



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本 (11)證書號數：TW I641121 B

(45)公告日：中華民國 107 (2018) 年 11 月 11 日

(21)申請案號：102144093

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 12 月 02 日

(51)Int. Cl. : **H01L27/146 (2006.01)****H04N5/225 (2006.01)**

(30)優先權：2012/12/03 日本

2012-264799

(71)申請人：日商富士軟片股份有限公司 (日本) FUJIFILM CORPORATION (JP)
日本

(72)發明人：村山哲 MURAYAMA, SATORU (JP) ; 樋口令史 HIGUCHI, REIJI (JP)

(74)代理人：詹銘文；葉璟宗

(56)參考文獻：

CN	102645692A	JP	2001-111873A
JP	2011-097026A	JP	2012-150468A
US	2006/0006486A1	US	2010/0033616A1

審查人員：劉聖尉

申請專利範圍項數：18 項 圖式數：5 共 105 頁

(54)名稱

固體攝影元件用保持基板及其製造方法、固體攝影裝置

HOLDING SUBSTRATE FOR SOLID-STATE IMAGE SENSING DEVICE AND METHOD OF
MANUFACTURING THE SAME, SOLID-STATE IMAGE SENSING APPARATUS

(57)摘要

本發明提供一種保持基板，其用於保持抑制眩光或重影產生的紅外線截止濾波器。固體攝影裝置具備：影像感測器、電路基板、保持基板、紅外線截止濾波器、拍攝鏡頭、透鏡架、保持筒。電路基板是以封裝在其上的影像感測器進入保持基板的基板本體的開口中的狀態固定於保持基板上，影像感測器的側面由保持基板覆蓋。紅外線截止濾波器是以覆蓋開口的方式固定於保持基板上。於拍攝鏡頭與影像感測器之間配置有紅外線截止濾波器。於基板本體的內壁面，遍及全周而形成有遮光層。有害光由遮光層來遮蔽。

The invention provides a holding substrate for holding an infrared cut filter restraining the occurrence of glare or ghost. A solid-state image sensing apparatus includes an image sensor, a circuit board, a holding substrate, the infrared cut filter, a photographic lens, a lens holder and a holding speculum. The image sensor is mounted on the circuit board. The circuit board is fixed on the holding susbstrate in a state of putting the image sensor into an opening of a substrate body of the holding susbstrate, and a side of the image sensor is covered by the holding substrate. The infrared cut filter is fixed on the holding substrate by covering the opening. The image sensor is disposed at a side of an ejection surface of the photographic lens, and the infrared cut filter is disposed between the photographic lens and the image sensor. A light-shielding layer is formed throughout an inner surface of the substrate body. A hazardous light is blocked by the light-shielding layer.

指定代表圖：

符號簡單說明：

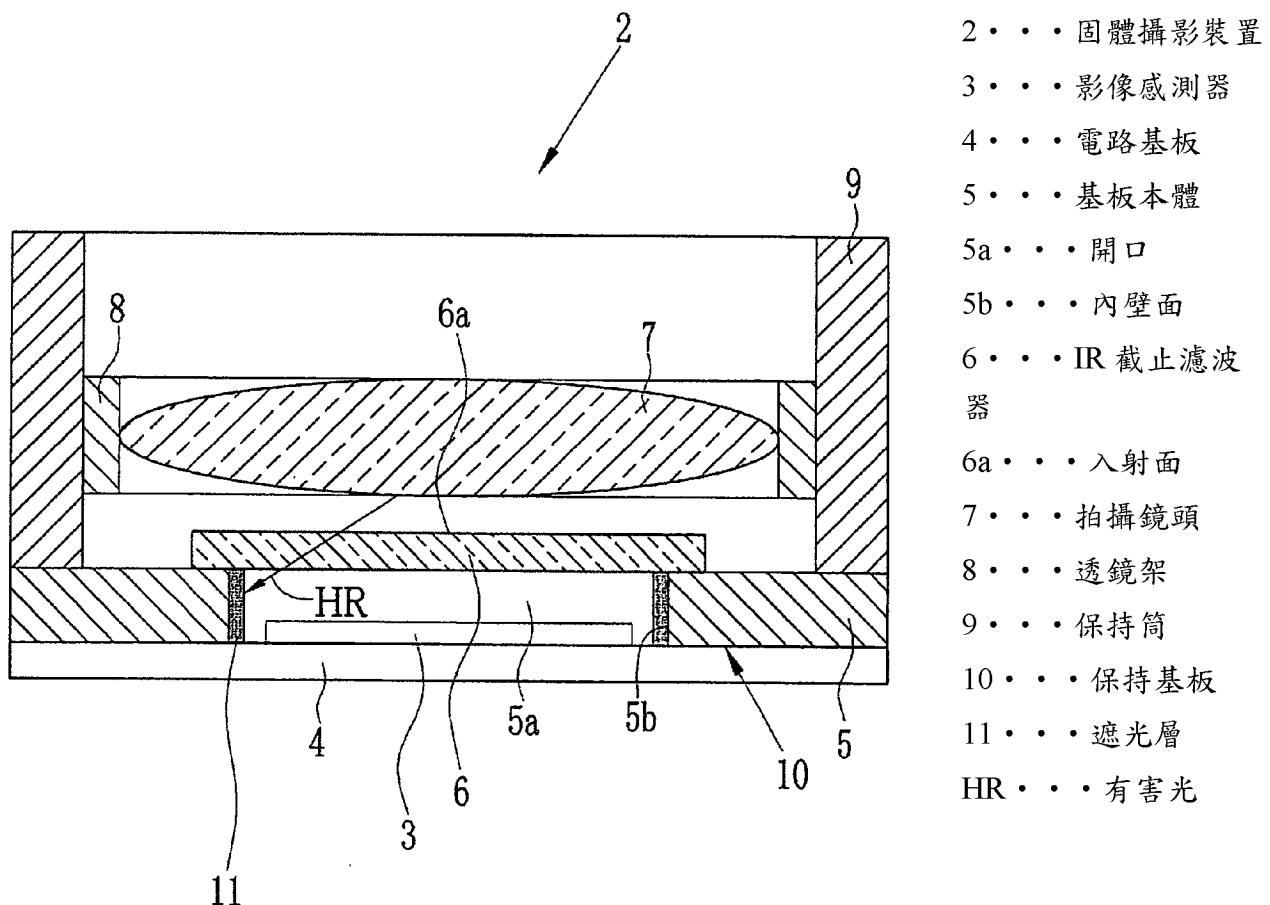


圖 3

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】固體攝影元件用保持基板及其製造方法、固體攝影裝置

HOLDING SUBSTRATE FOR SOLID-STATE IMAGE
SENSING DEVICE AND METHOD OF MANUFACTURING THE
SAME, SOLID-STATE IMAGE SENSING APPARATUS

【技術領域】

【0001】本發明是有關於一種將封裝有固體攝影元件的電路基板加以保持的固體攝影元件用保持基板及其製造方法、固體攝影裝置。

【先前技術】

【0002】固體攝影裝置具備：拍攝鏡頭、配置於該拍攝鏡頭的背後的固體攝影元件、封裝有該固體攝影元件的電路基板、以及保持電路基板的固體攝影元件用保持基板。該固體攝影裝置搭載於數位相機、帶有相機的行動電話、智慧型手機等電子設備上。固體攝影元件有電荷耦合元件（Charge Coupled Device，CCD）型或互補金屬氧化物半導體（Complementary Metal-Oxide Semiconductor，CMOS）型影像感測器，此種固體攝影元件將射入至受光面的光進行光電轉換而輸出3色信號。該3色信號是由內藏於電子設備中的信號處理電路進行信號處理後，轉換為影像資料。基於該影像資料而於監視器上顯示拍攝影像。

固體攝影元件的近紅外區域的感度高於人眼的感度。因此，若使包含紅外光（infrared，IR）的所有光射入至固體攝影元件而進行光電轉換，則人眼所見的被拍攝體與拍攝影像的色調平衡不同。例如，綠色的被拍攝體在拍攝影像上變成灰色或紅褐色，藍紫色的被拍攝體在拍攝影像上變成紅紫色。

日本專利特開 2012-222546 號公報記載的固體攝影裝置中，將一邊截止紅外光一邊透過可見光的 IR 截止濾波器設置於拍攝鏡頭與固體攝影元件之間，防止紅外光射入至固體攝影元件。藉此，人眼所見的色調平衡在拍攝影像上得到再現。另外，日本專利特開 2012-222546 號公報中記載的固體攝影裝置中，IR 截止濾波器是由框狀的框架構件（相當於本申請案的固體攝影元件用保持基板）來保持，該框架構件將封裝有固體攝影元件的電路基板加以保持。

【發明內容】

【0003】 日本專利特開 2012-222546 號公報中記載的固體攝影裝置中，雖利用 IR 截止濾波器來截止紅外光，但自拍攝鏡頭射出的可見光透過 IR 截止濾波器。透過 IR 截止濾波器的可見光有直接射入至固體攝影元件的光、及朝向框架構件的內壁面的光。朝向框架構件的內壁面的光在框架構件的內壁面反射而成爲有害光。該有害光若射入至固體攝影元件，則會產生通常稱爲眩光的光的灰霧現象，使畫質下降。進而，有時會引起將有害光清晰地作爲

影像而拍攝的稱為重影的現象。

本發明的目的在於提供可抑制眩光或重影產生的固體攝影元件用保持基板及其製造方法、固體攝影裝置。

【0004】 本發明的固體攝影元件用保持基板具備：形成有用以插入固體攝影元件的開口的框狀的基本本體、以及遮蔽可見光的遮光層，將封裝有固體攝影元件的電路基板與截止朝向固體攝影元件的受光面的紅外光的 IR 截止濾波器加以保持。基本本體自側面包圍固體攝影元件。遮光層形成於基本本體的內壁面。

遮光層的表面粗糙度較佳為 $0.55 \mu\text{m}$ 以上、 $1.5 \mu\text{m}$ 以下的範圍。遮光層較佳為含有碳黑或者鈦黑。遮光層較佳為利用旋轉塗佈法或者噴塗法而形成於內壁面。上述遮光層的反射率為 2% 以下。

本發明的固體攝影元件用保持基板的製造方法包括塗佈膜形成步驟、及曝光步驟，固體攝影元件用保持基板將封裝有固體攝影元件的電路基板與截止朝向上述固體攝影元件的受光面的紅外光的 IR 截止濾波器加以保持。塗佈膜形成步驟是於形成有用以插入固體攝影元件的開口的框狀的基本本體的內面，塗佈用於形成遮光層的塗佈液而形成塗佈膜。基本本體自側面包圍固體攝影元件。遮光層遮蔽可見光。塗佈液包含藉由光的照射而硬化的硬化成分。曝光步驟藉由對塗佈膜照射光而將塗佈膜的照射部分硬化來形成遮光層。

10 具有基板本體 5 及遮光層 11，基板本體 5 為形成有開口 5a 的框狀，於形成該開口 5a 的內壁面 5b 上形成有遮光層 11。於該開口 5a 內配置影像感測器 3，以自側面包圍影像感測器 3 的狀態下，將電路基板 4 固定於基板本體 5 上。電路基板 4 與基板本體 5 是由黏接劑（例如：環氧系黏接劑，以下同樣）來固定。於電路基板 4 上形成有各種電路圖案。

IR 截止濾波器 6 於板狀的玻璃上形成反射紅外光的反射膜（無圖示），該反射膜的膜面成爲被拍攝體光（subject light）的入射面 6a。IR 截止濾波器 6 是以較開口 5a 而言大一圈的尺寸來形成，且以覆蓋開口 5a 的方式利用黏接劑來固定於基板本體 5 上。

拍攝鏡頭 7 是以較濾波器本體 6 更大的直徑來形成。透鏡架 8 於中央形成有開口，且於該開口內保持拍攝鏡頭 7。保持筒 9 利用黏接劑而固定於基板本體 5 的 IR 截止濾波器 6 側的面上，於內部將透鏡架 8 保持爲在光軸方向（圖 3 中的上下方向）上自由移動。透鏡架 8 藉由未圖示的移動機制而於保持筒 9 內部沿光軸方向移動。

【0008】 於拍攝鏡頭 7 的射出面側（圖 2 及圖 3 中的下方）配置有影像感測器 3，且於拍攝鏡頭 7 與影像感測器 3 之間配置有 IR 截止濾波器 6。被拍攝體光通過拍攝鏡頭 7、IR 截止濾波器 6 而射入至影像感測器 3 的受光面。此時，被拍攝體光中的紅外光是由 IR 截止濾波器 6 來截止。

電路基板 4 與內藏於數位相機中的控制部連接，另外，由數位相機的電源（電池）來供給電力。影像感測器 3 於受光面上二維地排列有多個彩色畫素，各彩色畫素將入射光進行光電轉換，積蓄所產生的信號電荷。數位相機的控制部藉由自影像感測器 3 上依序讀出各彩色畫素的信號電荷而輸出 1 畫面份的畫面信號，對 1 畫面份的影像信號進行各種信號處理，藉此獲得拍攝影像。

【0009】 如圖 2 及圖 3 所示，於基板本體 5 的由開口 5a 形成的內壁面 5b 上，遍及全周而形成遮蔽可見光的遮光層 11。遮光層 11 形成爲膜狀。於無遮光層 11 的情況下，若自拍攝鏡頭 7 射出且透過 IR 截止濾波器 6 而於基板本體 5 的內壁面反射的反射光射入至影像感測器 3，則成爲拍攝影像中產生眩光或重影的原因。與此相對，於保持基板 10 上，由於在基板本體 5 的內壁面 5b 上形成有遮光層 11，故而遮光層 11 遮蔽射入至基板本體 5 的內壁面 5b 上的有害光 HR。遮光層 11 是利用例如噴塗法來塗佈。此外，圖 2 及圖 3 中，誇張地描繪出遮光層 11 的厚度。

【0010】 以下，對用以形成遮光層 11 的分散組成物、以及聚合性組成物可含有的各成分進行詳細說明。

此外，本說明書中的基團（原子團）的表述中，未記載經取代以及未經取代的表述不僅包含不具有取代基的基團，而且亦包含具有取代基的基團。例如，所謂「烷基」，不僅包含不具有取代基的烷基（未經取代的烷基），而且亦包含具有取代基的烷基（經

取代的烷基)。

另外，本說明書中的「放射線」是指包含可見光線、紫外線、遠紫外線、電子束、X射線等放射線等。

以下所記載的構成要件的說明是基於本發明的代表性實施方式來進行，但本發明並不限定於上述實施方式。此外，本說明書中使用「～」來表示的數值範圍是指包含記載於「～」的前後的數值來作為下限值以及上限值的範圍。

此外，本說明書中，「(甲基)丙烯酸酯」表示丙烯酸酯以及甲基丙烯酸酯，「(甲基)丙烯酸」表示丙烯酸以及甲基丙烯酸，「(甲基)丙烯醯基」表示丙烯醯基以及甲基丙烯醯基。另外，本說明書中，「單體」與「單體(monomer)」含義相同。本發明中的單體區分為低聚物以及聚合物，是指質量平均分子量為2,000以下的化合物。本說明書中，所謂聚合性化合物，是指具有聚合性基的化合物，可為單體，亦可為聚合物。所謂聚合性基，是指參與聚合反應的基團。

形成遮光層11的分散組成物含有：(A) 黑色著色劑(較佳為鈦黑或者碳黑)、(B) 分散劑(例如包括具有接枝鏈的結構單元、及與該具有接枝鏈的結構單元不同的疏水性結構單元的高分子化合物)、以及(C) 溶劑。藉由該分散組成物，而獲得分散性、保存穩定性以及塗佈性高的分散組成物。

另外，形成遮光層11的聚合性組成物含有上述分散組成物、

(D) 聚合性化合物、以及 (E) 聚合起始劑。藉由該聚合性組成物，於後述曝光步驟中進行圖案形成的情況下，形成未曝光部中的殘渣得到抑制的圖案，另外，圖案形成中的顯影裕度以及顯影寬容度提高。此處，所謂顯影裕度高，是指於圖案形成時，曝光部由於難以藉由顯影液而剝離等原因，故而容易殘存，容易獲得所需的圖案。另外，所謂顯影寬容度高，是指直至所形成的圖案藉由顯影液而剝離為止的時間長。

【0011】 < (A) 黑色著色劑 >

黑色著色劑可使用各種公知的黑色顏料或黑色染料。尤其就能夠利用少量的黑色著色劑來實現高光學濃度的觀點而言，較佳為碳黑、鈦黑、氧化鈦、氧化鐵、氧化錳、石墨等，其中較佳為包含碳黑、鈦黑中的至少 1 種，特佳為鈦黑。

上述碳黑可使用日本專利特開 2006-301101 號公報的段落編號 [0020]～段落編號 [0024] 中揭示的碳黑。

上述所謂鈦黑，是指具有鈦原子的黑色粒子。較佳為低價氧化鈦或氮氧化鈦等。出於提高分散性、抑制凝聚性等目的，鈦黑粒子可視需要來修飾表面。可利用氧化矽、氧化鈦、氧化鋯、氧化鋁、氧化鎂、氧化鋯來被覆，另外，亦可利用如日本專利特開 2007-302836 號公報中所示般的撥水性物質進行處理。

鈦黑的製造方法有：將二氧化鈦與金屬鈦的混合體於還原氣體環境下進行加熱而還原的方法（日本專利特開昭 49-5432 號公

報)；將藉由四氯化鈦的高溫水解而獲得的超微細二氧化鈦於包含氫氣的還原氣體環境中進行還原的方法(日本專利特開昭57-205322號公報)；將二氧化鈦或者氫氧化鈦於氨氣存在下進行高溫還原的方法(日本專利特開昭60-65069號公報、日本專利特開昭61-201610號公報)；使釩化合物附著於二氧化鈦或者氫氧化鈦上，於氨氣存在下進行高溫還原的方法(日本專利特開昭61-201610號公報)等；但並不限定於該些方法。

典型而言，鈦黑為鈦黑粒子，較佳為各個粒子的一次粒徑以及平均一次粒徑的任一者小的鈦黑粒子。具體而言，較佳為以平均一次粒徑計為 $10\text{ nm} \sim 45\text{ nm}$ 範圍的鈦黑粒子，更佳為 $12\text{ nm} \sim 20\text{ nm}$ 的範圍。此外，本發明中所謂的粒徑，即粒子直徑，是指具有與粒子的外表面的投影面積相等的面積的圓的直徑。粒子的投影面積是藉由測定根據電子顯微鏡照片的攝影而獲得的面積，修正攝影倍率而獲得。鈦黑的比表面積並無特別限定，但為了使利用撥水化劑對上述鈦黑進行表面處理後的撥水性成為規定的性能，較佳為利用布厄特(Brunauer, Emmet and Teller's, BET)法來測定的值通常為 $5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、 $150\text{ m}^2/\text{g}$ 以下左右，特佳為 $20\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、 $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以下。

鈦黑的市售品的例子可列舉：鈦黑 10S、12S、13R、13M、13M-C、13R、13R-N、13M-T(商品名：以上由三菱材料(股)製造)、Tilack D(商品名：赤穗化成(股)製造)等。

出於提高分散性、抑制凝聚性等目的，鈦黑粒子可視需要修飾粒子表面。作為粒子表面的修飾，例如可利用氧化矽、氧化鈦、氧化鋒、氧化鋁、氧化鎂、氧化鋯等進行被覆處理，另外，亦可利用如日本專利特開 2007-302836 號公報所示般的撥水性物質進行處理。

【0012】 進而，分散組成物亦較佳為含有鈦黑來作為包含鈦黑以及 Si 原子的被分散體。該形態中，鈦黑於分散組成物中作為被分散體而含有，較佳為被分散體中的 Si 原子與 Ti 原子的含有比 (Si/Ti) 以質量換算計為 0.05 以上。此處，上述被分散體包含鈦黑為一次粒子的狀態者、鈦黑為凝聚體（二次粒子）的狀態者這兩者。此外，若被分散體中的 Si 原子與 Ti 原子的含有比 (Si/Ti) 超過 0.5，則存在難以製造使用被分散體的顏料分散液的傾向，因此其上限較佳為 0.5。

另外，若被分散體的 Si/Ti 過小，則當藉由光微影等對使用被分散體的後述聚合性組成物層進行圖案化時，於去除了聚合性組成物層的去除部容易殘留殘渣，若被分散體的 Si/Ti 過大，則存在遮光能力下降的傾向。因此，被分散體的 Si/Ti 更佳為 0.05 以上、0.5 以下，尤佳為 0.07 以上、0.4 以下。

為了變更被分散體的 Si/Ti（例如設為 0.05 以上），可利用如以下所述的方法。首先，藉由使用分散機將氧化鈦及二氧化矽粒子分散而獲得分散物，然後將該混合物於高溫（例如：850°C ~

1000°C) 下進行還原處理，可獲得以鈦黑粒子作為主成分且含有 Si 及 Ti 的被分散體。

【0013】 此處，對用於變更被分散體的 Si/Ti 的具體態樣進行說明。Si/Ti 經調整為例如 0.05 以上等的鈦黑例如可利用日本專利特開 2008-266045 公報的段落編號[0005] (6) 以及該日本專利特開 2008-266045 公報的段落編號[0016]～段落編號[0021]中記載的方法來製作。

本發明中，藉由將包含鈦黑以及 Si 原子的被分散體中的 Si 原子與 Ti 原子的含有比(Si/Ti)調整為適當範圍(例如 0.05 以上)，當使用包含該被分散體的組成物來形成遮光層 11 時，遮光層 11 的形成區域外的源自聚合性組成物的殘渣的量減少。此外，殘渣包含鈦黑粒子、樹脂成分等來源於感光性的聚合性組成物的成分。

殘渣的量減少的原因尚不明確。但是，如上所述的被分散體存在粒徑變小的傾向(例如粒徑為 30 nm 以下)，進而，藉由該被分散體的包含 Si 原子的成分增加，遮光層 11 整體的與基底的吸附性降低，推測這有助於提高遮光層 11 的形成中的未硬化的聚合性組成物(特別是鈦黑粒子)的顯影去除性。

另外，鈦黑由於對遍及自紫外至紅外的廣泛範圍的波長區域的光的遮光性優異，故而使用上述包含鈦黑以及 Si 原子的被分散體(較佳為 Si/Ti 以質量換算計為 0.05 以上的被分散體)來形成的遮光層 11 發揮優異的遮光性。

此外，被分散體中的 Si 原子與 Ti 原子的含有比 (Si/Ti) 例如可使用下述所示的方法 (1-1) 或者方法 (1-2) 來測定。

【0014】 <方法 (1-1)>

將鈦黑分散物、或者含有鈦黑分散液與聚合性化合物的聚合性組成物於氧氣環境中進行加熱處理，取出包合作為黑色著色劑 (A) 的鈦黑以及 Si 原子的被分散體。

秤量鈦黑分散物或者聚合性組成物 20 mg，向其中添加 0.1 mL 的 HF、1 mL 的 HNO₃ (10%aq.)、1 mL 的 H₂SO₄ (5%aq.)、以及 1 mL 的 HCl (3%aq.)，進行微波溶解。此時的液溫為 180°C。此外，「aq.」是指水溶液。

然後，向該混合液中添加 H₂O 直至達到 100 ml 為止，將其提供給 ICP-OES (Attom，商品名：SII 公司製造)，進行元素分析。根據所得的結果來算出 Si/Ti 的質量比。

【0015】 <方法 (1-2)>

使用小型旋轉窯 (rotary kiln) (本山 (Motoyama) 股份有限公司製造)，將鈦黑分散液、或者含有鈦黑分散液與聚合性化合物的聚合性組成物於氧氣環境中加熱至 700°C，保持 30 分鐘後冷卻，獲得粉體 2 g。將所得的粉體載置於厚度 0.2 mm 的鎢板上。將該鎢板設置於具備電子束加熱機構的真空腔室內，將真空間度設為 10⁻⁵ Torr 以下，藉由電子束加熱而於 1000°C 下進行 30 秒加熱處理。對於經加熱處理的粉體，使用場發射型掃描電子顯微鏡

