



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0079877
(43) 공개일자 2015년07월08일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 27/146 (2006.01) *G02B 5/20* (2006.01)
G02B 5/26 (2006.01) *G02B 7/02* (2006.01)
H04N 5/225 (2006.01) *H04N 5/357* (2011.01)
- (52) CPC특허분류
H01L 27/14623 (2013.01)
G02B 5/208 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2015-7014031
- (22) 출원일자(국제) 2013년11월27일
 심사청구일자 2015년05월27일
- (85) 번역문제출일자 2015년05월27일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2013/081907
- (87) 국제공개번호 WO 2014/087900
 국제공개일자 2014년06월12일
- (30) 우선권주장
 JP-P-2012-264799 2012년12월03일 일본(JP)
- (71) 출원인
 후지필름 가부시키키가이샤
 일본 도쿄도 미나토쿠 니시 아자부 2초메 26방 30고
- (72) 발명자
 무라야마 사토루
 일본 시즈오카켄 하이바라군 요시다쵸 카와시리 4000 후지필름 가부시키키가이샤 나이
 히구치 레이지
 일본 시즈오카켄 하이바라군 요시다쵸 카와시리 4000 후지필름 가부시키키가이샤 나이
- (74) 대리인
 하영욱

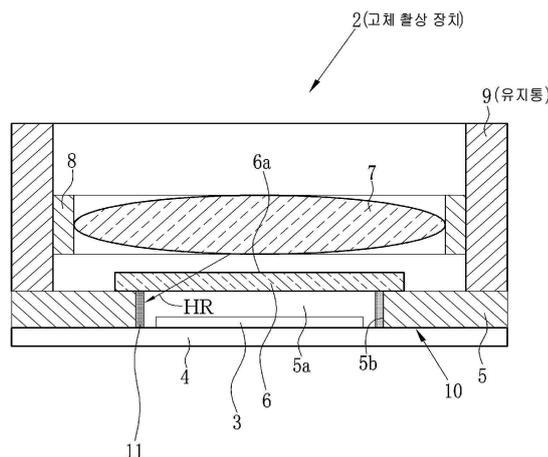
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 **고체 촬상 소자용 유지 기관 및 그 제조 방법, 고체 촬상 장치**

(57) 요약

플레어나 고스트의 발생을 억제하는 IR 커트 필터를 유지하기 위한 유지 기관을 제공한다. 고체 촬상 장치는 이미지 센서, 회로 기관, 유지 기관, IR 커트 필터, 촬영 렌즈, 렌즈 홀더, 유지통을 구비하고 있다. 이미지 센서는 회로 기관에 실장되어 있다. 회로 기관은 이미지 센서가 유지 기관의 기관 본체의 개구로 들어간 상태로 유지 기관에 고정되고, 이미지 센서의 측면은 유지 기관에 의해 덮인다. IR 커트 필터는 개구를 덮도록 유지 기관에 고정되어 있다. 촬영 렌즈의 사출면측에 이미지 센서가 배치되고, 촬영 렌즈와 이미지 센서 사이에 IR 커트 필터가 배치된다. 기관 본체의 내벽면에는 전체 둘레에 걸쳐 차광층이 형성되어 있다. 유해광은 차광층에 의해 차광된다.

대표도 - 도3



(52) CPC특허분류

G02B 5/26 (2013.01)

G02B 7/02 (2013.01)

H01L 27/14618 (2013.01)

H01L 27/14625 (2013.01)

H04N 5/225 (2013.01)

H04N 5/2254 (2013.01)

H04N 5/3572 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

고체 활상 소자가 실장된 회로 기판과, 상기 고체 활상 소자의 수광면을 향하는 적외광을 컷하는 IR 커트 필터를 유지하는 고체 활상 소자용 유지 기관으로서:

상기 고체 활상 소자를 삽입하기 위한 개구가 형성된 프레임 형상의 기관 본체를 구비하고, 상기 기관 본체는 상기 고체 활상 소자를 측면으로부터 둘러싸고;

가시광을 차광하는 차광층을 구비하고, 상기 차광층은 상기 기관 본체의 내벽면에 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 고체 활상 소자용 유지 기관.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 차광층의 표면 거칠기는 $0.55\mu\text{m}$ 이상 $1.5\mu\text{m}$ 이하의 범위인 것을 특징으로 하는 고체 활상 소자용 유지 기관.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 차광층은 카본블랙 또는 티탄블랙을 함유하는 것을 특징으로 하는 고체 활상 소자용 유지 기관.

청구항 4

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 차광층은 스핀 코트법 또는 스프레이 코트법에 의해 상기 내벽면에 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 고체 활상 소자용 유지 기관.

청구항 5

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 차광층의 반사율은 2% 이하인 것을 특징으로 하는 고체 활상 소자용 유지 기관.

청구항 6

고체 활상 소자가 실장된 회로 기판과, 상기 고체 활상 소자의 수광면을 향하는 적외광을 컷하는 IR 커트 필터를 유지하는 고체 활상 소자용 유지 기관의 제조 방법으로서:

상기 고체 활상 소자를 삽입하기 위한 개구가 형성된 프레임 형상의 기관 본체의 내면에 차광층을 형성하기 위한 도포액을 도포해서 도포막을 형성하는 것이며, 상기 기관 본체는 상기 고체 활상 소자를 측면으로부터 둘러싸고, 상기 차광층은 가시광을 차광하고, 상기 도포액은 광의 조사에 의해 경화되는 경화 성분을 포함하는 스텝; 및

상기 도포막에 광을 조사함으로써 상기 도포막의 조사 부분을 경화해서 상기차광층으로 하는 스텝을 구비하는 것을 특징으로 하는 고체 활상 소자용 유지 기관의 제조 방법.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

상기 도포액은 카본블랙 또는 티탄블랙을 함유하는 것을 특징으로 하는 고체 활상 소자용 유지 기관의 제조 방법.

청구항 8

제 6 항 또는 제 7 항에 있어서,

상기 도포막을 스핀 코트법 또는 스프레이 코트법에 의해 상기 내벽면에 형성하는 것을 특징으로 하는 고체 촬상 소자용 유지 기관의 제조 방법.

청구항 9

제 8 항에 있어서,

상기 도포막을 형성하는 공정은:

중합성 조성물 입자의 사이즈가 작은 층을 형성하는 공정; 및

중합성 조성물 입자의 사이즈가 큰 층(저반사층)을 형성하는 공정을 구비하는 것을 특징으로 하는 고체 촬상 소자용 유지 기관의 제조 방법.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

중합성 조성물 입자의 사이즈가 작은 층의 중합성 조성물 입자의 평균 입경은 20 μ m 이하이며, 중합성 조성물 입자의 사이즈가 큰 층의 중합성 조성물 입자의 평균 입경은 70 μ m 이상인 것을 특징으로 하는 고체 촬상 소자용 유지 기관의 제조 방법.

청구항 11

제 6 항에 있어서,

상기 차광층의 반사율은 2% 이하인 것을 특징으로 하는 고체 촬상 소자용 유지 기관의 제조 방법.

청구항 12

촬영 렌즈;

상기 촬영 렌즈의 사출면측에 배치되는 고체 촬상 소자;

상기 고체 촬상 소자가 실장된 회로 기판을 구비하는 고체 촬상 장치로서:

상기 고체 촬상 소자의 수광면을 향하는 적외광을 컷하는 IR 커트 필터이며, 상기 IR 커트 필터는 상기 촬영 렌즈와 상기 고체 촬상 소자 사이에 배치되고;

상기 회로 기판과 상기 IR 커트 필터를 유지하는 고체 촬상 소자용 유지 기관이며, 상기 고체 촬상 소자용 유지 기관은 상기 고체 촬상 소자를 삽입하기 위한 개구가 형성된 프레임 형상의 기관 본체와 가시광을 차광하는 차광층을 갖고, 상기 기관 본체는 상기 고체 촬상 소자를 측면으로부터 둘러싸고, 상기 차광층은 상기 기관 본체의 내벽면에 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 고체 촬상 장치.

발명의 설명

기술분야

[0001] 본 발명은 고체 촬상 소자가 실장된 회로 기판을 유지하는 고체 촬상 소자용 유지 기관 및 그 제조 방법, 고체 촬상 장치에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 고체 촬상 장치는 촬영 렌즈와, 이 촬영 렌즈의 배후에 배치된 고체 촬상 소자와, 이 고체 촬상 소자를 실장한 회로 기판과, 회로 기판을 유지하는 고체 촬상 소자용 유지 기관을 구비한다. 이 고체 촬상 장치는 디지털 카메라, 카메라 부착 휴대전화, 스마트폰 등의 전자기기에 탑재된다. 고체 촬상 소자로서는 CCD형이나 CMOS형 등의 이미지 센서가 있고, 이러한 고체 촬상 소자는 수광면에 입사하는 광을 광전 변환해서 3색 신호를 출력한다. 이

3색 신호는 전자기기에 내장된 신호 처리 회로에서 신호 처리되고 나서 화상 데이터로 변환된다. 이 화상 데이터에 의거하여 모니터에 촬영 화상이 표시된다.

[0003] 고체 촬상 소자의 근적외 영역의 감도는 인간의 눈의 감도보다 높다. 그 때문에 IR(적외광)을 포함하는 모든 광을 고체 촬상 소자에 입사시켜 광전 변환하면 인간의 눈으로 본 피사체와 촬영 화상의 색조 밸런스는 다른 것이 된다. 예를 들면, 녹색의 것이 촬영 화상 상에서는 그레이나 적갈색이 되고, 청자색의 것이 촬영 화상 상에서는 적자색이 된다.

[0004] 일본 특허 공개 2012-222546호 공보 기재의 고체 촬상 장치에서는 적외광을 컷트하면서 가시광을 투과시키는 IR 컷트 필터를 촬영 렌즈와 고체 촬상 소자 사이에 설치해서 고체 촬상 소자에 적외광이 입사하는 것을 방지하고 있다. 이것에 의해, 인간의 눈으로 본 색조 밸런스가 촬영 화상 상에 재현된다. 또한, 일본 특허 공개 2012-222546호 공보에 기재되는 고체 촬상 장치에서는 IR 컷트 필터는 프레임 형상의 프레임 부재(본원의 고체 촬상 소자용 유지 기관에 상당)에 의해 유지되고, 이 프레임 부재는 고체 촬상 소자가 실장된 회로 기관을 유지하고 있다.

발명의 내용

[0005] 일본 특허 공개 2012-222546호 공보에 기재되는 고체 촬상 장치에서는 IR 컷트 필터에 의해 적외광을 컷트하고 있지만, 촬영 렌즈로부터 사출된 가시광은 IR 컷트 필터를 투과한다. IR 컷트 필터를 투과한 가시광은 그대로 고체 촬상 소자에 입사하는 광과, 프레임 부재의 내벽면을 향하는 광이 있다. 프레임 부재의 내벽면을 향하는 광은 프레임 부재의 내벽면에서 반사되어 유해광이 된다. 이 유해광은 고체 촬상 소자에 입사하면 일반적으로 플레어라고 불리는 광의 포깅 현상을 발생시키는 경우가 있어 화질을 저하시킨다. 또한, 유해광은 이것이 명확히 화상으로서 찍은 고스트라고 불리는 현상을 발생시키는 경우가 있다.

[0006] 본 발명은 플레어나 고스트의 발생을 억제할 수 있는 고체 촬상 소자용 유지 기관 및 그 제조 방법, 고체 촬상 장치를 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0007] 본 발명의 고체 촬상 소자용 유지 기관은 고체 촬상 소자를 삽입하기 위한 개구가 형성된 프레임 형상의 기관 본체와, 가시광을 차광하는 차광층을 구비하고, 고체 촬상 소자가 실장된 회로 기관과 고체 촬상 소자의 수광면을 향하는 적외광을 컷트하는 IR 컷트 필터를 유지한다. 기관 본체는 고체 촬상 소자를 측면으로부터 둘러싼다. 차광층은 기관 본체의 내벽면에 형성되어 있다.

[0008] 차광층의 표면 거칠기는 0.55 μm 이상 1.5 μm 이하의 범위인 것이 바람직하다. 차광층은 카본블랙 또는 티탄블랙을 함유하는 것이 바람직하다. 차광층은 스핀 코트법 또는 스프레이 코트법에 의해 내벽면에 형성되어 있는 것이 바람직하다. 상기 차광층의 반사율이 2% 이하이다.

[0009] 본 발명의 고체 촬상 소자용 유지 기관의 제조 방법은 도포막 형성 공정과, 노광 공정을 구비하고, 고체 촬상 소자용 유지 기관은 고체 촬상 소자가 실장된 회로 기관과 상기 고체 촬상 소자의 수광면을 향하는 적외광을 컷트하는 IR 컷트 필터를 유지한다. 도포막 형성 공정은 고체 촬상 소자를 삽입하기 위한 개구가 형성된 프레임 형상의 기관 본체의 내면에 차광층을 형성하기 위한 도포액을 도포해서 도포막을 형성한다. 기관 본체는 고체 촬상 소자를 측면으로부터 둘러싼다. 차광층은 가시광을 차광한다. 도포액은 광의 조사에 의해 경화되는 경화성분을 포함한다. 노광 공정은 도포막에 광을 조사함으로써 도포막의 조사 부분을 경화해서 차광층으로 한다.

[0010] 도포액은 카본블랙 또는 티탄블랙을 함유하는 것이 바람직하다. 상기 도포막을 스핀 코트법 또는 스프레이 코트법에 의해 내벽면에 형성하는 것이 바람직하다. 도포막을 형성하는 공정이 중합성 조성물 입자의 사이즈가 작은 층을 형성하는 공정과, 중합성 조성물 입자의 사이즈가 큰 층(저반사층)을 형성하는 공정을 구비하는 것이 바람직하다. 중합성 조성물 입자의 사이즈가 작은 층의 중합성 조성물 입자의 평균 입경이 20 μm 이하이며, 중합성 조성물 입자의 사이즈가 큰 층의 중합성 조성물 입자의 평균 입경이 70 μm 이상인 것이 바람직하다.

[0011] 본 발명의 고체 촬상 장치는 촬영 렌즈와, 고체 촬상 소자와, 회로 기관과, IR 컷트 필터와, 고체 촬상 소자용 유지 기관을 구비한다. 고체 촬상 소자는 촬영 렌즈의 사출면측에 배치된다. 회로 기관은 고체 촬상 소자가 실장되어 있다. IR 컷트 필터는 고체 촬상 소자의 수광면을 향하는 적외광을 컷트한다. IR 컷트 필터는 촬영 렌즈와 고체 촬상 소자 사이에 배치된다. 고체 촬상 소자용 유지 기관은 회로 기관과 IR 컷트 필터를 유지한다. 고체 촬상 소자용 유지 기관은 고체 촬상 소자를 삽입하기 위한 개구가 형성된 프레임 형상의 기관 본체와, 가시광을 차광하는 차광층을 갖는다. 기관 본체는 고체 촬상 소자를 측면으로부터 둘러싼다. 차광층은 기관 본체의 내벽면에 형성되어 있다.

- [0012] (발명의 효과)
- [0013] 본 발명에 의하면 유해광을 차광층에서 차광할 수 있다. 이것에 의해, 고체 촬상 소자에의 유해광의 입사를 억제하고, 촬영 화상에서의 플래어나 고스트의 발생을 억제할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0014] 도 1은 고체 촬상 장치를 나타내는 사시도이다.
- 도 2는 고체 촬상 장치의 분해 사시도이다.
- 도 3은 고체 촬상 장치를 나타내는 단면도이다.
- 도 4는 유지 기관의 제조 방법의 설명도이다.
- 도 5는 유지 기관의 제조 방법의 설명도이다.
- 도 6은 중합성 조성물의 도포 방법 및 도포 조건을 변경했을 때의 차광층의 표면 거칠기 및 반사율의 실험 결과를 나타내는 표이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0015] [제 1 실시형태]
- [0016] 도 1 및 도 2에 나타내는 바와 같이 고체 촬상 장치(2)는 고체 촬상 소자로서의 이미지 센서(3)와, 이 이미지 센서(3)가 실장된 회로 기관(4)과, 회로 기관(4)을 유지하는 세라믹제의 고체 촬상 소자용 유지 기관(이하, 유지 기관)(10)을 구비하고 있다. 또한, 고체 촬상 장치(2)는 IR 커트 필터(6)와, 촬영 렌즈(7)와, 렌즈 홀더(8)와, 유지통(9)을 구비하고 있다. IR 커트 필터(6)는 유지 기관(10)에 유지되고, 이미지 센서(3)를 향하는 적외광(IR)을 커트한다. 렌즈 홀더(8)는 촬영 렌즈(7)를 유지한다. 유지통(9)은 이 렌즈 홀더(8)를 이동가능하게 유지한다. 또한, 촬영 렌즈의 수는 적당히 변경가능하다. 이미지 센서(3)는 본 실시형태에서는CMOS형으로 하고 있지만, 이것 대신에 CCD형으로 해도 좋다. 이 고체 촬상 장치(2)는 전자기기, 예를 들면 디지털 카메라에 탑재되어 있다. 이하, 이 고체 촬상 장치(2)를 디지털 카메라에 탑재한 경우를 예로 들어 설명한다.
- [0017] 회로 기관(4)은 그 한쪽 면의 중앙에 이미지 센서(3)가 실장되어 있다. 유지 기관(10)은 기관 본체(5)와 차광층(11)을 갖고, 기관 본체(5)는 개구(5a)가 형성된 프레임 형상이며, 이 개구(5a)를 이루는 내벽면(5b)에 차광층(11)이 형성되어 있다. 이 개구(5a) 내에 이미지 센서(3)가 배치되고, 이미지 센서(3)를 측면으로부터 둘러싼 상태로 회로 기관(4)이 기관 본체(5)에 고정되어 있다. 회로 기관(4)과 기관 본체(5)는 접착제(예를 들면, 에폭시계 접착제, 이하 동일)에 의해 고정되어 있다. 회로 기관(4)에는 각종 회로 패턴이 형성되어 있다.
- [0018] IR 커트 필터(6)는 판 형상의 유리에 적외광을 반사하는 반사막(도시하지 않음)이 형성되고, 이 반사막의 막면이 피사체 광의 입사면(6a)이 된다. IR 커트 필터(6)는 개구(5a)보다 한층 큰 사이즈로 형성되어 개구(5a)를 덮도록 접착제에 의해 기관 본체(5)에 고정되어 있다.
- [0019] 촬영 렌즈(7)는 필터 본체(6)보다 큰 직경으로 형성되어 있다. 렌즈 홀더(8)는 중앙에 개구가 형성되고, 이 개구 내에 촬영 렌즈(7)를 유지한다. 유지통(9)은 접착제에 의해 기관 본체(5)의 IR 커트 필터(6)측의 면에 고정되고, 내부에 렌즈 홀더(8)를 광축 방향(도 3에 있어서의 상하방향)으로 이동가능하게 유지한다. 렌즈 홀더(8)는 도시하지 않은 이동 기구에 의해 유지통(9) 내부를 광축 방향으로 이동한다.
- [0020] 촬영 렌즈(7)의 사출면측(도 2 및 도 3에 있어서의 하방)에 이미지 센서(3)가 배치되고, 촬영 렌즈(7)와 이미지 센서(3) 사이에 IR 커트 필터(6)가 배치되어 있다. 피사체 광은 촬영 렌즈(7), IR 커트 필터(6)를 통해 이미지 센서(3)의 수광면에 입사한다. 이 때, 피사체 광 중 적외광은 IR 커트 필터(6)에 의해 커트된다.
- [0021] 회로 기관(4)은 디지털 카메라에 내장된 제어부에 접속되고, 또한 디지털 카메라의 전원(배터리)으로부터 전력이 공급된다. 이미지 센서(3)는 수광면 상에 다수의 컬러 화소가 2차원으로 배열되어 있고, 각 컬러 화소는 입사광을 광전 변환하고, 발생된 신호 전하를 축적한다. 디지털 카메라의 제어부는 이미지 센서(3)로부터 각 컬러 화소의 신호 전하를 차례로 읽어냄으로써 1화면분의 화면 신호를 출력시켜 1화면분의 화상 신호에 대하여 각종 신호 처리를 행함으로써 촬영 화상을 얻는다.
- [0022] 도 2 및 도 3에 나타내는 바와 같이 기관 본체(5)의 개구(5a)에 의해 형성된 내벽면(5b)에는 전체 둘레에 걸쳐 가시광을 차광하는 차광층(11)이 형성되어 있다. 차광층(11)은 막 형상으로 형성되어 있다. 차광층(11)이 없는

경우에는 촬영 렌즈(7)로부터 출사되고, IR 커트 필터(6)를 투과해서 기관 본체(5)의 내벽면에서 반사된 반사광이 이미지 센서(3)에 입사하면 촬영 화상에서 플레이어나 고스트가 발생하는 원인이 된다. 이것에 대하여, 유지 기관(10)에는 기관 본체(5)의 내벽면(5b)에 차광층(11)이 형성되어 있으므로 차광층(11)은 기관 본체(5)의 내벽면(5b)에 입사하는 유허광(HR)을 차광한다. 차광층(11)은 예를 들면, 스프레이 코팅법으로 도포되어 있다. 또한, 도 2 및 도 3에서는 차광층(11)의 두께를 과장해서 그리고 있다.

