烷键的取代基。作为水解性基,例如可列举直接键结于硅原子的卤素原子、烷氧基、酰氧基及烯氧基等。当水解性基含有碳原子时,其碳数优选为6以下,更优选为4以下。尤其,优选碳数4以下的烷氧基或碳数4以下的烯氧基。

[0392] 上述着色膜形成用组合物中的硅烷偶联剂的含量相对于着色膜形成用组合物中的总固体成分,优选0.1~10质量%。

[0393] 硅烷偶联剂可以单独使用一种,也可以并用两种以上。当并用两种以上的硅烷偶联剂时,优选合计含量在上述范围内。

[0394] (酸扩散控制剂)

[0395] 着色膜形成用组合物也可以含有酸扩散控制剂。

[0396] 酸扩散控制剂作为猝灭剂发挥作用,即,捕获曝光时由光酸产生剂等所产生的酸,抑制由多余的产生酸引起的未曝光部中的酸分解性树脂的反应。例如能够使用碱性化合物、通过活化光线或放射线的照射而碱性降低或消失的碱性化合物、相对于酸产生剂成为相对弱酸的鎓盐、具有氮原子且具有通过酸的作用脱离的基团的低分子化合物、或在阳离子部具有氮原子的鎓盐化合物等作为酸扩散控制剂。

[0397] (着色膜形成用组合物的制造方法)

[0398] 上述分散组合物能够通过公知的混合方法(例如,使用了搅拌机、均质器、高压乳化装置、湿式粉碎机及湿式分散机等混合方法)混合上述各成分而进行制备。在制备着色膜形成用组合物时,可以一次性调配各成分,也可以将各成分分别溶解或分散于溶剂中之后逐次调配。并且,调配时的投入顺序及作业条件并没有特别限制。

[0399] 着色膜形成用组合物以去除异物及减少缺陷等为目的,优选利用过滤器进行过滤。作为过滤器并无特别限制,能够使用公知的过滤器。

[0400] 着色膜形成用组合物优选实际上不含有金属(粒子及离子)、含卤素的金属盐、酸及碱等杂质。另外,在本说明书中,实际上不含有是指无法通过下述测量方法进行检测。

[0401] 着色膜形成用组合物、上述成分及上述过滤器等中所含有的杂质的含量并无特别限制,相对于各总质量,优选1质量ppm以下,更优选1质量ppb以下,进一步优选100质量ppt以下,特别优选10质量ppt以下,最优选实际上不含有。

[0402] 另外,上述杂质的含量能够通过电感耦合等离子体质谱仪(Yokogawa Analytical Systems, Inc.制造,Agilent 7500cs型)进行测量。

[0403] 另外,ppm表示parts per million(百万分率),ppb表示parts per billion(十亿分率)、ppt表示parts per trillion(兆分率)。

[0404] 并且,上述固化膜适合于个人电脑、平板电脑、移动电话、智能手机及数码相机等便携式设备;打印机多功能机及扫描仪等OA(Office Automation,办公自动化)设备;监控相机、条形码阅读器、自动柜员机(ATM:automated teller machine)、高速相机及具有使用了面部图像认证的身份认证功能的设备等工业设备;车载用相机设备;内窥镜、胶囊式内窥镜及导管等医疗用相机设备;红外线传感器、活体传感器、生物传感器、军事侦察用相机、三维地图用相机、气象及海洋观测相机、陆地资源探查相机以及宇宙的天文及深太空目标用探查相机等宇宙用设备;等中所使用的滤光片及模块的遮光部件及遮光膜、以及防反射部件及防反射膜。

[0405] 尤其优选作为光传感器上的遮光膜而使用。

[0406] 上述着色膜也能够用于微LED(Light Emitting Diode,发光二极管)及微OLED(Organic Light Emitting Diode,有机发光二极管)等用途。上述着色膜除了微LED及微OLED中所使用的滤光片及光学膜等以外,也适合于对赋予遮光功能或防反射功能的部件。

[0407] 作为微LED及微OLED的例子,可以列举日本特表2015-500562号及日本特表2014-533890中所记载的内容。

[0408] 上述着色膜适合作为量子点显示器中所使用的滤光片及光学膜。并且,适合作为赋予遮光功能及防反射功能的部件。

[0409] 作为量子点显示器的例子,可以列举美国专利申请公开第2013/0335677号、美国专利申请公开第2014/0036536号、美国专利申请公开第2014/0036203号及美国专利申请公开第2014/0035960号中所记载的内容。

[0410] <固体摄像装置及固体摄像元件>

[0411] 本发明的实施方式所涉及的固体摄像装置及固体摄像元件含有上述着色膜。作为固体摄像元件含有着色膜的方式并没有特别限制,例如,可以列举在基板上具有构成固体摄像元件(CCD(Charge Coupled Device:电荷耦合元件)图像传感器、CMOS(complementary

metal oxide semiconductor,互补金属氧化物半导体)图像传感器等)的受光区的多个光电二极管及由多晶硅等构成的受光元件,并且在支撑体的受光元件形成面的一侧(例如,受光部以外的部分和/或颜色调整用像素等)或与形成面相反的一侧具备上述着色膜而构成的方式。

[0412] 固体摄像装置含有上述固体摄像元件。

[0413] 参考图5~图6,对固体摄像装置及固体摄像元件的构成例进行说明。另外,图5~图6中,为了明确各部,忽视相互的厚度和/或宽度的比率而扩大显示一部分。

[0414] 如图5所示,固体摄像装置100具备矩形状的固体摄像元件101及保持于固体摄像元件101的上方并密封该固体摄像元件101的透明的盖玻璃103。进而,在该盖玻璃103上隔着间隔物104重叠设置有透镜层111。透镜层111由支撑体113和透镜材料112构成。透镜层111也可以构成为支撑体113和透镜材料112成形为一体。若杂散光入射到透镜层111的周缘区域,则通过光的扩散,透镜材料112中的聚光效果减弱,到达摄像部102的光减少。并且,也会产生由杂散光引起的干扰。因此,在该透镜层111的周缘区域设置有遮光膜114而被遮光。

[0415] 固体摄像元件101对成像于成为其受光面的摄像部102的光学像进行光电转换并将作为图像信号而输出。该固体摄像元件101具备层叠2片基板而成的层叠基板105。层叠基板105由相同尺寸的矩形状的芯片基板106及电路基板107构成,在芯片基板106的背面层叠有电路基板107。

[0416] 作为用作芯片基板106的基板材料并没有特别限制,能够使用公知的材料。

[0417] 在芯片基板106的表面中央部设置有摄像部102。并且,若杂散光入射到摄像部102的周缘区域,则从该周缘区域内的电路产生暗电流(干扰),因此在该周缘区域设置有着色膜115而遮光。

[0418] 在芯片基板106的表面缘部设置有多个电极焊盘108。电极焊盘108隔着设置于芯片基板106的表面的未图示的信号线(也可以是接合线)与摄像部102电连接。

[0419] 在电路基板107的背面,在各电极焊盘108的大致下方位置分别设置有外部连接端子109。各外部连接端子109隔着贯穿电极110分别与电极焊盘108连接,该贯穿电极110垂直贯穿层叠基板105。并且,各外部连接端子109隔着未图示的配线与控制固体摄像元件101的驱动的控制电路及对从固体摄像元件101输出的摄像信号实施图像处理的图像处理电路等连接。

[0420] 如图6所示,摄像部102由受光元件201、彩色滤光片202、微透镜203等设置于基板204上的各部构成。彩色滤光片202具有蓝色像素205b、红色像素205r、绿色像素205g及黑矩阵205bm。本发明的实施方式所涉及的着色膜也能够用作黑矩阵205bm。

[0421] 作为基板204的材料,能够使用与前述芯片基板106相同的材料。在基板204的表层形成有p阱层206。在该p阱层206内以正方格子状排列形成有受光元件201,该受光元件201由n型层构成且通过光电转换而生成信号电荷并将其积蓄。