量%以上、94 質量%以下的範圍，更佳為 40 質量%以上、92 質量%以下的範圍，尤佳為 40 質量%以上、80 質量%以下的範圍。

另外，相對於聚合性組成物的全部固體成分，鈦黑的含量較佳為 5 質量%以上、80 質量%以下的範圍，更佳為 10 質量%以上、70 質量%以下的範圍，尤佳為 20 質量%以上、60 質量%以下的範圍。若鈦黑的含量在上述範圍內，則聚合性組成物的硬化性變得良好，且可形成均勻的膜。

另外，藉由含有高濃度的鈦黑，形成具有充分的遮光性的遮光層 11。

【0018】 < (A') 鈦黑以外的顏料>

本發明中的分散組成物、以及聚合性組成物除了鈦黑以外，亦可視需要添加體質顏料 (extender pigment)。此種體質顏料例如可列舉：硫酸鋇、碳酸鋇、碳酸鈣、二氧化矽、鹼性碳酸鎂、礬土白 (alumina white)、光澤白 (gloss white)、鈦白 (titanium white)、水滑石 (hydrotalcite) 等。該些體質顏料可單獨使用或者將 2 種以上混合使用。相對於鈦黑 100 質量份，體質顏料的使用量通常為 0 質量份～100 質量份，較佳為 5 質量份～50 質量份，尤佳為 10 質量份～40 質量份。本發明中，上述鈦黑以及體質顏料可視情況，利用聚合物將它們的表面進行改質來使用。

另外，本發明中的分散組成物、以及聚合性組成物可將鈦黑以外的顏料混合使用來作為遮光用顏料。此種可混合的遮光用顏

料只要是在可見光區域具有吸光度的顏料，則並無特別限定，可列舉上述體質顏料、碳黑、下述有機顏料等。

【0019】 <有機顏料>

本發明中的有機顏料可使用日本專利特開 2011-057964 號公報的段落編號[0031]～段落編號[0033]中記載的有機顏料，使用選自紅色有機顏料、黃色有機顏料、紫色有機顏料、橙色有機顏料、褐色有機顏料、以及黑色有機顏料中的顏料。紅色有機顏料例如可列舉：C.I.顏料紅 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。

紫色有機顏料例如可列舉：C.I.顏料紫 1、2、19、23、27、29、32、37、42 等。

黃色有機顏料例如可列舉：C.I.顏料黃 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。

橙色有機顏料例如可列舉：C.I.顏料橙 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。

有機顏料中，就不會損及短波長區域（特別是 400 nm 以下）的光透過率，提高可視區域的遮光性的觀點而言，較佳為：二酮吡咯并吡咯（diketopyrrolopyrrole）系顏料、苝（perylene）系顏料、苯并咪唑酮（benzimidazolone）系顏料、紫環酮（perinone）系顏料、萘酚 AS（naphthol AS）系顏料、蒽醌（anthraquinone）系顏料、吡唑酮（pyrazolone）系顏料、或者異吲哚啉酮（isoindolinone）系顏料，更佳為：二酮吡咯并吡咯系顏料、苝系顏料、萘酚 AS 系顏料、蒽醌系顏料。特佳為：C.I.顏料紅 122、150、171、175、177、209、224、242、254、255、264；C.I.顏料黃 11、24、108、109、110、138、139、150、151、154、167、180、185；C.I.顏料橙 36、38、43、64、71。

【0020】 <上述以外的顏料>

除了上述顏料以外，出於調節光透過區域與遮光區域中的光的透過性等目的，亦可視需要併用綠色、藍色、黑色等其他顏色的有機顏料或體質顏料。其他顏色的有機顏料的例子可列舉：C.I.顏料綠 7、10、36、37、58；C.I.顏料藍 1、2、15、15：1、15：2、15：3、15：4、15：6、16、22、60、64、66、79、80；C.I.顏料棕 25、28；C.I.顏料黑 1、7 等。

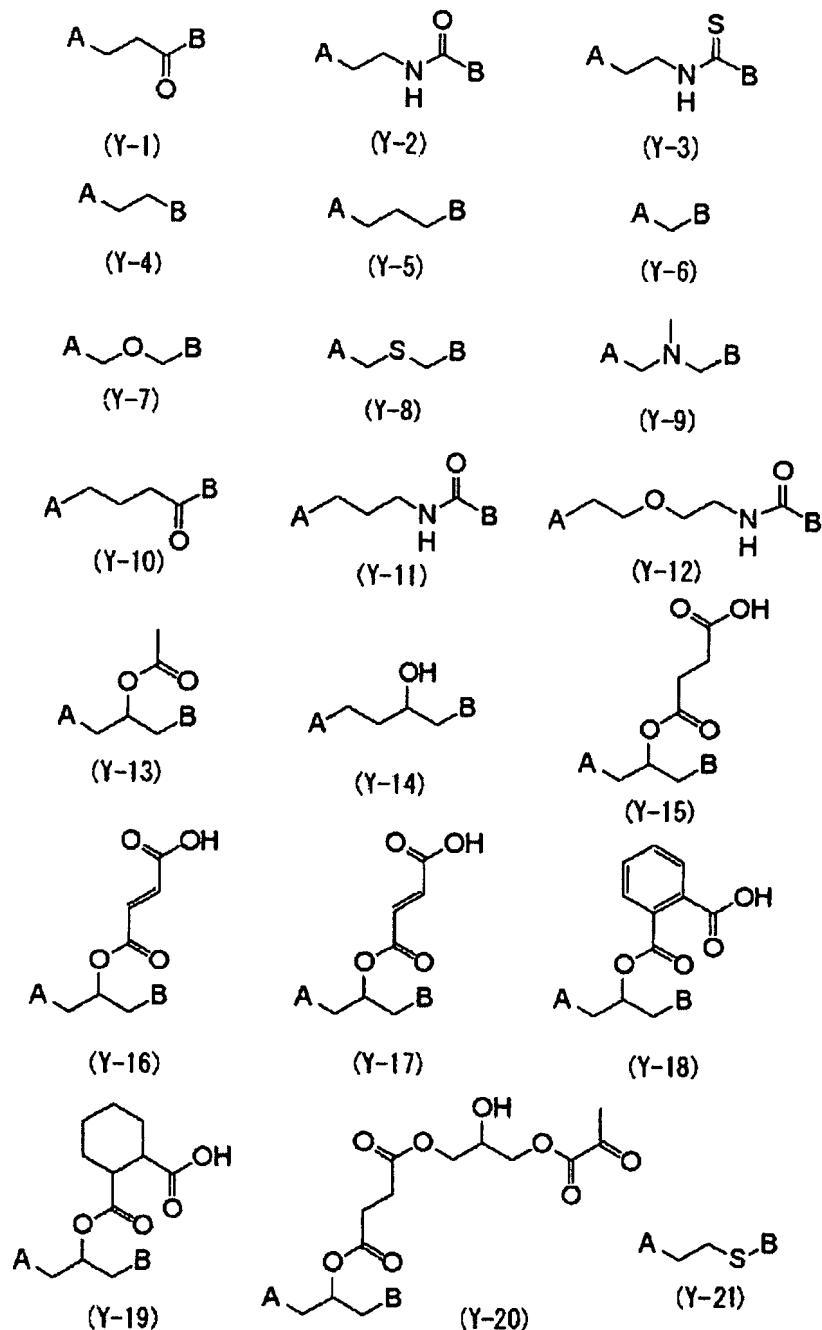
將鈦黑以外的遮光用顏料混合的例子可列舉：將鈦黑與碳黑以 6：1 混合而成的例子、將鈦黑與氧化鈦以 3：1 混合而成的例子等。相對於鈦黑 100 質量份，所混合的鈦黑以外的遮光用顏料可以 0.01 質量份～99.99 質量份的範圍使用。較佳為 20 質量份～70 質量份的範圍。

【0021】 < (B) 分散劑 >

分散劑 (B) 較佳為高分子化合物 (B1) 的分散劑，更佳為包括具有接枝鏈的結構單元、以及與上述具有接枝鏈的結構單元不同的疏水性結構單元的高分子化合物。

高分子化合物 (B1) 可列舉：高分子分散劑[例如：聚醯胺胺與其鹽、聚羧酸與其鹽、高分子量不飽和酸酯、改質聚胺基甲酸酯、改質聚酯、改質聚(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸系共聚物、萘磺酸福爾馬林縮合物]，以及聚氧乙烯烷基磷酸酯、聚氧乙烯烷基胺、烷醇胺、以及顏料衍生物等。

高分子化合物 (B1) 可根據其結構而進一步分類為直鏈狀高



【0026】式(1)～式(4)中， Z^1 、 Z^2 、 Z^3 及 Z^4 分別獨立地表示1價有機基。該有機基的結構並無特別限定，具體而言可列舉：烷基、羥基、烷氧基、芳氧基、雜芳氧基、烷基硫醚基、芳基硫醚基、雜芳基硫醚基、以及胺基等。該些基團中，尤其就分散性提高的觀點而言， Z^1 、 Z^2 、 Z^3 及 Z^4 所表示的有機基較佳為具有立

體排斥效果的基團，較佳為分別獨立地為碳數 5 至 24 的烷基，其中，特佳為分別獨立地為碳數 5 至 24 的分支烷基或者碳數 5 至 24 的環狀烷基。

式(1)～式(4)中， n 、 m 、 p 及 q 分別為 1 至 500 的整數。另外，式(1)及式(2)中， j 及 k 分別獨立地表示 2~8 的整數。就分散穩定性、顯影性的觀點而言，式(1)及式(2)中的 j 及 k 較佳為 4~6 的整數，最佳為 5。

式(3)中， R^3 表示分支或者直鏈的伸烷基，較佳為碳數 1~10 的伸烷基，更佳為碳數 2 或 3 的伸烷基。當 p 為 2~500 時，存在多個的 R^3 可相互相同亦可不同。

式(4)中， R^4 表示氫原子或者 1 價有機基，該 1 價有機基在結構上並無特別限定。 R^4 較佳為可列舉：氫原子、烷基、芳基、以及雜芳基，尤佳為氫原子、或者烷基。於該 R^4 為烷基的情況下，該烷基較佳為碳數 1~20 的直鏈狀烷基、碳數 3~20 的分支狀烷基、或者碳數 5~20 的環狀烷基，更佳為碳數 1~20 的直鏈狀烷基，特佳為碳數 1~6 的直鏈狀烷基。式(4)中，當 q 為 2~500 時，接枝共聚物中存在多個的 X^5 及 R^4 可相互相同亦可不同。

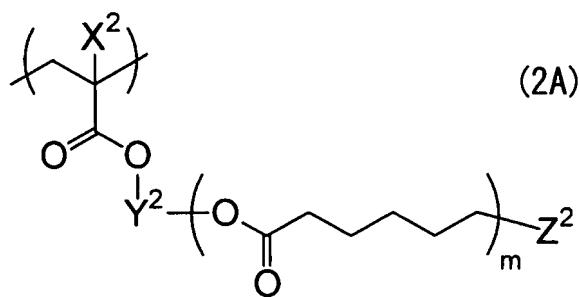
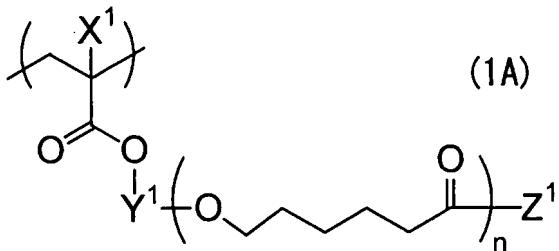
高分子化合物(B1)中，較佳為以質量換算計，相對於高分子化合物(B1)的總質量，而以 10%~90% 的範圍包含式(1)～式(4)所表示的結構單元，更佳為以 30%~70% 的範圍包含式(1)～式(4)所表示的結構單元。若在該範圍內包含式(1)～式(4)

所表示的結構單元，則鈦黑粒子的分散性高，形成遮光層 11 時的顯影性良好。

另外，高分子化合物（B1）可包括 2 種以上的結構不同的具有接枝鏈的結構單元。即，高分子化合物（B1）的分子中可包含結構相互不同的式（1）～式（4）所表示的結構單元，另外，於式（1）～式（4）中 n 、 m 、 p 及 q 分別表示 2 以上的整數的情況下，式（1）及式（2）中，側鏈中可包含 j 及 k 相互不同的結構，式（3）及式（4）中，分子內存在多個的 R^3 、 R^4 以及 X^5 可相互相同亦可不同。

就分散穩定性、顯影性的觀點而言，上述式（1）所表示的結構單元更佳為下述式（1A）所表示的結構單元。另外，就分散穩定性、顯影性的觀點而言，上述式（2）所表示的結構單元更佳為下述式（2A）所表示的結構單元。

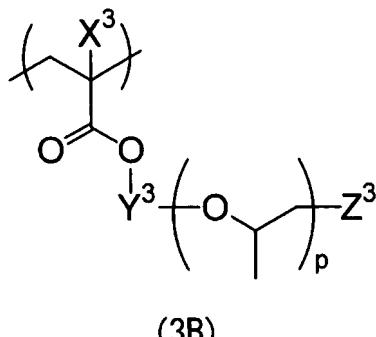
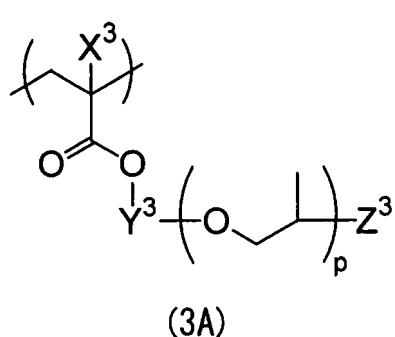
【0027】



【0028】 式 (1A) 中， X^1 、 Y^1 、 Z^1 及 n 與上述式 (1) 中的 X^1 、 Y^1 、 Z^1 及 n 含義相同，較佳範圍亦相同。式 (2A) 中， X^2 、 Y^2 、 Z^2 及 m 與上述式 (2) 中的 X^2 、 Y^2 、 Z^2 及 m 含義相同，較佳範圍亦相同。

【0029】 另外，就分散穩定性、顯影性的觀點而言，上述式 (3) 所表示的結構單元更佳為下述式 (3A) 或者式 (3B) 所表示的結構單元。

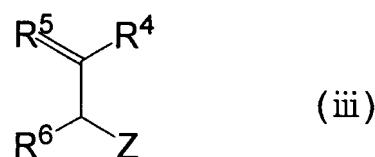
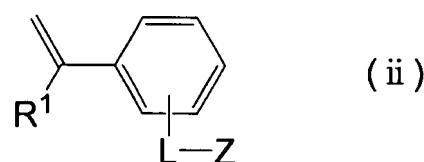
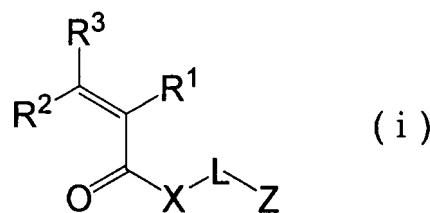
【0030】



指油溶性增加，若為負且絕對值增大，則是指水溶性增加，與有機化合物的水溶性存在負的相關，廣泛地作為估算有機化合物的親疏水性的參數而利用。

【0034】 高分子化合物（B1）較佳為包括選自源自下述通式（i）～式（iii）所表示的單體的結構單元中的 1 種以上結構單元作為疏水性結構單元。

【0035】



【0036】 上述式（i）～式（iii）中， R^1 、 R^2 及 R^3 分別獨立地表示氫原子、鹵素原子（例如：氟、氯、溴等）、或者碳原子數為 1 ~ 6 的烷基（例如：甲基、乙基、丙基等）。

R^1 、 R^2 及 R^3 更佳為氫原子、或者碳原子數為 1 ~ 3 的烷基，最佳為氫原子或者甲基。 R^2 及 R^3 特佳為氫原子。 X 表示氧原子

(-O-) 或者亞胺基 (-NH-)，較佳為氧原子。

L 為單鍵或者 2 價連結基。2 價連結基可列舉：2 價脂肪族基（例如：伸烷基、經取代的伸烷基、伸烯基、經取代的伸烯基、伸炔基、經取代的伸炔基）、2 價芳香族基（例如：伸芳基、經取代的伸芳基）、2 價雜環基，以及該些基團與氧原子 (-O-)、硫原子 (-S-)、亞胺基 (-NH-)、經取代的亞胺基 (-NR³¹-，此處 R³¹ 為脂肪族基、芳香族基或者雜環基）或者羰基 (-CO-) 的組合等。

上述 2 價脂肪族基可具有環狀結構或者分支結構。上述脂肪族基的碳原子數較佳為 1~20，更佳為 1~15，尤佳為 1~10。脂肪族基可為不飽和脂肪族基，亦可為飽和脂肪族基，較佳為飽和脂肪族基。另外，脂肪族基可具有取代基。取代基的例子可列舉鹵素原子、芳香族基以及雜環基等。

上述 2 價芳香族基的碳原子數較佳為 6~20，尤佳為 6~15，最佳為 6~10。另外，上述芳香族基可具有取代基。取代基的例子可列舉：鹵素原子、脂肪族基、芳香族基以及雜環基等。

上述 2 價雜環基較佳為具有 5 員環或者 6 員環作為雜環。亦可於雜環上縮合其他的雜環、脂肪族環或者芳香族環。另外，雜環基可具有取代基。取代基的例子可列舉：鹵素原子、羥基、側氧基 (=O)、硫酮基 (=S)、亞胺基 (=NH)、經取代的亞胺基 (=N-R³²，此處 R³² 為脂肪族基、芳香族基或者雜環基）、脂肪族基、芳香族基以及雜環基。

如：甲基、乙基、丙基等)、Z、或者-L-Z。此處L及Z與上述的L及Z含義相同。 R^4 、 R^5 及 R^6 較佳為氫原子、或者碳數為1~3的烷基，更佳為氫原子。

【0038】本發明中，上述通式(i)所表示的單體較佳為： R^1 、 R^2 及 R^3 為氫原子或者甲基，L為伸烷基或者包含氧伸烷基結構的2價連結基，X為氧原子或者亞胺基，且Z為脂肪族基、雜環基或者芳香族基的化合物。

另外，上述通式(ii)所表示的單體較佳為： R^1 為氫原子或者甲基，L為伸烷基，Z為脂肪族基、雜環基或者芳香族基，且Y為次甲基的化合物。另外，上述通式(iii)所表示的單體較佳為： R^4 、 R^5 及 R^6 為氫原子或者甲基，且Z為脂肪族基、雜環基或者芳香族基的化合物。

式(i)~式(iii)所表示的代表性化合物的例子可列舉選自丙烯酸酯類、甲基丙烯酸酯類、苯乙烯類等中的自由基聚合性化合物。

作為丙烯酸烷基酯(該烷基的碳原子數較佳為1~20)等丙烯酸酯類，具體而言，例如可列舉：丙烯酸苄酯、丙烯酸4-聯苯酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸第二丁酯、丙烯酸第三丁酯、丙烯酸4-第三丁基苯酯、丙烯酸辛酯、丙烯酸十二烷基酯、丙烯酸4-氯苯酯、丙烯酸五氯苯酯、丙烯酸三氟甲基甲酯、丙烯酸十三烷氟己基乙酯、丙烯酸4-氟基苄酯、丙烯酸氟基甲酯、丙烯酸環己酯、丙烯

酸 2-乙氧基乙酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸 2-乙基己酯、丙烯酸庚酯、丙烯酸己酯、丙烯酸異冰片酯、丙烯酸異丙酯、丙烯酸甲酯、丙烯酸 3,5-二甲基金剛烷基酯、丙烯酸 2-萘酯、丙烯酸新戊酯、丙烯酸茀基酯、丙烯酸苯乙酯、丙烯酸苯酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸甲苯酯、丙烯酸戊酯、丙烯酸四氫糠酯、丙烯酸烯丙酯、丙烯酸 2-烯丙氧基乙酯、丙烯酸炔丙基酯、丙烯酸金剛烷基酯等。

作為甲基丙烯酸烷基酯（該烷基的碳原子較佳為 1~20）等甲基丙烯酸酯類，例如可列舉：甲基丙烯酸苧酯、甲基丙烯酸 4-聯苯酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸第二丁酯、甲基丙烯酸第三丁酯、甲基丙烯酸 4-第三丁基苯酯、甲基丙烯酸辛酯、甲基丙烯酸十二烷基酯、甲基丙烯酸 4-氯苯酯、甲基丙烯酸五氯苯酯、甲基丙烯酸三氟甲基甲酯、甲基丙烯酸十三烷氟己基乙酯、甲基丙烯酸 4-氟基苯酯、甲基丙烯酸氟基甲酯、甲基丙烯酸環己酯、甲基丙烯酸 2-乙氧基乙酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸 2-乙基己酯、甲基丙烯酸庚酯、甲基丙烯酸己酯、甲基丙烯酸異冰片酯、甲基丙烯酸異丙酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸 3,5-二甲基金剛烷基酯、甲基丙烯酸 2-萘酯、甲基丙烯酸新戊酯、甲基丙烯酸茀基酯、甲基丙烯酸苯乙酯、甲基丙烯酸苯酯、甲基丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸甲苯酯、甲基丙烯酸戊酯、甲基丙烯酸四氫糠酯、甲基丙烯酸烯丙酯、甲基丙烯酸 2-烯丙氧基乙酯、甲基丙烯酸炔丙基酯、甲基丙烯酸金剛烷基酯等。

苯乙烯類可列舉：苯乙烯、烷基苯乙烯、烷氧基苯乙烯、鹵化苯乙烯等。烷基苯乙烯例如可列舉：甲基苯乙烯、二甲基苯乙烯、三甲基苯乙烯、乙基苯乙烯、二乙基苯乙烯、異丙基苯乙烯、丁基苯乙烯、己基苯乙烯、環己基苯乙烯、癸基苯乙烯、苄基苯乙烯、氯甲基苯乙烯、三氟甲基苯乙烯、乙氧基甲基苯乙烯、乙醯氧基甲基苯乙烯等。烷氧基苯乙烯例如可列舉：甲氧基苯乙烯、4-甲氧基-3-甲基苯乙烯、二甲氧基苯乙烯等。鹵化苯乙烯例如可列舉：氯苯乙烯、二氯苯乙烯、三氯苯乙烯、四氯苯乙烯、五氯苯乙烯、溴苯乙烯、二溴苯乙烯、碘苯乙烯、氟苯乙烯、三氟苯乙烯、2-溴-4-三氟甲基苯乙烯、4-氟-3-三氟甲基苯乙烯等。

該些自由基聚合性化合物中，適宜使用甲基丙烯酸酯類、苯乙烯類，特別適宜使用：甲基丙烯酸苄酯、甲基丙烯酸第三丁酯、甲基丙烯酸 4-第三丁基苯酯、甲基丙烯酸五氯苯酯、甲基丙烯酸 4-氟基苯酯、甲基丙烯酸環己酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸 2-乙基己酯、甲基丙烯酸異冰片酯、甲基丙烯酸異丙酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸 3,5-二甲基金剛烷基酯、甲基丙烯酸 2-萘酯、甲基丙烯酸新戊酯、甲基丙烯酸苯酯、甲基丙烯酸四氫糠酯、甲基丙烯酸烯丙酯、苯乙烯、甲基苯乙烯、二甲基苯乙烯、三甲基苯乙烯、異丙基苯乙烯、丁基苯乙烯、環己基苯乙烯、氯甲基苯乙烯、三氟甲基苯乙烯、乙氧基甲基苯乙烯、乙醯氧基甲基苯乙烯、甲氧基苯乙烯、4-甲氧基-3-甲基苯乙烯、氯苯乙烯、二氯

苯乙烯、三氯苯乙烯、四氯苯乙烯、五氯苯乙烯、溴苯乙烯、二溴苯乙烯、碘苯乙烯、氟苯乙烯、三氟苯乙烯、2-溴-4-三氟甲基苯乙烯、4-氟-3-三氟甲基苯乙烯、1-乙烯基萘、2-乙烯基萘。