[0023] 이하, 차광층(11)을 형성하기 위한 분산 조성물 및 중합성 조성물이 함유할 수 있는 각 성분에 대해서 상세히 설명한다.

[0024] 또한, 본 명세서에 있어서의 기(원자단)의 표기에 있어서 치환 및 무치환을 기재하고 있지 않은 표기는 치환기를 갖지 않는 것과 함께 치환기를 갖는 것도 포함하는 것이다. 예를 들면, 「알킬기」란 치환기를 갖지 않는 알킬기(무치환 알킬기)뿐만 아니라 치환기를 갖는 알킬기(치환 알킬기)도 포함한다.

[0025] 또한, 본 명세서 중에 있어서의 「방사선」은, 자외선, 원자외선, 전자선, X선 등을 포함하는 것을 의미한다.

[0026] 이하에 기재하는 구성 요건의 설명은 본 발명의 대표적인 실시형태에 의거하여 이루어지는 경우가 있지만, 본 발명은 그러한 실시형태에 한정되는 것은 아니다. 또한, 본 명세서에 있어서 「~」를 이용하여 나타내어지는 수치 범위는 「~」 전후에 기재되는 수치를 하한값 및 상한값으로서 포함하는 범위를 의미한다.

[0027] 또한, 본 명세서에 있어서 "(메타)아크릴레이트"는 아크릴레이트 및 메타아크릴레이트를 나타내고, "(메타)아크릴"은 아크릴 및 메타아크릴을 나타내고, "(메타)아크릴로일"은 아크릴로일 및 메타크릴로일을 나타낸다. 또한, 본 명세서 중에 있어서 "단량체"와 "모노머"는 동의어이다. 본 발명에 있어서의 단량체는 올리고머 및 폴리머와 구별되고, 질량 평균 분자량이 2,000 이하인 화합물을 말한다. 본 명세서 중에 있어서 중합성 화합물이란 중합 성기를 갖는 화합물인 것을 말하고, 단량체이어도 폴리머이어도 좋다. 중합성기관 중합 반응에 관여하는 기를 말한다.

[0028] 차광층(11)을 형성하는 분산 조성물은 (A) 흑색 착색제(바람직하게는 티탄블랙 또는 카본블랙), (B) 분산제(예를 들면, 그래프트 쇄를 갖는 구조단위와, 이 그래프트 쇄를 갖는 구조단위는 다른 소수성 구조단위를 갖는 고분자 화합물), 및 (C) 용매를 함유한다. 이 분산 조성물에 의하면 분산성, 보존 안정성 및 도포성이 높은 분산 조성물이 얻어진다.

[0029] 또한, 차광층(11)을 형성하는 중합성 조성물은 상기 분산 조성물, (D) 중합성 화합물 및 (E) 중합개시제를 함유한다. 이 중합성 조성물에 의하면 후술의 노광 공정에서 패턴 형성을 행한 경우에 미노광부에 있어서의 잔사가 억제된 패턴이 형성되고, 또한 패턴 형성에 있어서의 현상 마진 및 현상 래티튜드가 향상된다. 여기서, 현상 마진이 높다면 패턴 형성 시에 노광부가 현상액에 의해 박리되기 어려운 등의 이유에 의해 잔존하기 쉬워 소망의 패턴이 얻어지기 쉬운 것을 의미한다. 또한, 현상 래티튜드가 높다면 형성된 패턴이 현상액에 의해 박리될 때까지의 시간이 긴 것을 의미한다.

[0030] <(A) 흑색 착색제>

[0031] 흑색 착색제는 각종 공지의 흑색 안료나 흑색 염료를 사용할 수 있다. 특히 소량으로 높은 광학 농도를 실현할 수 있는 관점으로부터 카본블랙, 티탄블랙, 산화티탄, 산화철, 산화망간, 그라파이트 등이 바람직하고, 그 중에서도 카본블랙, 티탄블랙 중 적어도 1종을 포함하는 것이 바람직하고, 특히 티탄블랙이 바람직하다.

[0032] 상기 카본블랙으로서는 일본 특허 공개 2006-301101호 공보의 단락 번호 [0020]~[0024]에 개시된 것을 사용할 수 있다.

[0033] 상기 티탄블랙이란 티탄 원자를 갖는 흑색 입자이다. 바람직하게는 저차 산화티탄이나 산질화티탄 등이다. 티탄블랙 입자는 분산성 향상, 응집성 억제 등의 목적으로 필요에 따라 표면을 수식하는 것이 가능하다. 산화규소, 산화티탄, 산화게르마늄, 산화알루미늄, 산화마그네슘, 산화지르코늄으로 피복하는 것이 가능하며, 또한 일본 특허 공개 2007-302836호 공보에 나타내어지는 바와 같은 발수성 물질에서의 처리도 가능하다.

[0034] 티탄블랙의 제조 방법으로는 이산화티탄과 금속 티탄의 혼합체를 환원 분위기에서 가열하여 환원하는 방법(일본 특허 공개 소 49-5432호 공보), 사업화티탄의 고온 가수분해에서 얻어진 초미세 이산화티탄을 수소를 포함하는 환원 분위기 중에서 환원하는 방법(일본 특허 공개 소 57-205322호 공보), 이산화티탄 또는 수산화티탄을 암모니아 존재 하에서 고온 환원하는 방법(일본 특허 공개 소 60-65069호 공보, 일본 특허 공개 소 61-201610호 공보), 이산화티탄 또는 수산화티탄에 바나듐 화합물을 부착시켜 암모니아 존재 하에서 고온 환원하는 방법(일

본 특허 공개 소 61-201610호 공보) 등이 있지만 이들에 한정되는 것은 아니다.

- [0035] 티탄블랙은 전형적으로는 티탄블랙 입자이며, 개개의 입자의 1차 입경 및 평균 1차 입경 모두가 작은 것이 바람직하다. 구체적으로는 평균 1차 입경으로 10nm~45nm의 범위의 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 12nm~20nm의 범위이다. 또한, 본 발명에 있어서의 입경, 즉 입자 직경이란 입자의 외표면의 투영 면적과 같은 면적을 가지는 원의 직경이다. 입자의 투영 면적은 전자현미경 사진에서의 촬영에 의해 얻어진 면적을 측정하고, 촬영 배율을 보정함으로써 얻어진다. 티탄블랙의 비표면적은 특별히 한정되지 않지만, 이러한 티탄블랙을 발수화제로 표면 처리한 후의 발수성이 소정의 성능이 되기 위해서 BET(Brunauer, Emmet and Teller's)법으로 측정된 값이 통상 5 m²/g 이상 150m²/g 이하 정도, 특히 20m²/g 이상 100m²/g 이하인 것이 바람직하다.
- [0036] 티탄블랙의 시판품의 예로서는 티탄블랙 10S, 12S, 13R, 13M, 13M-C, 13R, 13R-N, 13M-T(상품명: 이상, Mitsubishi Material Corporation 제작), 티랙(Tilack) D(상품명: Ako Kasei Co., Ltd. 제작) 등을 들 수 있다.
- [0037] 티탄블랙 입자는 분산성 향상, 응집성 억제 등의 목적으로 필요에 따라 입자 표면을 수식하는 것이 가능하다. 입자 표면의 수식으로서는 예를 들면 산화규소, 산화티탄, 산화게르마늄, 산화알루미늄, 산화마그네슘, 산화지르코늄 등으로 피복 처리가 가능하며, 또한 일본 특허 공개 2007-302836호 공보에 나타내어지는 바와 같은 발수성 물질에서의 처리도 가능하다.
- [0038] 또한, 분산 조성물은 티탄블랙을 티탄블랙 및 Si 원자를 포함하는 피분산체로서 함유하는 것도 바람직하다. 이 형태에 있어서, 티탄블랙은 분산 조성물 중에 있어서 피분산체로서 함유되는 것이며, 피분산체 중의 Si 원자와 Ti 원자의 함유비 (Si/Ti)가 질량 환산으로 0.05 이상인 것이 바람직하다. 여기서, 상기 피분산체는 티탄블랙이 1차 입자의 상태인 것, 응집체(2차 입자)의 상태인 것 쌍방을 포함한다. 또한, 피분산체 중의 Si 원자와 Ti 원자의 함유비(Si/Ti)는 0.5를 초과하면 피분산체를 사용한 안료 분산액의 제조가 곤란한 경향이 되기 때문에 그 상한은 0.5인 것이 바람직하다.
- [0039] 또한, 피분산체의 Si/Ti가 지나치게 작으면 피분산체를 사용한 후술의 중합성 조성물 층을 광 리소그래피 등에 의해 패터닝했을 때에 중합성 조성물 층을 제거한 제거부에 잔사가 남기 쉬워지고, 피분산체의 Si/Ti는 지나치게 크면 차광능이 저하하는 경향이 된다. 이 때문에, 피분산체의 Si/Ti는 0.05 이상 0.5 이하인 것이 보다 바람직하고, 0.07 이상 0.4 이하인 것이 더욱 바람직하다.
- [0040] 피분산체의 Si/Ti를 변경하기(예를 들면, 0.05 이상으로 한다) 위해서는 이하와 같은 수단을 사용할 수 있다. 우선, 산화티탄과 실리카 입자를 분산기를 사용해서 분산시킴으로써 분산물을 얻고, 이 혼합물을 고온(예를 들면, 850~1000℃)에서 환원 처리함으로써 티탄블랙 입자를 주성분으로 하고 Si와 Ti를 함유하는 피분산체를 얻을 수 있다.
- [0041] 여기서, 피분산체의 Si/Ti를 변경하기 위한 구체적인 형태에 대해서 설명한다. Si/Ti가 예를 들면, 0.05 이상 등으로 조정된 티탄블랙은 예를 들면, 일본 특허 공개 2008-266045 공보의 단락번호 [0005] (6) 및 동 단락번호 [0016]~[0021]에 기재된 방법에 의해 제작할 수 있다.
- [0042] 본 발명에 있어서의 티탄블랙 및 Si 원자를 포함하는 피분산체 중의 Si 원자와 Ti 원자의 함유비(Si/Ti)를 바람직한 범위(예를 들면, 0.05 이상)로 조정함으로써 이 피분산체를 포함하는 조성물을 사용하여 차광층(11)을 형성했을 때에 차광층(11)의 형성 영역 외에 있어서의 중합성 조성물 유래의 잔사의 양이 저감된다. 또한, 잔사는 티탄블랙 입자, 수지 성분 등의 감광성의 중합성 조성물로부터 유래되는 성분을 포함하는 것이다.
- [0043] 잔사의 양이 저감되는 이유는 아직 명확하지는 않다. 그러나, 상기와 같은 피분산체는 소입경이 되는 경향이 있고(예를 들면, 입경이 30nm 이하), 또한 이 피분산체의 Si 원자가 포함되는 성분이 증가함으로써 차광층(11) 전체의 하지와 흡착성이 저감되고, 이것이 차광층(11)의 형성에 있어서의 미경화의 중합성 조성물(특히, 티탄블랙 입자)의 현상 제거성의 향상에 기여하는 것으로 추측하고 있다.
- [0044] 또한, 티탄블랙은 자외로부터 적외까지의 광범위에 걸치는 파장 영역의 광 에 대한 차광성이 우수한 점에서 상기한 티탄블랙 및 Si 원자를 포함하는 피분산체(바람직하게는 Si/Ti가 질량 환산으로 0.05 이상인 것)를 사용하여 형성된 차광층(11)은 우수한 차광성을 발휘한다.
- [0045] 또한, 피분산체 중의 Si 원자와 Ti 원자의 함유비(Si/Ti)는 예를 들면, 하기에 나타내는 방법(1-1) 또는 방법(1-2)을 사용해서 측정할 수 있다.

- [0046] <방법(1-1)>
- [0047] 티탄블랙 분산물, 또는 티탄블랙 분산액과 중합성 화합물을 함유하는 중합성 조성물을 산소 분위기 중에서 가열 처리하고, 흑색 착색제(A)로서의 티탄블랙 및 Si 원자를 포함하는 피분산체를 인출했다.
- [0048] 티탄블랙 분산물 또는 중합성 조성물을 20mg 칭량하고, 여기에 HF 0.1ml, HNO₃(10% aq.) 1ml, H₂SO₄(5% aq.) 1 ml, 및 HCL(3% aq.) 1ml를 첨가하고, 마이크로웨이브 용해를 행했다. 이 때의 액 온도는 180℃이었다. 또한, 「aq.」는 수용액의 의미이다.
- [0049] 그 후, 이 혼합액에 H₂O를 100ml가 될 때까지 첨가하고, 이것을 ICP-OES(Attom, 상품명: SII사 제작)에 제공하여 원소 분석을 행한다. 얻어진 결과로부터 Si/Ti의 질량비를 산출한다.
- [0050] <방법(1-2)>
- [0051] 티탄블랙 분산액, 또는 티탄블랙 분산액과 중합성 화합물을 함유하는 중합성 조성물을 소형 로터리 킬른(가부시키가이샤 모토야마 제작)을 사용하여 산소 분위기 중에서 700℃로 가열하고, 30분간 유지한 후에 냉각해서 분체를 2g 얻는다. 얻어진 분체를 두께 0.2mm의 텅스텐 판 상에 올려놓는다. 이 텅스텐 판을 전자선 가열 기구를 구비한 진공 챔버 내에 설치하고, 진공도를 10⁻⁵Torr 이하로 해서 전자선 가열에 의해 1000℃에서 30초 가열 처리한다. 가열 처리한 분체에 대해서 전계 방출형 주사 전자현미경 S-4800(상품명, Hitachi High-Technologies Corporation 제작) 및 에너지 분산형 형광 X선 검출기 INCA Energy Penta FETx3(상품명, Oxford사 제작)를 사용하고, Si 원자량, Ti 원자량을 구하여 Si/Ti비를 산출한다.
- [0052] 또한, 중합성 조성물을 경화해서 얻어진 경화막(중합성 조성물 층)에 함유되는 피분산체에 대해서 그 피분산체 층의 Si 원자와 Ti 원자의 함유비(Si/Ti)가 0.05 이상인지 아닌지를 판단하기 위해서는 하기에 나타내는 방법(2)을 사용한다.
- [0053] <방법(2)>
- [0054] 중합성 조성물 층이 형성된 기판을 나눔으로써 중합성 조성물 층의 단면을 제작하고, 이 단면에 대해서 에너지 분산형 형광 X선 분석장치에 의해 중합성 조성물 층 표면에 있어서의 Si 원자량과 Ti 원자량을 얻을 수 있다. 이들의 양비를 중합성 조성물 층 층의 Si/Ti로서 평가한다. 이 때의 에너지 분산형 형광 X선 분석으로서는 상기 주사형 전자현미경으로서 Hitachi High-Technologies Corporation 제작 S-4800(상품명) 및 에너지 분산형 형광 X선 검출기로서 Oxford사 제작 INCA Energy Penta FETx3(상품명)을 마찬가지로 사용할 수 있다.
- [0055] 티탄블랙 및 Si 원자를 포함하는 피분산체에 있어서 티탄블랙은 상기한 것을 사용할 수 있다. 또한, 이 피분산체에 있어서는 티탄블랙과 함께 분산성, 착색성 등을 조정하는 목적으로 Cu, Fe, Mn, V, Ni 등의 복합 산화물, 산화코발트, 산화철, 카본블랙, 아닐린 블랙 등으로 이루어지는 흑색 안료를 1종 또는 2종 이상을 조합해서 피분산체로서 병용해도 좋다. 이 경우, 전체 피분산체 층의 50질량% 이상을 티탄블랙으로 이루어지는 피분산체가 차지하는 것이 바람직하다.
- [0056] 또한, 이 피분산체에 있어서는 차광성의 조정 등을 목적으로 해서 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 한에 있어서 흑색 착색제와 함께 다른 착색제(유기 안료나 염료 등)를 소망에 따라 병용해도 좋다.
- [0057] 이하, 피분산체에 Si 원자를 도입할 때에 사용되는 재료에 대해서 기술한다. 피분산체에 Si 원자를 도입할 때에는 실리카 등의 Si 함유 물질을 사용하면 좋다. 본 발명에 사용할 수 있는 실리카로서는 침강 실리카, 폼드 실리카, 콜로이드 실리카, 합성 실리카 등을 들 수 있고, 이들을 적당히 선택해서 사용하면 좋다. 실리카는 시판품으로서도 입수가능하며 예를 들면, NIPPON STEEL& SUMIKIN MATERIALS Co., Ltd. 제작의 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-105(상품명); UBE EXYMO CO., LTD. 제작 하이프레시카 SS, 하이프레시카 TS, 하이프레시카 BS, 하이프레시카 SP, 하이프레시카 FQ(상품명); Cabot Corporation 제작 CAB-O-SIL(등록상표) LM-150, CAB-O-SIL(등록상표) LM-150, CAB-O-SIL(등록상표) S-17D 등의 실리카 입자를 사용할 수 있다.
- [0058] 또한, 실리카 입자의 입경이 차광층(11)의 두께와 같은 정도의 입경이면 차광성의 저하를 야기하기 때문에 실리카 입자로서 미립자 타입의 실리카를 사용하는 것이 바람직하다. 미립자 타입의 실리카의 예는 예를 들면, AEROSIL(등록상표)90, AEROSIL(등록상표)130, AEROSIL(등록상표)150, AEROSIL(등록상표)200, AEROSIL(등록상표)300, AEROSIL(등록상표)380, AEROSIL(등록상표)OX50, AEROSIL(등록상표)EG50, AEROSIL(등록상표)TT600, AEROSIL(등록상표)200SP, AEROSIL(등록상표)300SP, AEROPERL(등록상표)300/30, AEROSIL(등록상