[0422] 在受光元件201的其中一个的侧方,隔着p阱层206的表层的读出栅极部207形成有由n型层构成的垂直传输路径208。并且,在受光元件201的另一个的侧方,隔着由p型层构成的元件分离区域209形成有属于相邻像素的垂直传输路径208。读出栅极部207为用于将积蓄在受光元件201中的信号电荷读出至垂直传输路径208的通道区域。

[0423] 在基板204的表面上形成有由ONO(Oxide-Nitride-Oxide:氧化物-氮化物-氧化

物)膜构成的栅极绝缘膜210。在该栅极绝缘膜210上,以覆盖垂直传输路径208、读出栅极部207及元件分离区域209的大致正上方的方式,形成有由多晶硅或非晶硅构成的垂直传输电极211。垂直传输电极211作为驱动垂直传输路径208使其进行电荷传输的驱动电极和驱动读出栅极部207使其进行信号电荷读出的读出电极发挥功能。信号电荷从垂直传输路径208依次传输至未图示的水平传输路径及输出部(浮动扩散放大器(Floating Diffusion Amplifier))之后,作为电压信号而被输出。

[0424] 在垂直传输电极211上以覆盖其表面的方式形成有遮光膜212。遮光膜212在受光元件201的正上方位置具有开口部,对其以外的区域进行遮光。本发明的实施方式所涉及的着色膜也能够用作遮光膜212。

[0425] 在遮光膜212上设置有透明的中间层,该中间层包含由BPSG(borophosphosilicate glass,硼磷硅酸盐玻璃)构成的绝缘膜213、由P-SiN构成的绝缘膜(钝化膜)214及由透明树脂等构成的平坦化膜215。彩色滤光片202形成于中间层上。

[0426] (黑矩阵)

[0427] 黑矩阵含有本发明的实施方式所涉及的着色膜。黑矩阵有时含于彩色滤光片、固体摄像元件及液晶显示装置中。

[0428] 作为黑矩阵,可以列举在上述中已说明的黑矩阵;设置于液晶显示装置等显示装置的周缘部的黑色的缘部;红色、蓝色及绿色像素间的格子状和/或条状的黑色部分;用于TFT(thin film transistor,薄膜晶体管)遮光的点状和/或线状的黑色图案;等。关于该黑矩阵的定义,例如在菅野泰平著、《液晶显示器制造装置用语辞典》、第2版、NIKKAN KOGYO SHIMBUN,LTD.、1996年、第64页中有记载。

[0429] 作为黑矩阵的制造方法并没有特别限制,能够通过上述着色膜的制造方法相同的方法进行制造。

[0430] (彩色滤光片)

[0431] 本发明的实施方式所涉及的彩色滤光片含有着色膜。

[0432] 作为彩色滤光片含有着色膜的方式并没有特别限制,可以列举具备基板和上述黑矩阵的彩色滤光片。即,能够例示出具备在形成于基板上的上述黑矩阵的开口部中所形成的红色、绿色及蓝色的着色像素的彩色滤光片。

[0433] (图像显示装置)

[0434] 本发明的实施方式所涉及的图像显示装置含有着色膜。作为图像显示装置(典型地可列举液晶显示装置,以下对液晶显示装置进行说明。)含有着色膜的方式并没有特别限制,可以列举包含含有已说明的黑矩阵(着色膜)的彩色滤光片的方式。

[0435] 作为本实施方式所涉及的液晶显示装置,例如可以列举具备对置配置的一对基板和封入这些基板之间的液晶化合物的方式。作为上述基板,如作为黑矩阵用基板已说明的基板。

[0436] 作为液晶显示装置的具体方式,例如可以列举从使用者侧依次含有偏振片/基板/彩色滤光片/透明电极层/取向膜/液晶层/取向膜/透明电极层/TFT(Thin Film Transistor,薄膜晶体管)元件/基板/偏振片/背光单元的层叠体。

[0437] 作为液晶显示装置,并不限于上述,例如可以列举《电子显示器器件(佐佐木昭夫著,Kogyo Chosakai Publishing Co.,Ltd,1990年发行)》、《显示器器件(伊吹顺章著,

Sangyo tosyō Inc., 1989年发行)》等中所记载的液晶显示装置。并且,例如可以列举《下一代液晶显示器技术(内田龙男编辑, Kogyō Chosakai Publishing Co., Ltd, 1994年发行)》中所记载的液晶显示装置。

[0438] <红外线传感器>

[0439] 本发明的实施方式所涉及的红外线传感器含有上述着色膜。

[0440] 使用图7对上述实施方式所涉及的红外线传感器进行说明。图7所示的红外线传感器300中,符号310为固体摄像元件。

[0441] 通过将红外线吸收滤光片311和本发明的实施方式所涉及的彩色滤光片312组合而构成设置于固体摄像元件310上的摄像区域。

[0442] 红外线吸收滤光片311是使可见光区域的光透射且遮蔽红外区域的光的膜,能够使用含有红外线吸收剂(作为红外线吸收剂的方式,如已说明的红外线吸收剂。)作为着色剂的着色膜。

[0443] 彩色滤光片312是形成有透射及吸收可见光区域中的特定波长的光的像素的彩色滤光片,例如使用形成有红色(R)、绿色(G)、蓝色(B)的像素的彩色滤光片等,其方式如已说明那样。

[0444] 在红外线透射滤光片313与固体摄像元件310之间配置有能够使透射了红外线透射滤光片313的波长的光透射的树脂膜314(例如,透明树脂膜等)。

[0445] 红外线透射滤光片313优选例如遮挡波长400~830nm的光并使波长900~1300nm的光透射。

[0446] 在彩色滤光片312及红外线透射滤光片313的入射光 $h\nu$ 侧配置有微透镜315。以覆盖微透镜315的方式形成有平坦化膜316。

[0447] 在图7所示的实施方式中,配置有树脂膜314,但也可以形成红外线透射滤光片313来代替树脂膜314。即,在固体摄像元件310上可以形成红外线透射滤光片313。

[0448] 并且,在图7所示的实施方式中,彩色滤光片312的膜厚与红外线透射滤光片313的膜厚相同,但两者的膜厚也可以不同。

[0449] 并且,在图7所示的实施方式中,彩色滤光片312设置于比红外线吸收滤光片311更靠入射光 $h\nu$ 侧的位置,但也可以将红外线吸收滤光片311和彩色滤光片312的顺序倒过来,将红外线吸收滤光片311设置于比彩色滤光片312更靠入射光 $h\nu$ 侧的位置。

[0450] 并且,在图7所示的实施方式中,红外线吸收滤光片311和彩色滤光片312相邻层叠,但两个滤光片无需一定相邻,在其之间可以设置有其他层。本发明的实施方式所涉及的着色膜,除了能够用作红外线吸收滤光片311的表面的端部或侧面等的遮光膜以外,还能够用于红外线传感器的装置内壁,由此能够防止内部反射及未意图的光入射到受光部,并提高灵敏度。

[0451] 根据该红外线传感器,能够同时取入图像信息,因此能够进行运动感测等,该运动感测识别到要检测其运动的对象。进而,由于能够获取距离信息,因此还能够进行包括三维信息的图像的摄影等。

[0452] 实施例

[0453] 以下,根据实施例对本发明进行更详细说明。以下实施例所示的材料、使用量、比例、处理内容及处理顺序等在不脱离本发明的主旨的范围内,能够进行适当变更。因此,本