另外，與疏水性結構單元對應的單體中，含有雜環基的化合物可列舉以下所示的化合物。

【0039】

【0042】 高分子化合物（B1）能夠導入可與鈦黑形成相互作用的官能基。此處，高分子化合物（B1）較佳為更包括具有可與鈦黑形成相互作用的官能基的結構單元。該可與鈦黑粒子形成相互作用的官能基例如可列舉：酸基、鹼性基、配位性基、具有反應性的官能基等。

於高分子化合物（B1）分散劑（B）的高分子化合物具有酸基、鹼性基、配位性基、或者具有反應性的官能基的情況下，分別較佳為包括：具有酸基的結構單元、具有鹼性基的結構單元、具有配位性基的結構單元、或者具有反應性的結構單元。特別是高分子化合物（B1）可藉由更具有羧酸基等鹼可溶性基作為酸基，而可對高分子化合物（B1）賦予用於藉由鹼顯影來形成圖案的顯影性。即，藉由在高分子化合物（B1）中導入鹼可溶性基，本發明的分散組成物中，作為鈦黑粒子的分散所不可缺少的分散劑的高分子化合物（B1）具有鹼可溶性。含有此種分散組成物的聚合性組成物成為曝光步驟中的遮光性優異的組成物，且未曝光部的鹼顯影性提高。

另外，藉由高分子化合物（B1）包括具有酸基的結構單元，而存在高分子化合物（B1）變得容易與溶劑（C）相溶，塗佈性亦提高的傾向。推測其原因在於：具有酸基的結構單元中的酸基容易與作為黑色著色劑（A）的鈦黑相互作用，高分子化合物（B1）將鈦黑穩定地分散，並且分散鈦黑的高分子化合物（B1）的黏度

藉由上述具有聚酯結構的接枝鏈而降低，高分子化合物（B1）自身亦容易穩定地分散。

其中，具有作為酸基的鹼可溶性基的結構單元可為與上述具有接枝鏈的結構單元相同的結構單元，亦可為不同的結構單元，但具有作為酸基的鹼可溶性基的結構單元是與上述疏水性結構單元不同的結構單元（即，不相當於上述疏水性結構單元）。

【0043】 作為可與鈦黑形成相互作用的官能基的酸基例如有：羧酸基、磺酸基、磷酸基、酚性羥基等，較佳為羧酸基、磺酸基、磷酸基中的至少 1 種，特佳為對鈦黑粒子的吸附力良好，且其分散性高的羧酸基。即，高分子化合物（B1）較佳為更包括具有羧酸基、磺酸基、以及磷酸基中的至少 1 種的結構單元。

高分子化合物（B1）可包括 1 種或者 2 種以上具有酸基的結構單元。高分子化合物（B1）可含有具有酸基的結構單元，亦可不含該具有酸基的結構單元，於含有該具有酸基的結構單元的情況下，具有酸基的結構單元的含量以質量換算計，相對於高分子化合物（B1）的總質量，較佳為 5%以上、80%以下，就抑制由後述鹼顯影所引起的影像強度的損傷的觀點而言，更佳為 10%以上、60%以下。

作為可與鈦黑形成相互作用的官能基的鹼性基例如有 1 級胺基、2 級胺基、3 級胺基、包含 N 原子的雜環、醯胺基等，特佳為對鈦黑的吸附力良好、且其分散性高的 3 級胺基。高分子化合物

經取代的伸烷基、伸烯基、經取代的伸烯基、伸炔基、以及經取代的伸炔基)、2 價芳香族基(例如：伸芳基、以及經取代的伸芳基)、2 價雜環基，以及該些基團與氧原子 (-O-)、硫原子 (-S-)、亞胺基 (-NH-)、經取代的亞胺基鍵 (-NR³¹-，此處 R³¹為脂肪族基、芳香族基或者雜環基)或者羰基鍵 (-CO-) 中的一種以上的組合等。

上述 2 價脂肪族基可具有環狀結構或者分支結構。上述脂肪族基的碳原子數較佳為 1~20，更佳為 1~15，尤佳為 1~10。脂肪族基是飽和脂肪族基優於不飽和脂肪族基。另外，脂肪族基可具有取代基。取代基的例子可列舉：鹵素原子、羥基、芳香族基以及雜環基。

上述 2 價芳香族基的碳原子數較佳為 6~20，尤佳為 6~15，最佳為 6~10。另外，上述芳香族基可具有取代基。取代基的例子可列舉：鹵素原子、羥基、脂肪族基、芳香族基以及雜環基。

上述 2 價雜環基較佳為具有 5 員環或者 6 員環作為雜環。亦可於雜環上縮合其他雜環、脂肪族環或者芳香族環中的 1 種以上。另外，雜環基可具有取代基。取代基的例子可列舉：鹵素原子、羥基、側氧基 (=O)、硫酮基 (=S)、亞胺基 (=NH)、經取代的亞胺基 (=N-R³²，此處 R³²為脂肪族基、芳香族基或者雜環基)、脂肪族基、芳香族基以及雜環基。

【0047】 L₁ 較佳為單鍵、伸烷基或者包含氧伸烷基結構的 2 價連

結基。氧伸烷基結構更佳為氧伸乙基結構或者氧伸丙基結構。另外，L 可包括重複包含 2 個以上氧伸烷基結構的聚氧伸烷基結構。聚氧伸烷基結構較佳為聚氧伸乙基結構或者聚氧伸丙基結構。聚氧伸乙基結構是由-(OCH₂CH₂)_n-所表示，n 較佳為 2 以上的整數，更佳為 2~10 的整數。

【0048】 通式(iv)~通式(vi)中，Z₁ 表示除了接枝部位以外可與鈦黑粒子形成相互作用的官能基，較佳為羧酸基、三級胺基，更佳為羧酸基。

通式(vi)中，R¹⁴、R¹⁵ 及 R¹⁶ 分別獨立地表示氫原子、鹵素原子（例如：氟、氯、溴等）、碳原子數為 1~6 的烷基（例如：甲基、乙基、丙基等）、-Z₁、或者-L₁-Z₁。此處 L₁ 及 Z₁ 與上述的 L₁ 及 Z₁ 含義相同，較佳例亦相同。R¹⁴、R¹⁵ 及 R¹⁶ 分別獨立地較佳為氫原子、或者碳數為 1~3 的烷基，更佳為氫原子。

本發明中，通式(iv)所表示的單體較佳為：R¹¹、R¹² 及 R¹³ 分別獨立地為氫原子或者甲基，L₁ 為伸烷基或者包含氧伸烷基結構的 2 價連結基，X 為氧原子或者亞胺基，且 Z 為羧酸基的化合物。

另外，通式(v)所表示的單體較佳為：R¹¹ 為氫原子或者甲基，L₁ 為伸烷基，Z₁ 為羧酸基，且 Y 為次甲基的化合物。

進而，通式(vi)所表示的單體較佳為：R¹⁴、R¹⁵ 及 R¹⁶ 分別獨立地為氫原子或者甲基，L 為單鍵或者伸烷基，且 Z 為羧酸基

的化合物。

【0049】 以下示出通式(iv)～通式(vi)所表示的單體(化合物)的代表例。該單體的例子可列舉：甲基丙烯酸、丁烯酸、異丁烯酸、分子內具有加成聚合性雙鍵及羥基的化合物(例如：甲基丙烯酸 2-羥基乙酯)與丁二酸酐的反應物、分子內具有加成聚合性雙鍵及羥基的化合物與鄰苯二甲酸酐的反應物、分子內具有加成聚合性雙鍵及羥基的化合物與四羥基鄰苯二甲酸酐的反應物、分子內具有加成聚合性雙鍵及羥基的化合物與偏苯三甲酸酐的反應物、分子內具有加成聚合性雙鍵及羥基的化合物與均苯四甲酸酐的反應物、丙烯酸、丙烯酸二聚物、丙烯酸低聚物、順丁烯二酸、衣康酸、反丁烯二酸、4-乙烯基苯甲酸、乙烯基苯酚、4-羥基苯基甲基丙烯醯胺等。

就與鈦黑的相互作用、分散穩定性、以及對顯影液的滲透性的觀點而言，相對於高分子化合物(B)的總質量，可與鈦黑形成相互作用的官能基的含量較佳為 0.05 質量%～90 質量%，更佳為 1.0 質量%～80 質量%，尤佳為 10 質量%～70 質量%。

進而，出於提高影像強度等諸性能的目的，只要不損及本發明的效果，則高分子化合物(B1)可更包括與具有接枝鏈的結構單元、疏水性結構單元、以及具有可與鈦黑粒子形成相互作用的官能基的結構單元不同的具有各種功能的其他結構單元(例如：包含與分散物中使用的分散介質具有親和性的官能基等的結構單

元)。

此種其他結構單元例如可列舉由選自丙烯腈類、甲基丙烯腈類等中的自由基聚合性化合物而來的結構單元。

【0050】 高分子化合物（B1）可使用 1 種或者 2 種以上的該些其他結構單元，其含量以質量換算計，相對於高分子化合物（B1）的總質量，較佳為 0%以上、80%以下，特佳為 10%以上、60%以下。若含量為上述範圍，則可維持充分的圖案形成性。

高分子化合物（B1）的酸值較佳為 0 mgKOH/g 以上、160 mgKOH/g 以下的範圍，更佳為 10 mgKOH/g 以上、140 mgKOH/g 以下的範圍，尤佳為 20 mgKOH/g 以上、120 mgKOH/g 以下的範圍。

若高分子化合物（B1）的酸值為 160 mgKOH/g 以下，則可更有效地抑制在形成遮光層 11 時的後述顯影時的圖案剝離。另外，若高分子化合物（B1）的酸值為 10 mgKOH/g 以上，則後述鹼顯影性變得更良好。另外，若高分子化合物（B1）的酸值為 20 mgKOH/g 以上，則更能夠抑制鈦黑、或包含鈦黑以及 Si 原子的被分散體的沈降，更能夠減少粗大粒子數，且更能夠提高分散組成物以及聚合性組成物的經時穩定性。

本發明中，高分子化合物（B1）的酸值例如可根據高分子化合物（B1）中的酸基的平均含量來算出。另外，藉由使作為高分子化合物（B1）的構成成分的含有酸基的結構單元的含量變化，

可獲得具有所需酸值的樹脂。

【0051】 形成遮光層 11 時，就顯影時的圖案剝離抑制以及顯影性的觀點而言，本發明中的高分子化合物（B1）的重量平均分子量以藉由凝膠滲透層析（Gel Permeation Chromatography，GPC）法的聚苯乙烯換算值計，較佳為 4,000 以上、300,000 以下，更佳為 5,000 以上、200,000 以下，尤佳為 6,000 以上、100,000 以下，特佳為 10,000 以上、50,000 以下。

GPC 法基於如下方法：使用 HLC-8020GPC(東曹(股)製造)，使用 TSKgel SuperHZM-H 、 TSKgel SuperHZ4000 、 TSKgel SuperHZ2000 (東曹(股)製造，4.6 mmID×15 cm) 作為管柱，且使用四氫呋喃 (tetrahydrofuran，THF) 作為溶劑液。

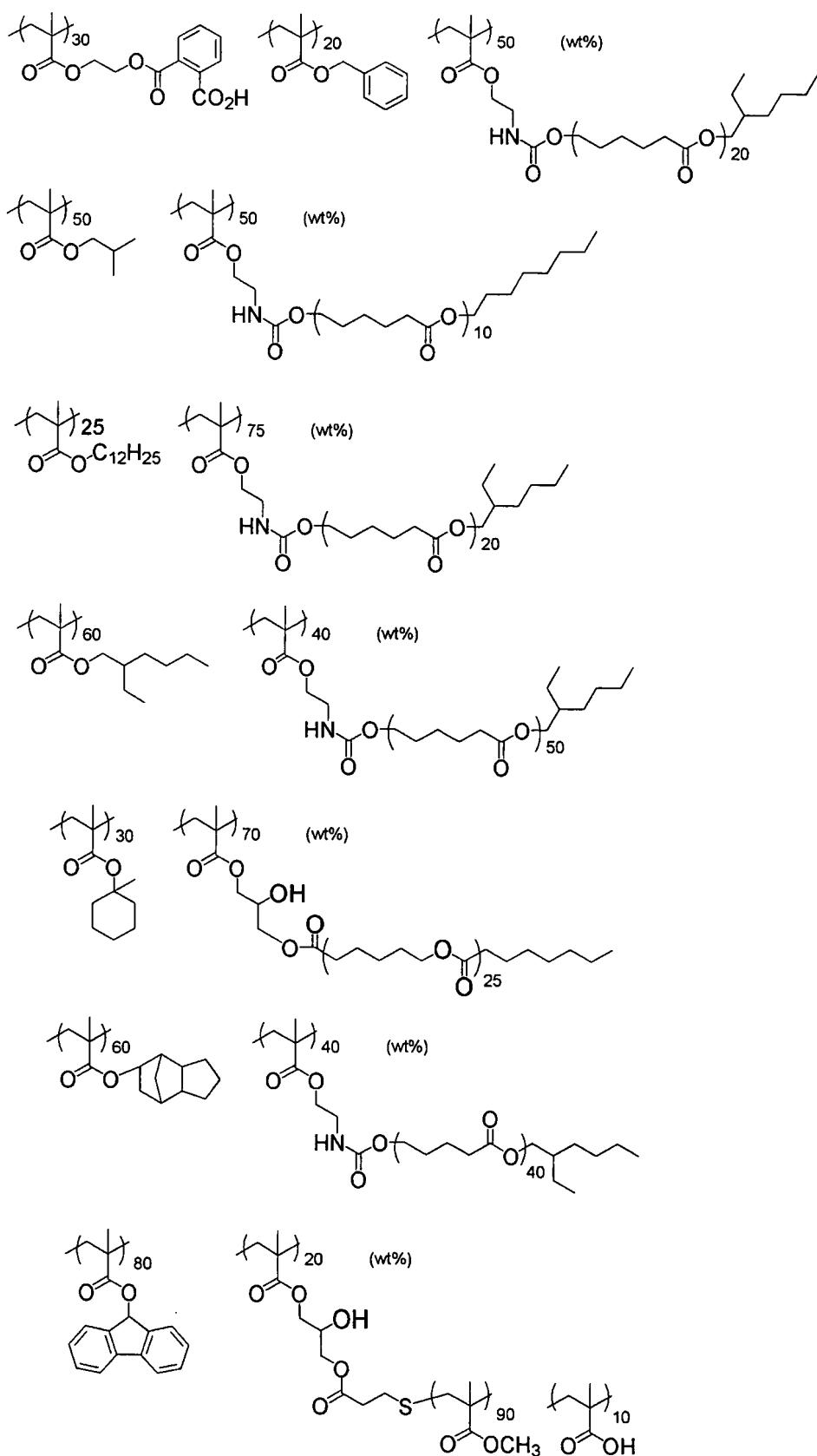
【0052】 高分子化合物（B1）可基於公知的方法來合成，合成高分子化合物（B）時所使用的溶劑例如可列舉：二氯乙烷、環己酮、甲基乙基酮、丙酮、甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、乙二醇單甲醚、乙二醇單乙醚、乙酸 2-甲氧基乙酯、1-甲氧基-2-丙醇、乙酸 1-甲氧基-2-丙酯、N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、二甲基亞碩、甲苯、乙酸乙酯、乳酸甲酯、乳酸乙酯等。該些溶劑可單獨使用，亦可將 2 種以上混合使用。

高分子化合物(B1)的具體例可列舉：畢克化學(BYK Chemie)公司製造的「Disperbyk-161、162、163、164、165、166、170 (商品名，高分子共聚物)」、埃夫卡(EFKA)公司製造的「EFKA4047、

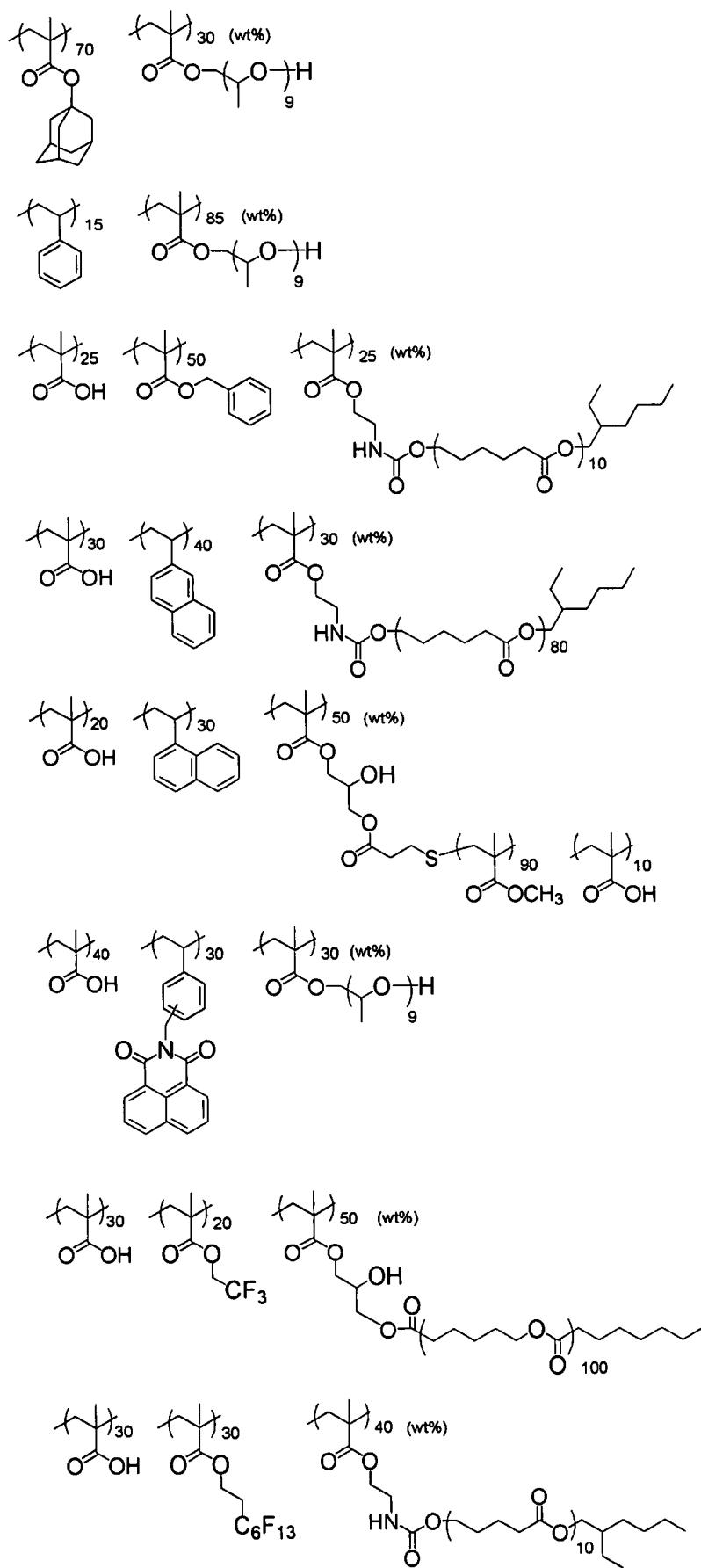
4050、4010、4165（商品名，聚胺基甲酸酯系）、EFKA4330、4340（商品名，嵌段共聚物）等。該些高分子化合物（B）可單獨使用，亦可將 2 種以上組合使用。

以下，示出高分子化合物（B1）的具體例，但並不限定於該些具體例。此外，下述例示化合物中，一併記載於各結構單元中的數值（一併記載於主鏈重複單元中的數值）表示該結構單元的含量[記載為質量%：(wt%)]。一併記載於側鏈的重複部位的數值表示該重複部位的重複數。

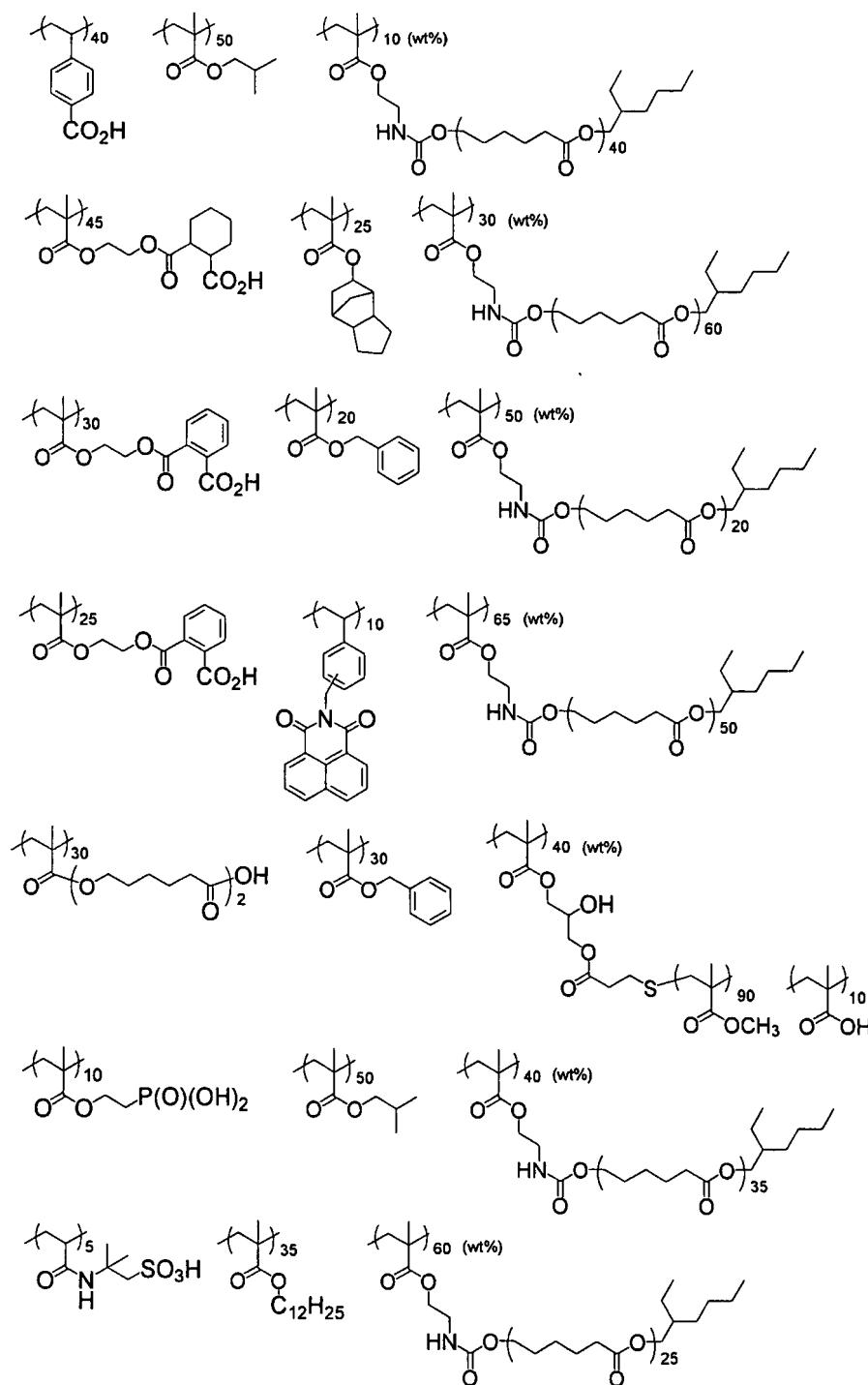
【0053】



【 0054 】



【0055】



【0056】相對於分散組成物的全部固體成分質量，分散組成物中的高分子化合物（B1）的含量較佳為 1 質量%～90 質量%，更佳為 3 質量%～70 質量%。另外，相對於聚合性組成物的全部固體成