표)R972, AEROSIL(등록상표)R974, AEROSIL(등록상표)R104, AEROSIL(등록상표)R106, AEROSIL(등록상표)R202, AEROSIL(등록상표)R805, AEROSIL(등록상표)R812, AEROSIL(등록상표)R812S, AEROSIL(등록상표)R816, AEROSIL(등록상표)R7200, AEROSIL(등록상표)R8200, AEROSIL(등록상표)R9200, AEROSIL(등록상표)MOX80, AEROSIL(등록상표)MOX170, AEROSIL(등록상표)COK84, AEROSIL(등록상표)RY50, AEROSIL(등록상표)NY50, AEROSIL(등록상표)RY200, AEROSIL(등록상표)RY200, AEROSIL(등록상표)RX50, AEROSIL(등록상표)NAX50, AEROSIL(등록상표)RX200, AEROSIL(등록상표)RX300, AEROSIL(등록상표)R504, AEROPERL(등록상표)300/30, VPAEROPERL(등록상표)P25/20M05; Catalysts & Chemicals Industries Co., Ltd. 제작 S6, MA1004(상품명, 이하 동일), 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; NIPPON STEEL & SUMIKIN MATERIALS Co., Ltd. 제작 HS-101(상품명, 이하 동일), 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, 및 HS-305; UBE EXYMO CO., LTD. 제작 하이프레시카 SS(상품명, 이하 동일), 하이프레시카 TS, 하이프레시카 BS, 하이프레시카 SP, 및 하이프레시카 FQ; Cabot Corporation 제작 CAB-O-SIL(등록상표, 이하 동일) LM-150, CAB-O-SIL LM-150, 및 CAB-O-SIL S-17D 등을 사용할 수 있지만 이들에 한정되지 않는다.

- [0059] 분산 조성물 및 중합성 조성물은 티탄블랙을 1종만을 함유하는 것이어도 좋고, 2종 이상을 함유해도 좋다.
- [0060] 티탄블랙의 함유량은 분산 조성물의 전체 고형분에 대하여 바람직하게는 20질량% 이상 94질량% 이하의 범위이며, 보다 바람직하게는 40질량% 이상 92질량% 이하의 범위이다. 더욱 바람직하게는 40질량% 이상 80질량% 이하의 범위이다.
- [0061] 또한, 티탄블랙의 함유량은 중합성 조성물의 전체 고형분에 대하여 바람직하게는 5질량% 이상 80질량% 이하의 범위이며, 보다 바람직하게는 10질량% 이상 70질량% 이하의 범위이며, 더욱 바람직하게는 20질량% 이상 60질량% 이하의 범위이다. 티탄블랙의 함유량이 상기 범위 내이면 중합성 조성물의 경화성이 양호해지고, 또한 균일한 막을 형성할 수 있다.
- [0062] 또한, 티탄블랙을 고농도로 함유함으로써 충분한 차광성을 갖는 차광층(11)이 형성된다.
- [0063] <(A') 티탄블랙 이외의 안료>
- [0064] 본 발명에 있어서의 분산 조성물 및 중합성 조성물은 티탄블랙에 추가해서 필요에 따라 체질 안료를 첨가해도 좋다. 이러한 체질 안료로서는 예를 들면, 황산 바륨, 탄산 바륨, 탄산 칼슘, 실리카, 염기성 탄산 마그네슘, 알루미늄나뭇, 그로스백, 티탄 화이트, 하이드로탈사이트 등을 들 수 있다. 이들의 체질 안료는 단독으로 또는 2종 이상을 혼합해서 사용할 수 있다. 체질 안료의 사용량은 티탄블랙 100질량부에 대하여 통상 0~100질량부, 바람직하게는 5~50질량부, 더욱 바람직하게는 10~40질량부이다. 본 발명에 있어서 상술의 티탄블랙 및 체질 안료는 경우에 따라 그들의 표면을 폴리머로 개질해서 사용할 수 있다.
- [0065] 또한, 본 발명에 있어서의 분산 조성물 및 중합성 조성물은 차광용 안료로서 티탄블랙 이외의 것을 혼합해서 사용해도 좋다. 이러한 혼합가능한 차광용 안료로서는 가시광 영역에 흡광도를 갖는 것이면 특별히 한정은 되지 않고 상기한 체질 안료, 카본블랙, 하기 유기 안료 등을 들 수 있다.
- [0066] <유기 안료>
- [0067] 본 발명에 있어서의 유기 안료로서는 일본 특허 공개 2011-057964호 공보의 단락번호 [0031]~[0033]에 기재된 유기 안료를 사용할 수 있고, 적색 유기 안료, 황색 유기 안료, 자색 유기 안료, 등색 유기 안료, 갈색 유기 안료 및 흑색 유기 안료로부터 선택되는 안료를 사용한다. 적색 유기 안료로서는 예를 들면, C.I. 피그먼트 레드 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 등을 들 수 있다.
- [0068] 자색 유기 안료로서는 예를 들면, C.I. 피그먼트 바이올렛 1, 2, 19, 23, 27, 29, 32, 37, 42 등을 들 수 있다.
- [0069] 황색 유기 안료로서는 예를 들면, C.I. 피그먼트 옐로우 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 등을 들 수 있다.

[0070] 등색 유기 안료로서는 예를 들면, C.I. 피그먼트 오렌지 2, 5, 13, 16, 17:1, 31, 34, 36, 38, 43, 46, 48, 49, 51, 52, 55, 59, 60, 61, 62, 64, 71, 73 등을 들 수 있다.

[0071] 유기 안료 중에서도 단파장 영역(특히 400nm 이하)에서의 광 투과율을 손상시키지 않고 가시 영역에서의 차광성을 높이는 관점으로부터 디케토피롤로피롤계 안료, 페틸렌계 안료, 벤즈이마다졸론계 안료, 페리논계 안료, 나프톨 AS계 안료, 안트라퀴논계 안료, 파라졸론계 안료, 또는 이소인돌리논계 안료가 바람직하고, 디케토피롤로피롤계 안료, 페틸렌계 안료, 나프톨 AS계 안료, 안트라퀴논계 안료가 보다 바람직하다. 특히, C.I. 피그먼트 레드 122, 150, 171, 175, 177, 209, 224, 242, 254, 255, 264; C.I. 피그먼트 옐로우 11, 24, 108, 109, 110, 138, 139, 150, 151, 154, 167, 180, 185; C.I. 피그먼트 오렌지 36, 38, 43, 64, 71이 바람직하다.

[0072] <상기 이외의 안료>

[0073] 상기 안료 이외에 광 투과 영역과 차광 영역에 있어서의 광의 투과성을 조절하는 등의 목적으로 녹색, 청색, 흑색 등의 타색의 유기 안료나 체질 안료를 필요에 따라 병용해도 좋다. 타색의 유기 안료의 예로서는 C.I. 피그먼트 그린 7, 10, 36, 37, 58; C.I. 피그먼트 블루 1, 2, 15, 15:1, 15:2, 15:3, 15:4, 15:6, 16, 22, 60, 64, 66, 79, 80; C.I. 피그먼트 브라운 25, 28; C.I. 피그먼트 블랙 1, 7 등을 들 수 있다.

[0074] 티탄블랙 이외의 차광용 안료를 혼합하는 예로서 티탄블랙과 카본블랙을 6:1로 혼합한 것, 티탄블랙과 산화티탄을 3:1로 혼합한 것 등을 들 수 있다. 혼합하는 티탄블랙 이외의 차광용 안료는 티탄블랙 100질량부에 대하여 0.01~99.99질량부의 범위에서 사용할 수 있다. 바람직하게는 20~70질량부의 범위이다.

[0075] <(B) 분산제>

[0076] 분산제(B)는 고분자 화합물(B1)의 분산제가 바람직하고, 그래프트 쇠를 갖는 구조단위와, 상기 그래프트 쇠를 갖는 구조단위는 다른 소수성 구조단위를 갖고 있는 고분자 화합물이 보다 바람직하다.

[0077] 고분자 화합물(B1)로서는 고분자 분산제[예를 들면, 폴리아미드아민과 그 염, 폴리카르복실산과 그 염, 고분자량 불포화산 에스테르, 변성 폴리우레탄, 변성 폴리에스테르, 변성 폴리(메타)아크릴레이트, (메타)아크릴계 공중합체, 나프탈렌술폰산 포르말린 축합물] 및 폴리옥시에틸렌알킬인산 에스테르, 폴리옥시에틸렌알킬아민, 알칸올아민 및 안료 유도체 등을 들 수 있다.

[0078] 고분자 화합물(B1)은 그 구조로부터 직쇄상 고분자, 말단 변성형 고분자, 그래프트형 고분자, 및 블록형 고분자로 더 분류할 수 있다.

[0079] 고분자 화합물(B1)은 티탄블랙 입자 및 소망에 따라 병용하는 안료 등의 피분산체의 표면에 흡착하여 재응집을 방지하도록 작용한다. 그 때문에 안료 표면의 앵커 부위를 갖는 말단 변성형 고분자, 그래프트형 고분자, 블록형 고분자를 바람직한 구조로서 들 수 있다.

[0080] 한편으로, 티탄블랙 입자나, 상기한 티탄블랙 및 Si 원자를 포함하는 피분산체의 표면을 개질함으로써 이들에 대한 고분자 화합물(B1)의 흡착성을 촉진시킬 수도 있다.

[0081] 고분자 화합물(B1)은 상기한 바와 같이 그래프트 쇠를 갖는 구조단위를 갖는다. 또한, 본 명세서에 있어서 「구조단위」란 「반복단위」와 동의어이다. 이러한 그래프트 쇠를 갖는 구조단위를 갖는 고분자 화합물(B1)은 그래프트 쇠에 의해 용매와의 친화성을 갖기 때문에 티탄블랙 입자의 분산성 및 경시 후의 분산 안정성이 우수한 것이다. 또한, 중합성 조성물에 있어서는 그래프트 쇠의 존재에 의해 중합성 화합물 또는 그 외의 병용가능한 수치등과의 친화성을 가지므로 알칼리 현상에서 잔사가 생기기 어려워진다.

[0082] 그래프트 쇠가 길어지면 입체 반발 효과가 높아져 분산성은 향상되지만, 한편 그래프트 쇠가 지나치게 길면 티탄블랙에의 흡착력이 저하하여 분산성은 저하되는 경향이 된다. 이 때문에 그래프트 쇠는 수소 원자를 제외한 원자수가 40~10000개의 범위인 것이 바람직하고, 수소 원자를 제외한 원자수가 50~2000개인 것이 보다 바람직하고, 수소 원자를 제외한 원자수가 60~500개인 것이 더욱 바람직하다. 여기서, 그래프트 쇠란 공중합체의 주쇄의 근원(주쇄로부터 분기되어 있는 기에 있어서 주쇄에 결합하는 원자)으로부터 주쇄로부터 분기되어 있는 기의 말단까지를 나타낸다.

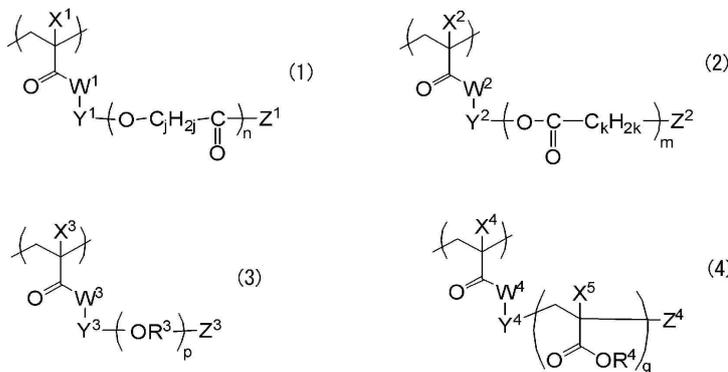
[0083] 그래프트 쇠는 폴리머 구조를 갖는 것이 바람직하고, 이러한 폴리머 구조로서는 예를 들면, 폴리아크릴레이트 구조(예를 들면, 폴리(메타)아크릴 구조), 폴리에스테르 구조, 폴리우레탄 구조, 폴리우레아 구조, 폴리아미드 구조 및 폴리에테르 구조 등을 들 수 있다.

[0084] 그래프트 부위와 용매의 상호 작용성을 향상시키고, 그것에 의해 분산성을 높이기 위해서 그래프트 쇠는 폴리에스테르 구조, 폴리에테르 구조 및 폴리아크릴레이트 구조로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종을 갖는 그래프트 쇠인 것이 바람직하고, 폴리에스테르 구조 및 폴리에테르 구조 중 적어도 어느 하나를 갖는 그래프트 쇠인 것이 보다 바람직하다.

[0085] 이러한 폴리머 구조를 그래프트 쇠로서 갖는 매크로 모노머의 구조로서는 폴리머 주쇄부와 반응가능한 치환기를 갖고, 또한 본 발명의 요건을 충족하고 있으면 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 반응성 이중결합성기를 갖는 매크로 모노머를 적합하게 사용할 수 있다.

[0086] 고분자 화합물(B1)이 갖는 그래프트 쇠를 갖는 구조단위에 대응하고, 고분자 화합물(B1)의 합성에 바람직하게 사용되는 시판의 매크로 모노머로서는 AA-6(상품명, (상품명, TOAGOSEI CO., LTD.)), AA-10(상품명, TOAGOSEI CO., LTD. 제작), AB-6(상품명, TOAGOSEI CO., LTD. 제작), AS-6(TOAGOSEI CO., LTD.), AN-6(상품명, TOAGOSEI CO., LTD. 제작), AW-6(상품명, TOAGOSEI CO., LTD. 제작), AA-714(상품명, TOAGOSEI CO., LTD. 제작), AY-707(상품명, TOAGOSEI CO., LTD. 제작), AY-714(상품명, TOAGOSEI CO., LTD. 제작), AK-5(상품명, TOAGOSEI CO., LTD. 제작), AK-30(상품명, TOAGOSEI CO., LTD. 제작), AK-32(상품명, TOAGOSEI CO., LTD. 제작), BLEMMER PP-100(상품명, NOF CORPORATION 제작), BLEMMER PP-500(상품명, NOF CORPORATION 제작), BLEMMER PP-800(상품명, NOF CORPORATION 제작), BLEMMER PP-1000(상품명, NOF CORPORATION 제작), BLEMMER 55-PET-800(NOF CORPORATION 제작), BLEMMER PME-4000(상품명, NOF CORPORATION 제작), BLEMMER PSE-400(상품명, NOF CORPORATION 제작), BLEMMER PSE-1300(상품명, NOF CORPORATION 제작), BLEMMER 43PAPE-600B(상품명, NOF CORPORATION 제작) 등이 사용된다. 이 중에서도 바람직하게는 AA-6(TOAGOSEI CO., LTD. 제작), AA-10(상품명, TOAGOSEI CO., LTD.), AB-6(상품명, TOAGOSEI CO., LTD. 제작), AS-6(상품명, TOAGOSEI CO., LTD.), AN-6(상품명, TOAGOSEI CO., LTD. 제작), BLEMMER PME-4000(상품명, NOF CORPORATION 제작) 등이 사용된다.

[0087] 고분자 화합물(B1)은 그래프트 쇠를 갖는 구조단위로서 하기 식(1)~식(4) 중 어느 하나로 나타내어지는 구조단위를 포함하는 것이 바람직하고, 하기 식(1A), 하기 식(2A), 하기 식(3A), 하기 식(3B), 및 하기 (4) 중 어느 하나로 나타내어지는 구조단위를 포함하는 것이 보다 바람직하다.



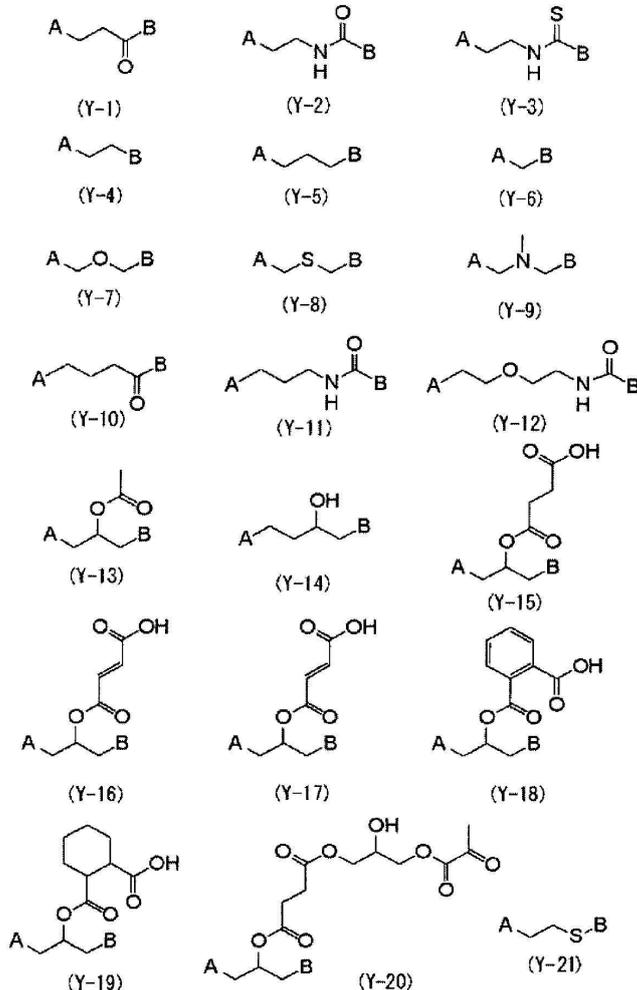
[0088]

[0089] 식(1)~식(4)에 있어서, W¹, W², W³, 및 W⁴는 각각 독립적으로 산소 원자 또는 NH를 나타낸다. W¹, W², W³, 및 W⁴는 산소 원자인 것이 바람직하다.