发明的范围并非应由以下所示的实施例限定性地解释。

[0454] <钛黑分散液的制备>

[0455] 称取平均粒径15nm的氧化钛MT-150A(商品名称,TAYCA CORPORATION制)100g、BET表面积 $300\text{m}^2/\text{g}$ 的二氧化硅粒子AEROSIL(注册商标)(EVONIK公司制)25g及分散剂Disperbyk190(商品名称,BYK Chemie GmbH制)100g,加入离子电交换水71g,并使用KURABO制造的MAZERUSTAR KK-400W,以公转转速1360rpm(revolution per minute,每分钟转速)、自转转速1047rpm处理20分钟而获得了均匀的水溶液。将该水溶液填充到石英容器中,使用小型回转窑(Motoyama Co.,Ltd.制)在氧环境中加热到 920°C 之后,用氮来置换环境,并在相同温度下使氮气以 $100\text{mL}/\text{min}$ 流过5小时,由此实施了氮化还原处理。处理结束后,利用乳钵对已回收的粉末进行粉碎,得到了含有Si原子且粉末状的比表面积 $73\text{m}^2/\text{g}$ 的钛黑(T-1)(含有钛黑粒子及Si原子的被分散体)。

[0456] 接着,混合以下成分而获得了分散物。

[0457] • 钛黑(T-1):25质量份

[0458] • 以下所示的树脂(X-1)的丙二醇单甲醚乙酸酯30质量%溶液:25质量份

[0459] • 丙二醇单甲醚乙酸酯(PGMEA)(溶剂):23质量份

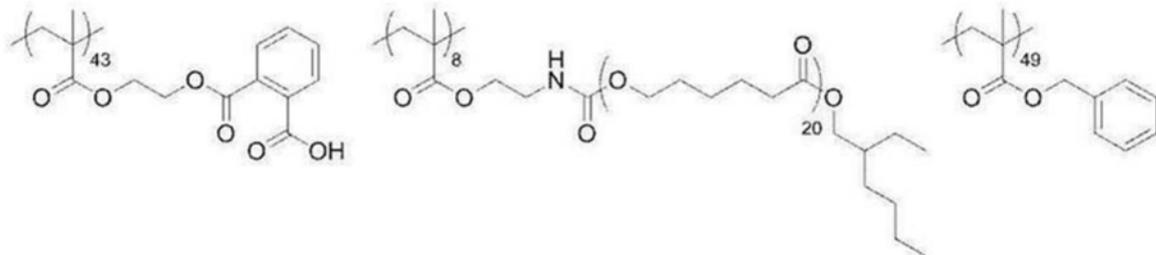
[0460] • 乙酸丁酯(BA)(溶剂):27质量份

[0461] 另外,在以下的结构式中,“43”“8”及“49”表示主链的重复单元相对于所有重复单元的摩尔%,“20”表示侧链的重复部位的重复数。

[0462] [化学式1]

[0463]

X-1



[0464] 使用Shinmaru Enterprises Corporation制造的NPM Pilot,对所得到的分散物在下述条件下进行分散处理而得到了钛黑分散液。

[0465] (分散条件)

[0466] • 珠径: $\Phi 0.05\text{mm}$

[0467] • 珠子填充率:65体积%

[0468] • 研磨圆周速度: $10\text{m}/\text{sec}$

[0469] • 分离器圆周速度: $11\text{m}/\text{s}$

[0470] • 分散处理的混合液量:15.0g

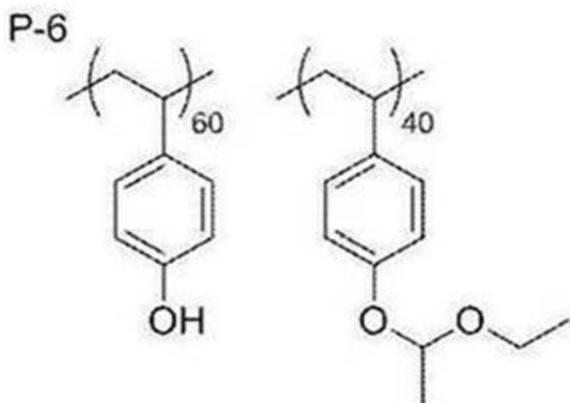
[0471] • 循环流量(泵供给量): $60\text{kg}/\text{hour}$

[0472] • 处理液温度: $20\sim 25^\circ\text{C}$

[0473] • 冷却水:自来水 5°C

[0474] • 珠磨机环状通路内容积:2.2L

- [0475] •道次数:84道次
- [0476] <NIL (Nanoimprint lithography, 纳米压印光刻) 型着色膜形成用组合物的制备>
- [0477] 混合以下成分制备了NIL型着色膜形成用组合物。
- [0478] 钛黑分散液……45质量份
- [0479] 丙烯酸二环戊烯酯(Hitachi Chemical Co.,Ltd.制:FA-511AS)……5.11质量份
- [0480] 新戊二醇二丙烯酸酯……5.11质量份
- [0481] Irgacure OXE02 (BASF公司制)……0.11质量份
- [0482] 氟系表面活性剂(Tohkem Products Corporation制)……0.03质量份
- [0483] 硅酮系表面活性剂(DIC Corporation制:MEGAFACE Paintad31)……0.01质量份
- [0484] 吩噻嗪……0.003质量份
- [0485] <负型着色膜形成用组合物的制备>
- [0486] 混合以下成分制备了负型着色膜形成用组合物。
- [0487] 钛黑分散液……73.00质量份
- [0488] 碱可溶性树脂:Acrycure RD-F8 (NIPPON SHOKUBAI CO.,LTD., 固体成分40%, 溶剂:丙二醇单甲醚)……8.32质量份
- [0489] Irgacure OXE02 (BASF JAPAN LTD.制)……1.96质量份
- [0490] KAYARAD DPHA (商品名称,Nippon Kayaku Co.,Ltd.制,6官能聚合性化合物(烯属不饱和基的量:10.4mmol/g)及5官能聚合性化合物(烯属不饱和基的量:9.5mmol/g)的混合物)……6.82质量份
- [0491] MEGAFACE F-781F (DIC Corporation制)……0.02质量份
- [0492] 丙二醇单甲醚乙酸酯……7.82质量份
- [0493] <正型着色膜形成用组合物的制备>
- [0494] 混合以下成分制备了正型着色膜形成用组合物。
- [0495] 钛黑分散液……45质量份
- [0496] 含酸分解性基的树脂P-6……11质量份
- [0497] 光酸产生剂G-3……1质量份
- [0498] 胺化合物Q-1……0.04质量份
- [0499] 硅烷偶联剂C-1……0.5质量份
- [0500] MEGAFACE F-781F (DIC Corporation制)……0.03质量份
- [0501] 溶剂(环己酮)……20质量份
- [0502] 溶剂(PGMEA)……20质量份
- [0503] 含酸分解性基的树脂P-6
- [0504] 另外,“60”及“40”为各重复单元相对于所有重复单元的摩尔%。
- [0505] [化学式2]

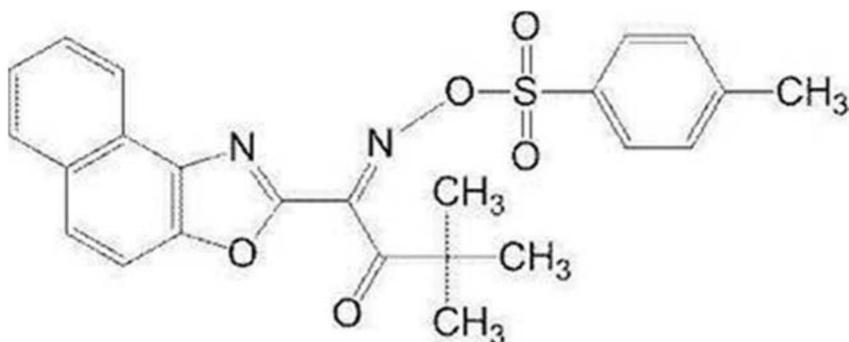


[0506]

[0507] 光酸产生剂G-3

[0508] [化学式3]

[0509]

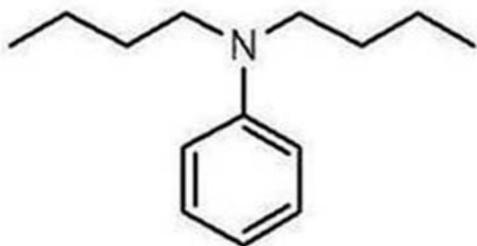


[0510] 胺化合物Q-1

[0511] [化学式4]