分質量，聚合性組成物中的高分子化合物（B1）的含量較佳為 0.1 質量%～50 質量%，更佳為 0.5 質量%～30 質量%。

【0057】 <（B2）與高分子化合物（B1）不同的樹脂>

分散組成物、以及聚合性組成物可含有與高分子化合物（B1）不同的高分子化合物（B2）（即，不相當於高分子化合物（B1）的高分子化合物）。高分子化合物（B2）的重量平均分子量的較佳範圍與高分子化合物（B1）中所說明的範圍相同。

高分子化合物（B2）的具體例可列舉：畢克化學公司製造的「迪斯帕畢克 Disperbyk-101（商品名，聚醯胺胺磷酸鹽）、迪斯帕畢克 Disperbyk-107（商品名，羧酸酯）、迪斯帕畢克 Disperbyk-110（商品名，包含酸基的共聚物）、迪斯帕畢克 Disperbyk-130（商品名，聚醯胺）、迪斯帕畢克 Disperbyk-180（商品名，高分子共聚物）」、「BYK-P104、BYK-P105（商品名，高分子量不飽和聚羧酸）、埃夫卡公司製造的「埃夫卡 EFKA4400、埃夫卡 EFKA4402（商品名，改質聚丙烯酸酯）、埃夫卡 EFKA5010（聚酯醯胺）、埃夫卡 EFKA5765（商品名，高分子量聚羧酸鹽）、埃夫卡 EFKA6220（商品名，脂肪酸聚酯）、埃夫卡 EFKA6745（商品名，酞花青衍生物）、埃夫卡 EFKA6750（商品名，偶氮顏料衍生物）」、味之素精密技術（Ajinomoto Fine-Techno）（股）製造的「阿吉斯帕 Ajisper PB821、阿吉斯帕 Ajisper PB822」、共榮社化學（股）製造的「弗洛蘭 Flowlen TG-710（胺基甲酸酯低聚物）」、「波利弗洛 Polyflow No.50E、波

礦、 γ -丁內酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、乳酸甲酯、乳酸乙酯等，但並不限定於該些化合物。

溶劑可單獨使用 1 種，亦可將 2 種以上組合使用。於將溶劑組合 2 種以上來使用的情況下，特佳為包含選自上述 3-乙氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸乙酯、乙基溶纖劑乙酸酯、乳酸乙酯、二乙二醇二甲醚、乙酸丁酯、3-甲氧基丙酸甲酯、2-庚酮、環己酮、乙基卡必醇乙酸酯、丁基卡必醇乙酸酯、丙二醇甲醚、以及丙二醇甲醚乙酸酯中的 2 種以上。

相對於分散組成物的總量，分散組成物中所含的 (C) 溶劑的量較佳為 10 質量%~80 質量%，更佳為 20 質量%~70 質量%，尤佳為 30 質量%~65 質量%。另外，相對於聚合性組成物的總量，聚合性組成物中所含的 (C) 溶劑的量較佳為 10 質量%~90 質量%，更佳為 20 質量%~80 質量%，尤佳為 25 質量%~75 質量%。

【0059】 < (D) 聚合性化合物 >

如上所述，聚合性組成物含有 (D) 聚合性化合物。(D) 聚合性化合物較佳為具有至少 1 個可加成聚合的乙烯性不飽和基且沸點於常壓下為 100°C 以上的化合物。

具有至少 1 個可加成聚合的乙烯性不飽和基且沸點於常壓下為 100°C 以上的化合物例如可列舉：聚乙二醇單(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇單(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯等單官能的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯；聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三羥甲基

乙烷三(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、己二醇(甲基)丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三(丙烯醯基丙基)醚、三(丙烯醯基乙基)異三聚氰酸酯、甘油或三羥甲基乙烷等在多官能醇中加成環氧乙烷或環氧丙烷後進行(甲基)丙烯酸酯化而得的化合物，季戊四醇或者二季戊四醇的經聚(甲基)丙烯酸酯化而得的化合物，日本專利特公昭 48-41708 號、日本專利特公昭 50-6034 號、日本專利特開昭 51-37193 號的各公報中記載的氨基甲酸酯丙烯酸酯類，日本專利特開昭 48-64183 號、日本專利特公昭 49-43191 號、日本專利特公昭 52-30490 號的各公報中記載的聚酯丙烯酸酯類，作為環氧樹脂與(甲基)丙烯酸的反應產物的環氧丙烯酸酯類等多官能的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯。進而，亦可使用日本黏接協會會刊第 20 卷第 7 期第 300 頁～第 308 頁中作為光硬化性單體以及低聚物來介紹的化合物。

另外，亦可使用日本專利特開平 10-62986 號公報中作為通式(1)以及通式(2)而與其具體例一起記載的化合物，該化合物是於上述多官能醇中加成環氧乙烷或環氧丙烷後進行(甲基)丙烯酸酯化而得。

其中，較佳為二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、以及該些化合物的丙烯醯基經由乙二醇、丙二醇殘基而與二季戊四醇連結的結構。亦可使用該些化合物的低聚物類

[0100]、段落編號[0101]～段落編號[0139]等中記載的聚合起始劑。上述聚合起始劑中，就可使所得圖案的形狀良化的觀點而言，更佳為肟化合物（特別是肟酯化合物）。肟化合物較佳為汽巴精化（Ciba Specialty Chemicals）製造的 IRGACURE OXE01 以及 OXE02。OXE01 與 OXE02 獲得同樣的效果。

聚合性組成物的全部固體成分中，聚合性組成物中的（E）聚合起始劑的含量較佳為 0.1 質量%～30 質量%，更佳為 1 質量%～25 質量%，尤佳為 2 質量%～20 質量%。

[（F）其他添加劑]

聚合性組成物中，除了本發明的分散組成物、（D）聚合性化合物、以及（E）聚合起始劑以外，可根據目的來使用多種添加劑。

【0062】（F-1）黏合劑聚合物

聚合性組成物中，出於提高皮膜特性等目的，可視需要而更包含（F-1）黏合劑聚合物。（F-1）黏合劑聚合物較佳為使用線狀有機聚合物。此種「線狀有機聚合物」可任意地使用公知的化合物。較佳為，為了可進行水顯影或者弱鹼水顯影，而選擇對水或者弱鹼水為可溶性或者膨潤性的線狀有機聚合物。線狀有機聚合物不僅作為皮膜形成劑，並且可根據包含水、弱鹼水、或者有機溶劑的顯影液（顯影劑）來選擇使用。

例如，若使用水可溶性有機聚合物，則可進行水顯影。此種線狀有機聚合物的例子可列舉側鏈上具有羧酸基的自由基聚合

物，例如日本專利特開昭 59-44615 號、日本專利特公昭 54-34327 號、日本專利特公昭 58-12577 號、日本專利特公昭 54-25957 號、日本專利特開昭 54-92723 號、日本專利特開昭 59-53836 號、日本專利特開昭 59-71048 號中記載的化合物，即，使具有羧基的單體進行均聚合或者共聚合而得的樹脂、使具有酸酐的單體進行均聚合或者共聚合且使酸酐單元水解或者半酯化或者半醯胺化而得的樹脂、利用不飽和單羧酸以及酸酐使環氧樹脂改質而得的環氧丙烯酸酯等。具有羧基的單體的例子可列舉：丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、丁烯酸、順丁烯二酸、反丁烯二酸、4-羧基苯乙烯等，具有酸酐的單體的例子可列舉順丁烯二酸酐等。另外，亦可列舉同樣於側鏈上具有羧酸基的酸性纖維素衍生物為例。除此以外，於具有羥基的聚合物中加成環狀酸酐而得的化合物等有用。

另外，日本專利特公平 7-12004 號、日本專利特公平 7-120041 號、日本專利特公平 7-120042 號、日本專利特公平 8-12424 號、日本專利特開昭 63-287944 號、日本專利特開昭 63-287947 號、日本專利特開平 1-271741 號、日本專利特願平 10-116232 號等中記載的含有酸基的胺基甲酸酯系黏合劑聚合物由於強度非常優異，因此在低曝光適應性的方面有利。

另外，歐洲專利第 993966 號、歐洲專利第 1204000 號、日本專利特開 2001-318463 號等各公報中記載的具有酸基的縮醛改質聚乙烯基醇系黏合劑聚合物由於膜強度、顯影性的平衡優異而較

佳。進而，除此以外，作為水溶性線狀有機聚合物，聚乙烯基吡咯啶酮或聚環氧乙烷等有用。另外，為了提高硬化皮膜的強度，醇可溶性尼龍或 2,2-雙-(4-羥基苯基)-丙烷與表氯醇的聚醚等亦有用。

尤其是該些化合物中，[(甲基)丙烯酸苄酯/(甲基)丙烯酸/視需要的其他加成聚合性乙烯基系單體]共聚物、以及[(甲基)丙烯酸烯丙酯/(甲基)丙烯酸/視需要的其他加成聚合性乙烯基系單體]共聚物由於膜強度、感度、顯影性的平衡優異，故而較佳。

【0063】 就顯影時的圖案剝離抑制及顯影性的觀點而言，聚合性組成物中使用的(F-1)黏合劑聚合物的重量平均分子量較佳為 1,000～300,000，更佳為 1,500～250,000，進而佳為 2,000～200,000，特佳為 2,500～100,000。(F-1)黏合劑聚合物的數平均分子量較佳為 1000 以上，尤佳為 1500～25 萬的範圍。(F-1)黏合劑聚合物的多分散度(重量平均分子量/數平均分子量)較佳為 1 以上，進而佳為 1.1～10 的範圍。此處，(F-1)黏合劑聚合物的重量平均分子量例如可藉由 GPC 來測定。

該些(F-1)黏合劑聚合物可為無規聚合物、嵌段聚合物、接枝聚合物等任一種。

【0064】 本發明中可使用的(F-1)黏合劑聚合物可利用先前公知的方法來合成。合成時所使用的溶劑例如可列舉：四氫呋喃、二氯乙烷、環己酮等。該些溶劑可單獨使用或者將 2 種以上混合

使用。另外，合成(F-1)黏合劑聚合物時所使用的自由基聚合起始劑可列舉偶氮系起始劑、過氧化物起始劑等公知的化合物。

本發明中，藉由使用側鏈上具有雙鍵的鹼可溶性樹脂作為(F-1)黏合劑聚合物，尤其可提高曝光部的硬化性與未曝光部的鹼顯影性這兩者。側鏈上具有雙鍵的鹼可溶性樹脂藉由在其結構中具有用以使樹脂成為鹼可溶的酸基、及至少1個不飽和雙鍵，而提高非影像部去除性等諸性能。具有此種結構的樹脂詳細記載於日本專利特開2003-262958號公報中，可使用其中記載的樹脂作為本發明中的黏合劑聚合物。

另外，可使用卡多樹脂(cardo resin)作為(F-1)黏合劑聚合物，較佳為選自由環氧樹脂、聚酯樹脂、聚碳酸酯樹脂、丙烯酸樹脂、聚醚樹脂、聚醯胺樹脂、聚脲樹脂、以及聚醯亞胺樹脂所組成的組群中，且具有茀骨架的卡多樹脂。此處，所謂卡多樹脂，是指分子內具有卡多結構(於構成環狀結構的4級碳原子上鍵結有兩個環狀結構的骨架結構)的樹脂。更具體而言，可使用日本專利特開2011-170334號公報的[0046]～[0057]中記載的化合物。

相對於組成物的全部固體成分中，聚合性組成物中的黏合劑聚合物的含量較佳為0.1質量%～25質量%，就兼顧遮光層11的剝落抑制與顯影殘渣抑制的觀點而言，更佳為0.3質量%～20質量%，尤佳為1.0質量%～15質量%。

【0065】 (F-2) 著色劑

聚合性組成物中，為了表現出所需的遮光性，可將公知的有機顏料或染料等無機顏料以外的 (F-2) 著色劑併用。

作為可併用的 (F-2) 著色劑，有機顏料中，例如可列舉：日本專利特開 2008-224982 號公報段落編號[0030]～段落編號[0044] 中記載的顏料，或將 C.I. 顏料綠 58、C.I. 顏料藍 79 的 Cl 取代基變更為 OH 而得的顏料等，該些顏料中，可較佳使用的顏料可列舉以下顏料。但，本發明中可應用的 (F-2) 著色劑並不限定於該些顏料。

C.I. 顏料黃 11、24、108、109、110、138、139、150、151、154、167、180、185；

C.I. 顏料橙 36、38、62、64；

C.I. 顏料紅 122、150、171、175、177、209、224、242、254、255；

C.I. 顏料紫 19、23、29、32；

C.I. 顏料藍 15：1、15：3、15：6、16、22、60、66；

C.I. 顏料綠 7、36、37、58；

C.I. 顏料黑 1。

【0066】 另外，可作為 (F-2) 著色劑來使用的染料的例子並無特別限制，可適當選擇公知的染料來使用。例如可列舉以下公報中記載的色素：日本專利特開昭 64-90403 號公報、日本專利特開

昭 64-91102 號公報、日本專利特開平 1-94301 號公報、日本專利特開平 6-11614 號公報、日本專利特登 2592207 號、美國專利第 4,808,501 號說明書、美國專利第 5,667,920 號說明書、美國專利第 5,059,500 號說明書、日本專利特開平 5-333207 號公報、日本專利特開平 6-35183 號公報、日本專利特開平 6-51115 號公報、日本專利特開平 6-194828 號公報、日本專利特開平 8-211599 號公報、日本專利特開平 4-249549 號公報、日本專利特開平 10-123316 號公報、日本專利特開平 11-302283 號公報、日本專利特開平 7-286107 號公報、日本專利特開 2001-4823 號公報、日本專利特開平 8-15522 號公報、日本專利特開平 8-29771 號公報、日本專利特開平 8-146215 號公報、日本專利特開平 11-343437 號公報、日本專利特開平 8-62416 號公報、日本專利特開 2002-14220 號公報、日本專利特開 2002-14221 號公報、日本專利特開 2002-14222 號公報、日本專利特開 2002-14223 號公報、日本專利特開平 8-302224 號公報、日本專利特開平 8-73758 號公報、日本專利特開平 8-179120 號公報、日本專利特開平 8-151531 號公報等。

染料所具有的化學結構可列舉：吡唑偶氮（pyrazole azo）系、苯胺基偶氮（anilinoazo）系、三苯基甲烷（triphenylmethane）系、蒽醌（anthraquinone）系、蒽吡啶酮（anthrapyridone）系、亞苄基（benzylidene）系、氧喏（oxonol）系、吡唑并三唑偶氮（pyrazolotriazole azo）系、吡啶酮偶氮（pyridone azo）系、花青

(cyanine) 系、吩噻嗪 (phenothiazine) 系、吡咯并吡唑偶氮次甲基 (pyrropyrazole azomethine) 系、二苯并哌喃 (xanthene) 系、酞花青系、苯并吡喃 (benzopyran) 系、靛藍 (indigo) 系、吡咯亞甲基 (pyrromethene) 系等化學結構。

作為聚合性組成物中的 (F-2) 著色劑，在與該組成物必須含有的鈦黑粒子加以組合的情況下，就可兼具硬化性與遮光性的觀點而言，較佳為選自由橙色顏料、紅色顏料、以及紫色顏料所組成的組群中的 1 種以上的有機顏料，最佳為與紅色顏料的組合。

橙色顏料、紅色顏料、以及紫色顏料例如只要根據作為目標的遮光性來適當選擇屬於上述所例示的「C.I.顏料橙」、「C.I.顏料紅」、「C.I.顏料紫」的各種顏料即可。就遮光性提高的觀點而言，較佳為 C.I.顏料紫 29, C.I.顏料橙 36、38、62、64, C.I.顏料紅 177、254、255 等。

【0067】 (F-3) 增感劑

聚合性組成物中，出於提高 (E) 聚合起始劑的自由基產生效率、感光波長的長波長化的目的，亦可含有 (F-3) 增感劑。(F-3) 增感劑較佳為利用電子移動機制或者能量移動機制，使所使用的 (E) 聚合起始劑增感的化合物。(F-3) 增感劑的較佳例可列舉日本專利特開 2008-214395 號公報的段落編號 [0085] ~ 段落編號 [0098] 中記載的化合物。

就感度及保存穩定性的觀點而言，相對於聚合性組成物的全

部固體成分，(F-3)增感劑的含量較佳為 0.1 質量%~30 質量%的範圍內，更佳為 1 質量%~20 質量%的範圍內，尤佳為 2 質量%~15 質量%的範圍內。

【0068】 (F-4) 聚合抑制劑

本發明的聚合性組成物中，為了於該組成物的製造中或者保存中，阻止聚合性化合物的不需要的熱聚合，較理想為添加少量的 (F-4) 聚合抑制劑。(F-4) 聚合抑制劑可使用公知的熱聚合防止劑，具體而言可列舉：對苯二酚 (hydroquinone)、對甲氧基苯酚、二-第三丁基-對甲酚、鄰苯三酚 (pyrogallol)、第三丁基鄰苯二酚 (t-butyl catechol)、苯醌 (benzoquinone)、4,4'-硫代雙(3-甲基-6-第三丁基苯酚)、2,2'-亞甲基雙(4-甲基-6-第三丁基苯酚)、N-亞硝基苯基羥基胺亞鉛鹽等。相對於聚合性組成物的全部固體成分，(F-4)熱聚合防止劑的含量較佳為約 0.01 質量%~約 5 質量%。

另外，視需要為了防止由氧引起的聚合阻礙，亦可添加如山嵛酸或山嵛酸醯胺之類的高級脂肪酸衍生物等，於塗佈後的乾燥的過程中使高級脂肪酸衍生物等偏在於塗佈膜的表面。高級脂肪酸衍生物的添加量較佳為全部組成物的約 0.5 質量%~約 10 質量%。

【0069】 (F-5) 密接提高劑

聚合性組成物中，為了提高與支持體等的硬質表面的密接性，可添加 (F-5) 密接提高劑。(F-5) 密接提高劑可列舉矽烷系

【0074】 <遮光層>

形成著色圖案的遮光層 11 是使用上述聚合性組成物來形成。使用該聚合性組成物來形成的著色圖案的殘渣得到抑制，可使平坦性良化。遮光層 11 的膜厚並無特別限定，就更有效地獲得本發明的效果的觀點而言，以乾燥後的膜厚計，較佳為 0.2 μm 以上、50 μm 以下，更佳為 0.5 μm 以上、30 μm 以下，尤佳為 0.7 μm 以上、20 μm 以下。遮光層 11 的反射率（波長 800 nm）較佳為 5% 以下，更佳為 3% 以下，尤佳為 2% 以下，特佳為 1% 以下。遮光層 11 的表面粗糙度較佳為 0.07 μm 以上，更佳為 0.55 μm 以上，特佳為 0.55 μm 以上、1.5 μm 以下。就更有效地獲得本發明的效果的觀點而言，著色圖案的尺寸（一邊的長度）較佳為 0.001 mm 以上、5 mm 以下，更佳為 0.05 mm 以上、4 mm 以下，尤佳為 0.1 mm 以上、3.5 mm 以下。

【0075】 <遮光層及其製造方法>

繼而，對保持基板 10 的製造方法進行說明。遮光層 11 形成使用上述聚合性組成物而成的著色圖案的著色部。以下的保持基板 10 的製造方法包括遮光層 11 的形成方法。

遮光層 11 的形成方法包括：於基板本體 5 的內壁面 5b 塗佈作為聚合性組成物的塗佈液而形成作為塗佈膜的聚合性組成物層的步驟（以下適當簡稱為「聚合性組成物層形成步驟」）；隔著罩幕對聚合性組成物層進行曝光的步驟（以下適當簡稱為「曝光步

驟」)；以及將曝光後的聚合性組成物層進行顯影而形成著色圖案的步驟(以下適當簡稱為「顯影步驟」)。

具體而言，藉由將上述聚合性組成物直接或者隔著其他層而塗佈於基板本體5的內壁面5b，來形成聚合性組成物層(聚合性組成物層形成步驟)，隔著規定的罩幕圖案進行曝光，僅使經光照射的塗佈膜部分硬化(曝光步驟)，利用顯影液進行顯影(顯影步驟)，從而形成圖案狀皮膜，製造形成有遮光層11的保持基板10。

【0076】以下，參照圖4，對保持基板10的製造方法中的各步驟進行說明。

[聚合性組成物層形成步驟]

聚合性組成物層形成步驟中，如圖4的(a)、(b)所示，於基板本體5的內壁面5b塗佈上述聚合性組成物51而形成聚合性組成物層52。聚合性組成物層52只要至少形成於形成有遮光層11的區域即可。於內壁面5b，視需要，為了改良與聚合性組成物層52的密接、防止物質的擴散或者使內壁面5b平坦化，亦可設置底塗層。

作為對內壁面5b塗佈聚合性組成物51的方法，於本實施形態以及後述的各實施形態中，利用使用噴塗機53的噴塗法。但是，代替噴塗法，可應用：旋轉塗佈法、狹縫塗佈、噴墨法、旋轉塗佈、流延塗佈、輥塗佈、絲網印刷法等各種塗佈方法。

於噴塗法的情況下，可分成2次以上或4次以上等多次來進

行噴塗。於分成 2 次來噴射的情況下，可變更噴射的塗佈壓力（霧化壓力）或噴射噴出部與基板本體 5 的距離等。

噴塗法中，可提高聚合性組成物層 52 的反射率，但有密接性變得不充分的情況。因此認為，噴塗法中，藉由變更塗佈條件，可控制構成聚合性組成物層 52 的聚合性組成物粒子的尺寸。因此，第 1 次形成聚合性組成物粒子的尺寸小的層，第 2 次形成聚合性組成物粒子的尺寸大的層。藉此，可利用聚合性組成物粒子的尺寸小的層來確保密接性，且利用聚合性組成物粒子的尺寸大的層來達成目標反射率。即，藉由形成擔保密接性的聚合性組成物粒子的尺寸小的層的步驟、與形成擔保低反射率的聚合性組成物粒子的尺寸大的層（低反射層）的步驟，可進一步達成本發明的目的。聚合性組成物粒子的尺寸雖相對，但聚合性組成物粒子的尺寸小者（小粒子）較佳為噴射聚合性組成物而附著於被塗佈物上且進行乾燥而形成的聚合性組成物粒子的平均粒徑為 $40 \mu\text{m}$ 以下，更佳為 $20 \mu\text{m}$ 以下。下限值為 $1 \mu\text{m}$ 左右。另外，聚合性組成物粒子的尺寸大者（大粒子）較佳為平均粒徑為 $50 \mu\text{m}$ 以上，更佳為平均粒徑為 $70 \mu\text{m}$ 以上。上限值為 $300 \mu\text{m}$ 左右。此處，所謂平均粒徑，是在光學顯微鏡照片中觀察進行附著並乾燥而形成的聚合性組成物粒子，根據任意 20 個粒子的平均值來求出。

另外，為了形成小粒子，較佳為將噴塗機 53 的霧化壓力設為 150 kPa 以上，更佳為設為 350 kPa 以上。上限值為 700 kPa 左右。

爲了形成大粒子，較佳爲將噴塗機 53 的霧化壓力設爲 130 kPa 以下，更佳爲設爲 100 kPa 以下。下限值爲 50 kPa 左右。

噴塗機 53 中的聚合性組成物 51 的噴出部與基板本體 5 的距離爲：當形成聚合性組成物粒子的尺寸大的層（低反射層）時擴大距離（距離 B），當形成聚合性組成物粒子的尺寸小的層時縮小距離（距離 S）。距離 B 較佳爲距離 S 的 1.5 倍以上，更佳爲 2 倍以上，特佳爲 3 倍以上。

此外，形成有聚合性組成物層的構件並不限定於保持基板，亦可應用於必須抑制光的反射的構件（被塗佈物）。

【0077】 噴塗機 53 具備：塗佈部 57、載置有基板本體 5 的載置台 62。載置台 62 具有：載置台本體 62a、固定於載置台本體 62a 的中央的旋轉軸 62b、及旋轉機構 62c。於載置台本體 62a 上載置有基板本體 5，自塗佈部 57 向該基板本體 5 的內壁面 5b 供給聚合性組成物 51（參照圖 4 的（a））。並且，藉由利用旋轉機構 62c，使旋轉軸 62b 在圓周方向上旋轉，載置台本體 62a 與旋轉軸 62b 一體地旋轉。藉由該旋轉，載置台本體 62a 上的基板本體 5 是以開口 5a 為旋轉中心而旋轉。藉由在該旋轉中，自塗佈部 57 向內壁面 5b 供給聚合性組成物 51，而遍及內壁面 5b 的全周來形成聚合物組成物層 52（參照圖 4 的（b））。