[0090] 식(1)~식(4)에 있어서, X¹, X², X³, X⁴, 및 X⁵는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 1가의 유기기를 나타낸다. X¹, X², X³, X⁴, 및 X⁵로서는 합성상의 제약의 관점으로부터는 바람직하게는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 탄소수 1~12개의 알킬기이며, 각각 독립적으로 수소 원자 또는 메틸기인 것이 보다 바람직하고, 메틸기가 특히 바람직하다.

[0091] 식(1)~식(4)에 있어서, Y¹, Y², Y³, 및 Y⁴는 각각 독립적으로 2가의 연결기를 나타내고, 그 연결기는 특별히 구조상 제약되지 않는다. Y¹, Y², Y³, 및 Y⁴로 나타내어지는 2가의 연결기로서 구체적으로는 하기 (Y-1)~(Y-21)의

연결기 등을 예로서 들 수 있다. 하기에 나타낸 구조에 있어서 A, B는 각각 식(1)~식(4)에 있어서의 좌말단기, 우말단기와의 결합 부위를 의미한다. 하기에 나타낸 구조 중 합성의 간편성으로부터 (Y-2) 또는 (Y-13)인 것이 보다 바람직하다.



[0092]

[0093]

식(1)~식(4)에 있어서, Z^1 , Z^2 , Z^3 , 및 Z^4 는 각각 독립적으로 1가의 유기기를 나타낸다. 그 유기기의 구조는 특별히 한정되지 않지만 구체적으로는 알킬기, 수산기, 알콕시기, 아릴옥시기, 헤테로아릴옥시기, 알킬티오에테르기, 아릴티오에테르기, 헤테로아릴티오에테르기, 및 아미노기 등을 들 수 있다. 이들 중에서도 Z^1 , Z^2 , Z^3 , 및 Z^4 로 나타내어지는 유기기로서는 특히 분산성 향상의 관점으로부터 입체 반발 효과를 갖는 것이 바람직하고, 각각 독립적으로 탄소수 5~24개의 알킬기가 바람직하고, 그 중에서도 특히 각각 독립적으로 탄소수 5~24개의 분기 알킬기 또는 탄소수 5~24개의 환상 알킬기가 바람직하다.

[0094]

식(1)~식(4)에 있어서, n, m, p 및 q는 각각 1~500의 정수이다. 또한, 식(1) 및 식(2)에 있어서, j 및 k는 각각 독립적으로 2~8의 정수를 나타낸다. 식(1) 및 식(2)에 있어서의 j 및 k는 분산 안정성, 현상성의 관점으로부터 4~6의 정수가 바람직하고, 5가 가장 바람직하다.

[0095]

식(3) 중, R^3 은 분기 또는 직쇄의 알킬렌기를 나타내고, 탄소수 1~10개의 알킬렌기가 바람직하고, 탄소수 2개 또는 3개의 알킬렌기인 것이 보다 바람직하다. p가 2~500일 때, 복수 존재하는 R^3 은 서로 같아도 달라도 좋다.

[0096]

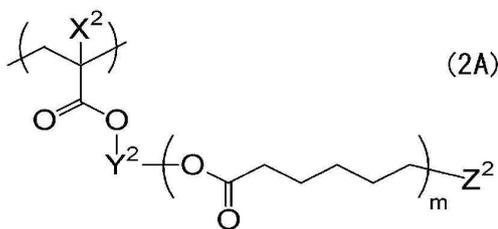
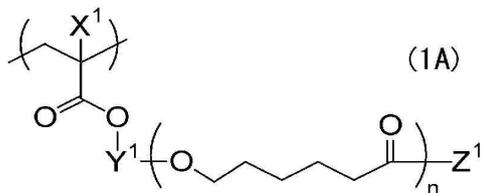
식(4) 중, R^4 는 수소 원자 또는 1가의 유기기를 나타내고, 이 1가의 유기기로서는 특별히 구조상 한정은 되지 않는다. R^4 로서 바람직하게는 수소 원자, 알킬기, 아릴기, 및 헤테로아릴기를 들 수 있고, 더욱 바람직하게는 수

소 원자, 또는 알킬기이다. 그 R⁴가 알킬기인 경우, 그 알킬기로서는 탄소수 1~20개의 직쇄상 알킬기, 탄소수 3~20개의 분기상 알킬기, 또는 탄소수 5~20개의 환상 알킬기가 바람직하고, 탄소수 1~20개의 직쇄상 알킬기가 보다 바람직하고, 탄소수 1~6개의 직쇄상 알킬기가 특히 바람직하다. 식(4)에 있어서, q가 2~500일 때, 그래프트 공중합체 중에 복수 존재하는 X⁵ 및 R⁴는 서로 같아도 달라도 좋다.

[0097] 고분자 화합물(B1)에 있어서, 식(1)~식(4)으로 나타내어지는 구조단위는 질량 환산으로 고분자 화합물(B1)의 총 질량에 대하여 10%~90%의 범위로 포함되는 것이 바람직하고, 30%~70%의 범위로 포함되는 것이 보다 바람직하다. 식(1)~식(4)으로 나타내어지는 구조단위가 이 범위 내에서 포함되면 티탄블랙 입자의 분산성이 높고, 차광층(11)을 형성할 때의 현상성이 양호하다.

[0098] 또한, 고분자 화합물(B1)은 2종 이상의 구조가 다른 그래프트 쇄를 갖는 구조단위를 가질 수 있다. 즉, 고분자 화합물(B1)의 분자 중에 서로 구조가 다른 식(1)~식(4)으로 나타내어지는 구조단위를 포함하고 있어도 좋고, 또한 식(1)~식(4)에 있어서 n, m, p, 및 q가 각각 2 이상의 정수를 나타내는 경우, 식(1) 및 식(2)에 있어서는 측쇄 중에 j 및 k가 서로 다른 구조를 포함하고 있어도 좋고, 식(3) 및 식(4)에 있어서는 분자 내에 복수 존재하는 R³, R⁴ 및 X⁵는 서로 같아도 달라도 좋다.

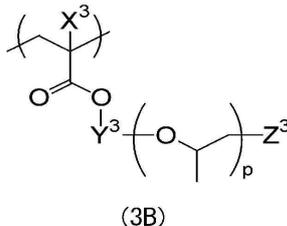
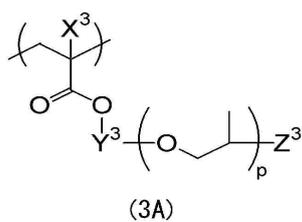
[0099] 상기 식(1)으로 나타내어지는 구조단위로서는 분산 안정성, 현상성의 관점에서부터 하기 식(1A)으로 나타내어지는 구조단위인 것이 보다 바람직하다. 또한, 상기 식(2)으로 나타내어지는 구조단위로서는 분산 안정성, 현상성의 관점에서부터 하기 식(2A)으로 나타내어지는 구조단위인 것이 보다 바람직하다.



[0100]

[0101] 식(1A) 중, X¹, Y¹, Z¹ 및 n은 상기 식(1)에 있어서의 X¹, Y¹, Z¹ 및 n과 동의이며, 바람직한 범위도 같다. 식(2A) 중 X², Y², Z² 및 m은 상기 식(2)에 있어서의 X², Y², Z² 및 m과 동의이며, 바람직한 범위도 같다.

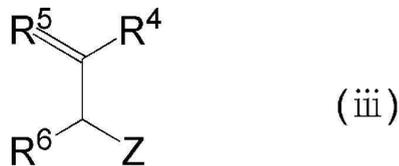
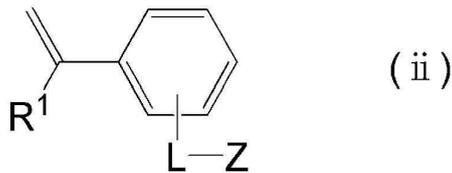
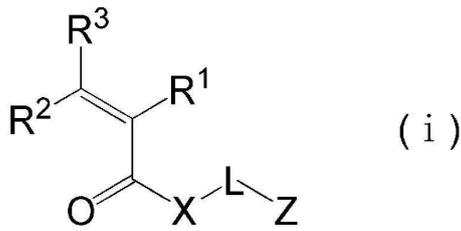
[0102] 또한, 상기 식(3)으로 나타내어지는 구조단위로서는 분산 안정성, 현상성의 관점에서부터 하기 식(3A) 또는 식(3B)으로 나타내어지는 구조단위인 것이 보다 바람직하다.



[0103]

[0104] 식(3A) 또는 (3B) 중 X³, Y³, Z³ 및 p는 상기 식(3)에 있어서의 X³, Y³, Z³ 및 p와 동의이며, 바람직한 범위도 같다.

- [0105] 고분자 화합물(B1)은 그래프트 쇠를 갖는 구조단위로서 상기 식(1A)으로 나타내어지는 구조단위를 갖는 것이 보다 바람직하다.
- [0106] 고분자 화합물(B1)에 있어서 그래프트 쇠를 갖는 구조단위는 질량 환산으로 고분자 화합물(B)의 총 질량에 대하여 10%~90%의 범위로 포함되는 것이 바람직하고, 30%~70%의 범위로 포함되는 것이 보다 바람직하다. 그래프트 쇠를 갖는 구조단위가 이 범위 내에서 포함되면 티탄블랙 입자의 분산성이 높고, 차광층(11)을 형성할 때의 현상성이 양호하다.
- [0107] 또한, 고분자 화합물(B1)은 상기한 바와 같이 상기 그래프트 쇠를 갖는 구조단위와는 다른(즉, 상기 그래프트 쇠를 갖는 구조단위에는 상당하지 않는다) 소수성 구조단위를 갖는다. 단, 본 발명에 있어서 소수성 구조단위는 산기(예를 들면 카르복실산기, 술폰산기, 인산기, 페놀성 수산기 등)를 갖지 않는 구조단위이다.
- [0108] 소수성 구조단위는 바람직하게는 ClogP값이 1.2 이상인 화합물(모노머)로부터 유래되는(대응하는) 구조단위이며, 보다 바람직하게는 ClogP값이 1.2~8인 화합물로부터 유래되는 구조단위이다. 이것에 의해 본 발명의 효과를 보다 확실히 발현할 수 있다.
- [0109] ClogP값은 Daylight Chemical Information System, Inc.로부터 입수할 수 있는 프로그램 「CLOGP」으로 계산된 값이다. 이 프로그램은 Hansch, Leo의 프래그먼트 어프로치(하기 문헌 참조)에 의해 산출되는 「계산 logP」의 값을 제공한다. 프래그먼트 어프로치는 화합물의 화학구조에 의거하고 있고, 화학구조를 부분구조(프래그먼트)로 분할하여 그 프래그먼트에 대하여 할당된 logP 기여분을 합계함으로써 화합물의 logP값을 추산하고 있다. 그 상세한 것은 이하의 문헌에 기재되어 있다. 본 발명에서는 프로그램 CLOGP v4.82에 의해 계산한 ClogP값을 사용하고 있다.
- [0110] A. J. Leo, Comprehensive Medicinal Chemistry, Vol. 4, C. Hansch, P. G. Sammens, J. B. Taylor and C. A. Ramsden, Eds., p.295, Pergamon Press, 1990 C. Hansch & A. J. Leo. Substituent Constants For Correlation Analysis in Chemistry and Biology. John Wiley & Sons. A.J. Leo. Calculating logP_{oct} from structure. Chem. Rev., 93, 1281-1306, 1993.
- [0111] logP는 분배계수 P(Partition Coefficient)의 상용로그를 의미한다. logP는 어떤 유기 화합물이 기름(일반적으로는 1-옥탄올)과 물의 2상계의 평형에서 어떻게 분배될지를 정량적인 수치로서 나타내는 물성값이며, 이하의 식으로 나타내진다.
- [0112] $\log P = \log(\text{Coil}/\text{Cwater})$
- [0113] 식 중, Coil은 유상 중의 화합물의 몰농도를, Cwater는 수상 중의 화합물의 몰농도를 나타낸다. logP의 값이 0을 사이에 두고 플러스로 커지면 유용성이 증가하고, 마이너스에서 절대값이 커지면 수용성이 증가하는 것을 의미하고, 유기 화합물의 수용성과 음의 상관성이 있고, 유기 화합물의 친소수성을 견적하는 파라미터로서 널리 이용되고 있다.
- [0114] 고분자 화합물(B1)은 소수성 구조단위로서 하기 일반식(i)~(iii)으로 나타내어지는 단량체로부터 유래된 구조단위로부터 선택된 1종 이상의 구조단위를 갖는 것이 바람직하다.



[0115]

[0116]

상기 식 (i)-(iii) 중 R¹, R², 및 R³은 각각 독립적으로 수소 원자, 할로젠 원자(예를 들면 불소, 염소, 브롬 등), 또는 탄소 원자수가 1~6개인 알킬기(예를 들면 메틸기, 에틸기, 프로필기 등)를 나타낸다.

[0117]

R¹, R², 및 R³은 보다 바람직하게는 수소 원자, 또는 탄소 원자수가 1~3개인 알킬기이며, 가장 바람직하게는 수소 원자 또는 메틸기이다. R² 및 R³은 수소 원자인 것이 특히 바람직하다. X는 산소 원자(-O-) 또는 이미노기(-NH-)를 나타내고, 산소 원자인 것이 바람직하다.

[0118]

L은 단결합 또는 2가의 연결기이다. 2가의 연결기로서는 2가의 지방족기(예를 들면, 알킬렌기, 치환 알킬렌기, 알케닐렌기, 치환 알케닐렌기, 알키닐렌기, 치환 알키닐렌기), 2가의 방향족기(예를 들면 아릴렌기, 치환 아릴렌기), 2가의 복소환기, 및 이들과 산소 원자(-O-), 유황 원자(-S-), 이미노기(-NH-), 치환 이미노기(-NR³¹-), 여기서 R³¹은 지방족기, 방향족기 또는 복소환기) 또는 카르보닐기(-CO-)와의 조합 등을 들 수 있다.

[0119]

상기 2가의 지방족기는 환상 구조 또는 분기 구조를 갖고 있어도 좋다. 상기 지방족기의 탄소 원자수는 1~20개가 바람직하고, 1~15개가 보다 바람직하고, 1~10개가 더욱 바람직하다. 지방족기는 불포화 지방족기이어도 포화 지방족기이어도 좋지만, 포화 지방족기인 것이 바람직하다. 또한, 지방족기는 치환기를 갖고 있어도 좋다. 치환기의 예는 할로젠 원자, 방향족기 및 복소환기 등을 들 수 있다.

[0120]

상기 2가의 방향족기의 탄소 원자수는 6~20개가 바람직하고, 6~15개가 더욱 바람직하고, 6~10개가 가장 바람직하다. 또한, 상기 방향족기는 치환기를 갖고 있어도 좋다. 치환기의 예는 할로젠 원자, 지방족기, 방향족기 및 복소환기 등을 들 수 있다.

[0121]

상기 2가의 복소환기는 복소환으로서 5원환 또는 6원환을 갖는 것이 바람직하다. 복소환에 다른 복소환, 지방족환 또는 방향족환이 축합되어 있어도 좋다. 또한, 복소환기는 치환기를 갖고 있어도 좋다. 치환기의 예로서는 할로젠 원자, 히드록시기, 옥소기(=O), 티옥소기(=S), 이미노기(=NH), 치환 이미노기(=N-R³², 여기서 R³²는 지방족기, 방향족기 또는 복소환기), 지방족기, 방향족기 및 복소환기를 들 수 있다.

[0122]

L은 단결합, 알킬렌기 또는 옥시알킬렌 구조를 포함하는 2가의 연결기인 것이 바람직하다. 옥시알킬렌 구조는 옥시에틸렌 구조 또는 옥시프로필렌 구조인 것이 보다 바람직하다. 또한, L은 옥시알킬렌 구조를 2개 이상 반복

해서 포함하는 폴리옥시알킬렌 구조를 포함하고 있어도 좋다. 폴리옥시알킬렌 구조로서는 폴리옥시에틸렌 구조 또는 폴리옥시프로필렌 구조가 바람직하다. 폴리옥시에틸렌 구조는 $-(OCH_2CH_2)_n-$ 으로 나타내어지고, n 은 2 이상의 정수가 바람직하고, 2~10의 정수인 것이 보다 바람직하다.

[0123] Z로서는 지방족기(예를 들면 알킬기, 치환 알킬기, 불포화 알킬기, 치환 불포화 알킬기), 방향족기(예를 들면 아릴렌기, 치환 아릴렌기), 복소환기 및 그들과 산소 원자(-O-), 유황 원자(-S-), 이미노기(-NH-), 치환 이미노기(-NR³¹-, 여기서 R³¹은 지방족기, 방향족기 또는 복소환기) 또는 카르보닐기(-CO-)와의 조합 등을 들 수 있다.

[0124] 상술의 지방족기는 환상 구조 또는 분기 구조를 갖고 있어도 좋다. 상기 지방족기의 탄소 원자수는 1~20개가 바람직하고, 1~15개가 보다 바람직하고, 1~10개가 더욱 바람직하다. 또한, 환 집합 탄화수소기, 가교환식 탄화수소기가 포함되고, 환 집합 탄화수소기의 예로서는 비시클로헥실기, 퍼히드로나프탈렌기, 비페닐 기, 4-시클로헥실페닐기 등이 포함된다. 가교환식 탄화수소환으로서 예를 들면, 피난, 보르난, 노르피난, 노르보르난, 비시클로옥탄환(비시클로[2.2.2]옥탄환, 비시클로[3.2.1]옥탄환 등) 등의 2환식 탄화수소환 및 호모블레단, 아다만탄, 트리시클로[5.2.1.0^{2,6}]데칸, 트리시클로[4.3.1.1^{2,5}]운데칸환 등의 3환식 탄화수소환, 테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]도데칸, 퍼히드로-1,4-메타노-5,8-메타노나프탈렌환 등의 4환식 탄화수소환 등을 들 수 있다. 또한, 가교환식 탄화수소환에는 축합환식 탄화수소환, 예를 들면 퍼히드로나프탈렌(데칼린), 퍼히드로안트라센, 퍼히드로페난트렌, 퍼히드로아세나프텐, 퍼히드로플루오렌, 퍼히드로인덴, 퍼히드로페날렌환 등의 5~8원 시클로알칸환이 복수개 축합한 축합환도 포함된다.

[0125] 지방족기는 불포화 지방족기보다 포화 지방족기의 쪽이 바람직하다. 또한, 지방족기는 치환기를 갖고 있어도 좋다. 치환기의 예는 할로겐 원자, 방향족기 및 복소환기를 들 수 있다. 단, 지방족기는 치환기로서 산기를 갖지 않는다.