Q-1

[0512]

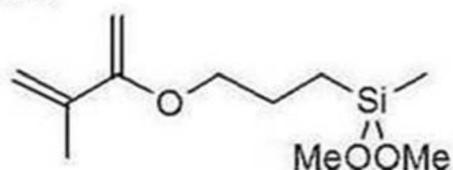


[0513] 硅烷偶联剂C-1

[0514] [化学式5]

C-1

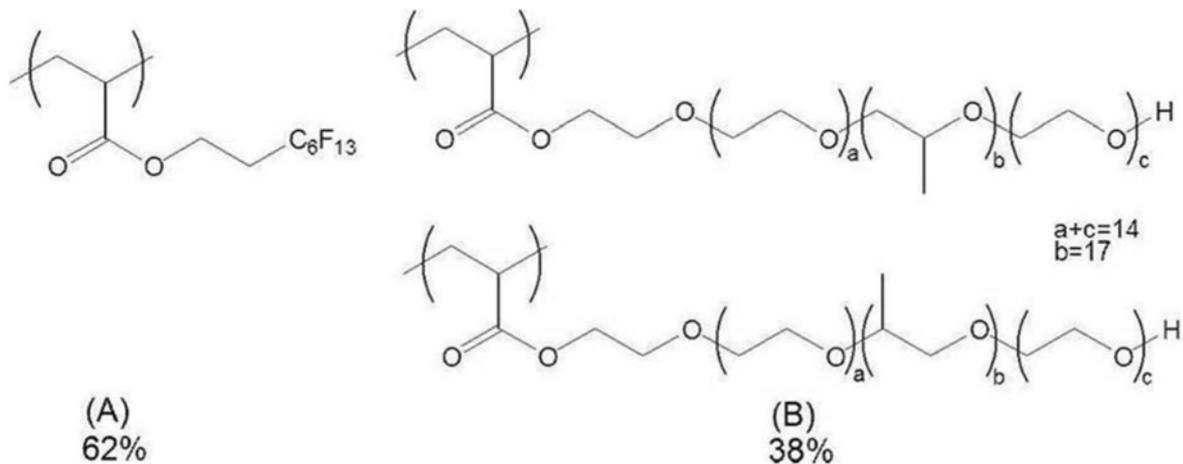
[0515]



[0516] MEGAFACE F-781F (DIC Corporation制) (以下结构式。式中由(A)及(B)表示的结构单元分别为62摩尔%、38摩尔%。)

[0517] [化学式6]

[0518]



[0519] <实施例1~9、比较例1~4>

[0520] 通过旋涂法以固化后成为 $1.5\mu\text{m}$ 的涂布膜厚将NIL型着色膜形成用组合物涂布于通过蒸镀在表层上形成有 140nm 的 SiO_2 的硅基板上。然后,为了从涂膜中去除溶剂,在 100°C 下将涂膜干燥2分钟。在将ORC MANUFACTURING CO.,LTD.制的高压汞灯(灯功率 $2000\text{mW}/\text{cm}^2$)作为光源的纳米压印装置上安装具有上述涂膜的硅基板,将具有规定形状的石英为材料的铸模以铸模压力 0.8kN 按压到涂膜上,曝光中的真空度为 10Torr 且从铸模的表面以 $1000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 进行了曝光。曝光后从涂膜中剥离铸模。然后,使用AD-1200(MIKASA CO.,LTD制),用显影液“FHD-5”(FUJIFILM Electronic Materials Co.,Ltd.制)经60秒钟对经曝光的涂膜进行了旋覆浸没显影。然后,利用淋浴喷头用纯水清洗20秒钟,并去除未固化部,由此获得了表1-1及1-3中记载的在表面上具有凹凸形状的着色膜。

[0521] 另外,通过以下方法准备了实施例1~9及比较例1~4中所使用的铸模。

[0522] 将正型化学增幅抗蚀剂(FEP171:FUJIFILM Electronic Materials Co.,Ltd.)涂布于在 $50\text{mm}\times 50\text{mm}\times 1.0\text{mm}$ 的石英基板上形成有Cr膜的基板表面,并实施所获得的涂膜的预烘烤,形成了光致抗蚀剂层。接着,利用电子束绘图装置(JBX9000:JEOL Ltd.)对光致抗蚀剂层进行描绘之后,施以显影处理,在石英基板的表面上形成了抗蚀剂图案。接着,将抗蚀剂膜作为掩模对Cr膜的表面进行蚀刻,然后,利用剥离液去除抗蚀剂图案,从而获得了Cr膜配置于规定位置的石英基板。

[0523] 接着,将配置于规定位置的Cr膜作为掩模对石英基板的表面进行干式蚀刻而制作了铸模(压印型)。

[0524] 另外,通过调整Cr膜的配置位置,改变了着色膜的凹凸结构中的相邻的凸部之间的距离及距离的标准偏差。并且,通过改变蚀刻时间及Cr膜的厚度来改变了凸部的 $3h/P$ 。

[0525] <实施例10>

[0526] 通过旋涂法将负型着色膜形成用组合物涂布于通过蒸镀在表层上形成有膜厚 140nm 的 SiO_2 层的硅基板上之后,利用 100°C 的加热板进行了120秒钟加热处理(预烘烤)。接着,使用i射线步进式曝光装置FPA-3000i5+(Canon Inc.制),隔着具有表1-2中记载的图案的掩模对涂膜进行了曝光。然后,使用AD-1200(MIKASA CO.,LTD制),用显影液“FHD-5”(FUJIFILM Electronic Materials Co.,Ltd.制)经60秒钟中对经曝光的涂膜进行旋覆浸没显影,然后使用淋浴喷头用纯水清洗20秒钟,去除未固化部,由此获得了表1-2中所记载

的在表面上具有凹凸形状的着色膜。

[0527] <实施例11>

[0528] 通过旋涂法将负型着色膜形成用组合物涂布于通过蒸镀在表层上形成有膜厚140nm的SiO₂层的硅基板上之后,利用100℃的加热板进行了120秒钟加热处理(预烘烤)。接着,使用i射线步进式曝光装置FPA-3000i5+(Canon Inc.制),以曝光量2000mJ/cm²对涂膜进行了曝光。接着,将正型光致抗蚀剂“FHi-622BC”(FUJIFILM Electronic Materials Co.,Ltd.制)涂布于经曝光的涂膜上,并实施预烘烤,形成了膜厚2.0μm的光致抗蚀剂层。接着,隔着在规定位置上具有开口部的掩模对光致抗蚀剂层进行了曝光。接着,在光致抗蚀剂层的温度或气氛温度成为90℃的温度下进行了1分钟加热处理。然后,用显影液“FHD-5”(FUJIFILM Electronic Materials Co.,Ltd.制)进行1分钟的显影处理,进而在110℃下实施1分钟的后烘烤处理,从而形成了抗蚀剂图案。

[0529] 接着,按照以下顺序进行了干式蚀刻。利用干式蚀刻装置(Hitachi High-Technologies Corporation制,U-621),在RF功率:800W、天线偏压:400W、晶圆偏压:250W、腔室的内部压力:0.5Pa、基板温度:50℃、混合气体的气体种类及流量被设为CF₄:350mL/min、C₄F₆:50mL/min之下,实施180秒钟的蚀刻处理,从而获得了表1-2中记载的在表面上具有凹凸形状的着色膜。