塗佈於內壁面 5b 上的聚合性組成物通常於 70°C 以上、110°C 以下且 2 分鐘以上、4 分鐘以下左右的條件下進行乾燥，形成聚合

性組成物層 52。

根據塗佈部 57 的大小等，存在不僅於內壁面 5b，而且於圖 4 中的基板本體 5 的上表面或下表面亦塗佈有聚合性組成物的情況。此種情況下，只要於下述曝光步驟中，使用如後所述將塗佈於上表面或下表面上而形成的聚合性組成物層覆蓋的罩幕即可。

【0078】 [曝光步驟]

曝光步驟如圖 4 的 (c) 所示，對聚合性組成物層形成步驟中形成的聚合性組成物層 52 進行曝光，使聚合性組成物層硬化。源自光源 56 的光所照射的照射部分 52a 成為遮光層 11。

本實施形態中，照射用的光源 56 設為高壓水銀燈。如上所述，曝光較佳為藉由放射線的照射來進行，曝光時可使用的放射線特佳為使用 g 射線、h 射線、i 射線等紫外線，更佳為高壓水銀燈。照射強度較佳為 5 mJ/cm^2 以上、 1500 mJ/cm^2 以下，更佳為 10 mJ/cm^2 以上、 1000 mJ/cm^2 以下，最佳為 10 mJ/cm^2 以上、 800 mJ/cm^2 以下。

於如上所述使用罩幕（無圖示）的情況下，藉由光源 56，隔著罩幕對聚合性組成物層 52 進行曝光，僅使聚合性組成物層 52 的經光照射的部分硬化。罩幕是以使聚合性組成物層 52 中內壁面 5b 上的部分曝露的狀態來覆蓋。僅該曝露的部分為源自光源 56 的光所照射的照射部分，該照射部分成為遮光層 11。

【0079】 [顯影步驟]

於使用罩幕的情況等，在內壁面 5b 以外的部分亦形成有聚合性組成物層 52 的情況下，繼曝光步驟之後進行鹼顯影處理（顯影步驟），使曝光步驟中的非照射部分溶出於鹼性的水溶液（以下稱為鹼性水溶液）中。藉此，如圖 4 的 (d) 所示，僅經光硬化的照射部分殘留，於基板本體 5 的內壁面 5b 上形成遮光層 11。非照射部分於鹼水溶液中的溶出例如可使用市售的旋轉噴淋顯影機。

旋轉噴淋顯影機 70 具備：供給鹼水溶液的供給部（無圖示）、及載置有基板本體 5 的載置台 72。載置台 72 具有：載置台本體 72a、固定於載置台本體 72a 的中央的旋轉軸 72b、及旋轉機構 72c。於載置台本體 72a 上載置有基板本體 5，自供給部向該聚合物組成物層 52 上供給鹼水溶液。並且，藉由利用旋轉機構 72c，使旋轉軸 72b 在圓周方向上旋轉，而使載置台本體 72a 與旋轉軸 72b 一體地旋轉，藉此載置台本體 72a 上的基板本體 5 是以開口 5a 作為旋轉中心來旋轉。該旋轉中，藉由向聚合物組成物層 52 供給鹼水溶液，則聚合物組成物層 52 中，非照射部分溶出於鹼水溶液中，僅於內壁面 5b 上形成遮光層 11（參照圖 4 的 (d)）。顯影液較理想為有機鹼水溶液。顯影溫度通常為 20°C 以上、30°C 以下，顯影時間為 20 秒以上、90 秒以下。

作為鹼性水溶液，例如，無機系顯影液可列舉將氫氧化鈉、氫氧化鉀、碳酸鈉、碳酸氫鈉、矽酸鈉、偏矽酸鈉，以濃度成為 0.001 質量%～10 質量%、較佳為 0.01 質量%～1 質量%的方式溶

解而得的鹼性水溶液；有機鹼顯影液可列舉將氨水、乙基胺、二乙基胺、二甲基乙醇胺、四甲基氫氧化銨、四乙基氫氧化銨、膽鹼、吡咯、哌啶、1,8-二氮雜雙環-[5,4,0]-7-十一烯等鹼性化合物，以濃度成爲 0.001 質量%～10 質量%、較佳爲 0.01 質量%～1 質量%的方式溶解而得的鹼性水溶液。鹼性水溶液中，例如亦可添加適量的甲醇、乙醇等水溶性有機溶劑或界面活性劑等。此外，於使用包含此種鹼性水溶液的顯影液的情況下，通常於顯影後利用純水進行清洗（淋洗）。

此外，遮光層 11 的製造方法中，於進行上述聚合性組成物層形成步驟、曝光步驟、以及顯影步驟後，亦可視需要包括硬化步驟，該硬化步驟藉由加熱及/或曝光，而使所形成的遮光層 11（例如：上述遮光層或黑色矩陣）硬化。於藉由加熱而硬化的情況下，利用純水進行水洗後，於加熱板上在 200°C 下進行 5 分鐘硬化處理。

遮光層 11 藉由上述聚合性組成物而顯示出與濾波器本體 6 的高密接性。另外，硬化的聚合性組成物由於耐顯影性優異，故而曝光感度優異，曝光部與濾波器本體 6 的密接性良好，且可形成賦予所需剖面形狀的高解析度的圖案。

此外，聚合性組成物層 52 如上所述，亦可利用旋轉塗佈法來形成。旋轉塗佈法爲利用旋轉塗佈機的塗佈方法，旋轉塗佈機 81 例如圖 5 所示，具備載置有基板本體 5 的載置台 82、及塗佈模 83。

載置台 82 具有：載置台本體 82a、固定於載置台本體 82a 的中央的旋轉軸 82b、及旋轉機構 82c。於載置台本體 82a 上載置基板本體 5，自塗佈模 83 向該基板本體 5 上供給聚合性組成物 51（參照圖 5 的 (a)）。並且，藉由利用旋轉機構 82c，使旋轉軸 82b 在圓周方向上旋轉，而使載置台本體 82a 與旋轉軸 82b 一體地旋轉，藉此基板本體 5 是以開口 5a 為旋轉中心來旋轉。藉由在該旋轉中，自塗佈模 83 向基板本體 5 的內壁面供給聚合性組成物 51，而形成聚合物組成物層 52（參照圖 5 的 (b)）。

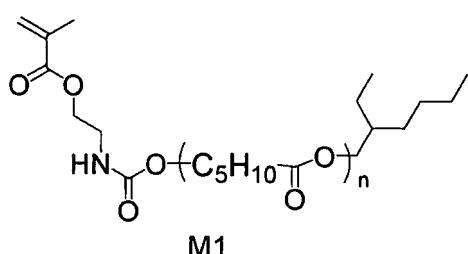
【0080】 以下，對本發明進一步進行具體說明，但本發明只要不超越其主旨，則並不限定於以下實施例。此外，只要無特別說明，則「份」「%」為質量基準。另外，室溫是指 25°C。

[實施例]

【0081】<特定樹脂 1 的合成>

向 1000 mL 的三口燒瓶中，導入 ε-己內酯 600 g、2-乙基-1-己醇 22.8 g，一邊吹入氮氣一邊攪拌。添加單丁基氧化錫 0.1 g，加熱至 100°C。8 小時後，藉由氣相層析法來確認原料消失後，冷卻至 80°C。添加 2,6-二丁基-4-甲基苯酚 0.1 g 後，添加異氰酸 2-甲基丙烯醯基乙酯 27.2 g。攪拌 5 小時後，藉由 ¹H-核磁共振 (¹H-Nuclear Magnetic Resonance, ¹H-NMR) 來確認原料消失後，冷卻至室溫，獲得固體狀的前驅物 M1 (下述結構) 650 g。藉由 ¹H-NMR、IR、質量分析來確認為 M1。

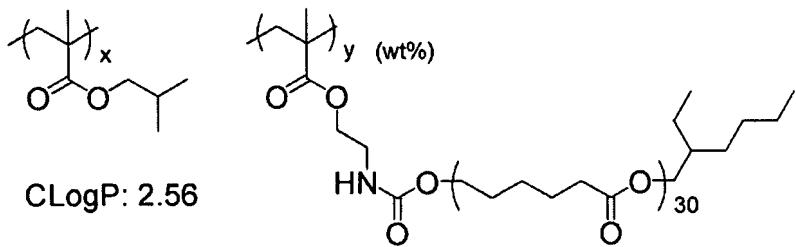
【0082】



【0083】 將 80.0 g 的前驅物 M1、甲基丙烯酸異丁酯 20.0 g、十二烷基硫醇 2.3 g 以及丙二醇單甲醚乙酸酯 233.3 g 導入至經氮氣置換的三口燒瓶中，利用攪拌機（新東科學（股）：三合一馬達 Three-One Motor）進行攪拌，一邊將氮氣流入燒瓶內一邊加熱而升溫至 75°C。向其中添加 2,2-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)（和光純藥工業（股）製造的 V-65）0.2 g，於 75°C 下進行 2 小時加熱攪拌。2 小時後，進而添加 0.2 g 的 V-65，加熱攪拌 3 小時後，獲得以下所示的特定樹脂 1 的 30% 溶液。此外，附記於特定樹脂 1 的左側的結構單元上的 ClogP 值表示與該結構單元對應的化合物（單體）中的 ClogP 值。特定樹脂 1 的樹脂的組成比為 x=20、y=80，去除了氫原子的接枝鏈的原子數=257，酸值=0 mgKOH/g，重量平均分子量=22000。

【0084】

特定樹脂 1



【0085】 <鈦黑分散物的製備>

-鈦黑 A-1 的製作-

秤量平均粒徑 15 nm 的氧化鈦 MT-150A(商品名:帝化(Tayca)(股)製造)100 g、BET 表面積為 300 m²/g 的二氧化矽粒子埃羅帕(AEROPERL)(註冊商標)300/30(贏創(Evonik)製造)25 g、以及分散劑迪斯帕畢克(Disperbyk)190(商品名:畢克化學公司製造)100 g，添加離子電性交換水 71 g，使用倉紡(KURABO)公司製造的馬澤斯達(MAZERSTAR) KK-400W，以公轉轉速 1360 rpm、自轉轉速 1047 rpm 進行 20 分鐘處理，藉此獲得均勻的混合物水溶液。將該水溶液填充於石英容器中，使用小型旋轉窯(本山股份有限公司製造)，於氧氣環境中加熱至 920°C 後，以氮氣來置換環境氣體，於該溫度下以 100 mL/min 流通氮氣 5 小時，藉此實施氮化還原處理。將結束後所回收的粉末在研鉢中粉碎，獲得包含 Si 原子且粉末狀的比表面積為 73 m²/g 的鈦黑 A-1 [包含鈦黑粒子以及 Si 原子的被分散體]。

【0086】 使用攪拌機(伊卡(IKA)公司製造的尤羅思達(EUROSTAR))，將下述組成 1 所示的成分混合 15 分鐘，獲得分

散物 a。

(組成 1)

·以上述方式獲得的鈦黑 (A-1) ……25 份

·特定樹脂 1 的丙二醇單甲醚乙酸酯 30 質量%溶液 ……25 份

·丙二醇單甲醚乙酸酯 (PGMEA) (溶劑) ……50 份

對所得的分散物 a，使用壽工業（股）製造的超級頂端研磨機 (Ultra Apex Mill) UAM015，以下述條件進行分散處理，獲得鈦黑分散物。

(分散條件)

·珠粒直徑：φ0.05 mm

·珠粒填充率：75 體積%

·研磨機周速度：8 m/sec

·進行分散處理的混合液量：500 g

·循環流量（泵供給量）：13 kg/hour

·處理液溫度：25°C ~ 30°C

·冷卻水：自來水

·珠粒研磨機環狀通路內的容積：0.15 L

·通過次數：90 次

【0087】 <聚合性組成物的製備>

利用攪拌機，將下述組成 A 中的成分混合，製備聚合性組成物。

(組成 A)

·甲基丙烯酸苄酯/丙烯酸共聚物	5.0 份
(組成比：甲基丙烯酸苄酯/丙烯酸共聚物=80/20 (質量%)，	
重量平均分子量：25000；黏合劑聚合物)	
·二季戊四醇六丙烯酸酯(聚合性化合物)	5.0 份
·乙氧基化季戊四醇四丙烯酸酯(聚合性化合物)	2.0 份
·上述鈦黑分散物	70.0 份
·丙二醇單甲醚乙酸酯(溶劑)	8.94 份
·3-乙氧基丙酸乙酯(溶劑)	7.0 份
·聚合起始劑：下述記載的化合物 1(巴斯夫製造的 IRGACURE OXE01)	1.0 份
·4-甲氧基苯酚(聚合抑制劑)	0.01 份
·3-甲基丙烯醯基丙基三甲氧基矽烷 (矽烷偶合劑)	1.0 份
·Megafac F781(迪愛生(DIC)(股)製造)(界面活性劑)	
0.05 份	

【0088】

化合物 1

【符號說明】**【0091】**

2：固體攝影裝置

3：影像感測器

4：電路基板

5：基板本體

5a：開口

5b：內壁面

6：IR 截止濾波器

6a：入射面

7：拍攝鏡頭

8：透鏡架

9：保持筒

10：保持基板

11：遮光層

51：聚合性組成物

52：聚合性組成物層

53：噴塗機

56：光源

57：塗佈部

62、72、82：載置台

62a、72a、82a：載置台本體

62b、72b、82b：旋轉軸

62c、72c 、82c：旋轉機構

70：旋轉噴淋顯影機

81：旋轉塗佈機

83：塗佈模

HR：有害光

6：IR 截止濾波器

6a：入射面

7：拍攝鏡頭

8：透鏡架

9：保持筒

10：保持基板

11：遮光層

HR：有害光

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

塗佈液較佳為包含碳黑或者鈦黑。較佳為利用旋轉塗佈法或者噴塗法，將上述塗佈膜形成於內壁面。形成塗佈膜的步驟較佳為包括：形成聚合性組成物粒子的尺寸小的層的步驟、以及形成聚合性組成物粒子的尺寸大的層（低反射層）的步驟。較佳為：聚合性組成物粒子的尺寸小的層的聚合性組成物粒子的平均粒徑為 20 μm 以下，聚合性組成物粒子的尺寸大的層的聚合性組成物粒子的平均粒徑為 70 μm 以上。

本發明的固體攝影裝置具備：拍攝鏡頭、固體攝影元件、電路基板、IR 截止濾波器、及固體攝影元件用保持基板。固體攝影元件配置於拍攝鏡頭的射出面側。電路基板封裝有固體攝影元件。IR 截止濾波器截止朝向固體攝影元件的受光面的紅外光。IR 截止濾波器配置於拍攝鏡頭與固體攝影元件之間。固體攝影元件用保持基板保持電路基板及 IR 截止濾波器。固體攝影元件用保持基板具有：形成有用以插入固體攝影元件的開口的框狀的基板本體、及遮蔽可見光的遮光層。基板本體自側面包圍固體攝影元件。遮光層形成於基板本體的內壁面。

[發明的效果]

【0005】 依據本發明，可利用遮光層來遮蔽有害光。藉此，抑制有害光對固體攝影元件的入射，可抑制拍攝影像中的眩光或重影的產生。

【圖式簡單說明】

【0006】

圖 1 是表示固體攝影裝置的立體圖。

圖 2 是固體攝影裝置的分解立體圖。

圖 3 是表示固體攝影裝置的剖面圖。

圖 4 是保持基板的製造方法的說明圖。

圖 5 是保持基板的製造方法的說明圖。

【實施方式】**【0007】 [第 1 實施数形态]**

如圖 1 及圖 2 所示，固體攝影裝置 2 具備：作為固體攝影元件的影像感測器 3、封裝有該影像感測器 3 的電路基板 4、以及保持電路基板 4 的陶瓷製固體攝影元件用保持基板（以下稱為保持基板）10。另外，固體攝影裝置 2 具備：IR 截止濾波器 6、拍攝鏡頭 7、透鏡架 8、及保持筒 9。IR 截止濾波器 6 保持於保持基板 10 上，截止朝向影像感測器 3 的紅外光（IR）。透鏡架 8 保持拍攝鏡頭 7。保持筒 9 將該透鏡架 8 保持為可自由移動。此外，拍攝鏡頭的數量可適當變更。影像感測器 3 在本實施形態中設為 CMOS 型，亦可代替該 CMOS 型而設為 CCD 型。該固體攝影裝置 2 搭載於電子設備，例如數位相機上。以下，以將該固體攝影裝置 2 搭載於數位相機上的情況為例進行說明。

電路基板 4 於其一面的中央封裝有影像感測器 3。保持基板

S-4800 (商品名, 日立科技 (Hitachi Technologies) 公司製造) 以及能量分散型螢光 X 射線檢測器 INCA Energy PentaFETx3 (商品名, 牛津 (Oxford) 公司製造), 求出 Si 原子量、Ti 原子量, 來算出 Si/Ti 比。

另外, 關於將聚合性組成物硬化而獲得的硬化膜 (聚合性組成物層) 中所含有的被分散體, 為了判斷其被分散體中的 Si 原子與 Ti 原子的含有比 (Si/Ti) 是否為 0.05 以上, 而使用下述所示的方法 (2)。

<方法 (2) >

藉由將形成有聚合性組成物層的基板進行切割, 來製作聚合性組成物層的剖面, 對於該剖面, 利用能量分散型螢光 X 射線分析裝置, 可獲得聚合性組成物層表面中的 Si 原子量與 Ti 原子量。將該些量比作為聚合性組成物層中的 Si/Ti 來評價。此時的能量分散型螢光 X 射線分析可同樣使用上述作為掃描型電子顯微鏡的日立高新科技公司製造的 S-4800 (商品名)、以及作為能量分散型螢光 X 射線檢測器的牛津公司製造的 INCA Energy PentaFETx3 (商品名)。

包含鈦黑以及 Si 原子的被分散體中, 鈦黑可使用上述鈦黑。另外, 該被分散體中, 出於調整分散性、著色性等的目的, 亦可將包含 Cu、Fe、Mn、V、Ni 等的複合氧化物、氧化鈷、氧化鐵、碳黑、苯胺黑等的黑色顏料的 1 種或者組合 2 種以上與鈦黑一起

併用作為被分散體。該情況下，較佳為包含鈦黑的被分散體佔全部被分散體中的 50 質量%以上。

另外，該被分散體中，出於調整遮光性等目的，只要不損及本發明的效果，則可視需要將其他著色劑（有機顏料或染料等）與黑色著色劑一起併用。

【0016】 以下，對向被分散體中導入 Si 原子時所使用的材料進行說明。向被分散體中導入 Si 原子時，只要使用二氧化矽等含 Si 的物質即可。本發明中可使用的二氧化矽可列舉：沈降二氧化矽、氣相二氧化矽 (fumed silica)、膠體二氧化矽 (colloidal silica)、合成二氧化矽等，只要適當選擇該些二氧化矽來使用即可。二氧化矽亦可作為市售品來獲取，例如可使用：新日鐵材料製造，HS-101、HS-102、HS-103、HS-104、HS-105、HS-106、HS-107、HS-201、HS-202、HS-203、HS-204、HS-205、HS-301、HS-302、HS-303、HS-304、HS-305 (商品名)；宇部日東化成製造，海普萊西卡 (Hyprecica) SS、海普萊西卡 (Hyprecica) TS、海普萊西卡 (Hyprecica) BS、海普萊西卡 (Hyprecica) SP、海普萊西卡 (Hyprecica) FQ (商品名)；卡博特 (Cabot) 製造，CAB-O-SIL (註冊商標) LM-150、CAB-O-SIL (註冊商標) S-17D 等二氧化矽粒子。

進而，若二氧化矽粒子的粒徑為與遮光層 11 的厚度相同程度的粒徑，則引起遮光性下降，因此較佳為使用微粒子類型的二氧

化矽作為二氧化矽粒子。微粒子類型的二氧化矽的例子例如可使用：埃洛希爾 (AEROSIL) (註冊商標) 90、埃洛希爾 (AEROSIL) (註冊商標) 130、埃洛希爾 (AEROSIL) (註冊商標) 150、埃洛希爾 (AEROSIL) (註冊商標) 200、埃洛希爾 (AEROSIL) (註冊商標) 300、埃洛希爾 (AEROSIL) (註冊商標) 380、埃洛希爾 (AEROSIL) (註冊商標) OX 50、埃洛希爾 (AEROSIL) (註冊商標) EG 50、埃洛希爾 (AEROSIL) (註冊商標) TT 600、埃洛希爾 (AEROSIL) (註冊商標) 200 SP、埃洛希爾 (AEROSIL) (註冊商標) 300 SP、埃洛希爾 (AEROPERL) (註冊商標) 300/30、埃洛希爾 (AEROSIL) (註冊商標) R 972、埃洛希爾 (AEROSIL) (註冊商標) R 974、埃洛希爾 (AEROSIL) (註冊商標) R 104、埃洛希爾 (AEROSIL) (註冊商標) R 106、埃洛希爾 (AEROSIL) (註冊商標) R 202、埃洛希爾 (AEROSIL) (註冊商標) R 805、埃洛希爾 (AEROSIL) (註冊商標) R 812、埃洛希爾 (AEROSIL) (註冊商標) R 812 S、埃洛希爾 (AEROSIL) (註冊商標) R 816、埃洛希爾 (AEROSIL) (註冊商標) R 7200、埃洛希爾 (AEROSIL) (註冊商標) R 8200、埃洛希爾 (AEROSIL) (註冊商標) R 9200、埃洛希爾 (AEROSIL) (註冊商標) MOX 80、埃洛希爾 (AEROSIL) (註冊商標) MOX 170、埃洛希爾 (AEROSIL) (註冊商標) COK 84、埃洛希爾 (AEROSIL) (註冊商標) RY 50、埃洛希爾 (AEROSIL) (註冊商標) NY 50、埃洛希爾 (AEROSIL) (註冊商標) RY 200、

埃洛希爾（AEROSIL）（註冊商標）RX 50、埃洛希爾（AEROSIL）（註冊商標）NAX 50、埃洛希爾（AEROSIL）（註冊商標）RX 200、
埃洛希爾（AEROSIL）（註冊商標）RX 300、埃洛希爾（AEROSIL）（註冊商標）R 504、埃羅帕（AEROPEL）（註冊商標）300/30、
維帕爾（VPAEROPEL）（註冊商標）P 25/20M05；觸媒化成製造的 S6、MA1004（商品名，以下同樣）、MA1006、MA1010、MA1013、
MX030W、MX050W、MX100W、KE-E30、KE-E40、KE-E50、
KE-E70、KE-E150、KE-P10、KE-P30、KE-P50、KE-P100、KE-P150、
KE-P250；新日鐵材料製造的 HS-101（商品名，以下同樣）、
HS-102、HS-103、HS-104、HS-105、HS-106、HS-107、HS-201、
HS-202、HS-203、HS-204、HS-205、HS-301、HS-302、HS-303、
HS-304、以及 HS-305；宇部日東化成製造，海普萊西卡（Hyprecica）
SS（商品名，以下同樣）、海普萊西卡（Hyprecica） TS、海普萊
西卡（Hyprecica） BS、海普萊西卡（Hyprecica） SP、以及海普
萊西卡（Hyprecica） FQ；卡博特製造，CAB-O-SIL（註冊商標，
以下同樣）LM-150、以及 CAB-O-SIL S-17D 等，但並不限定於該
些二氧化矽。