[0126] 상술의 방향족기의 탄소 원자수는 6~20개가 바람직하고, 6~15개가 더욱 바람직하고, 6~10개가 가장 바람직하다. 또한, 상기 방향족기는 치환기를 갖고 있어도 좋다. 치환기의 예는 할로겐 원자, 지방족기, 방향족기 및 복소환기를 들 수 있다. 단, 방향족기는 치환기로서 산기를 갖지 않는다.

[0127] 상술의 복소환기는 복소환으로서 5원환 또는 6원환을 갖는 것이 바람직하다. 복소환에 다른 복소환, 지방족환 또는 방향족환이 축합되어 있어도 좋다. 또한, 복소환기는 치환기를 갖고 있어도 좋다. 치환기의 예로서는 할로겐 원자, 히드록시기, 옥소기(=O), 티옥소기(=S), 이미노기(=NH), 치환 이미노기(=N-R³², 여기서 R³²는 지방족기, 방향족기 또는 복소환기), 지방족기, 방향족기 및 복소환기를 들 수 있다. 단, 복소환기는 치환기로서 산기를 갖지 않는다.

[0128] 상기 식(iii) 중 R⁴, R⁵, 및 R⁶은 각각 독립적으로 수소 원자, 할로겐 원자(예를 들면 불소, 염소, 브롬 등), 또는 탄소 원자수가 1~6개인 알킬기(예를 들면 메틸기, 에틸기, 프로필기 등), Z, 또는 -L-Z를 나타낸다. 여기서 L 및 Z는 상기에 있어서의 것과 동의이다. R⁴, R⁵, 및 R⁶으로서는 수소 원자, 또는 탄소수가 1~3개인 알킬기가 바람직하고, 수소 원자가 보다 바람직하다.

[0129] 본 발명에 있어서는 상기 일반식(i)으로 나타내어지는 단량체로서 R¹, R², 및 R³이 수소 원자 또는 메틸기이며, L이 알킬렌기 또는 옥시알킬렌 구조를 포함하는 2가의 연결기이며, X가 산소 원자 또는 이미노기이며, Z가 지방족기, 복소환기 또는 방향족기인 화합물이 바람직하다.

[0130] 또한, 상기 일반식(ii)으로 나타내어지는 단량체로서 R¹이 수소 원자 또는 메틸기이며, L이 알킬렌기이며, Z가 지방족기, 복소환기 또는 방향족기이며, Y가 메틴기인 화합물이 바람직하다. 또한, 상기 일반식(iii)으로 나타내어지는 단량체로서 R⁴, R⁵, 및 R⁶이 수소 원자 또는 메틸기이며, Z가 지방족기, 복소환기 또는 방향족기인 화합물이 바람직하다.

[0131] 식(i)~(iii)으로 나타내어지는 대표적인 화합물의 예로서는 아크릴산 에스테르류, 메타크릴산 에스테르류, 스티렌류 등으로부터 선택되는 라디칼 중합성 화합물을 들 수 있다.

[0132] 알킬아크릴레이트(그 알킬기의 탄소 원자수는 1~20개인 것이 바람직하다) 등의 아크릴산 에스테르류로서 구체적으로는 예를 들면, 벤질아크릴레이트, 4-비페닐아크릴레이트, 부틸아크릴레이트, sec-부틸아크릴레이트, t-부틸아크릴레이트, 4-t-부틸페닐아크릴레이트, 옥틸아크릴레이트, 도데실아크릴레이트, 4-클로로페닐아크릴레이트, 펜타클로로페닐아크릴레이트, 트리플루오로메틸메틸아크릴레이트, 트리데칸플루오로헥실에테르아크릴레이트 4-시

아노벤질아크릴레이트, 시아노메틸아크릴레이트, 시클로헥실아크릴레이트, 2-에톡시에틸아크릴레이트, 에틸아크릴레이트, 2-에틸헥실아크릴레이트, 헵틸아크릴레이트, 헥실아크릴레이트, 이소보르닐아크릴레이트, 이소프로필아크릴레이트, 메틸아크릴레이트, 3,5-디메틸아다만틸아크릴레이트, 2-나프틸아크릴레이트, 네오펜틸아크릴레이트, 플루오레닐아크릴레이트, 페네틸아크릴레이트, 페닐아크릴레이트, 프로필아크릴레이트, 톨릴아크릴레이트, 아밀아크릴레이트, 테트라히드로푸르푸릴아크릴레이트, 알릴아크릴레이트, 2-알릴옥시에틸아크릴레이트, 프로파르길아크릴레이트, 아다만틸아크릴레이트 등을 들 수 있다.

[0133]

알킬메타크릴레이트(그 알킬기의 탄소 원자는 1~20개인 것이 바람직하다) 등의 메타크릴산 에스테르류로서는 예를 들면 벤질메타크릴레이트, 4-비페닐메타크릴레이트, 부틸메타크릴레이트, sec-부틸메타크릴레이트, t-부틸메타크릴레이트, 4-t-부틸페닐메타크릴레이트, 옥틸메타크릴레이트, 도데실메타크릴레이트, 4-클로로페닐메타크릴레이트, 펜타클로로페닐메타크릴레이트, 트리플루오로메틸메틸메타크릴레이트, 트리레칸플루오로헥실에틸메타크릴레이트, 4-시아노페닐메타크릴레이트, 시아노메틸메타크릴레이트, 시클로헥실메타크릴레이트, 2-에톡시에틸메타크릴레이트, 에틸메타크릴레이트, 2-에틸헥실메타크릴레이트, 헵틸메타크릴레이트, 헥실메타크릴레이트, 이소보르닐메타크릴레이트, 이소프로필메타크릴레이트, 메틸메타크릴레이트, 3,5-디메틸아다만틸메타크릴레이트, 2-나프틸메타크릴레이트, 네오펜틸메타크릴레이트, 플루오레닐메타크릴레이트, 페네틸메타크릴레이트, 페닐메타크릴레이트, 프로필메타크릴레이트, 톨릴메타크릴레이트, 아밀메타크릴레이트, 테트라히드로푸르푸릴메타크릴레이트, 알릴메타크릴레이트, 2-알릴옥시에틸메타크릴레이트, 프로파르길메타크릴레이트, 아다만틸메타크릴레이트 등을 들 수 있다.

[0134]

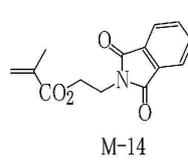
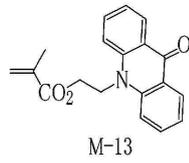
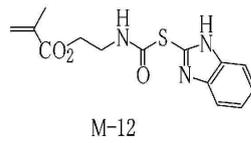
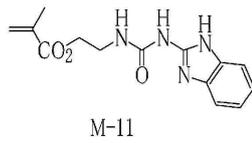
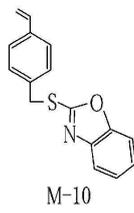
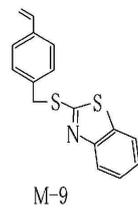
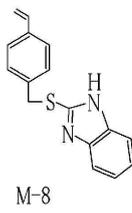
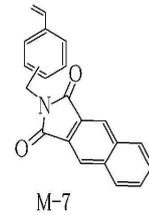
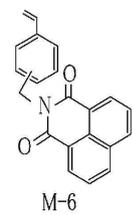
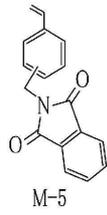
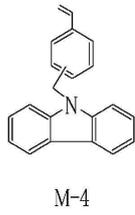
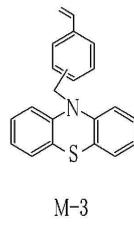
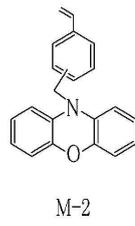
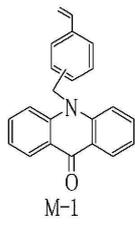
스티렌류로서는 스티렌, 알킬스티렌, 알콕시스티렌, 할로겐화 스티렌 등을 들 수 있다. 알킬스티렌으로서의 예를 들면, 메틸스티렌, 디메틸스티렌, 트리메틸스티렌, 에틸스티렌, 디에틸스티렌, 이소프로필스티렌, 부틸스티렌, 헥실스티렌, 시클로헥실스티렌, 데실스티렌, 벤질스티렌, 클로르메틸스티렌, 트리플루오로메틸스티렌, 에톡시메틸스티렌, 아세톡시메틸스티렌 등을 들 수 있다. 알콕시스티렌으로서의 예를 들면, 메톡시스티렌, 4-메톡시-3-메틸스티렌, 디메톡시스티렌 등을 들 수 있다. 할로겐화 스티렌으로서의 예를 들면, 클로르스티렌, 디클로르스티렌, 트리클로르스티렌, 테트라클로르스티렌, 펜타클로르스티렌, 브로모스티렌, 디브로모스티렌, 요오드스티렌, 플루오로스티렌, 트리플루오로스티렌, 2-브로모-4-트리플루오로메틸스티렌, 4-플루오로-3-트리플루오로메틸스티렌 등을 들 수 있다.

[0135]

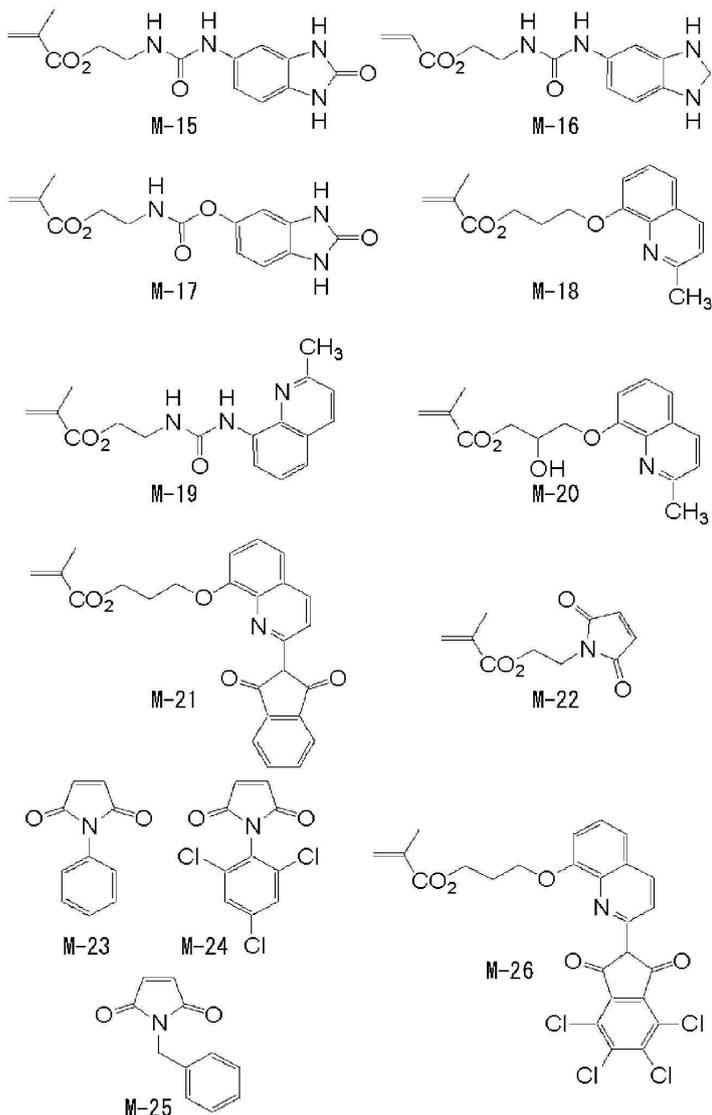
이들 라디칼 중합성 화합물 중 바람직하게 사용되는 것은 메타크릴산 에스테르류, 스티렌류이며, 특히 바람직하게 사용되는 것은 벤질메타크릴레이트, t-부틸메타크릴레이트, 4-t-부틸페닐메타크릴레이트, 펜타클로로페닐메타크릴레이트, 4-시아노페닐메타크릴레이트, 시클로헥실메타크릴레이트, 에틸메타크릴레이트, 2-에틸헥실메타크릴레이트, 이소보르닐메타크릴레이트, 이소프로필메타크릴레이트, 메틸메타크릴레이트, 3,5-디메틸아다만틸메타크릴레이트, 2-나프틸메타크릴레이트, 네오펜틸메타크릴레이트, 페닐메타크릴레이트, 테트라히드로푸르푸릴메타크릴레이트, 알릴메타크릴레이트, 스티렌, 메틸스티렌, 디메틸스티렌, 트리메틸스티렌, 이소프로필스티렌, 부틸스티렌, 시클로헥실스티렌, 클로르메틸스티렌, 트리플루오로메틸스티렌, 에톡시메틸스티렌, 아세톡시메틸스티렌, 메톡시스티렌, 4-메톡시-3-메틸스티렌, 클로르스티렌, 디클로르스티렌, 트리클로르스티렌, 테트라클로르스티렌, 펜타클로르스티렌, 브로모스티렌, 디브로모스티렌, 요오드스티렌, 플루오로스티렌, 트리플루오로스티렌, 2-브로모-4-트리플루오로메틸스티렌, 4-플루오로-3-트리플루오로메틸스티렌, 1-비닐나프탈렌, 2-비닐나프탈렌이다.

[0136]

또한, 소수성 구조단위에 대응하는 단량체 내 복소환기를 함유하는 화합물로서는 이하에 나타내는 화합물을 들 수 있다.



[0137]



[0138]

[0139]

고분자 화합물(B1)에 있어서 소수성 구조단위는 질량 환산으로 고분자 화합물(B1)의 총 질량에 대하여 10%~90%의 범위로 포함되는 것이 바람직하고, 20%~80%의 범위로 포함되는 것이 보다 바람직하다. 함유량이 상기 범위에 있어서 충분한 패턴 형성이 얻어진다.

[0140]

고분자 화합물(B1)은 티탄블랙과 상호작용을 형성할 수 있는 관능기를 도입할 수 있다. 여기서, 고분자 화합물(B1)은 티탄블랙과 상호작용을 형성할 수 있는 관능기를 갖는 구조단위를 더 갖는 것이 바람직하다. 이 티탄블랙 입자와 상호작용을 형성할 수 있는 관능기로서는 예를 들면 산기, 염기성기, 배위성기, 반응성을 갖는 관능기 등을 들 수 있다.

[0141]

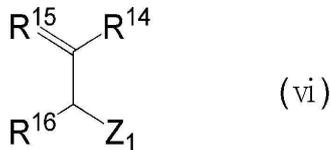
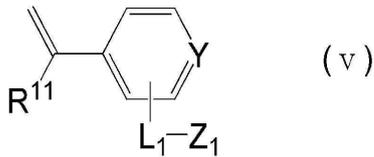
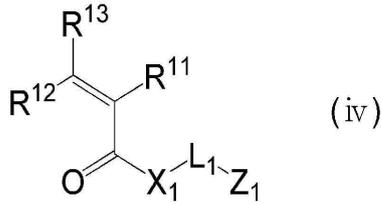
고분자 화합물(B1) 분산제(B)의 고분자 화합물이 산기, 염기성기, 배위성기, 또는 반응성을 갖는 관능기를 갖는 경우, 각각 산기를 갖는 구조단위, 염기성기를 갖는 구조단위, 배위성기를 갖는 구조단위, 또는 반응성을 갖는 구조단위를 갖는 것이 바람직하다. 특히, 고분자 화합물(B1)이 산기로서 카르복실산기 등의 알칼리 가용성기를 더 가짐으로써 고분자 화합물(B1)에 알칼리 현상에 의한 패턴 형성을 위한 현상성을 부여할 수 있다. 즉, 고분자 화합물(B1)에 알칼리 가용성기를 도입함으로써 본 발명의 분산 조성물은 티탄블랙 입자의 분산에 불가결한 분산제로서의 고분자 화합물(B1)이 알칼리 가용성을 갖게 된다. 이러한 분산 조성물을 함유하는 중합성 조성물은 노광 공정에서의 차광성이 우수한 것이 되고, 또한 미노광부의 알칼리 현상성이 향상된다.

[0142]

또한, 고분자 화합물(B1)이 산기를 갖는 구조단위를 가짐으로써 고분자 화합물(B1)이 용매(C)와 어울리기 쉬워져 도포성도 향상되는 경향이 된다. 이것은 산기를 갖는 구조단위에 있어서의 산기가 흑색 착색제(A)로서의 티탄블랙과 상호작용 하기 쉽고, 고분자 화합물(B1)이 티탄블랙을 안정적으로 분산시킴과 아울러 티탄블랙을 분산

시키는 고분자 화합물(B1)의 점도가 상기한 폴리에스테르 구조를 갖는 그래프트 쇠에 의해 낮아지고 있어 고분자 화합물(B1) 자체도 안정적으로 분산되기 쉽기 때문이라고 추측된다.

- [0143] 단, 산기로서의 알칼리 가용성기를 갖는 구조단위는 상기한 그래프트 쇠를 갖는 구조단위와 동일한 구조단위이 어도, 다른 구조단위이어도 좋지만 산기로서의 알칼리 가용성기를 갖는 구조단위는 상기한 소수성 구조단위와는 다른 구조단위이다(즉, 상기한 소수성 구조단위에는 상당하지 않는다).
- [0144] 티탄블랙과 상호작용을 형성할 수 있는 관능기인 산기로서는 예를 들면, 카르복실산기, 술폰산기, 인산기, 페놀 성 수산기 등이 있고, 바람직하게는 카르복실산기, 술폰산기, 인산기 중 적어도 1종이며, 특히 바람직한 것은 티탄블랙 입자에의 흡착력이 양호하며, 또한 그 분산성이 높은 카르복실산기이다. 즉, 고분자 화합물(B1)은 카르복실산기, 술폰산기, 및 인산기 중 적어도 1종을 갖는 구조단위를 더 갖는 것이 바람직하다.
- [0145] 고분자 화합물(B1)은 산기를 갖는 구조단위를 1종 또는 2종 이상 가져도 좋다. 고분자 화합물(B1)은 산기를 갖는 구조단위를 함유해도 하지 않아도 좋지만, 함유하는 경우 산기를 갖는 구조단위의 함유량은 질량 환산으로 고분자 화합물(B1)의 총 질량에 대하여 바람직하게는 5% 이상 80% 이하이며, 보다 바람직하게는 후술의 알칼리 현상에 의한 화상 강도의 데미지 억제라는 관점으로부터 10% 이상 60% 이하이다.
- [0146] 티탄블랙과 상호작용을 형성할 수 있는 관능기인 염기성기로서는 예를 들면, 제 1 급 아미노기, 제 2 급 아미노기, 제 3 급 아미노기, N 원자를 포함하는 헤테로환, 아미드기 등이 있고, 특히 바람직한 것은 티탄블랙에의 흡착력이 양호하며, 또한 그 분산성이 높은 제 3 급 아미노기이다. 고분자 화합물(B1)은 이들의 염기성기를 1종 또는 1종 이상 가질 수 있다.
- [0147] 고분자 화합물(B1)은 염기성기를 갖는 구조단위를 함유해도 하지 않아도 좋지만, 함유하는 경우 염기성기를 갖는 구조단위의 함유량은 질량 환산으로 고분자 화합물(B1)의 총 질량에 대하여 바람직하게는 0.01% 이상 50% 이하이며, 보다 바람직하게는 현상성 저해 억제라는 관점으로부터 0.01% 이상 30% 이하이다.
- [0148] 티탄블랙과 상호작용을 형성할 수 있는 관능기인 배위성기, 및 반응성을 갖는 관능기로서는 예를 들면, 아세틸 아세톡시기, 트리알콕시실릴기, 이소시아네이트기, 산 무수물, 산 염화물 등을 들 수 있다. 특히 바람직한 것은 티탄블랙에의 흡착력이 양호하며 분산성이 높은 아세틸아세톡시기이다. 고분자 화합물(B1)은 이들의 기를 1종 또는 1종 이상 가져도 좋다.
- [0149] 고분자 화합물(B1)은 배위성기를 갖는 구조단위, 또는 반응성을 갖는 관능기를 갖는 구조단위를 함유해도 하지 않아도 좋지만, 함유하는 경우 이들의 구조단위의 함유량은 질량 환산으로 고분자 화합물(B1)의 총 질량에 대하여 바람직하게는 10% 이상 80% 이하이며, 보다 바람직하게는 현상성 저해 억제라는 관점으로부터 20% 이상 60% 이하이다.
- [0150] 고분자 화합물(B1)이 그래프트 쇠 이외에 티탄블랙과 상호작용을 형성할 수 있는 관능기를 갖는 경우 상술한 바와 같은 각종 티탄블랙과 상호작용을 형성할 수 있는 관능기를 함유하고 있으면 좋고, 이들 관능기가 어떻게 도입되어 있는지는 특별히 한정되지는 않지만 고분자 화합물(B1)은 하기 일반식(iv)~(vi)으로 나타내어지는 단량체로부터 유래된 구조단위로부터 선택된 1종 이상의 구조단위를 갖는 것이 바람직하다.