[0530] 另外,进行上述干式蚀刻时,也一并去除了抗蚀剂图案。

[0531] <实施例12~17>

[0532] 通过旋涂法将正型着色膜形成用组合物涂布于通过蒸镀在表层上形成有膜厚140nm的SiO₂层的硅基板上之后,利用100℃的加热板进行了120秒钟的加热处理(预烘烤)。接着,使用i射线步进式曝光装置FPA-3000i5+(Canon Inc.制)隔着诸如可获得表1-2中记载的图案的掩模进行了曝光。接着,使用AD-1200(MIKASA CO.,LTD制),用显影液“FHD-5”(FUJIFILM Electronic Materials Co.,Ltd.制)经60秒钟对经曝光的涂膜进行旋覆浸没显影,并进行旋转干燥,由此获得了表1-2中记载的在表面具有凹凸形状的着色膜。

[0533] <反射率的评价>

[0534] 使用JASCO Corporation制的分光器V7200(商品名称)VAR单元,以角度5°的入射角对所制作的着色膜入射波长500nm的光,测量反射率,并按照以下基准进行了评价。在实际使用方面,优选“A”或“B”。

[0535] “A”:反射率为2%

[0536] “B”:反射率为2%以上且小于4%

[0537] “C”:反射率为4%以上

[0538] <耐光性的评价>

[0539] 使用氙灯耐气候试验箱NX75(Suga Test Instruments Co.,Ltd.制),在放射照度75W/m²、槽内温度47℃及湿度50%的条件下对所制作的遮光膜照射500万Lux·h,按照与上述<反射率的评价>相同的顺序评价了光照射后的反射率。

[0540] 另外,通过(光照射后的反射率)-(光反射前的反射率)算出以下的反射率的变动。

[0541] “AA”:耐光性试验前后的反射率的变动小于0.5%

[0542] “A”:耐光性试验前后的反射率的变动为0.5%以上且小于1%

[0543] “B”:耐光性试验前后的反射率的变动为1%以上且小于2%

[0544] “C”：耐光性试验前后的反射率的变动为2%以上

[0545] 另外,在上述实施例中获得的着色膜在波长400~700nm的所有波长下,每1.0μm厚度的光学浓度为1.0以上。

[0546] 并且,在上述实施例中获得的着色膜的表面的凹凸结构中的凸部的形状为圆锥形状。

[0547] 表中,“平均高度h”一栏表示凸部的平均高度。

[0548] 并且,“3h/D的平均值”一栏表示凸部的3h/D的平均值。

[0549] 并且,“缺陷数”一栏表示不满足式(1)的凸部的密度。

[0550] 并且,“>99.0%”是指超过99.0%且小于100%。

[0551] 另外,在各实施例中,凸部的数量在 $1.0 \times 10^5 \sim 1.0 \times 10^{15}$ 个/cm²的范围内。

[0552] [表1-1]

[0553]

		实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	实施例6	实施例7	实施例8	实施例9
着色膜	组合物种类	NIL型着色膜形成用组合物								
	凸部的配置位置	六角形状(参考图2)								
	相邻的凸部之间的平均距离(nm)	900	600	300	200	600	600	600	600	600
	相邻的凸部之间的距离的标准偏差(nm)	50	50	50	50	25	12	50	50	50
	满足式(1)的凸部的比例(%)	>99.0%	>99.0%	>99.0%	>99.0%	>99.0%	>99.0%	>99.0%	>99.0%	>99.0%
	平均高度h(nm)	300	300	300	300	300	300	300	300	300
	3h/D的平均值	1.0	1.5	3.0	4.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	缺陷数(个/cm ²)	5	5	5	9	5	4	12	1	0
结果	反射率	B	A	A	A	A	A	B	A	A
	耐光性	AA	AA	AA	AA	A	B	B	A	B

[0554] [表1-2]

[0555]

		实施例10	实施例11	实施例12	实施例13	实施例14	实施例15	实施例16	实施例17	
着色膜	组合物种类	负型着色膜形成用组合物			正型着色膜形成用组合物					
	凸部的配置位置	六角形状(参考图2)						方格花纹状(参考图3)	岛状(参考图4)	
	相邻的凸部之间的平均距离(nm)	600	600	900	900	600	1500	600	600	
	相邻的凸部之间的距离的标准偏差(nm)	50	50	50	50	50	50	50	50	
	满足式(1)的凸部的比例(%)	>99.0%	>99.0%	>99.0%	>99.0%	>99.0%	>99.0%	>99.0%	>99.0%	
	曝光量(mJ/cm ²)	200	200	1500	2500	1500	2500	1500	1500	
	平均高度h(nm)	200	300	300	500	300	500	300	300	
	3h/D的平均值	1.0	1.5	1.0	1.7	1.5	1.0	1.5	1.5	
结果	反射率	B	A	B	A	A	B	B	B	
	耐光性	AA	AA	AA	AA	AA	A	B	B	

[0556] [表1-3]

[0557]

		比较例1	比较例2	比较例3	比较例4
着色膜	组合物种类	NIL型着色膜形成用组合物			
	凸部的配置位置	六角形状(参考图2)			
	相邻的凸部之间的平均距离(nm)	1500	2000	600	600
	相邻的凸部之间的距离的标准偏差(nm)	50	50	7	400
	满足式(1)的凸部的比例(%)	91.1%	>99.0%	>99.0%	>99.0%
	平均高度h(nm)	490	700	300	300
	3h/D的平均值	0.98	1.05	1.5	1.5
	缺陷数(个/cm ²)	≥1000	5	6	6
结果	反射率	C	C	A	C
	耐光性	B	A	C	A

[0558] 如表所示,本发明的着色膜显示出所期望的效果。

[0559] 其中,由实施例1与实施例2的比较确认到,若3h/D的平均值为1.3以上,则效果更优异。

[0560] 并且,由实施例2、5及6的比较确认到,若凸部的距离的标准偏差为15nm以上(优选30nm以上),则效果更优异。

[0561] 并且,由实施例2、7~9的比较确认到,若不满足式(1)的凸部的数为0.01~10个/cm²(优选2~10个/cm²),则效果更优异。

[0562] <实施例18>

[0563] 在NIL型着色膜形成用组合物中,代替钛黑(T-1)使用了碳黑(商品名称“Color Black S170”,Degussa AG制,平均一次粒径17nm,BET(Brunauer,Emmett,Teller)比表面积200m²/g,气黑方式制造的碳黑),除此以外,按照与实施例2相同的顺序获得了着色膜。

[0564] 对所获得的着色膜进行评价的结果,获得了与实施例2相同的结果。

[0565] <实施例19>

[0566] 在NIL型着色膜形成用组合物中,代替钛黑(T-1)使用了着色剂(颜料黄150, Hangzhou Star-up Pigment Co.,Ltd.制,商品名称6150颜料黄5GN),除此以外,按照与实施例2相同的顺序获得了着色膜。

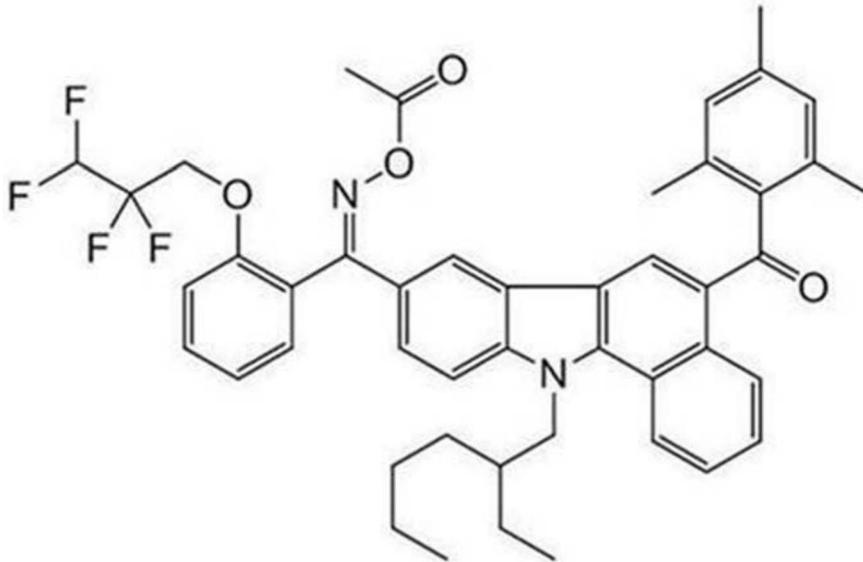
[0567] 对所获得的着色膜进行评价的结果,获得了与实施例2相同的结果。

[0568] <实施例20>

[0569] 代替IRGACURE OXE02(BASF公司制)使用了以下I-1,除此以外,按照与实施例2相同的顺序获得了着色膜。

[0570] 对所获得的着色膜进行评价的结果,获得了与实施例2相同的结果。

[0571] [化学式7]