【0017】 分散組成物、以及聚合性組成物可僅含有 1 種鈦黑，亦
可含有 2 種以上。

相對於分散組成物的全部固體成分，鈦黑的含量較佳為 20 質

分子、末端改質型高分子、接枝型高分子、以及嵌段型高分子。

高分子化合物（B1）是以吸附於鈦黑粒子以及視需要而併用的顏料等被分散體的表面，來防止再凝聚的方式發揮作用。因此，可列舉具有對顏料表面的錨固部位的末端改質型高分子、接枝型高分子、嵌段型高分子作為較佳的結構。

另一方面，藉由對鈦黑粒子、或上述包含鈦黑以及 Si 原子的被分散體的表面進行改質，亦可促進高分子化合物（B1）對該些表面的吸附性。

高分子化合物（B1）如上所述，包括具有接枝鏈的結構單元。此外，本說明書中，所謂「結構單元」，與「重複單元」含義相同。包括此種具有接枝鏈的結構單元的高分子化合物（B1）藉由接枝鏈而具有與溶劑的親和性，因此鈦黑粒子的分散性、以及經時後的分散穩定性優異。另外，聚合性組成物中，藉由接枝鏈的存在而具有與聚合性化合物或者其他可併用的樹脂等的親和性，因此顯影中難以產生殘渣。

若接枝鏈變長，則立體排斥效果提高，分散性提高，但另一方面，若接枝鏈過長，則對鈦黑的吸附力下降，分散性存在下降的傾向。因此，接枝鏈較佳為去除了氫原子的原子數為 40～10000 的範圍的接枝鏈，更佳為去除了氫原子的原子數為 50～2000 的接枝鏈，尤佳為去除了氫原子的原子數為 60～500 的接枝鏈。此處，所謂接枝鏈，是指自共聚物的主鏈的根部（自主鏈上分支的基團

中鍵結於主鏈上的原子)直至自主鏈上分支的基團的末端為止。

接枝鏈較佳為具有聚合物結構，此種聚合物結構例如可列舉：聚丙烯酸酯結構(例如聚(甲基)丙烯酸結構)、聚酯結構、聚胺基甲酸酯結構、聚脲結構、聚醯胺結構、以及聚醚結構等。

【0022】 為了提高接枝部位與溶劑的相互作用性，藉此來提高分散性，接枝鏈較佳為具有選自由聚酯結構、聚醚結構以及聚丙烯酸酯結構所組成的組群中的至少 1 種的接枝鏈，更佳為具有聚酯結構以及聚醚結構的至少任一者的接枝鏈。

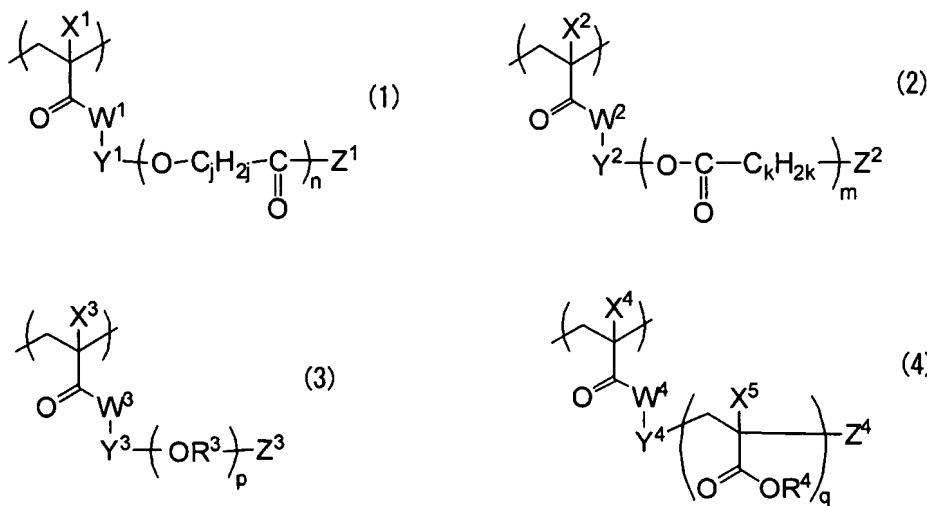
具有此種聚合物結構作為接枝鏈的巨單體的結構只要具有可與聚合物主鏈部進行反應的取代基，且滿足本發明的要件，則並無特別限定，較佳為可適宜使用具有反應性雙鍵性基的巨單體。

對應於高分子化合物(B1)所包括的具有接枝鏈的結構單元，適宜用於合成高分子化合物(B1)的市售巨單體可使用：AA-6(商品名，東亞合成(股))、AA-10(商品名，東亞合成(股)製造)、AB-6(商品名，東亞合成(股)製造)、AS-6(東亞合成(股)製造)、AN-6(商品名，東亞合成(股)製造)、AW-6(商品名，東亞合成(股)製造)、AA-714(商品名，東亞合成(股)製造)、AY-707(商品名，東亞合成(股)製造)、AY-714(商品名，東亞合成(股)製造)、AK-5(商品名，東亞合成(股)製造)、AK-30(商品名，東亞合成(股)製造)、AK-32(商品名，東亞合成(股)製造)、布蘭莫(Blemmer) PP-100(商品名，日油(股)製造)、

布蘭莫 (Blemmer) PP-500 (商品名, 日油(股)製造)、布蘭莫 (Blemmer) PP-800 (商品名, 日油(股)製造)、布蘭莫 (Blemmer) PP-1000 (商品名, 日油(股)製造)、布蘭莫 (Blemmer) 55-PET-800 (日油(股)製造)、布蘭莫 (Blemmer) PME-4000 (商品名, 日油(股)製造)、布蘭莫 (Blemmer) PSE-400 (商品名, 日油(股)製造)、布蘭莫 (Blemmer) PSE-1300 (商品名, 日油(股)製造)、布蘭莫 (Blemmer) 43PAPE-600B (商品名, 日油(股)製造)、布蘭莫 (Blemmer) 43PAPE-600B (商品名, 日油(股)製造)、等。其中, 較佳為使用: AA-6 (東亞合成(股)製造)、AA-10 (商品名, 東亞合成(股)製造)、AB-6 (商品名, 東亞合成(股)製造)、AS-6 (商品名, 東亞合成(股)製造)、AN-6 (商品名, 東亞合成(股)製造)、布蘭莫 (Blemmer) PME-4000 (商品名, 日油(股)製造) 等。

高分子化合物 (B1) 較佳為包含下述式 (1) ~ 式 (4) 的任一者所表示的結構單元作為具有接枝鏈的結構單元, 更佳為包含下述式 (1A)、下述式 (2A)、下述式 (3A)、下述式 (3B)、以及下述 (4) 的任一者所表示的結構單元。

【0023】



【0024】 式（1）～式（4）中，W¹、W²、W³ 及 W⁴ 分別獨立地表示氧原子或者 NH。W¹、W²、W³ 及 W⁴ 較佳為氧原子。

式（1）～式（4）中，X¹、X²、X³、X⁴ 及 X⁵ 分別獨立地表示氫原子或者 1 優有機基。就合成上的限制的觀點而言，X¹、X²、X³、X⁴ 及 X⁵ 較佳為分別獨立地為氫原子或者碳數 1～12 的烷基，更佳為分別獨立地為氫原子或者甲基，特佳為甲基。

式（1）～式（4）中，Y¹、Y²、Y³ 及 Y⁴ 分別獨立地表示 2 優連結基，該連結基在結構上並無特別限制。具體而言，Y¹、Y²、Y³ 及 Y⁴ 所表示的 2 優連結基可列舉下述（Y-1）～（Y-21）的連結基等為例。下述所示的結構中，A、B 分別是指與式（1）～式（4）中的左末端基、右末端基的鍵結部位。下述所示的結構中，就合成的簡便性而言，更佳為（Y-2）或者（Y-13）。

【0025】

【0031】 式 (3A) 或者式 (3B) 中， X^3 、 Y^3 、 Z^3 及 p 與上述式 (3) 中的 X^3 、 Y^3 、 Z^3 及 p 含義相同，較佳範圍亦相同。

【0032】 高分子化合物 (B1) 更佳為包括上述式 (1A) 所表示的結構單元作為具有接枝鏈的結構單元。

高分子化合物 (B1) 中，較佳為以質量換算計，相對於高分子化合物 (B) 的總質量，而以 10%~90% 的範圍包含具有接枝鏈的結構單元，更佳為以 30%~70% 的範圍包含具有接枝鏈的結構單元。若在該範圍內包含具有接枝鏈的結構單元，則鈦黑粒子的分散性高，形成遮光層 11 時的顯影性良好。

另外，高分子化合物 (B1) 如上所述，包括與上述具有接枝鏈的結構單元不同（即，不相當於上述具有接枝鏈的結構單元）的疏水性結構單元。其中，本發明中，疏水性結構單元是指不具有酸基（例如：羧酸基、磺酸基、磷酸基、酚性羥基等）的結構單元。

疏水性結構單元較佳為源自（對應於）ClogP 值為 1.2 以上的化合物（單體）的結構單元，更佳為源自 ClogP 值為 1.2~8 的化合物的結構單元。藉此，可更確實地表現出本發明的效果。

【0033】 ClogP 值是利用可由日光化學信息系統有限公司 (Daylight Chemical Information System, Inc.) 獲取的程式「CLOGP」來計算而得的值。該程式提供藉由漢施里奧 (Hansch, Leo) 的片段法 (fragment approach) (參照下述文獻) 來算出的「計

算 logP」的值。片段法是基於化合物的化學結構，藉由將化學結構分割為部分結構（片段），將對該片段分配的 logP 貢獻份額合計而推算出化合物的 logP 值。其詳情記載於以下文獻中。本發明中，使用藉由程式 CLOGP v4.82 來計算而得的 ClogP 值。

A. J. 里奧 (A. J. Leo)，綜合醫藥化學 (Comprehensive Medicinal Chemistry)，第 4 卷，C. 漢施 (C. Hansch)、P. G. 薩蒙斯 (P. G. Sammnens)、J. B. 泰勒 (J. B. Taylor) 及 C. A. 冉斯登 (C. A. Ramsden) 編輯，第 295 頁，培格曼出版公司 (Pergamon Press)，1990；C. 漢施與 A. J. 里奧，化學與生物學中的相關分析的取代基常數 (Substituent Constants For Correlation Analysis in Chemistry and Biology)，約翰威利父子出版公司 (John Wiley & Sons.)；A. J. 里奧，從結構計算 logPoct (Calculating logPoct from structure)；化學評論 (Chemical Reviews, Chem. Rev.) 第 93 期，第 1281 頁至第 1306 頁，1993 年。

logP 是指分配係數 P (Partition Coefficient) 的常用對數。logP 是將某種有機化合物在油 (通常為 1-辛醇) 與水的 2 相系的平衡中如何分配表示為定量的數值的物性值，由以下式子所表示。

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

式中， C_{oil} 表示油相中的化合物的莫耳濃度， C_{water} 表示水相中的化合物的莫耳濃度。若 logP 的值跨越 0 而正向增大，則是

L 較佳為單鍵、伸烷基或者包含氧伸烷基結構的 2 價連結基。氧伸烷基結構更佳為氧伸乙基結構或者氧伸丙基結構。另外，L 可包含重複含有 2 個以上氧伸烷基結構的聚氧伸烷基結構。聚氧伸烷基結構較佳為聚氧伸乙基結構或者聚氧伸丙基結構。聚氧伸乙基結構是由-(OCH₂CH₂)_n-所表示，n 較佳為 2 以上的整數，更佳為 2~10 的整數。

Z 可列舉：脂肪族基（例如：烷基、經取代的烷基、不飽和烷基、經取代的不飽和烷基）、芳香族基（例如：伸芳基、經取代的伸芳基）、雜環基以及該些基團與氧原子 (-O-)、硫原子 (-S-)、亞胺基 (-NH-)、經取代的亞胺基 (-NR³¹-，此處 R³¹ 為脂肪族基、芳香族基或者雜環基）或者羰基 (-CO-) 的組合等。

【0037】 上述脂肪族基可具有環狀結構或者分支結構。上述脂肪族基的碳原子數較佳為 1~20，更佳為 1~15，尤佳為 1~10。更包含環集合烴基、交聯環式烴基，環集合烴基的例子包含：雙環己基、全氫萘基、聯苯基、4-環己基苯基等。交聯環式烴環例如可列舉：蒎烷 (pinane)、冰片烷 (bornane)、降蒎烷 (norpinane)、降冰片烷 (norbornane)、雙環辛烷環 (雙環[2.2.2]辛烷環、雙環[3.2.1]辛烷環等) 等 2 環式烴環；以及三環 [5.2.1.0^{3,8}]癸烷 (homobrendane)、金剛烷 (adamantane)、三環 [5.2.1.0^{2,6}]癸烷、三環 [4.3.1.1^{2,5}]十一烷環等的 3 環式烴環、四環 [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]十二烷、全氫-1,4-甲橋-5,8-甲橋萘環等 4 環式烴環等。另外，交聯

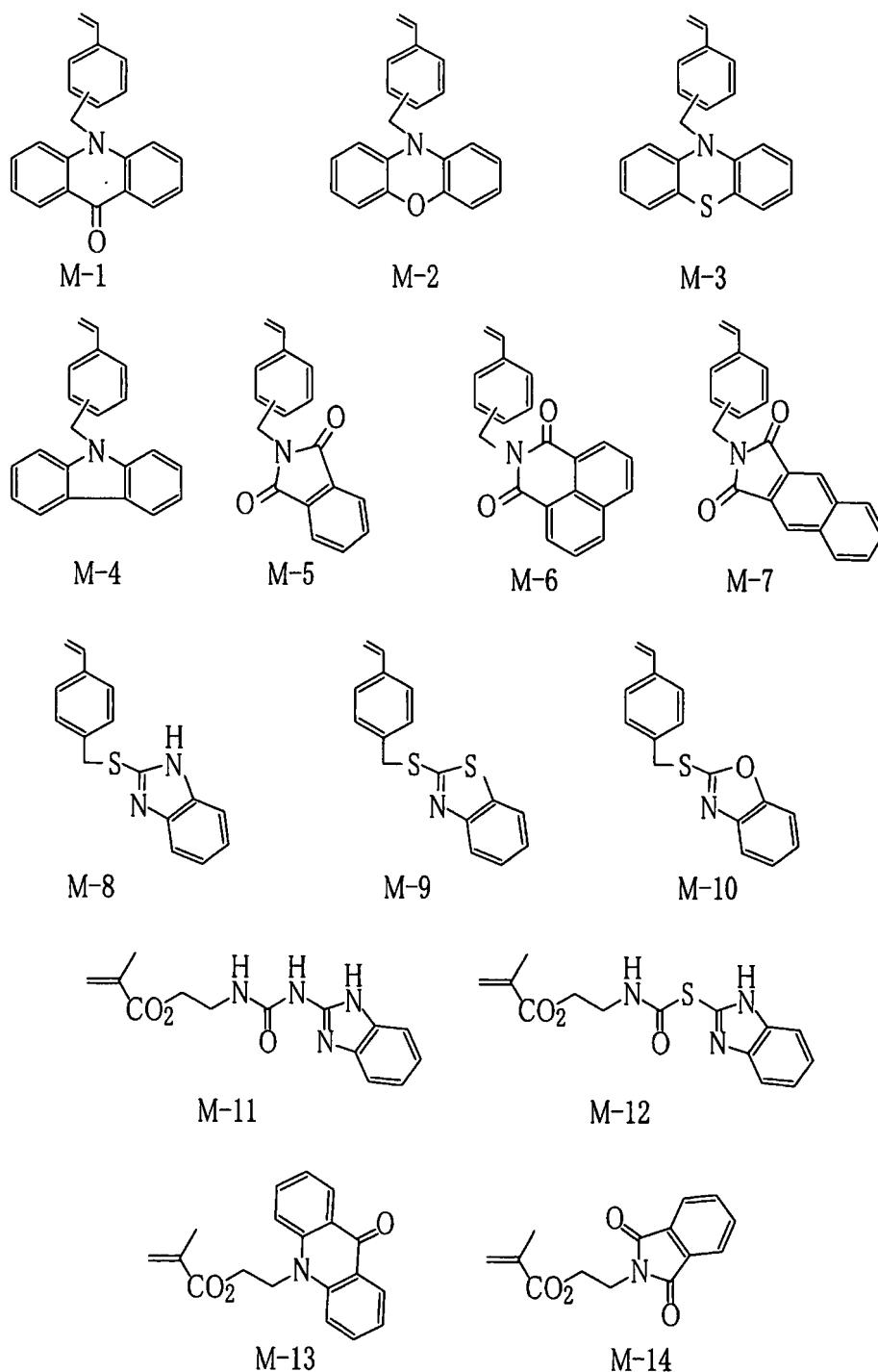
環式烴環中亦包含縮合環式烴環，例如全氫萘（perhydronaphthalene）（十氫萘（decalin））、全氫蒽（perhydroanthracene）、全氫菲（perhydrophenanthrene）、全氫苊（perhydroacenaphthene）、全氫茀（perhydrofluorene）、全氫茚（perhydroindene）、全氫葩（perhydrophenalene）等 5 員～8 員環烷烴環縮合多個而得的縮合環。

脂肪族基是飽和脂肪族基優於不飽和脂肪族基。另外，脂肪族基可具有取代基。取代基的例子可列舉鹵素原子、芳香族基以及雜環基。其中，脂肪族基不具有酸基作為取代基。

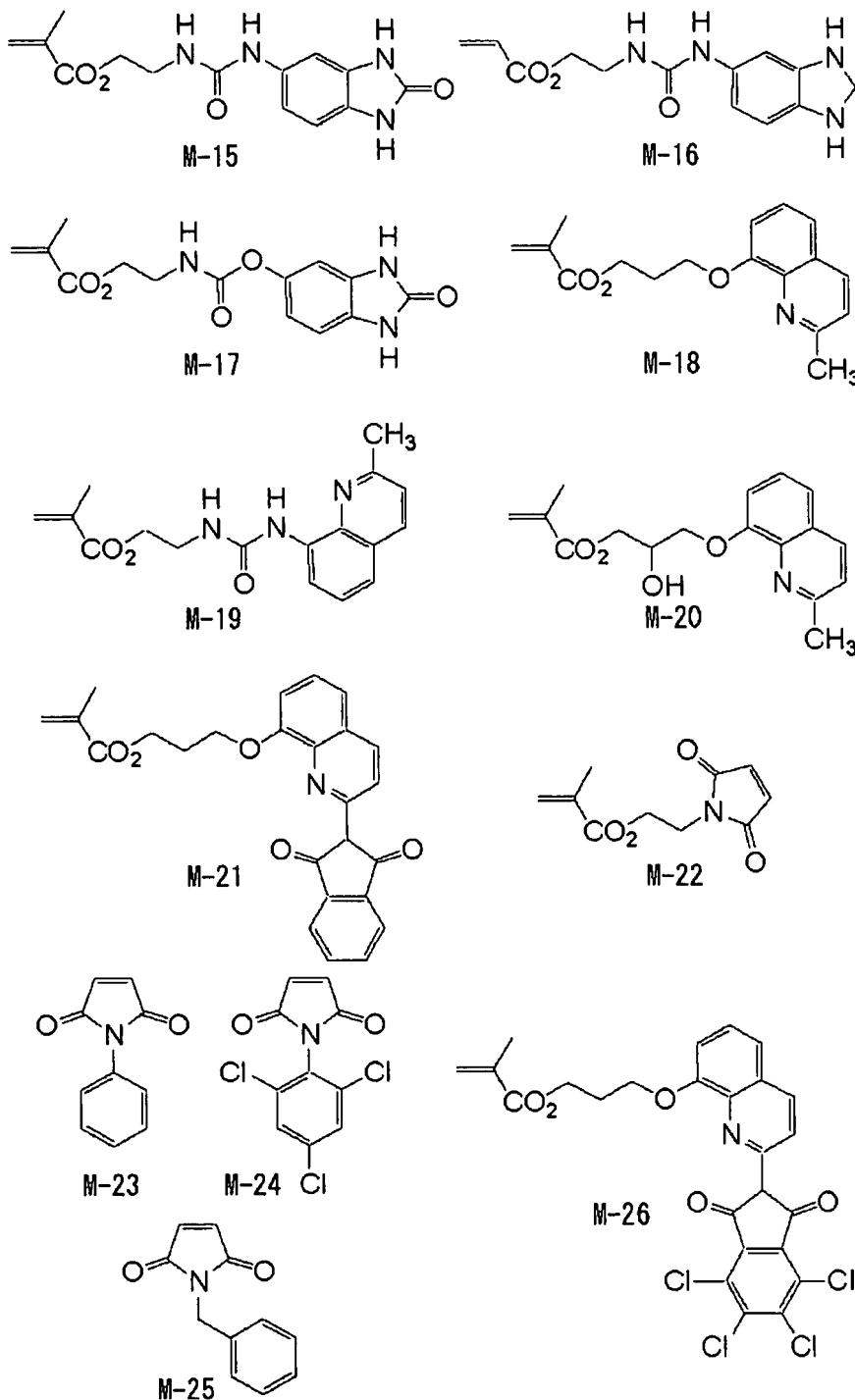
上述芳香族基的碳原子數較佳為 6～20，尤佳為 6～15，最佳為 6～10。另外，上述芳香族基可具有取代基。取代基的例子可列舉：鹵素原子、脂肪族基、芳香族基以及雜環基。其中，芳香族基不具有酸基作為取代基。

上述雜環基較佳為具有 5 員環或者 6 員環作為雜環。亦可於雜環上縮合其他雜環、脂肪族環或者芳香族環。另外，雜環基可具有取代基。取代基的例子可列舉：鹵素原子、羥基、側氧基(=O)、硫酮基(=S)、亞胺基(=NH)、經取代的亞胺基(=N-R³²)，此處 R³² 為脂肪族基、芳香族基或者雜環基)、脂肪族基、芳香族基以及雜環基。其中，雜環基不具有酸基作為取代基。

上述式 (iii) 中，R⁴、R⁵ 及 R⁶ 分別獨立地表示氫原子、鹵素原子（例如：氟、氯、溴等）、或者碳原子數為 1～6 的烷基（例



【0040】



【0041】 高分子化合物（B1）中，較佳為以質量換算計，相對於高分子化合物（B1）的總質量，以 10%~90%的範圍包含疏水性結構單元，更佳為以 20%~80%的範圍包含疏水性結構單元。若含量在上述範圍內，則獲得充分的圖案形成性。

(B1) 可具有 1 種或者 1 種以上的該些鹼性基。

高分子化合物 (B1) 可含有具有鹼性基的結構單元，亦可不含該具有鹼性基的結構單元，於含有該具有鹼性基的結構單元的情況下，具有鹼性基的結構單元的含量以質量換算計，相對於高分子化合物 (B1) 的總質量，較佳為 0.01%以上、50%以下，就抑制顯影性阻礙的觀點而言，更佳為 0.01%以上、30%以下。

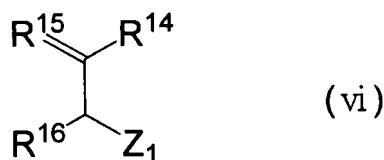
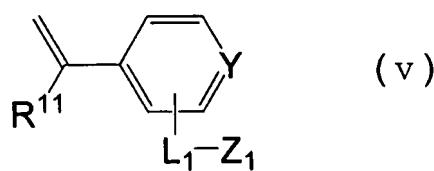
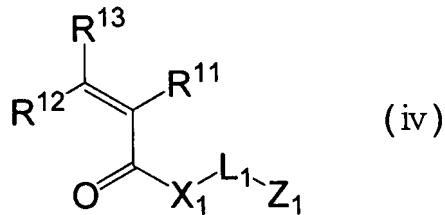
作為可與鈦黑形成相互作用的官能基的配位性基、以及具有反應性的官能基例如可列舉：乙醯基乙醯氯基、三烷氧基矽烷基、異氰酸酯基、酸酐、醯氯化物等。特佳為對鈦黑的吸附力良好且分散性高的乙醯基乙醯氯基。高分子化合物 (B1) 可具有 1 種或者 1 種以上的該些基團。