[0151]

[0152]

일반식(iv)~일반식(vi) 중 R^{11} , R^{12} , 및 R^{13} 은 각각 독립적으로 수소 원자, 할로겐 원자(예를 들면 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자 등), 또는 탄소 원자수가 1~6개인 알킬기(예를 들면 메틸기, 에틸기, 프로필기 등)를 나타낸다.

[0153]

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

[0154]

일반식(iv) 중의 X_1 은 산소 원자(-O-) 또는 이미노기(-NH-)를 나타내고, 산소 원자인 것이 바람직하다. 또한, 일반식(v) 중의 Y는 메틸기 또는 질소 원자를 나타낸다.

[0155]

또한, 일반식(iv)~일반식(v) 중의 L_1 은 단결합 또는 2가의 연결기를 나타낸다. 그 2가의 연결기의 예로서는 2가의 지방족기(예를 들면 알킬렌기, 치환 알킬렌기, 알케닐렌기, 치환 알케닐렌기, 알키닐렌기, 및 치환 알키닐렌기), 2가의 방향족기(예를 들면 아릴렌기, 및 치환 아릴렌기), 2가의 복소환기 및 그들과 산소 원자(-O-), 유황 원자(-S-), 이미노기(-NH-), 치환 이미노 결합(-NR^{31'}-, 여기서 $R^{31'}$ 은 지방족기, 방향족기 또는 복소환기) 또는 카르보닐 결합(-CO-) 중 1개 이상과의 조합 등을 들 수 있다.

[0156]

상술의 2가의 지방족기는 환상 구조 또는 분기 구조를 갖고 있어도 좋다. 상기 지방족기의 탄소 원자수는 1~20개가 바람직하고, 1~15개가 보다 바람직하고, 1~10개가 더욱 바람직하다. 지방족기는 불포화 지방족기보다 포화 지방족기의 쪽이 바람직하다. 또한, 지방족기는 치환기를 갖고 있어도 좋다. 치환기의 예로서는 할로겐 원자, 히드록실기, 방향족기 및 복소환기를 들 수 있다.

[0157]

상술의 2가의 방향족기의 탄소 원자수는 6~20개가 바람직하고, 6~15개가 더욱 바람직하고, 6~10개가 가장 바람직하다. 또한, 상기 방향족기는 치환기를 갖고 있어도 좋다. 치환기의 예는 할로겐 원자, 히드록실기, 지방족기, 방향족기 및 복소환기를 들 수 있다.

[0158]

상술의 2가의 복소환기는 복소환으로서 5원환 또는 6원환을 갖는 것이 바람직하다. 복소환에 다른 복소환, 지방족환 또는 방향족환 중 1개 이상이 축합되어 있어도 좋다. 또한, 복소환기는 치환기를 갖고 있어도 좋다. 치환기의 예로서는 할로겐 원자, 히드록실기, 옥소기(=O), 티옥소기(=S), 이미노기(=NH), 치환 이미노기(=N-R³², 여기서 R^{32} 는 지방족기, 방향족기 또는 복소환기), 지방족기, 방향족기 및 복소환기를 들 수 있다.

- [0159] L_1 은 단결합, 알킬렌기 또는 옥시알킬렌 구조를 포함하는 2가의 연결기인 것이 바람직하다. 옥시알킬렌 구조는 옥시에틸렌 구조 또는 옥시프로필렌 구조인 것이 보다 바람직하다. 또한 L 은 옥시알킬렌 구조를 2개 이상 반복해서 포함하는 폴리옥시알킬렌 구조를 포함하고 있어도 좋다. 폴리옥시알킬렌 구조로서는 폴리옥시에틸렌 구조 또는 폴리옥시프로필렌 구조가 바람직하다. 폴리옥시에틸렌 구조는 $-(OCH_2CH_2)_n-$ 으로 나타내어지고, n 은 2 이상의 정수가 바람직하고, 2~10의 정수인 것이 보다 바람직하다.
- [0160] 일반식(iv)~일반식(vi) 중 Z_1 은 그래프트 부위 이외에 티탄블랙 입자와 상호작용을 형성할 수 있는 관능기를 나타내고, 카르복실산기, 제 3 급 아미노기인 것이 바람직하고, 카르복실산기인 것이 보다 바람직하다.
- [0161] 일반식(vi) 중 R^{14} , R^{15} , 및 R^{16} 은 각각 독립적으로 수소 원자, 할로젠 원자(예를 들면 불소, 염소, 브롬 등), 탄소 원자수가 1~6개인 알킬기(예를 들면 메틸기, 에틸기, 프로필기 등), $-Z_1$, 또는 $-L_1-Z_1$ 을 나타낸다. 여기서 L_1 및 Z_1 은 상기 예 있어서의 L_1 및 Z_1 과 동의어이며, 바람직한 예도 같다. R^{14} , R^{15} , 및 R^{16} 으로서는 각각 독립적으로 수소 원자, 또는 탄소수가 1~3개인 알킬기가 바람직하고, 수소 원자가 보다 바람직하다.
- [0162] 본 발명에 있어서는 일반식(iv)으로 나타내어지는 단량체로서 R^{11} , R^{12} , 및 R^{13} 이 각각 독립적으로 수소 원자 또는 메틸기이며, L_1 이 알킬렌기 또는 옥시알킬렌 구조를 포함하는 2가의 연결기이며, X 가 산소 원자 또는 이미노기이며, Z 가 카르복실산기인 화합물이 바람직하다.
- [0163] 또한, 일반식(v)으로 나타내어지는 단량체로서 R^{11} 이 수소 원자 또는 메틸기이며, L_1 이 알킬렌기이며, Z_1 이 카르복실산기이며, Y 가 메틸기인 화합물이 바람직하다.
- [0164] 또한, 일반식(vi)으로 나타내어지는 단량체로서 R^{14} , R^{15} , 및 R^{16} 이 각각 독립적으로 수소 원자 또는 메틸기이며, L 이 단결합 또는 알킬렌기이며, Z 가 카르복실산기인 화합물이 바람직하다.
- [0165] 이하에 일반식(iv)~일반식(vi)으로 나타내어지는 단량체(화합물)의 대표적인 예를 나타낸다. 그 단량체의 예로서는 메타크릴산, 크로톤산, 이소크로톤산, 분자 내에 부가 중합성 이중결합과 수산기를 갖는 화합물(예를 들면 메타크릴산 2-히드록시에틸)과 숙신산 무수물의 반응물, 분자 내에 부가 중합성 이중결합과 수산기를 갖는 화합물과 프탈산 무수물의 반응물, 분자 내에 부가 중합성 이중결합과 수산기를 갖는 화합물과 테트라히드록시프탈산 무수물의 반응물, 분자 내에 부가 중합성 이중결합과 수산기를 갖는 화합물과 무수 트리멜리트산의 반응물, 분자 내에 부가 중합성 이중결합과 수산기를 갖는 화합물과 피로멜리트산 무수물의 반응물, 아크릴산, 아크릴사다이며, 아크릴산 올리고머, 말레산, 이타콘산, 푸마르산, 4-비닐벤조산, 비닐페놀, 4-히드록시페닐메타크릴아미드 등을 들 수 있다.
- [0166] 티탄블랙과 상호작용을 형성할 수 있는 관능기의 함유량은 티탄블랙과의 상호작용, 분산 안정성, 및 현상액에의 침투성의 관점으로부터 고분자 화합물(B)의 전체 질량에 대하여 0.05질량%~90질량%가 바람직하고, 1.0질량%~80질량%가 보다 바람직하고, 10질량%~70질량%가 더욱 바람직하다.
- [0167] 또한, 고분자 화합물(B1)은 화상 강도 등의 여러가지 성능을 향상시키는 목적으로 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 한에 있어서 그래프트 쇄를 갖는 구조단위, 소수성 구조단위, 및 티탄블랙 입자와 상호작용을 형성할 수 있는 관능기를 갖는 구조단위와는 다른 다양한 기능을 갖는 다른 구조단위(예를 들면, 분산물에 사용되는 분산매와의 친화성을 갖는 관능기 등을 갖는 구조단위)를 더 갖고 있어도 좋다.
- [0168] 이러한 다른 구조단위로서는 예를 들면, 아크릴로니트릴류, 메타크릴로니트릴류 등으로부터 선택되는 라디컬 중합성 화합물로부터 유래된 구조단위를 들 수 있다.
- [0169] 고분자 화합물(B1)은 이들의 다른 구조단위를 1종 또는 2종 이상 사용할 수 있고, 그 함유량은 질량 환산으로 고분자 화합물(B1)의 총 질량에 대하여 바람직하게는 0% 이상 80% 이하이며, 특히 바람직하게는 10% 이상 60% 이하이다. 함유량이 상기 범위에 있어서 충분한 패턴 형성성이 유지된다.
- [0170] 고분자 화합물(B1)의 산가는 0mgKOH/g 이상 160mgKOH/g 이하의 범위인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 10mgKOH/g 이상 140mgKOH/g 이하의 범위이며, 더욱 바람직하게는 20mgKOH/g 이상 120mgKOH/g 이하의 범위이다.
- [0171] 고분자 화합물(B1)의 산가가 160mgKOH/g 이하이면 차광층(11)을 형성할 때의 후술의 현상 시에 있어서의 패턴 박리가 보다 효과적으로 억제된다. 또한, 고분자 화합물(B1)의 산가가 10mgKOH/g 이상이면 후술의 알칼리 현상

성이 보다 양호해진다. 또한, 고분자 화합물(B1)의 산가가 20mgKOH/g 이상이면 티탄블랙이나, 티탄블랙 및 Si 원자를 포함하는 피분산체의 침강을 보다 억제할 수 있고, 조대 입자수를 보다 적게 할 수 있고, 분산 조성물 및 중합성 조성물의 경시 안정성을 보다 향상시킬 수 있다.

[0172] 본 발명에 있어서, 고분자 화합물(B1)의 산가는 예를 들면 고분자 화합물(B1) 중에 있어서의 산기의 평균 함유량으로부터 산출할 수 있다. 또한, 고분자 화합물(B1)의 구성 성분인 산기를 함유하는 구조단위의 함유량을 변화시킴으로써 소망의 산가를 갖는 수지를 얻을 수 있다.

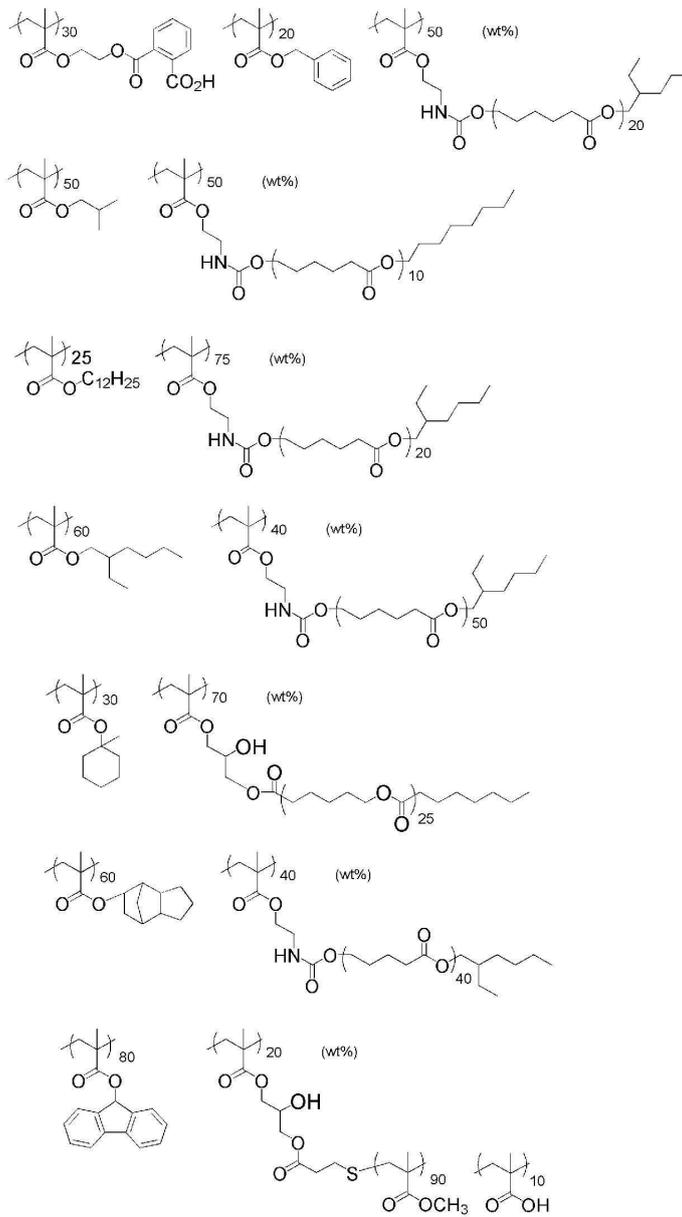
[0173] 본 발명에 있어서의 고분자 화합물(B1)의 중량 평균 분자량은 차광층(11)을 형성할 때에 있어서 현상 시의 패턴 박리 억제와 현상성의 관점에서부터 GPC법에 의한 폴리스티렌 환산값으로서 4,000 이상 300,000 이하인 것이 바람직하고, 5,000 이상 200,000 이하인 것이 보다 바람직하고, 6,000 이상 100,000 이하인 것이 더욱 바람직하고, 10,000 이상 50,000 이하인 것이 특히 바람직하다.

[0174] GPC법은 HLC-8020GPC(TOSOH CORPORATION 제작)를 사용하고, 컬럼으로서 TSKgel Super HZM-H, TSKgel Super HZ4000, TSKgel Super HZ2000(TOSOH CORPORATION 제작, 4.6mmID×15cm)을, 용리액으로서 THF(테트라히드로푸란)을 사용하는 방법에 의거한다.

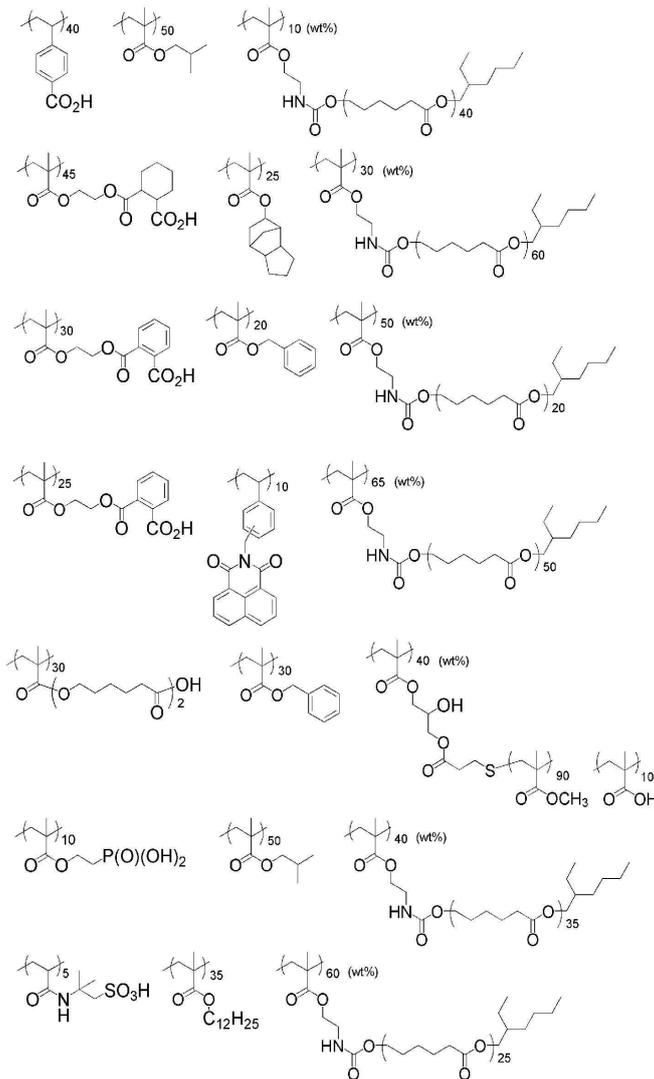
[0175] 고분자 화합물(B1)은 공지의 방법에 의거하여 합성할 수 있고, 고분자 화합물(B)을 합성할 때에 사용되는 용매로서는 예를 들면, 에틸렌디클로리드, 시클로헥산온, 메틸에틸케톤, 아세톤, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 2-메톡시에틸아세테이트, 1-메톡시-2-프로판올, 1-메톡시-2-프로필아세테이트, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, 디메틸술폭시드, 톨루엔, 아세트산 에틸, 락트산 메틸, 락트산 에틸 등을 들 수 있다. 이들의 용매는 단독으로 사용해도 2종 이상 혼합해서 사용해도 된다.