I-1

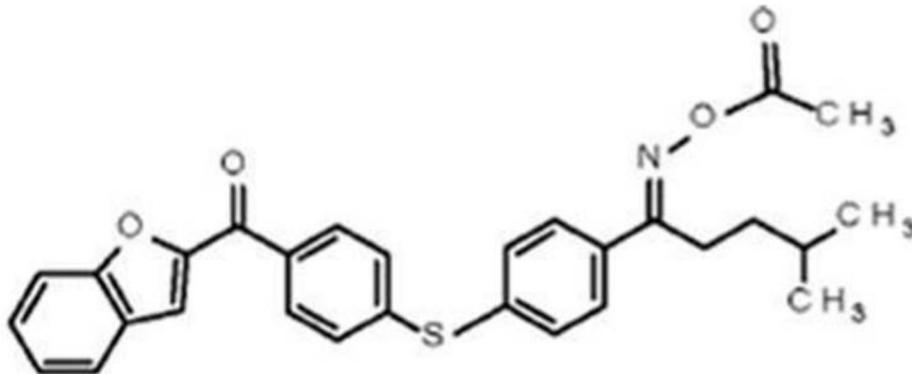
[0573] <实施例21>

[0574] 代替IRGACURE OXE02 (BASF公司制) 使用了由以下式表示的化合物,除此以外,按照与实施例1相同的顺序获得了着色膜。

[0575] 对所获得的着色膜进行评价的结果,获得了与实施例1相同的结果。

[0576] 另外,以下的化合物相当于W02015/036910的由OE74所表示的化合物(脞系聚合引发剂)。

[0577] [化学式8]



[0578]

[0579] <实施例22>

[0580] 未使用表面活性剂(氟系表面活性剂、硅酮系表面活性剂),除此以外,按照与实施例1相同的顺序获得了着色膜。

[0581] 对所获得的着色膜进行评价的结果,获得了与实施例1相同的结果。

[0582] <实施例23>

[0583] 除了未使用聚合抑制剂(吩噻嗪)以外,按照与实施例1相同的顺序获得了着色膜。

[0584] 对所获得的着色膜进行评价的结果,获得了与实施例1相同的结果。

[0585] <实施例24>

[0586] 作为聚合性化合物,代替丙烯酸二环戊烯酯使用了KAYARAD DPHA(二季戊四醇六

丙烯酸酯,Nippon Kayaku Co.,Ltd.制)及PET-30(季戊四醇三丙烯酸酯,Nippon Kayaku Co.,Ltd.制)的质量比1:1的组合物,除此以外,按照与实施例1相同的顺序获得了着色膜。

[0587] 对所获得的着色膜进行评价的结果,获得了与实施例1相同的结果。

[0588] 符号说明

[0589] 10-着色膜,12、12a、12b、12c-凸部,20-基板,100-固体摄像装置,101-固体摄像元件,102-摄像部,103-盖玻璃,104-间隔物,105-层叠基板,106-芯片基板,107-电路基板,108-电极焊盘,109-外部连接端子,110-贯穿电极,111-透镜层,112-透镜材料,113-支撑体,114、115-遮光膜,201-受光元件,202-彩色滤光片,201-受光元件,202-彩色滤光片,203-微透镜,204-基板,205b-蓝色像素,205r-红色像素,205g-绿色像素,205bm-黑矩阵,206-p阱层,207-读出栅极部,208-垂直传输路径,209-元件分离区域,210-栅极绝缘膜,211-垂直传输电极,212-遮光膜,213、214-绝缘膜,215-平坦化膜,300-红外线传感器,310-固体摄像元件,311-红外线吸收滤光片,312-彩色滤光片,313-红外线透射滤光片,314-树脂膜,315-微透镜,316-平坦化膜。