高分子化合物 (B1) 可含有具有配位性基的結構單元、或者包含具有反應性的官能基的結構單元，亦可不含上述結構單元，於含有上述結構單元的情況下，該些結構單元的含量以質量換算計，相對於高分子化合物 (B1) 的總質量，較佳為 10%以上、80%以下，就抑制顯影性阻礙的觀點而言，更佳為 20%以上、60%以下。

【0044】 於高分子化合物 (B1) 除了具有接枝鏈以外，還具有可與鈦黑形成相互作用的官能基的情況下，只要含有如上所述的各種可與鈦黑形成相互作用的官能基即可，至於如何導入該些官能基，並無特別限定，高分子化合物 (B1) 較佳為包括選自源自下述通式 (iv) ~ (vi) 所表示的單體的結構單元中的 1 種以上結構

單元。

【0045】



【0046】 通式 (iv) ~ 通式 (vi) 中， R^{11} 、 R^{12} 及 R^{13} 分別獨立地表示氫原子、鹵素原子（例如：氟原子、氯原子、溴原子等）、或者碳原子數為 1~6 的烷基（例如：甲基、乙基、丙基等）。

通式 (iv) ~ 通式 (vi) 中， R^{11} 、 R^{12} 及 R^{13} 更佳為分別獨立地為氫原子、或者碳原子數為 1~3 的烷基，最佳為分別獨立地為氫原子或者甲基。通式 (iv) 中， R^{12} 及 R^{13} 特佳為分別為氫原子。

通式 (iv) 中的 X_1 表示氧原子 (-O-) 或者亞胺基 (-NH-)，較佳為氧原子。另外，通式 (v) 中的 Y 表示次甲基或者氮原子。

另外，通式 (iv) ~ 通式 (v) 中的 L_1 表示單鍵或者 2 價連結基。該 2 價連結基的例子可列舉：2 價脂肪族基（例如：伸烷基、

利弗洛 Polyflow No.300 (商品名，丙烯酸系共聚物)」、楠本化成（股）製造的「迪斯帕龍 Disparlon KS-860、迪斯帕龍 Disparlon 873SN、迪斯帕龍 Disparlon 874、迪斯帕龍 Disparlon #2150 (商品名，脂肪族多元羧酸)、迪斯帕龍 Disparlon #7004 (聚醚酯)、迪斯帕龍 Disparlon DA-703-50、迪斯帕龍 Disparlon DA-705、迪斯帕龍 Disparlon DA-725」、花王（股）製造的「德莫耳 Demol RN、德莫耳 Demol N (商品名，萘磺酸福爾馬林聚縮合物)、德莫耳 Demol Demol MS、德莫耳 Demol C、德莫耳 Demol SN-B (商品名，芳香族磺酸福爾馬林聚縮合物)」、「火莫格諾 Homogenol L-18 (商品名，高分子聚羧酸)」、「艾馬爾根 Emulgen 920、艾馬爾根 Emulgen 930、艾馬爾根 Emulgen 935、艾馬爾根 Emulgen 985 (商品名，聚氧乙烯壬基苯基醚)」、「阿塞他命 Acetamin 86 (硬脂基胺乙酸酯)」、路博潤 (Lubrizol) 公司製造的「索斯帕斯 Solsperse 5000 (酞花青衍生物)、索斯帕斯 Solsperse 22000 (商品名，偶氮顏料衍生物)、索斯帕斯 Solsperse 13240 (聚酯胺)、索斯帕斯 Solsperse 3000、索斯帕斯 Solsperse 17000、索斯帕斯 Solsperse 27000 (商品名，於末端部具有功能部的高分子)、索斯帕斯 Solsperse 24000、索斯帕斯 Solsperse 28000、索斯帕斯 Solsperse 32000、索斯帕斯 Solsperse 38500 (接枝型高分子)」、日光化學公司製造的「尼克爾 Nikkol T106 (聚氧乙烯山梨糖醇單油酸酯)、尼克爾 Nikkol MYS-IEX (商品名，聚氧乙烯單硬脂酸酯)」等。另外，亦可列舉

川研精細化學 (Kawaken Fine Chemicals) (股) 製造的西諾艾特 Hinoact T-8000E 等兩性分散劑。

分散組成物可含有高分子化合物 (B2)，亦可不含該高分子化合物 (B2)，於含有該高分子化合物 (B2) 的情況下，相對於分散組成物的全部固體成分質量，高分子化合物 (B2) 的含量較佳為 0.5 質量%~30 質量%，更佳為 1 質量%~20 質量%。另外，本發明的聚合性組成物可含有高分子化合物 (B2)，亦可不含該高分子化合物 (B2)，於含有該高分子化合物 (B2) 的情況下，相對於聚合性組成物的全部固體成分質量，高分子化合物 (B2) 的含量較佳為 0.1 質量%~50 質量%，更佳為 0.5 質量%~30 質量%。

【0058】 < (C) 溶劑 >

本發明的分散組成物、以及聚合性組成物含有 (C) 溶劑。(C) 溶劑較佳為有機溶劑。

有機溶劑的例子例如可列舉：丙酮、甲基乙基酮、環己烷、乙酸乙酯、二氯乙烷、四氫呋喃、甲苯、乙二醇單甲醚、乙二醇單乙醚、乙二醇二甲醚、丙二醇單甲醚、丙二醇單乙醚、乙醯基丙酮、環己酮、二丙酮醇、乙二醇單甲醚乙酸酯、乙二醇乙醚乙酸酯、乙二醇單異丙醚、乙二醇單丁醚乙酸酯、3-甲氧基丙醇、甲氧基甲氧基乙醇、二乙二醇單甲醚、二乙二醇單乙醚、二乙二醇二甲醚、二乙二醇二乙醚、丙二醇單甲醚乙酸酯、丙二醇單乙醚乙酸酯、3-甲氧基丙基乙酸酯、N,N-二甲基甲醯胺、二甲基亞

型。

另外，如日本專利特公昭 48-41708 號、日本專利特開昭 51-37193 號、日本專利特公平 2-32293 號、以及日本專利特公平 2-16765 號的各公報中記載的胺基甲酸酯丙烯酸酯類，或日本專利特公昭 58-49860 號、日本專利特公昭 56-17654 號、日本專利特公昭 62-39417 號、以及日本專利特公昭 62-39418 號的各公報所記載的具有環氧乙烷系骨架的胺基甲酸酯化合物類亦適宜。進而，藉由使用日本專利特開昭 63-277653 號、日本專利特開昭 63-260909 號、以及日本專利特開平 1-105238 號的各公報中記載的分子內具有胺基結構或硫醚結構的加成聚合性化合物類，可獲得感光速度非常優異的光聚合性組成物。市售品可列舉：胺基甲酸酯低聚物 UAS-10、UAB-140（商品名，日本製紙化學（股）製造）、UA-7200（新中村化學工業（股）製造），DPHA-40H（商品名，日本化藥（股）製造）、UA-306H、UA-306T、UA-306I、AH-600、T-600、AI-600（商品名，共榮社化學（股）製造）等。

另外，具有酸基的乙烯性不飽和化合物類亦適宜，市售品例如可列舉：東亞合成股份有限公司製造的含羧基的 3 官能丙烯酸酯 TO-756、以及含羧基的 5 官能丙烯酸酯 TO-1382 等。本發明中使用的聚合性化合物更佳為 4 官能以上的丙烯酸酯化合物。

【0060】 (D) 聚合性化合物可單獨使用 1 種，亦可將 2 種以上組合使用。於將 2 種以上的聚合性化合物組合使用的情況下，其

組合態樣可根據對聚合性組成物所要求的物性等來適當設定。聚合性化合物的較佳組合態樣之一例如可列舉將選自上述多官能的丙烯酸酯化合物中的 2 種以上聚合性化合物加以組合的態樣，其一例可列舉二季戊四醇六丙烯酸酯以及季戊四醇三丙烯酸酯的組合。

相對於聚合性組成物的全部固體成分，本發明的聚合性組成物中的 (D) 聚合性化合物的含量較佳為 3 質量%～55 質量%，更佳為 10 質量%～50 質量%。

【0061】 <(E) 聚合起始劑>

如上所述，聚合性組成物含有 (E) 聚合起始劑（較佳為光聚合起始劑）。(E) 聚合起始劑是藉由光或熱而分解，來引發、促進上述 (D) 聚合性化合物的聚合的化合物，較佳為對波長 300 nm ～500 nm 區域的光具有吸收的化合物。

(E) 聚合起始劑的具體例可列舉：有機鹵化化合物、氧二唑 (oxydiazole) 化合物、羰基化合物、縮酮 (ketal) 化合物、安息香 (benzoin) 化合物、有機過氧化化合物、偶氮 (azo) 化合物、香豆素 (coumarin) 化合物、疊氮 (azide) 化合物、二茂金屬 (metallocene) 化合物、有機硼酸化合物、二磺酸化合物、肟 (oxime) 化合物（特別是肟酯 (oxime ester) 化合物）、鎓 (onium) 鹽化合物、醯基隸（氧化物）化合物。更具體的例子例如可列舉日本專利特開 2006-78749 號公報的段落編號 [0081]～段落編號

偶合劑、鈦偶合劑等。

矽烷系偶合劑較佳為： γ -甲基丙烯醯基丙基三甲氧基矽烷、 γ -甲基丙烯醯基丙基三乙氧基矽烷、 γ -丙烯醯基丙基三甲氧基矽烷、 γ -丙烯醯基丙基三乙氧基矽烷、 γ -巯基丙基三甲氧基矽烷、 γ -胺基丙基三乙氧基矽烷、苯基三甲氧基矽烷，較佳為可列舉： γ -甲基丙烯醯基丙基三甲氧基矽烷。

聚合性組成物的全部固體成分中，(F-5) 密接提高劑的含量較佳為 0.5 質量%~30 質量%，更佳為 0.7 質量%~20 質量%。

此外，於應用聚合性組成物而形成有遮光層 11 的基板本體 5 為玻璃製的情況下，就感度提高的觀點而言，較佳為添加 (F-5) 密接提高劑。

【0070】 (F-6) 界面活性劑

聚合性組成物中，就進一步提高塗佈性的觀點而言，可添加各種界面活性劑。界面活性劑可使用：氟系界面活性劑、非離子系界面活性劑、陽離子系界面活性劑、陰離子系界面活性劑、矽酮系界面活性劑等各種界面活性劑。

尤其是聚合性組成物藉由含有氟系界面活性劑，製備成塗佈液時的液特性（特別是流動性）進一步提高，因此更能夠改善塗佈厚度的均勻性或省液性。即，於使用應用了含有氟系界面活性劑的聚合性組成物的塗佈液來形成膜的情況下，藉由使被塗佈面與塗佈液的界面張力下降，對被塗佈面的潤濕性得到改善，對被

塗佈面的塗佈性提高。因此，在如下方面有效：即便是以少量的液量來形成數 μm 程度的薄膜的情況，亦可更適宜形成厚度不均小的均勻厚度的膜。

氟系界面活性劑中的氟含有率較佳為 3 質量%~40 質量%，更佳為 5 質量%~30 質量%，特佳為 7 質量%~25 質量%。氟含有率在該範圍內的氟系界面活性劑在塗佈膜的厚度的均勻性或省液性的方面有效，聚合性組成物中的溶解性亦良好。

氟系界面活性劑例如可列舉：Megafac F171、Megafac F172、Megafac F173、Megafac F176、Megafac F177、Megafac F141、Megafac F142、Megafac F143、Megafac F144、Megafac R30、Megafac F437、Megafac F475、Megafac F479、Megafac F482、Megafac F554、Megafac F780、Megafac F781（以上由迪愛生（DIC）（股）製造）、Fluorad FC430、Fluorad FC431、Fluorad FC171（以上由住友 3M（股）製造）、Surflon S-382、Surflon SC-101、Surflon SC-103、Surflon SC-104、Surflon SC-105、Surflon SC1068、Surflon SC-381、Surflon SC-383、Surflon S393、Surflon KH-40（以上由旭硝子（股）製造）等。

非離子系界面活性劑具體而言可列舉：甘油、三羥甲基丙烷、三羥甲基乙烷以及它們的乙氧化物以及丙氧化物（例如：甘油丙氧化物、甘油乙氧化物等）、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、山梨糖醇脂肪酸酯（巴斯夫（BASF）公司製造的 Pluronic L10、Pluronic L31、Pluronic L61、Pluronic L62、Pluronic 10R5、Pluronic 17R2、Pluronic 25R2、Tetronic 304、Tetronic 701、Tetronic 704、Tetronic 901、Tetronic 904、Tetronic 150R1、Solsperse 20000（日本路博潤（股）製造）等。

陽離子系界面活性劑具體而言可列舉：酞花青衍生物（商品名：埃夫卡 EFKA-745，森下產業（股）製造）、有機矽氧烷聚合物 KP341（信越化學工業（股）製造）、(甲基)丙烯酸系（共）聚合物 Polyflow No.75、Polyflow No.90、Polyflow No.95（共榮社化學（股））、W001（裕商（股）製造）等。

陰離子系界面活性劑具體而言可列舉：W004、W005、W017（裕商（股）公司製造）等。

矽酮系界面活性劑例如可列舉：東麗道康寧（Toray Dow Corning）（股）製造「東麗矽酮（Toray Silicone） DC3PA」、「東麗矽酮（Toray Silicone） SH7PA」、「東麗矽酮（Toray Silicone） DC11PA」、「東麗矽酮（Toray Silicone） SH21PA」、「東麗矽酮（Toray Silicone） SH28PA」、「東麗矽酮（Toray Silicone） SH29PA」、「東麗矽酮（Toray Silicone） SH30PA」、「東麗矽酮（Toray Silicone） SH8400」、邁圖高新材料（Momentive Performance Materials）公司製造的「TSF-4440」、「TSF-4300」、「TSF-4445」、「TSF-4460」、

「 TSF-4452 」、信越矽酮股份有限公司製造的「 KP341 」、「 KF6001 」、「 KF6002 」、畢克化學公司製造的「 BYK307 」、「 BYK323 」、「 BYK330 」等。

界面活性劑可僅使用 1 種，亦可將 2 種以上加以組合。相對於本發明的聚合性組成物的總質量，界面活性劑的添加量較佳為 0.001 質量%~2.0 質量%，更佳為 0.005 質量%~1.0 質量%。

【0071】 (F-7) 其他添加劑

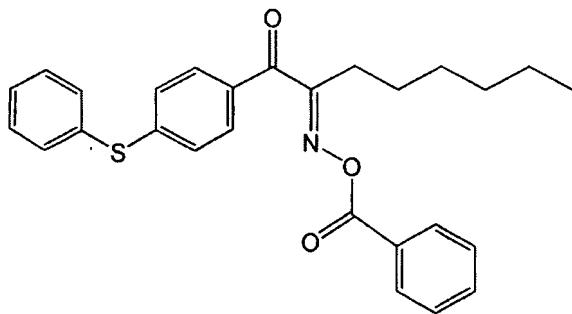
進而，出於進一步提高增感色素或起始劑對放射線的感度、或者抑制由氧引起的光聚合性化合物的聚合阻礙等目的，聚合性組成物可含有共增感劑。另外，為了改良硬化皮膜的物性，亦可視需要而添加稀釋劑、塑化劑、感脂化劑等公知的添加劑。

【0072】 <分散組成物的製備>

分散組成物的製備態樣並無特別限制，例如可藉由使用攪拌機、均質機、高壓乳化裝置、濕式粉碎機、濕式分散機等，將作為黑色著色劑(A)的鈦黑、作為分散劑(B)的高分子化合物(B1)、以及(C)溶劑進行分散處理來製備。分散處理亦可藉由 2 次以上的分散處理（多階段分散）來進行。

【0073】 <聚合性組成物的製備>

對聚合性組成物的製備態樣亦無特別限制，例如可將分散組成物、(D) 聚合性化合物、(E) 聚合起始劑、以及視需要而併用的各種添加劑混合來製備。



【0089】 <遮光層的形成>

利用眾所周知的噴塗法，將以上述方式製備的聚合性組成物 51 塗佈於基板本體 5 的內壁面 5b。然後，使用 100°C 的加熱板進行 120 秒加熱處理（預烘烤），藉此形成乾燥膜厚為 1.5 μm 的聚合性組成物層。繼而，使用 i 射線步進機曝光裝置 FPA-3000i5+（佳能（Canon）（股）製造），以 365 nm 的波長，以 1000 mJ/cm² 的曝光量進行曝光。此外，由於聚合性組成物層 52 亦形成於基板本體 5 的上表面以及下表面，故而隔著覆蓋該些部分的罩幕進行曝光。

然後，利用旋轉噴淋顯影機 70，將形成有經照射的聚合性組成物層的基板本體 5 進行顯影。所使用的旋轉噴淋顯影機 70 為化學電子（Chemitronics）（股）製造的旋轉噴淋顯影機（DW-30 型）。於作為載置台本體 72a 的水平旋轉台上載置基板本體 5，使用四甲基氫氧化銨 0.3% 水溶液，於 23°C 下進行 90 秒覆液顯影。藉此，使聚合性組成物層 52 的非照射部分溶出於上述水溶液中。

繼而，將基板本體 5 以真空夾頭方式固定於上述水平旋轉台上，利用旋轉機構 72c，以轉速 50 rpm 使其旋轉，並且從其旋轉

中心的上方，自噴出噴嘴中噴淋狀地供給純水來進行淋洗處理，進而利用純水進行水洗後，於加熱板上在 200°C 下進行 5 分鐘硬化處理。藉此，製造於基板本體 5 的內壁面 5b 上形成有遮光層 11 的保持基板 10。

【0090】 [實施例 1]～[實施例 4]、[比較例 1]、[比較例 2]

使用觸針式膜厚計 DEKTAK150（威科（VEECO）公司製造）來測定遮光層 11 的表面粗糙度。另外，以入射角度 5° 對遮光層 11 射入 300 nm～1300 nm 的紅外光，利用日立高新科技製造的分光器 UV4100（商品名）來測定遮光層 11 的反射率。

實施例 1 中，利用噴塗法將上述聚合性組成物塗佈於內壁面 5b 上，將此時的塗佈條件設為：掃描次數=4 次、掃描速度=150 mm/s、夾頭溫度（對保持基板本體 5 的夾頭施加的溫度）=50°C、液壓=1.5 bar、噴射噴嘴高度=17 cm。並且，基於內壁面 5b 的表面粗糙度以及反射率的測定結果，來判定評價。以下，相對於實施例 1，實施例 2 中設為：噴射噴嘴高度=12 cm，實施例 3 中設為噴射噴嘴高度=5 cm。其他條件設為與實施例 1 相同。另外，實施例 4 中，將上述聚合性組成物塗佈於內壁面 5b 上後，利用藉由使基板本體 5 旋轉而形成薄膜的旋轉塗佈法來形成遮光層 11。將此時的旋轉條件設為：第 1 步驟：以 300 rpm 旋轉 5 秒，第 2 步驟：以 1000 rpm 旋轉 20 秒。進而，比較例 1 中，不將聚合性組成物塗佈於基板本體 5 的內壁面 5b 上，比較例 2 中，藉由蒸鍍將 Cr

(鉻) 塗佈於基板本體 5 的內壁面 5b 上。將該實驗的結果示於表 1 中。

表 1

	塗佈層	塗佈方法	塗佈條件	表面粗糙度 (μm)	反射率 (%)	評價
實施例 1	聚合性組成物	噴射	條件 1	1	1	A
實施例 2	聚合性組成物	噴射	條件 2	0.8	2	B
實施例 3	聚合性組成物	噴射	條件 3	0.55	4	C
實施例 4	聚合性組成物	旋轉	—	0.65	2	B
比較例 1	無	—	—	0.02	10	D
比較例 2	Cr (鉻)	蒸鍍	蒸鍍	0.14	35	D

條件 1：掃描次數=4 次，掃描速度=150 mm/s，夾頭溫度=50°C，液壓=1.5 bar，噴射噴嘴高度=17 cm

條件 2：掃描次數=4 次，掃描速度=150 mm/s，夾頭溫度=50°C，液壓=1.5 bar，噴射噴嘴高度=12 cm

條件 3：掃描次數=4 次，掃描速度=150 mm/s，夾頭溫度=50°C，液壓=1.5 bar，噴射噴嘴高度=5 cm

作為評價結果，以 A~D 來進行評價。評價 A 為最高的評價，依序為評價 B、評價 C，評價 D 為最低的評價。評價 A~評價 C 是作為遮光層 11 的遮光性能而可容許的標準，評價 D 是作為遮光層 11 的遮光性能而無法容許的標準。

本實驗的結果為，實施例 1 為評價 A，實施例 2 及實施例 4 為評價 B，實施例 3 為評價 C，均為作為遮光層 11 的遮光性能而可容許的標準。於將具有形成有此種遮光層 11 的保持基板 10 的固體攝影裝置 2 搭載於數位相機上的情況下，利用遮光層 11 來遮蔽有害光 HR。藉此，抑制有害光對影像感測器 3 的射入，眩光或重影的產生得到抑制。此外，除了上述以外亦進行多種實驗，結果表面粗糙度為 1.5 μm 的遮光層 11 亦為作為遮光性能而無問題的標準。即，表面粗糙度較佳為 0.55 μm ~1.5 μm 。另外，根據實施例 1~實施例 4 的實驗結果可知，噴射噴嘴高度會對表面粗糙度以

及反射率造成很大影響，噴射噴嘴高度越高，表面粗糙度越大，反射率越低。

比較例 1 及比較例 2 中，表面粗糙度非常小，反射率亦非常大，因此是作為遮光性能而無法容許的標準。於將具有此種保持基板的固體攝影裝置搭載於數位相機上的情況下，無法利用遮光層來遮蔽有害光，產生大量眩光。此外，以與實施例 1～實施例 4 以及比較例 1、比較例 2 相同的條件進行多次實驗，結果獲得同樣的實驗結果。

另外，實施例 1～實施例 3 中，於在掃描次數=2 次～6 次、掃描速度=100 mm/s～200 mm/s、夾頭溫度=25°C～70°C、液壓=1 bar～2 bar 的範圍內變化的情況下，亦獲得同樣的實驗結果。進而，實施例 1～實施例 3 中，於在噴射噴嘴高度=15 cm～20 cm、10 cm～15 cm、2.5 cm～10 cm 的範圍內變化的情況下，亦獲得同樣的實驗結果。

另外，實施例 4 中，於將第 2 步驟在 500 rpm～2000 rpm 的範圍內變化的情況下，亦獲得同樣的實驗結果。

此外，上述實施形態中，雖使用陶瓷製的固體攝影元件用保持基板 10，但並不限定於此，亦可使用樹脂基板或金屬基板。

另外，上述實施形態中，雖使用在玻璃上形成有反射膜者來作為 IR 截止濾波器 6，但並不限定於此，亦可使用低通濾波器。

[實施例 10]

利用與實施例 1 相同的方法，於基板本體 5 上形成遮光層 11。此外，實施例 10 中，以下述方式變更噴射的霧化壓力，最初形成聚合性組成物粒子的尺寸小的層（霧化壓力 400 kPa，聚合性組成物粒子的平均粒徑 15 μm），繼而形成聚合性組成物粒子的尺寸大的層（霧化壓力 100 kPa，聚合性組成物粒子的平均粒徑 80 μm）。其結果為，於交叉切割試驗中基本上未確認到剝落，可確認密接性優異。

I641121

發明摘要

※ 申請案號：102144093

※ 申請日：102/12/02

※IPC 分類：
H01L 27/146 (2006.01)
H04N 5/225 (2006.01)

【發明名稱】固體攝影元件用保持基板及其製造方法、固體攝影裝置

HOLDING SUBSTRATE FOR SOLID-STATE IMAGE SENSING DEVICE AND METHOD OF MANUFACTURING THE SAME, SOLID-STATE IMAGE SENSING APPARATUS