[0176] 고분자 화합물(B1)의 구체예로서는 BYK Chemie사 제작 「Disperbyk-161, 162, 163, 164, 165, 166, 170(상품명, 고분자 공중합물)」, EFKA사 제작 「EFKA 4047, 4050, 4010, 4165(상품명, 폴리우레탄계)」, EFKA 4330, 4340(상품명, 블록 공중합체) 등을 들 수 있다. 이들의 고분자 화합물(B)은 단독으로 사용해도 좋고, 2종 이상을 조합해서 사용해도 좋다.

[0177] 이하, 고분자 화합물(B1)의 구체예를 나타내지만, 이들에 한정되는 것은 아니다. 또한, 하기 예시 화합물 중 각 구조단위에 병기되는 수치(주쇄 반복단위에 병기되는 수치)는 상기 구조단위의 함유량[질량%: (wt%)로 기재]을 나타낸다. 측쇄의 반복 부위에 병기되는 수치는 상기 반복 부위의 반복수를 나타낸다.



[0178]



[0180]

[0181]

분산 조성물에 있어서의 고분자 화합물(B1)의 함유량은 분산 조성물의 전체 고형분 질량에 대하여 1질량%~90질량%가 바람직하고, 3질량%~70질량%가 보다 바람직하다. 또한, 중합성 조성물에 있어서의 고분자 화합물(B1)의 함유량으로서는 중합성 조성물의 전체 고형분 질량에 대하여 0.1질량%~50질량%가 바람직하고, 0.5질량%~30질량%가 보다 바람직하다.

[0182]

<(B2) 고분자 화합물(B1)과는 다른 수치>

[0183]

분산 조성물, 및 중합성 조성물은 고분자 화합물(B1)과는 다른 고분자 화합물(B2)(즉, 고분자 화합물(B1)에는 상당하지 않는 고분자 화합물)을 함유해도 좋다. 고분자 화합물(B2)의 중량 평균 분자량의 바람직한 범위는 고분자 화합물(B1)에서 설명한 것과 같다.

[0184]

고분자 화합물(B2)의 구체예로서는 BYK Chemie사 제작 「Disperbyk-101(상품명, 폴리아미드아민인산염), 107(상품명, 카르복실산 에스테르), 110(상품명, 산기를 포함하는 공중합물), 130(상품명, 폴리아미드), 180(상품명, 고분자 공중합물)」, 「BYK-P104, P105(상품명, 고분자량 불포화 폴리카르복실산), EFKA사 제작 「EFKA 4400, 4402(상품명, 변성 폴리아크릴레이트), 5010(폴리에스테르아미드), 5765(상품명, 고분자량 폴리카르복실산염), 6220(상품명, 지방산 폴리에스테르), 6745(상품명, 프탈로시아닌 유도체), 6750(상품명, 아조 안료 유도체)」, Ajinomoto Fine-Techno Co., Inc. 제작 AJISPER PB821, PB822」, KYOEISHA CHEMICAL CO., LTD 제작 「플로렌 TG-710(우레탄 올리고머)」, 「폴리플로 No.50E, No.300(상품명, 아크릴계 공중합체)」, Kusumoto Chemicals, Ltd. 제작 「DISPARLON KS-860, 873SN, 874, #2150(상품명, 지방족 다가 카르복실산), #7004(폴리에테르에스테르), DA-703-50, DA-705, DA-725」, Kao Corporation 제작 「테몰 RN, N(상품명, 나프탈렌술폰산 포르말린 중

축합물), 데몰 MS, C, SN-B(상품명, 방향족 술폰산 포르말린 중축합물), 「호모게늘 L-18(상품명, 고분자 폴리카르복실산)」, 「에플겐 920, 930, 935, 985(상품명, 폴리옥시에틸렌노닐페닐에테르)」, 「아세타민 86(스테아릴아민아세테이트)」, The Lubrizol Corporation 제작 「SOLSPERSE 5000(프탈로시아닌 유도체), 22000(상품명, 아조안료 유도체), 13240(폴리에스테르 아민), 3000, 17000, 27000(상품명, 말단부에 기능부를 갖는 고분자), 24000, 28000, 32000, 38500(그래프트형 고분자)」, Nikko Chemicals Co., Ltd. 제작 「NIKKOL T106(폴리옥시에틸렌소르비탄모노올리에이트), MYS-IEX(상품명, 폴리옥시에틸렌노스테아레이트)」 등을 들 수 있다. 또한, Kawaken Fine Chemicals Co.,Ltd. 제작 히노약트 T-8000E 등의 양성 분산제도 들 수 있다.

[0185] 분산 조성물은 고분자 화합물(B2)을 함유해도 함유하지 않아도 좋지만, 함유하는 경우 고분자 화합물(B2)의 함유량은 분산 조성물의 전체 고형분 질량에 대하여 0.5질량%~30질량%가 바람직하고, 1질량%~20질량%가 보다 바람직하다. 또한, 본 발명의 중합성 조성물은 고분자 화합물(B2)을 함유해도 함유하지 않아도 좋지만, 함유하는 경우 고분자 화합물(B2)의 함유량은 중합성 조성물의 전체 고형분 질량에 대하여 0.1질량%~50질량%가 바람직하고, 0.5질량%~30질량%가 보다 바람직하다.

[0186] <(C) 용매>

[0187] 본 발명의 분산 조성물 및 중합성 조성물은 (C) 용매를 함유한다. (C) 용매는 유기용매인 것이 바람직하다.

[0188] 유기용매의 예로서는 예를 들면, 아세톤, 메틸에틸케톤, 시클로hex산, 아세트산 에틸, 에틸렌디클로라이드, 테트라히드로푸란, 톨루엔, 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 에틸렌글리콜디메틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노에틸에테르, 아세틸아세톤, 시클로hex산온, 디아세톤알코올, 에틸렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 에틸렌글리콜에틸에테르아세테이트, 에틸렌글리콜모노이소프로필에테르, 에틸렌글리콜모노부틸에테르아세테이트, 3-메톡시프로판올, 메톡시메톡시에탄올, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 디에틸렌글리콜디에틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 3-메톡시프로필아세테이트, N,N-디메틸포름아미드, 디메틸술폰, γ -부티로락톤, 아세트산 에틸, 아세트산 부틸, 락트산 메틸, 락트산 에틸 등을 들 수 있지만 이들에 한정되지 않는다.

[0189] 용매는 1종 단독으로 사용해도 좋고, 2종 이상을 조합해서 사용해도 좋다. 용매를 2종 이상 조합해서 사용하는 경우, 특히 바람직하게는 상기 3-에톡시프로피온산 메틸, 3-에톡시프로피온산 에틸, 에틸셀로솔브아세테이트, 락트산 에틸, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 아세트산 부틸, 3-메톡시프로피온산 메틸, 2-헵탄온, 시클로hex산온, 에틸카르비톨아세테이트, 부틸카르비톨아세테이트, 프로필렌글리콜메틸에테르, 및 프로필렌글리콜메틸에테르아세테이트로부터 선택되는 2종 이상으로 구성된다.

[0190] 분산 조성물에 포함되는 (C) 용매의 양으로서는 분산 조성물의 전체량에 대하여 10질량%~80질량%인 것이 바람직하고, 20질량%~70질량%인 것이 보다 바람직하고, 30질량%~65질량%인 것이 더욱 바람직하다. 또한, 중합성 조성물에 포함되는 (C) 용매의 양으로서는 중합성 조성물의 전체량에 대하여 10질량%~90질량%인 것이 바람직하고, 20질량%~80질량%인 것이 보다 바람직하고, 25질량%~75질량%인 것이 더욱 바람직하다.

[0191] <(D) 중합성 화합물>

[0192] 중합성 조성물은 상기한 바와 같이 (D) 중합성 화합물을 함유한다. (D) 중합성 화합물은 적어도 1개의 부가 중합가능한 에틸렌성 불포화기를 갖고, 비점이 상압에서 100℃ 이상인 화합물이 바람직하다.

[0193] 적어도 1개의 부가 중합가능한 에틸렌성 불포화기를 갖고, 비점이 상압에서 100℃ 이상인 화합물로서는 예를 들면, 폴리에틸렌글리콜모노(메타)아크릴레이트, 폴리프로필렌글리콜모노(메타)아크릴레이트, 페녹시에틸(메타)아크릴레이트 등의 단관능의 아크릴레이트나 메타아크릴레이트; 폴리에틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 트리메틸올에탄트리(메타)아크릴레이트, 네오펜틸글리콜디(메타)아크릴레이트, 펜타에리스리톨트리(메타)아크릴레이트, 펜타에리스리톨테트라(메타)아크릴레이트, 디펜타에리스리톨헥사(메타)아크릴레이트, 헥산디올(메타)아크릴레이트, 트리메틸올프로판트리(아크릴로일옥시프로필)에테르, 트리(아크릴로일옥시에틸)이소시아누레이트, 글리세린이나 트리메틸올에탄 등의 다관능 알코올에 에틸렌옥사이드나 프로필렌옥사이드를 부가시킨 후 (메타)아크릴레이트화한 것, 펜타에리스리톨 또는 디펜타에리스리톨의 폴리(메타)아크릴레이트화한 것, 일본 특허 공고 소 48-41708호, 일본 특허 공고 소 50-6034호, 일본 특허 공개 소 51-37193호의 각 공보에 기재된 우레탄아크릴레이트류, 일본 특허 공개 소 48-64183호, 일본 특허 공고 소 49-43191호, 일본 특허 공고 소 52-30490호의 각 공보에 기재된 폴리에스테르아크릴레이트류, 에폭시 수지와 (메타)아크릴산의 반응 생성물인 에폭시아크릴레이트류 등의 다관능의 아크릴레이트나 메타아크릴레이트를 들 수 있다. 또한, Journal of the Adhesion Society of

Japan Vol.20, No.7, 300~308쪽에 광 경화성 모노머 및 올리고머로서 소개되어 있는 것도 사용할 수 있다.

- [0194] 또한, 일본 특허 공개 평 10-62986호 공보에 있어서 일반식(1) 및 일반식(2)으로서 그 구체예와 함께 기재된 상기 다관능 알코올에 에틸렌옥사이드나 프로필렌옥사이드를 부가시킨 후에 (메타)아크릴레이트화한 화합물도 사용할 수 있다.
- [0195] 그 중에서도 디펜타에리스리톨펜타(메타)아크릴레이트, 디펜타에리스리톨헥사(메타)아크릴레이트, 및 이들의 아크릴로일기가 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜 잔기를 통해 디펜타에리스리톨에 연결되어 있는 구조가 바람직하다. 이들의 올리고머 타입도 사용할 수 있다.
- [0196] 또한, 일본 특허 공고 소 48-41708호, 일본 특허 공개 소 51-37193호, 일본 특허 공고 평 2-32293호, 및 일본 특허 공고 평 2-16765호의 각 공보에 기재되어 있는 바와 같은 우레탄아크릴레이트류나, 일본 특허 공고 소 58-49860호, 일본 특허 공고 소 56-17654호, 일본 특허 공고 소 62-39417호, 및 일본 특허 공고 소 62-39418호의 각 공보 기재의 에틸렌옥사이드계 골격을 갖는 우레탄 화합물류도 바람직하다. 또한, 일본 특허 공개 소 63-277653호, 일본 특허 공개 소 63-260909호, 및 일본 특허 공고 평 1-105238호의 각 공보에 기재되는 분자 내에 아미노 구조나 술폰 구조를 갖는 부가 중합성 화합물류를 사용하는 것에 의해서는 감광 스피드가 매우 우수한 광 중합성 조성물을 얻을 수 있다. 시판품으로서는 우레탄 올리고머 UAS-10, UAB-140(상품명, NIPPON PAPER Chemicals CO., LTD 제작), UA-7200(Shin-Nakamura Chemical Co., Ltd. 제작, DPHA-40H(상품명, Nippon Kayaku Co., Ltd. 제작), UA-306H, UA-306T, UA-306I, AH-600, T-600, AI-600(상품명, KYOEISHA CHEMICAL CO., LTD 제작) 등을 들 수 있다.
- [0197] 또한, 산기를 갖는 에틸렌성 불포화 화합물류도 바람직하며, 시판품으로서는 예를 들면, TOAGOSEI CO., LTD. 제작의 카르복실기 함유 3관능 아크릴레이트인 TO-756, 및 카르복실기 함유 5관능 아크릴레이트인 TO-1382 등을 들 수 있다. 본 발명에 사용되는 중합성 화합물로서는 4관능 이상의 아크릴레이트 화합물이 보다 바람직하다.
- [0198] (D) 중합성 화합물은 1종 단독으로 사용해도 좋고, 2종 이상을 조합해서 사용해도 좋다. 2종 이상의 중합성 화합물을 조합해서 사용하는 경우, 그 조합 형태는 중합성 조성물에 요구되는 물성 등에 따라 적당히 설정할 수 있다. 중합성 화합물의 바람직한 조합 형태의 하나로서는 예를 들면, 상술한 다관능의 아크릴레이트 화합물로부터 선택한 2종 이상의 중합성 화합물을 조합하는 형태를 들 수 있고, 그 일례로서는 디펜타에리스리톨헥사아크릴레이트 및 펜타에리스리톨트리아크릴레이트의 조합을 들 수 있다.
- [0199] 본 발명의 중합성 조성물에 있어서의 (D) 중합성 화합물의 함유량은 중합성 조성물의 전체 고형분에 대하여 3질량%-55질량%가 바람직하고, 보다 바람직하게는 10질량%-50질량%이다.
- [0200] <(E) 중합개시제>
- [0201] 중합성 조성물은 상기한 바와 같이 (E) 중합개시제(바람직하게는 광 중합개시제)를 함유한다. (E) 중합개시제는 광이나 열에 의해 분해되고, 상술의 (D) 중합성 화합물의 중합을 개시, 촉진하는 화합물이며, 파장 300~500nm의 영역의 광에 대하여 흡수를 갖는 것이 바람직하다.
- [0202] (E) 중합개시제의 구체적인 예로서는 유기 할로젠화 화합물, 옥시디아졸 화합물, 카르보닐 화합물, 케탈 화합물, 벤조인 화합물, 유기과산화 화합물, 아조 화합물, 쿠마린 화합물, 아지드 화합물, 메탈로센 화합물, 유기 붕산 화합물, 디술폰산 화합물, 옥심 화합물(특히 옥심에스테르 화합물), 오늄염 화합물, 아실포스핀(옥사이드) 화합물을 들 수 있다. 보다 구체적인 예로서는 예를 들면, 일본 특허 공개 2006-78749호 공보의 단락번호 [0081]~[0100], [0101]~[0139] 등에 기재되는 중합개시제를 들 수 있다. 상기 중합개시제 중에서도 얻어지는 패턴의 형상을 양호화할 수 있다는 관점으로부터 옥심 화합물(특히, 옥심 에스테르 화합물)이 보다 바람직하다. 옥심 화합물로서는 Ciba Specialty Chemicals 제작 IRGACURE OXE01 및 OXE02가 바람직하다. OXE01과 OXE02에서는 마찬가지로의 효과가 얻어진다.
- [0203] 중합성 조성물에 있어서의 (E) 중합개시제의 함유량은 중합성 조성물의 전체 고형분 중 0.1질량%-30질량%인 것이 바람직하고, 1질량%-25질량%가 보다 바람직하고, 2질량%-20질량%가 더욱 바람직하다.
- [0204] [(F) 그 외의 첨가제]
- [0205] 중합성 조성물에는 본 발명의 분산 조성물, (D) 중합성 화합물, 및 (E) 중합개시제에 추가해서 목적에 따라 다양한 첨가제를 사용할 수 있다.
- [0206] (F-1) 바인더 폴리머