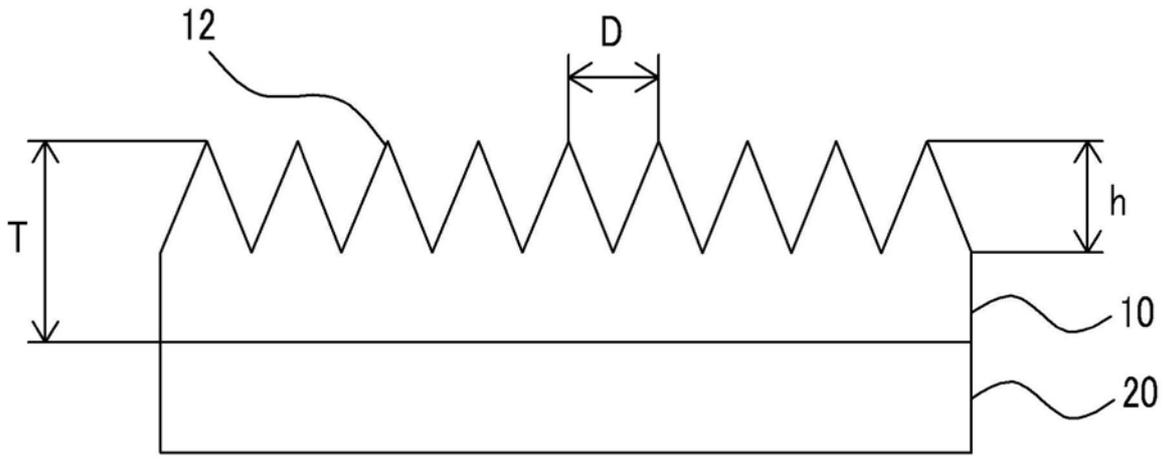


图1

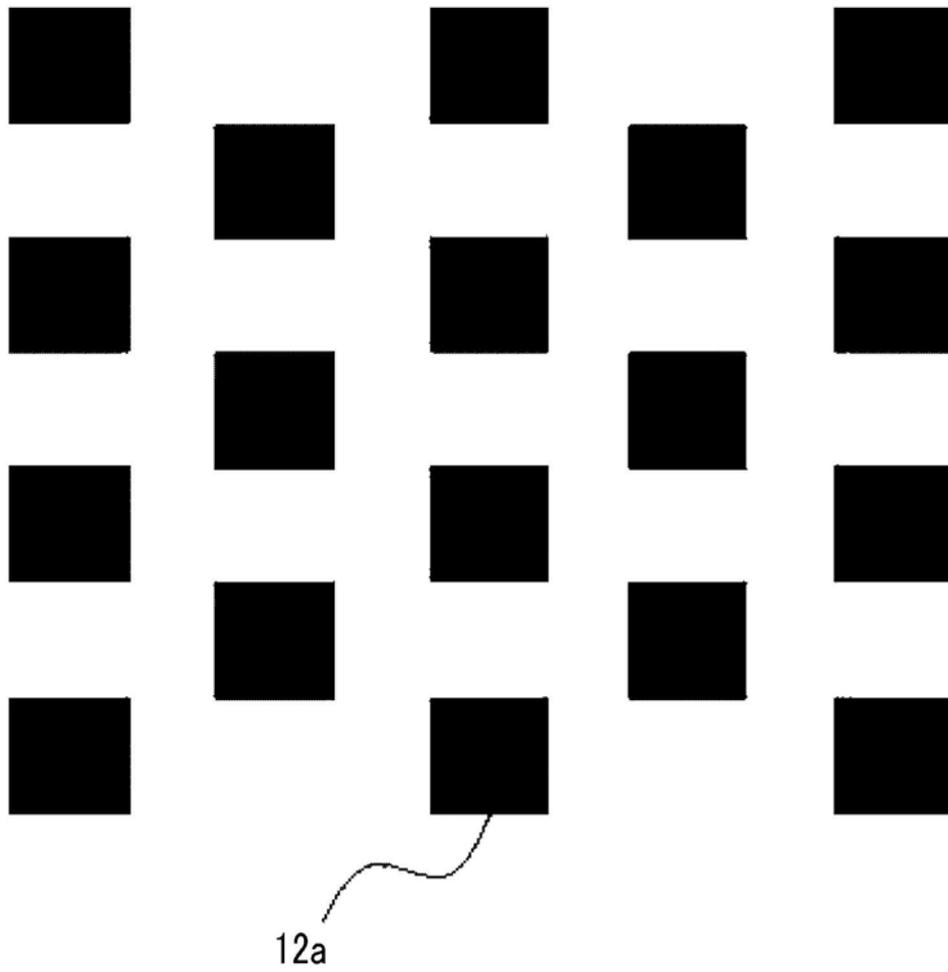


图2

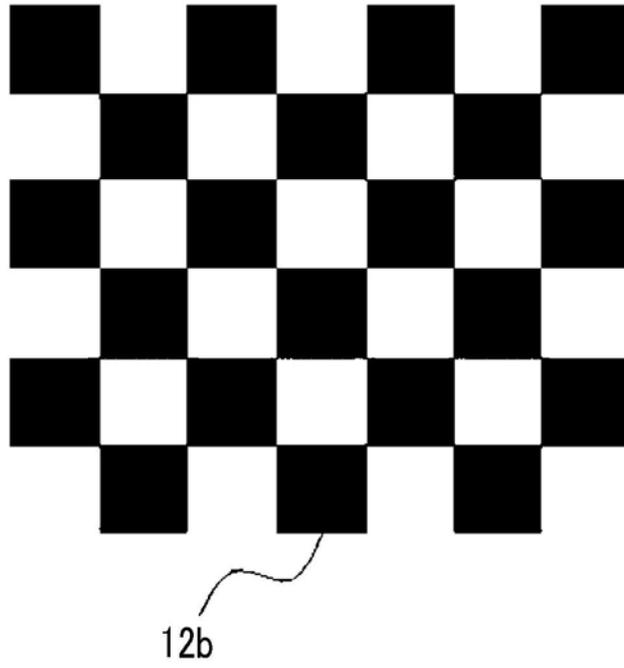


图3

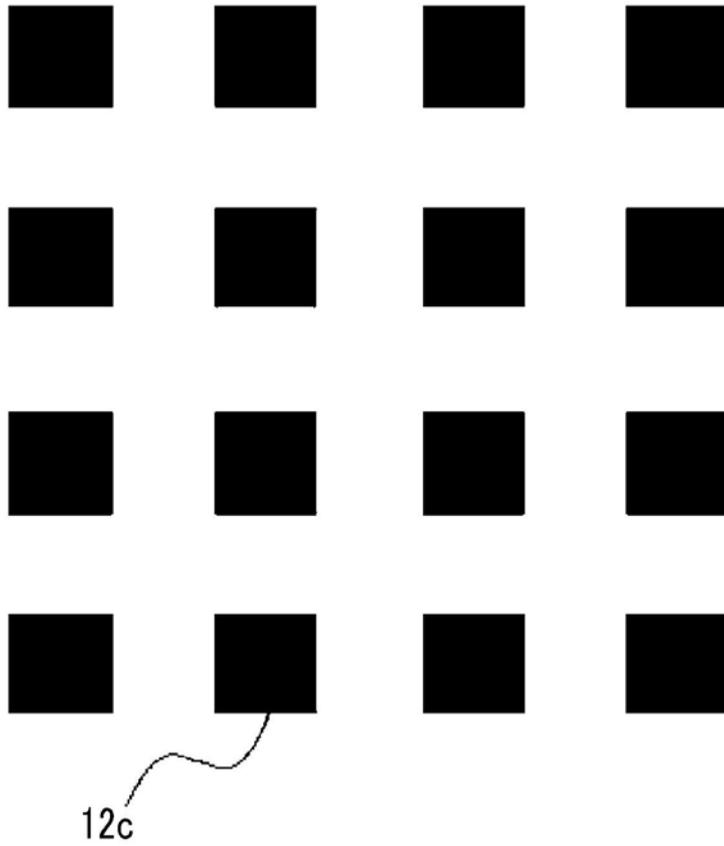