【中文】

本發明提供一種保持基板，其用於保持抑制眩光或重影產生的紅外線截止濾波器。固體攝影裝置具備：影像感測器、電路基板、保持基板、紅外線截止濾波器、拍攝鏡頭、透鏡架、保持筒。電路基板是以封裝在其上的影像感測器進入保持基板的基本本體的開口中的狀態固定於保持基板上，影像感測器的側面由保持基板覆蓋。紅外線截止濾波器是以覆蓋開口的方式固定於保持基板上。於拍攝鏡頭與影像感測器之間配置有紅外線截止濾波器。於基本本體的內壁面，遍及全周而形成有遮光層。有害光由遮光層來遮蔽。

【英文】

The invention provides a holding substrate for holding an infrared cut filter restraining the occurrence of glare or ghost. A solid-state image sensing apparatus includes an image sensor, a circuit

board, a holding substrate, the infrared cut filter, a photographic lens, a lens holder and a holding speculum. The image sensor is mounted on the circuit board. The circuit board is fixed on the holding susbstrate in a state of putting the image sensor into an opening of a substrate body of the holding susbstrate, and a side of the image sensor is covered by the holding substrate. The infrared cut filter is fixed on the holding substrate by covering the opening. The image sensor is disposed at a side of an ejection surface of the photographic lens, and the infrared cut filter is disposed between the photographic lens and the image sensor. A light-shielding layer is formed throughout an inner surface of the substrate body. A hazardous light is blocked by the light-shielding layer.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：圖 3。

【本代表圖之符號簡單說明】：

2：固體攝影裝置

3：影像感測器

4：電路基板

5：基板本體

5a：開口

5b：內壁面

107-03-16

申請專利範圍

1. 一種固體攝影元件用保持基板，其保持封裝有固體攝影元件的電路基板、以及截止朝向上述固體攝影元件的受光面的紅外光的紅外線截止濾波器，上述固體攝影元件用保持基板具備：

框狀的基板本體，其形成有用以插入上述固體攝影元件的開口且自側面包圍上述固體攝影元件；以及

遮光層，其形成於上述基板本體的內壁面且遮蔽可見光；並且

所述遮光層具有：

第一層，形成於上述內壁面上且含有第一聚合性組成物粒子；以及

第二層，形成於上述第一層上且含有尺寸大於上述第一聚合性組成物粒子的第二聚合性組成物粒子。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述的固體攝影元件用保持基板，其中上述遮光層的表面粗糙度為 $0.55 \mu\text{m}$ 以上、 $1.5 \mu\text{m}$ 以下的範圍。

3. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述的固體攝影元件用保持基板，其中上述遮光層含有碳黑或者鈦黑。

4. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述的固體攝影元件用保持基板，其中上述遮光層利用旋轉塗佈法或者噴塗法而形成於上述內壁面。

5. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述的固體攝影元件用保

107-03-16

持基板，其中上述遮光層的反射率為 2%以下。

6. 一種固體攝影元件用保持基板的製造方法，上述固體攝影元件用保持基板保持封裝有固體攝影元件的電路基板、以及截止朝向上述固體攝影元件的受光面的紅外光的紅外線截止濾波器，上述固體攝影元件用保持基板的製造方法包括：

於形成有用以插入上述固體攝影元件的開口且自側面包圍上述固體攝影元件的框狀基板本體的內壁面，塗佈包含藉由光的照射而硬化的硬化成分的塗佈液來形成塗佈膜，以形成遮蔽可見光的遮光層；以及

藉由對上述塗佈膜照射光而使上述塗佈膜的照射部分硬化，來形成上述遮光層。

7. 如申請專利範圍第 6 項所述的固體攝影元件用保持基板的製造方法，其中上述塗佈液含有碳黑或者鈦黑。

8. 如申請專利範圍第 6 項或第 7 項所述的固體攝影元件用保持基板的製造方法，其中形成上述塗佈膜的步驟為利用旋轉塗佈法或者噴塗法而於上述內壁面形成上述塗佈膜。

9. 如申請專利範圍第 8 項所述的固體攝影元件用保持基板的製造方法，其中形成上述塗佈膜的步驟包括：

形成聚合性組成物粒子的尺寸小的層的步驟；以及、

形成聚合性組成物粒子的尺寸大的層的步驟。

10. 如申請專利範圍第 9 項所述的固體攝影元件用保持基板的製造方法，其中上述聚合性組成物粒子的尺寸小的層的上述聚

107-03-16

合性組成物粒子的平均粒徑為 20 μm 以下，上述聚合性組成物粒子的尺寸大的層的上述聚合性組成物粒子的平均粒徑為 70 μm 以上。

11. 如申請專利範圍第 6 項所述的固體攝影元件用保持基板的製造方法，其中上述遮光層的反射率為 2% 以下。

12. 一種固體攝影裝置，其具備：

拍攝鏡頭；

固體攝影元件，其配置於上述拍攝鏡頭的射出面側；

電路基板，其封裝有上述固體攝影元件；

紅外線截止濾波器，其配置於上述拍攝鏡頭與上述固體攝影元件之間，並且截止朝向上述固體攝影元件的受光面的被拍攝體光中的紅外光；以及

固體攝影元件用保持基板，其保持上述電路基板及上述紅外線截止濾波器，上述固體攝影元件用保持基板具有形成有用以插入上述固體攝影元件的開口且自側面包圍上述固體攝影元件的框狀的基板本體、及形成於上述基板本體的內壁面且遮蔽可見光的遮光層；並且

上述遮光層具有：

第一層，形成於上述內壁面上且含有第一聚合性組成物粒子；以及

第二層，形成於上述第一層上且含有尺寸大於上述第一聚合性組成物粒子的第二聚合性組成物粒子。

107-03-16

13. 一種固體攝影元件用保持基板，其保持封裝有固體攝影元件的電路基板、以及截止朝向上述固體攝影元件的受光面的紅外光的紅外線截止濾波器，上述固體攝影元件用保持基板具備：

框狀的基板本體，其形成有用以插入上述固體攝影元件的開口且自側面包圍上述固體攝影元件；以及
遮光層，其形成於上述基板本體的內壁面且遮蔽可見光；並且

上述固體攝影元件及拍攝鏡頭之間具有上述紅外線截止濾波器，

上述拍攝鏡頭的直徑大於上述紅外線截止濾波器的長度。

14. 如申請專利範圍第 13 項所述的固體攝影元件用保持基板，其中上述遮光層的表面粗糙度為 $0.55 \mu\text{m}$ 以上、 $1.5 \mu\text{m}$ 以下的範圍。

15. 如申請專利範圍第 13 項或第 14 項所述的固體攝影元件用保持基板，其中上述遮光層含有碳黑或者鈦黑。

16. 如申請專利範圍第 13 項或第 14 項所述的固體攝影元件用保持基板，其中上述遮光層利用旋轉塗佈法或者噴塗法而形成於上述內壁面。

17. 如申請專利範圍第 13 項或第 14 項所述的固體攝影元件用保持基板，其中上述遮光層的反射率為 2% 以下。

18. 一種固體攝影裝置，其具備：

拍攝鏡頭；

107-03-16

固體攝影元件，其配置於上述拍攝鏡頭的射出面側；

電路基板，其封裝有上述固體攝影元件；

紅外線截止濾波器，其配置於上述拍攝鏡頭與上述固體攝影元件之間，並且截止朝向上述固體攝影元件的受光面的被拍攝體光中的紅外光；以及

固體攝影元件用保持基板，其保持上述電路基板及上述紅外線截止濾波器，上述固體攝影元件用保持基板具有形成有用以插入上述固體攝影元件的開口且自側面包圍上述固體攝影元件的框狀的基板本體、及形成於上述基板本體的內壁面且遮蔽可見光的遮光層；並且

上述固體攝影元件及上述拍攝鏡頭之間具有上述紅外線截止濾波器，

上述紅外線截止濾波器位於所述開口上，且固定於上述基板本體。

圖式

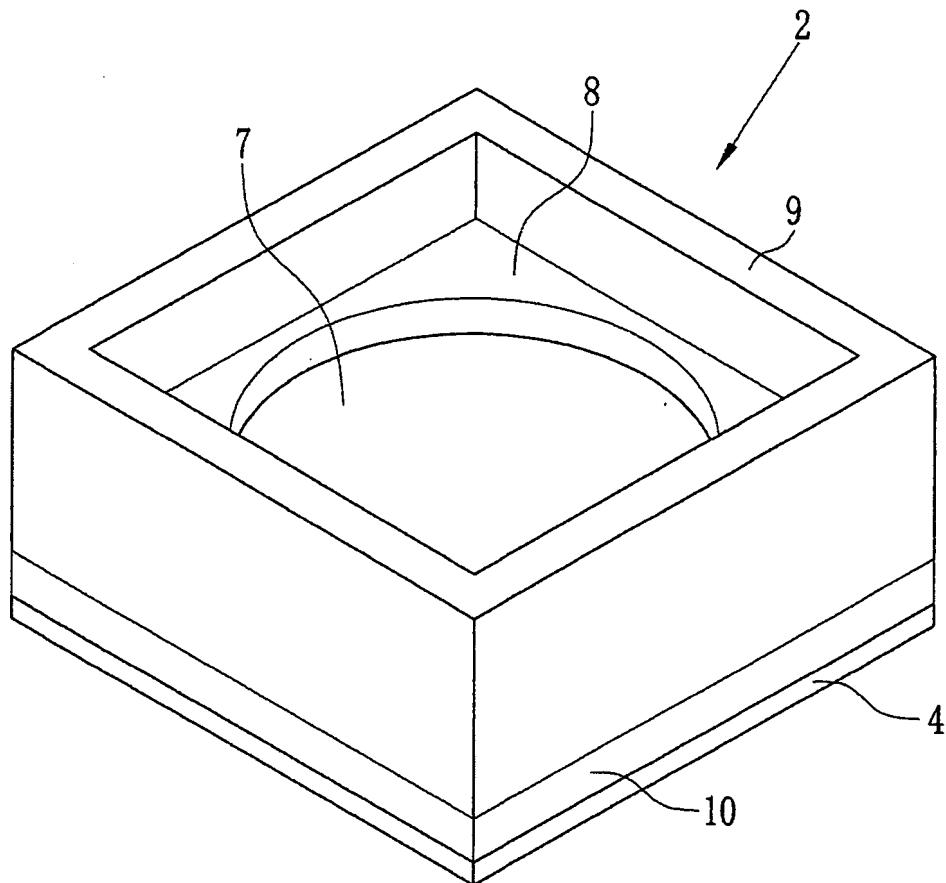


圖 1

50460pif1

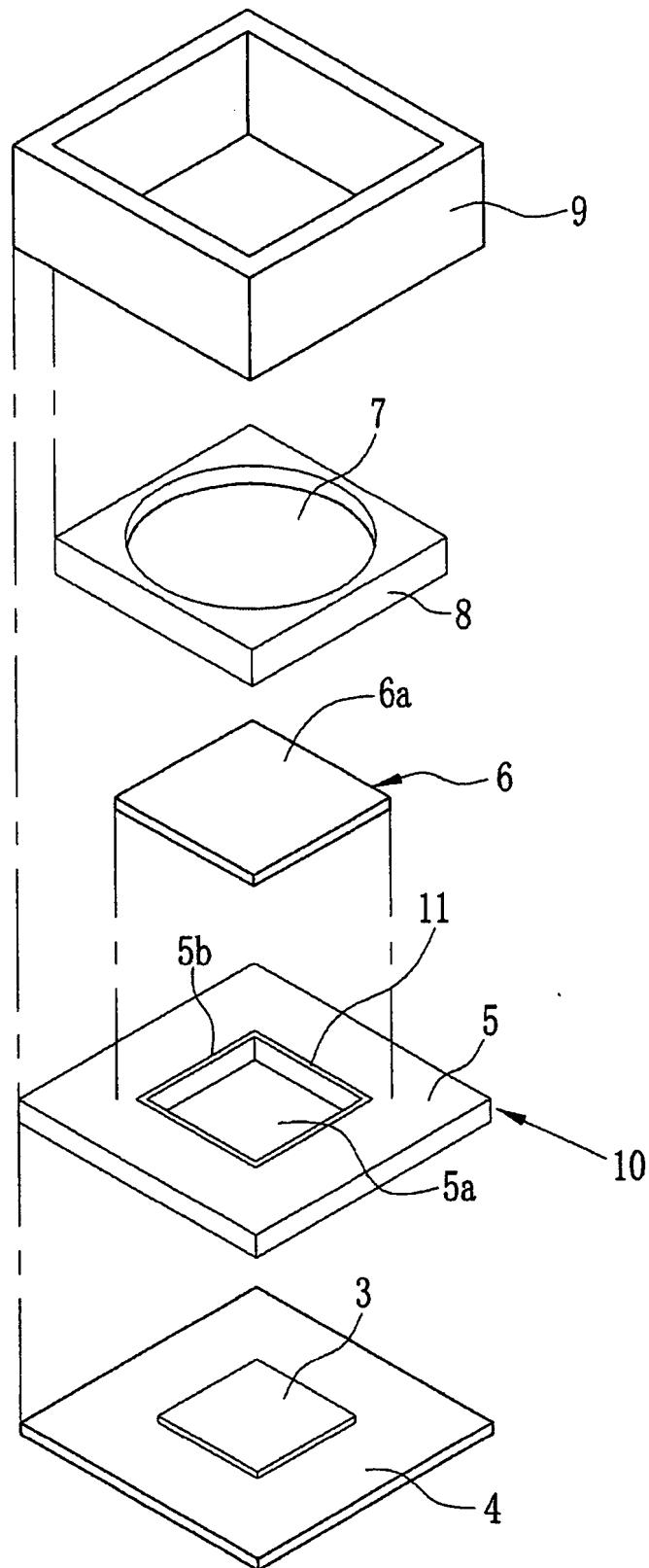


圖 2

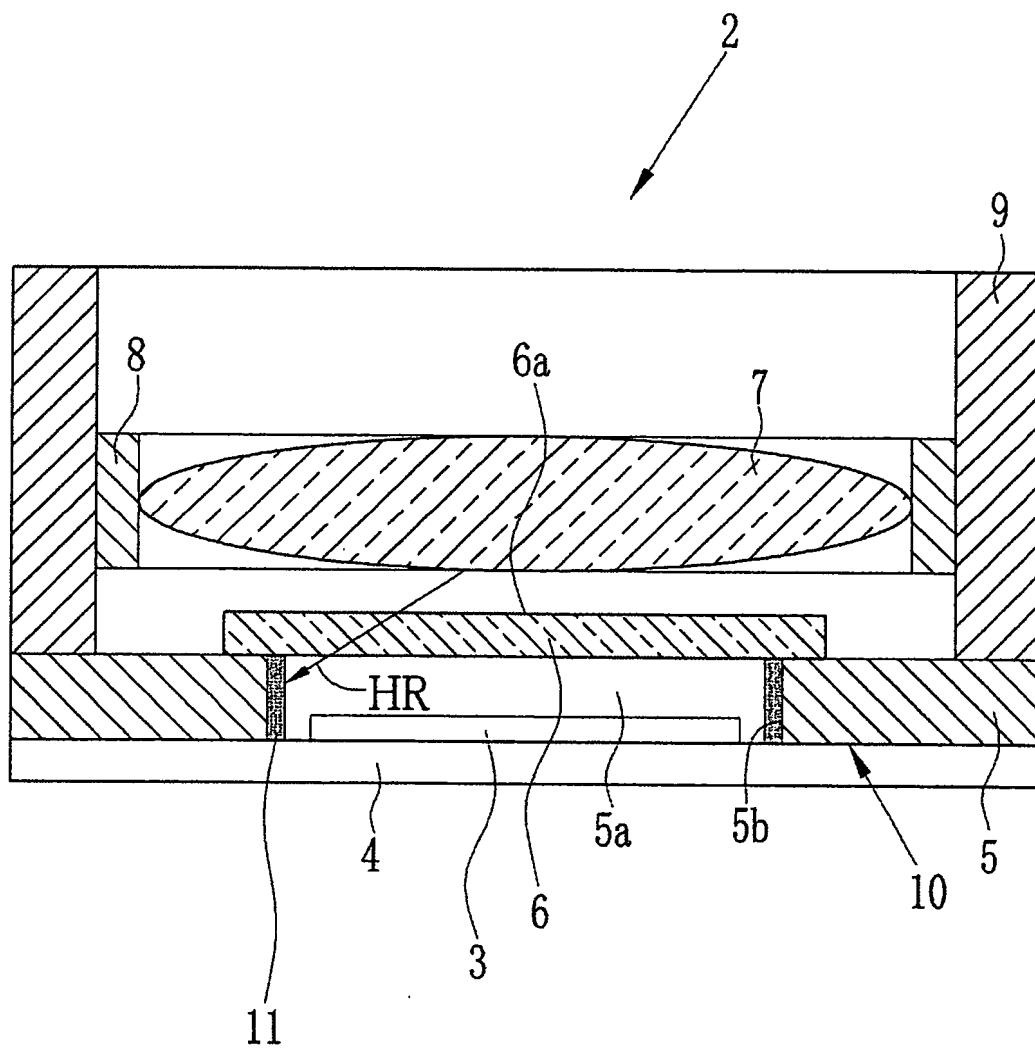


圖 3

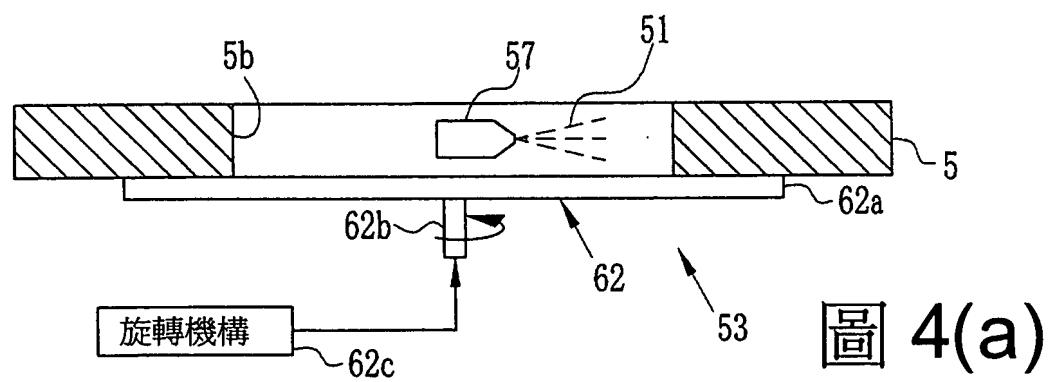


圖 4(a)

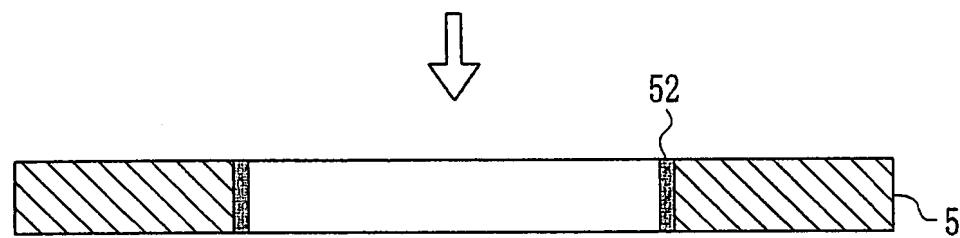


圖 4(b)

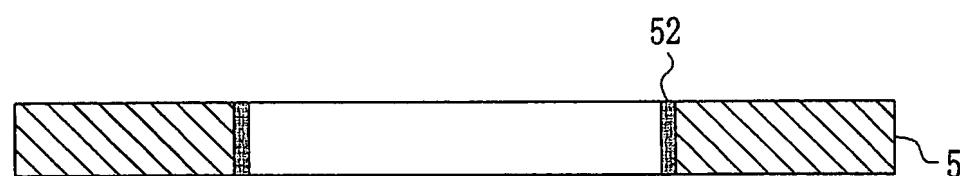


圖 4(c)

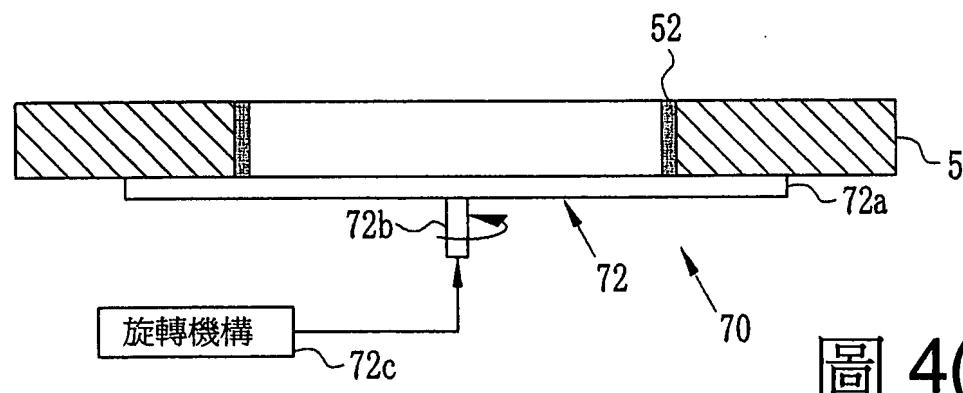


圖 4(d)

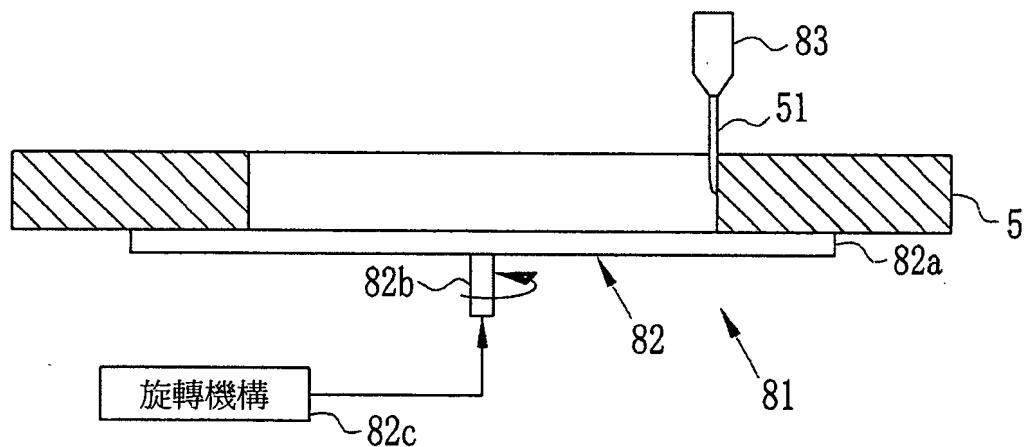


圖 5(a)

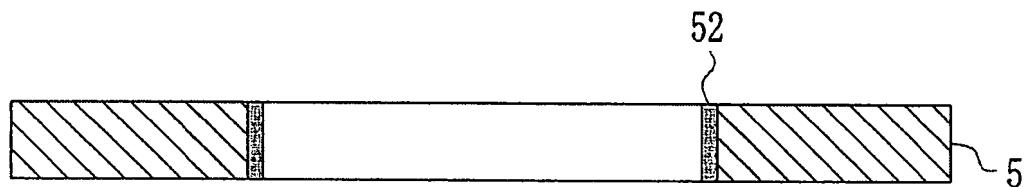


圖 5(b)

board, a holding substrate, the infrared cut filter, a photographic lens, a lens holder and a holding speculum. The image sensor is mounted on the circuit board. The circuit board is fixed on the holding susbstrate in a state of putting the image sensor into an opening of a substrate body of the holding susbstrate, and a side of the image sensor is covered by the holding substrate. The infrared cut filter is fixed on the holding substrate by covering the opening. The image sensor is disposed at a side of an ejection surface of the photographic lens, and the infrared cut filter is disposed between the photographic lens and the image sensor. A light-shielding layer is formed throughout an inner surface of the substrate body. A hazardous light is blocked by the light-shielding layer.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：圖 3。

【本代表圖之符號簡單說明】：

2：固體攝影裝置

3：影像感測器

4：電路基板

5：基板本體

5a：開口

5b：內壁面