图4

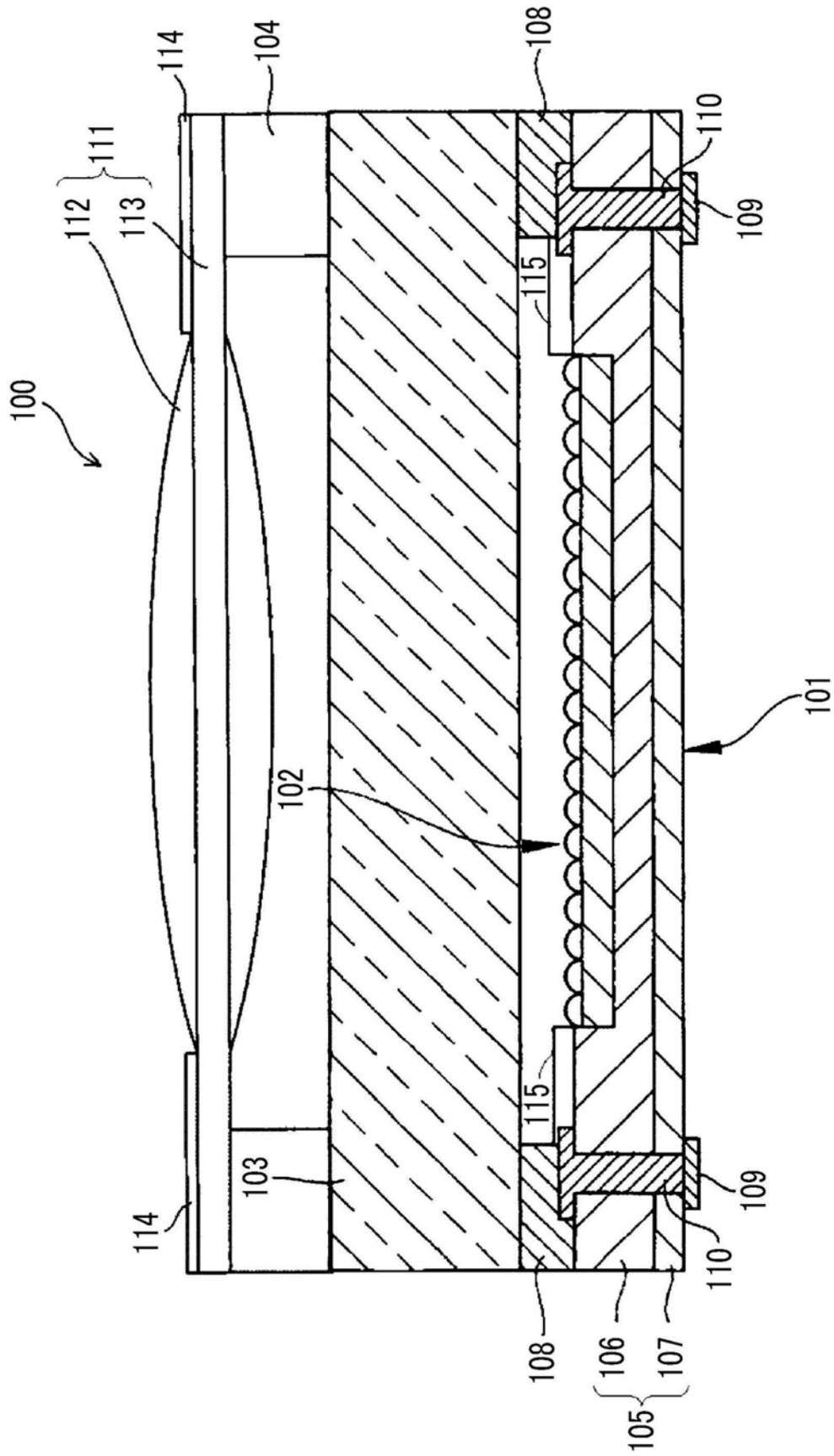


图5

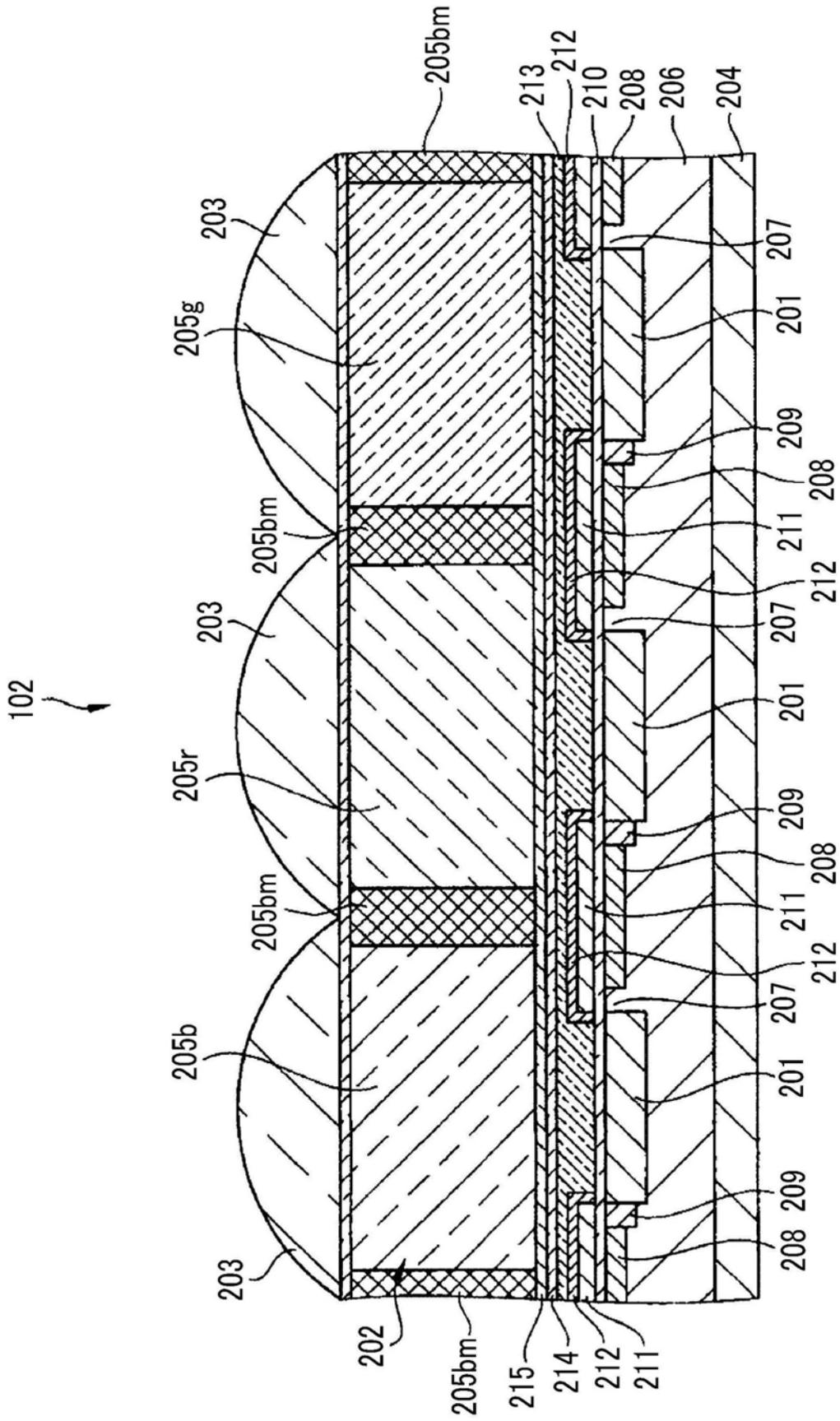


图6

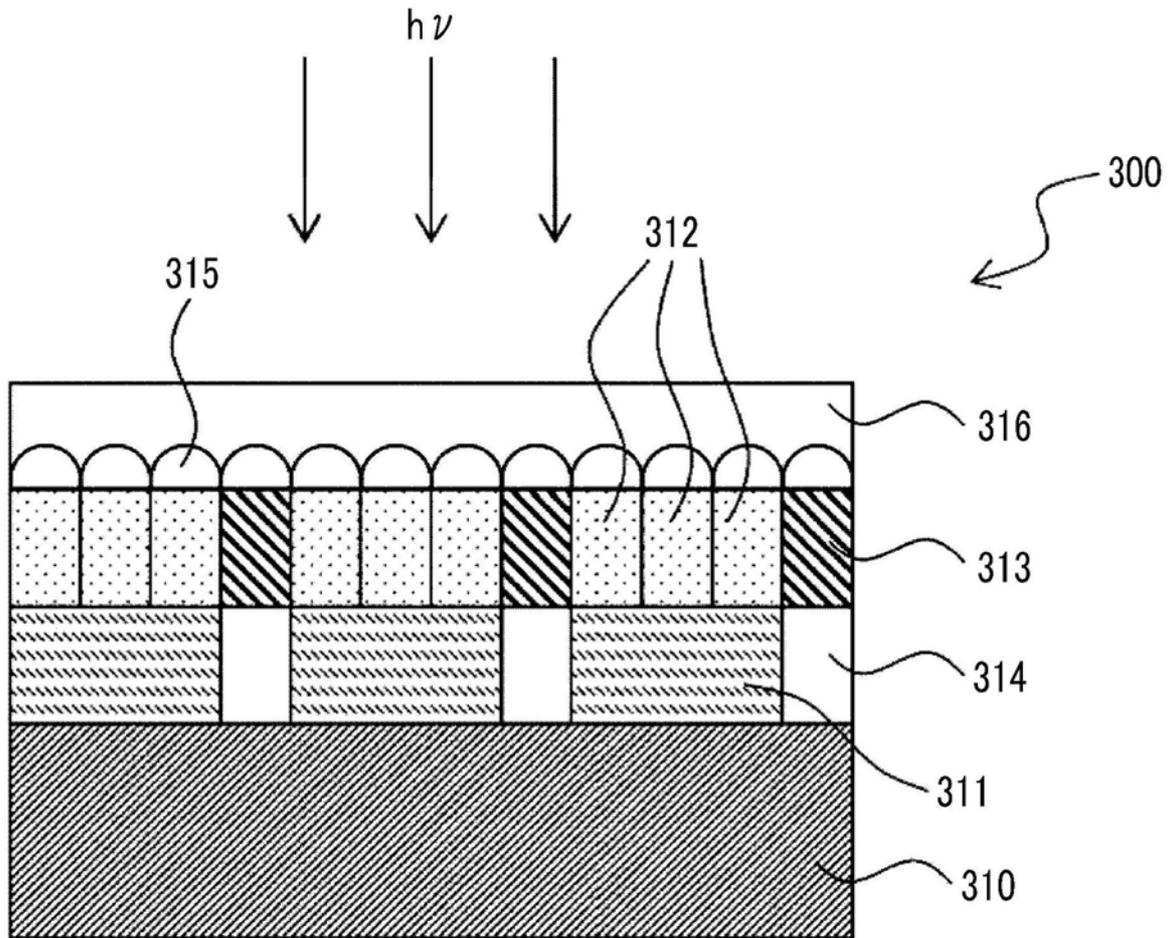


图7