- [0207] 중합성 조성물에 있어서는 피막 특성 향상 등의 목적으로 필요에 따라 (F-1) 바인더 폴리머를 더 포함할 수 있다. (F-1) 바인더 폴리머로서는 선상 유기 폴리머를 사용하는 것이 바람직하다. 이러한 「선상 유기 폴리머」로서는 공지의 것을 임의로 사용할 수 있다. 바람직하게는 수 현상 또는 약 알칼리수 현상을 가능하게 하기 위해 물 또는 약 알칼리수에 가용성 또는 팽윤성인 선상 유기 폴리머가 선택된다. 선상 유기 폴리머는 피막 형성제로서 뿐만 아니라 물, 약 알칼리수, 또는 유기용제로 이루어지는 현상액(현상제)에 따라 선택 사용된다.
- [0208] 예를 들면, 수 가용성 유기 폴리머를 사용하면 수 현상이 가능해진다. 이러한 선상 유기 폴리머의 예로서는 측쇄에 카르복실산기를 갖는 라디컬 중합체, 예를 들면 일본 특허 공개 소 59-44615호, 일본 특허 공고 소 54-34327호, 일본 특허 공고 소 58-12577호, 일본 특허 공고 소 54-25957호, 일본 특허 공고 소 54-92723호, 일본 특허 공개 소 59-53836호, 일본 특허 공개 소 59-71048호에 기재되어 있는 것, 즉 카르복실기를 갖는 모노머를 단독 또는 공중합시킨 수지, 산 무수물을 갖는 모노머를 단독 또는 공중합시켜 산 무수물 유닛을 가수분해 또는 하프 에스테르화 또는 하프 아마이드화시킨 수지, 에폭시 수지를 불포화 모노카르복실산 및 산 무수물로 변형시킨 에폭시아크릴레이트 등을 들 수 있다. 카르복실기를 갖는 모노머의 예로서는 아크릴산, 메타크릴산, 이타콘산, 크로톤산, 말레산, 푸마르산, 4-카르복실스티렌 등을 들 수 있고, 산 무수물을 갖는 모노머의 예로서는 무수 말레산 등을 들 수 있다. 또한, 마찬가지로 측쇄에 카르복실산기를 갖는 산성 셀룰로오스 유도체도 예로서 들 수 있다. 이 외에 수산기를 갖는 중합체에 환상 산 무수물을 부기시킨 것 등이 유용하다..
- [0209] 또한, 일본 특허 공고 평 7-12004호, 일본 특허 공고 평 7-120041호, 일본 특허 공고 평 7-120042호, 일본 특허 공고 평 8-12424호, 일본 특허 공개 소 63-287944호, 일본 특허 공개 소 63-287947호, 일본 특허 공개 평 1-271741호, 일본 특허 출원 평 10-116232호 등에 기재되는 산기를 함유하는 우레탄계 바인더 폴리머는 강도가 매우 우수하므로 저노광 적성의 점에서 유리하다.
- [0210] 또한, 유럽 특허 제 993966호, 유럽 특허 제 1204000호, 일본 특허 공개 2001-318463호 등의 각 공보에 기재된 산기를 갖는 아세탈 변성 폴리비닐알코올계 바인더 폴리머는 막 강도, 현상성의 밸런스가 우수하여 바람직하다. 또한, 이 외에 수용성 선상 유기 폴리머로서 폴리비닐피롤리돈이나 폴리에틸렌옥사이드 등이 유용하다. 또한, 경화 피막의 강도를 올리기 위해서 알코올 가용성 나일론이나 2,2-비스-(4-히드록시페닐)-프로판과 에피클로로히드린의 폴리에테르 등도 유용하다.
- [0211] 특히, 이들 중에서도 [벤질(메타)아크릴레이트/(메타)아크릴산/필요에 따라 그 외의 부가 중합성 비닐 모노머] 공중합체, 및 [알릴(메타)아크릴레이트/(메타)아크릴산/필요에 따라 그 외의 부가 중합성 비닐 모노머] 공중합체는 막 강도, 감도, 현상성의 밸런스가 우수하여 바람직하다.
- [0212] 중합성 조성물에 사용되는 (F-1) 바인더 폴리머의 중량 평균 분자량은 현상 시의 패턴 박리 억제와 현상성의 관점으로부터 1,000~300,000인 것이 바람직하고, 1,500~250,000인 것이 보다 바람직하고, 2,000~200,000인 것이 더욱 바람직하고, 2,500~100,000인 것이 특히 바람직하다. (F-1) 바인더 폴리머의 수 평균 분자량에 대해서는 바람직하게는 1000 이상이며, 더욱 바람직하게는 1500~25만의 범위이다. (F-1) 바인더 폴리머의 다분산도(중량 평균 분자량/수 평균 분자량)은 1 이상이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 1.1~10의 범위이다. 여기서, (F-1) 바인더 폴리머의 중량 평균 분자량은 예를 들면, GPC에 의해 측정할 수 있다.
- [0213] 이들의 (F-1) 바인더 폴리머는 랜덤 폴리머, 블록 폴리머, 그래프트 폴리머 등 어느 것이어도 좋다.
- [0214] 본 발명에서 사용할 수 있는 (F-1) 바인더 폴리머는 종래 공지의 방법에 의해 합성할 수 있다. 합성할 때에 사용되는 용매로서는 예를 들면, 테트라히드로푸란, 에틸렌디클로라이드, 시클로헥산온 등을 들 수 있다. 이들 용매는 단독으로 또는 2종 이상 혼합해서 사용된다. 또한, (F-1) 바인더 폴리머를 합성할 때에 사용되는 라디컬 중합개시제로서는 아조계 개시제, 과산화물 개시제 등 공지의 화합물을 들 수 있다.
- [0215] 본 발명에 있어서 (F-1) 바인더 폴리머로서 측쇄에 이중결합을 갖는 알칼리 가용성 수지를 사용함으로써 특히 노광부의 경화성과 미노광부의 알칼리 현상성 쌍방을 향상시킬 수 있다. 측쇄에 이중결합을 갖는 알칼리 가용성 수지는 그 구조 그 중에 수지가 알칼리 가용이 되기 위한 산기와 적어도 1개의 불포화 이중결합을 가짐으로써 비화상부 제거성 등의 여러가지 성능을 향상시킨다. 이러한 구조를 갖는 수지는 일본 특허 공개 2003-262958호 공보에 상세히 기재되고, 여기에 기재된 수지를 본 발명에 있어서의 바인더 폴리머로서 사용할 수 있다.
- [0216] 또한 (F-1) 바인더 폴리머로서 카르도 수지를 사용할 수 있고, 에폭시 수지, 폴리에스테르 수지, 폴리카보네이트 수지, 아크릴 수지, 폴리에테르 수지, 폴리아미드 수지, 폴리우레아 수지, 및 폴리이미드 수지로 이루어지는 군으로부터 선택되고, 또한 플루오렌 골격을 갖는 카르도 수지가 바람직하다. 여기서, 카르도 수지란 분자 내에 카르도 구조(환상 구조를 구성하고 있는 4급 탄소 원자에 2개의 환상구조가 결합한 골격 구조)를 갖는 수지를

가리킨다. 보다 구체적으로는 일본 특허 공개 2011-170334호 공보의 [0046]~[0057]에 기재된 화합물을 사용할 수 있다.

[0217] 중합성 조성물에 있어서의 바인더 폴리머의 함유량은 조성물의 전체 고형분 중에 대하여 0.1질량%~25질량%인 것이 바람직하고, 차광층(11)의 박리 억제와 현상 잔사 억제 양립의 관점으로부터는 0.3질량%~20질량%인 것이 보다 바람직하고, 1.0~15질량%인 것이 더욱 바람직하다.

[0218] (F-2) 착색제

[0219] 중합성 조성물에는 소망의 차광성을 발현시키기 위해 공지의 유기 안료나 염료 등의 무기 안료 이외의 (F-2) 착색제를 병용하는 것이 가능하다.

[0220] 병용할 수 있는 (F-2) 착색제로서는 유기 안료에서는 예를 들면, 일본 특허 공개 2008-224982호 공보 단락 번호 [0030]~[0044]에 기재된 안료나, C.I. 피그먼트 그린 58, C.I. 피그먼트 블루 79의 C1 치환기를 OH로 변경한 것 등을 들 수 있고, 이들 중에서도 바람직하게 사용할 수 있는 안료로서 이하의 것을 들 수 있다. 단, 본 발명에 적용할 수 있는 (F-2) 착색제는 이들에 한정되는 것은 아니다.

[0221] C.I. 피그먼트 옐로우 11, 24, 108, 109, 110, 138, 139, 150, 151, 154, 167, 180, 185,

[0222] C.I. 피그먼트 오렌지 36, 38, 62, 64,

[0223] C.I. 피그먼트 레드 122, 150, 171, 175, 177, 209, 224, 242, 254, 255,

[0224] C.I. 피그먼트 바이올렛 19, 23, 29, 32,

[0225] C.I. 피그먼트 블루 15:1, 15:3, 15:6, 16, 22, 60, 66,

[0226] C.I. 피그먼트 그린 7, 36, 37, 58,

[0227] C.I. 피그먼트 블랙 1

[0228] 또한, (F-2) 착색제로서 사용가능한 염료의 예로서는 특별히 제한은 없고, 공지의 염료를 적당히 선택해서 사용할 수 있다. 예를 들면, 일본 특허 공개 소 64-90403호 공보, 일본 특허 공개 소 64-91102호 공보, 일본 특허 공개 평 1-94301호 공보, 일본 특허 공개 평 6-11614호 공보, 일본 특허 등록 2592207호, 미국 특허 제 4,808,501호 명세서, 미국 특허 제 5,667,920호 명세서, 미국 특허 제 5,059,500호 명세서, 일본 특허 공개 평 5-333207호 공보, 일본 특허 공개 평 6-35183호 공보, 일본 특허 공개 평 6-51115호 공보, 일본 특허 공개 평 6-194828호 공보, 일본 특허 공개 평 8-211599호 공보, 일본 특허 공개 평 4-249549호 공보, 일본 특허 공개 평 10-123316호 공보, 일본 특허 공개 평 11-302283호 공보, 일본 특허 공개 평 7-286107호 공보, 일본 특허 공개 2001-4823호 공보, 일본 특허 공개 평 8-15522호 공보, 일본 특허 공개 평 8-29771호 공보, 일본 특허 공개 평 8-146215호 공보, 일본 특허 공개 평 11-343437호 공보, 일본 특허 공개 평 8-62416호 공보, 일본 특허 공개 2002-14220호 공보, 일본 특허 공개 2002-14221호 공보, 일본 특허 공개 2002-14222호 공보, 일본 특허 공개 2002-14223호 공보, 일본 특허 공개 평 8-302224호 공보, 일본 특허 공개 평 8-73758호 공보, 일본 특허 공개 평 8-179120호 공보, 일본 특허 공개 평 8-151531호 공보 등에 기재된 색소를 들 수 있다.

[0229] 염료가 갖는 화학구조로서는 피라졸아조계, 아닐리노아조계, 트리페닐메탄계, 안트라퀴논계, 안트라피리돈계, 벤질리덴계, 옥소놀계, 피라졸로트리아졸아조계, 피리돈아조계, 시아닌계, 페노티아진계, 피롤로피라졸아조메탄계, 크산텐계, 프탈로시아닌계, 벤조피란계, 인디고계, 피로메텐계 등의 화학구조를 들 수 있다.

[0230] 중합성 조성물에 있어서의 (F-2) 착색제로서는 그 조성물이 필수로 함유하는 티탄블랙 입자와 조합한 경우에 경화성과 차광성을 양립할 수 있다는 관점으로부터 오렌지 안료, 적색 안료, 및 바이올렛 안료로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 유기 안료가 바람직하고, 가장 바람직하게는 적색 안료와의 조합이다.

[0231] 오렌지 안료, 적색 안료, 및 바이올렛 안료로서는 예를 들면 상기에서 예시한 「C.I. 피그먼트 오렌지」, 「C.I. 피그먼트 레드」, 「C.I. 피그먼트 바이올렛」에 속하는 각종 안료를 목적으로 하는 차광성에 따라 적당히 선택하면 좋다. 차광성 향상의 관점으로부터는 C.I. 피그먼트 바이올렛 29, C.I. 피그먼트 오렌지 36, 38, 62, 64, C.I. 피그먼트 레드 177, 254, 255 등이 바람직하다.

[0232] (F-3) 증감제

[0233] 중합성 조성물에는 (E) 중합개시제의 라디컬 발생 효율의 향상, 감광 과정의 장과장화의 목적으로 (F-3) 증감제를 함유하고 있어도 좋다. (F-3) 증감제로서는 사용되는 (E) 중합개시제를 전자 이동기구 또는 에너지 이동기구

에서 증감시키는 것이 바람직하다. (F-3) 증감제의 바람직한 예로서는 일본 특허 공개 2008-214395호 공보의 단락번호 [0085]~[0098]에 기재된 화합물을 들 수 있다.

[0234] (F-3) 증감제의 함유량은 감도와 보존 안정성의 관점으로부터 중합성 조성물의 전체 고형분에 대하여 0.1질량%~30질량%의 범위 내인 것이 바람직하고, 1~20질량%의 범위 내인 것이 보다 바람직하고, 2~15질량%의 범위 내인 것이 더욱 바람직하다.

[0235] (F-4) 중합금지제

[0236] 본 발명의 중합성 조성물에는 상기 조성물의 제조 중 또는 보존 중에 있어서 중합성 화합물의 불필요한 열 중합을 저지하기 위해 소량의 (F-4) 중합금지제를 첨가하는 것이 바람직하다. (F-4) 중합금지제로서는 공지의 열 중합방지제를 사용할 수 있고, 구체적으로는 하이드로퀴논, p-메톡시페놀, 디-t-부틸-p-크레졸, 피로갈롤, t-부틸카테콜, 벤조퀴논, 4,4'-티오비스(3-메틸-6-t-부틸페놀), 2,2'-메틸렌비스(4-메틸-6-t-부틸페놀), N-니트로소페닐히드록시아민 제 1 세류염 등을 들 수 있다. (F-4) 열 중합방지제의 함유량은 중합성 조성물의 전체 고형분에 대하여 약 0.01질량%~약 5질량%가 바람직하다.

[0237] 또한, 필요에 따라 산소에 의한 중합 저해를 방지하기 위해서 베헨산이나 베헨산 아마이드와 같은 고급 지방산 유도체 등을 첨가하고, 도포 후의 건조 과정에서 도포막의 표면에 고급 지방산 유도체 등을 편재시켜도 좋다. 고급 지방산 유도체의 첨가량은 전체 조성물의 약 0.5질량%~약 10질량%가 바람직하다.

[0238] (F-5) 밀착 향상제

[0239] 중합성 조성물에는 지지체 등의 경질 표면과의 밀착성을 향상시키기 위해서 (F-5) 밀착 향상제를 첨가할 수 있다. (F-5) 밀착 향상제로서는 실란계 커플링제, 티탄 커플링제 등을 들 수 있다.

[0240] 실란계 커플링제로서는 γ -메타크릴옥시프로필트리메톡시실란, γ -메타크릴옥시프로필트리에톡시실란, γ -아크릴옥시프로필트리메톡시실란, γ -아크릴옥시프로필트리에톡시실란, γ -메르캅토프로필트리메톡시실란, γ -아미노프로필트리에톡시실란, 페닐트리메톡시실란이 바람직하고, γ -메타크릴옥시프로필트리메톡시실란을 바람직하게 들 수 있다.

[0241] (F-5) 밀착 향상제의 함유량은 중합성 조성물의 전체 고형분 중 0.5질량%~30질량%인 것이 바람직하고, 0.7질량%~20질량%인 것이 보다 바람직하다.

[0242] 또한, 중합성 조성물을 적용해서 차광층(11)이 형성되는 기관 본체(5)가 유리체인 경우에는 감도 향상의 관점으로부터 (F-5) 밀착 향상제를 첨가하는 것이 바람직하다.

[0243] (F-6) 계면활성제

[0244] 중합성 조성물에는 도포성을 보다 향상시키는 관점으로부터 각종 계면활성제를 첨가해도 좋다. 계면활성제로서는 불소계 계면활성제, 비이온계 계면활성제, 양이온계 계면활성제, 음이온계 계면활성제, 실리콘계 계면활성제 등의 각종 계면활성제를 사용할 수 있다.

[0245] 특히, 중합성 조성물은 불소계 계면활성제를 함유함으로써 도포액으로서 조제했을 때의 액 특성(특히, 유동성)이 보다 향상되는 점에서 도포 두께의 균일성이나 액 절약성을 보다 개선할 수 있다. 즉, 불소계 계면활성제를 함유하는 중합성 조성물을 적용한 도포액을 사용하여 막 형성하는 경우에 있어서는 피도포면과 도포액의 계면장력을 저하시킴으로써 피도포면의 습윤성이 개선되고, 피도포면의 도포성이 향상된다. 이 때문에, 소량의 액량으로 수 μm 정도의 박막을 형성한 경우이어도 두께 불균일이 작은 균일 두께의 막 형성을 보다 바람직하게 행할 수 있는 점에서 유효하다.

[0246] 불소계 계면활성제 중의 불소 함유율은 3질량%~40질량%가 바람직하고, 보다 바람직하게는 5질량%~30질량%이며, 특히 바람직하게는 7질량%~25질량%이다. 불소 함유율이 이 범위 내인 불소계 계면활성제는 도포막의 두께의 균일성이나 액 절약성의 점에서 효과적이며, 중합성 조성물 중에 있어서의 용해성도 양호하다.

[0247] 불소계 계면활성제로서는 예를 들면, Megafac F171, 동 F172, 동 F173, 동 F176, 동 F177, 동 F141, 동 F142, 동 F143, 동 F144, 동(同)R30, 동 F437, 동 F475, 동 F479, 동 F482, 동 F554, 동 F780, 동 F781(이상, DIC Corporation 제작), FLUORAD FC430, 동 FC431, 동 FC171(이상, Sumitomo 3M Limited 제작), SURFLONS-382, 동 SC-101, 동 SC-103, 동 SC-104, 동 SC-105, 동 SC1068, 동 SC-381, 동 SC-383, 동 S393, 동 KH-40(이상, Asahi Glass Co., Ltd. 제작) 등을 들 수 있다.

- [0248] 비이온계 계면활성제로서 구체적으로는 글리세롤, 트리메틸올프로판, 트리메틸올에탄 및 그들의 에톡실레이트 및 프로폭실레이트(예를 들면, 글리세롤프로폭실레이트, 글리세린에톡실레이트 등), 폴리옥시에틸렌라우릴에테르, 폴리옥시에틸렌스테아릴에테르, 폴리옥시에틸렌올레일에테르, 폴리옥시에틸렌옥틸페닐에테르, 폴리옥시에틸렌노닐페닐에테르, 폴리에틸렌글리콜디라우레이트, 폴리에틸렌글리콜디스테아레이트, 소르비탄 지방산 에스테르(BASF사 제작의 Pluronic L10, L31, L61, L62, 10R5, 17R2, 25R2, Tetronic 304, 701, 704, 901, 904, 150R1, SOLSPERSE 20000(The Lubrizol Corporation 제작) 등을 들 수 있다.
- [0249] 양이온계 계면활성제로서 구체적으로는 프탈로시아닌 유도체(상품명: EFKA-745, MORISHITA & CO., LTD. 제작), 오르가노실록산 폴리머 KP341(Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. 제작), (메타)아크릴산계 (공)중합체 POLYFLOW No.75, No.90, No.95(KYOEISHA CHEMICAL CO., LTD), W001(Yusho Co., Ltd. 제작) 등을 들 수 있다.
- [0250] 음이온계 계면활성제로서 구체적으로는 W004, W005, W017(Yusho Co., Ltd. 제작) 등을 들 수 있다.
- [0251] 실리콘계 계면활성제로서는 예를 들면, Dow Corning Toray Co.,Ltd. 「도레이 실리콘 DC3PA」, 「도레이 실리콘 SH7PA」, 「도레이 실리콘 DC11PA」, 「도레이 실리콘 SH21PA」, 「도레이 실리콘 SH28PA」, 「도레이 실리콘 SH29PA」, 「도레이 실리콘 SH30PA」, 「도레이 실리콘 SH8400」, Momentive Performance Materials Inc. 제작 「TSF-4440」, 「TSF-4300」, 「TSF-4445」, 「TSF-4460」, 「TSF-4452」, Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. 제작 「KP341」, 「KF6001」, 「KF6002」, BYK Chemie 제작 「BYK307」, 「BYK323」, 「BYK330」 등을 들 수 있다.
- [0252] 계면활성제는 1종만을 사용해도 좋고, 2종 이상을 조합해도 좋다. 계면활성제의 첨가량은 본 발명의 중합성 조성물의 전체 질량에 대하여 0.001질량%~2.0질량%가 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.005질량%~1.0질량%이다.
- [0253] (F-7) 그 외의 첨가제
- [0254] 또한, 중합성 조성물은 증감 색소나 개시제의 방사선에 대한 감도를 한층 향상시키거나, 또는 산소에 의한 광중합성 화합물의 중합 저해를 억제하는 등의 목적으로 공중합제를 함유해도 좋다. 또한, 경화 피막의 물성을 개량하기 위해서 희석제, 가소제, 감지화제 등의 공지의 첨가제를 필요에 따라 첨가해도 좋다.
- [0255] <분산 조성물의 조제>
- [0256] 분산 조성물의 조제 형태는 특별히 제한되지 않지만 예를 들면, 흑색 착색제(A)로서의 티탄블랙, 분산제(B)로서의 고분자 화합물(B1), 및 (C) 용매를 교반기, 호모지나이저, 고압 유회 장치, 습식 분쇄기, 습식 분산기 등을 사용하여 분산 처리를 행함으로써 조제할 수 있다. 분산 처리는 2회 이상의 분산 처리(다단 분산)에 의해 행해도 좋다.
- [0257] <중합성 조성물의 조제>
- [0258] 중합성 조성물의 조제 형태에 대해서도 특별히 제한되지 않지만 예를 들면, 분산 조성물, (D) 중합성 화합물, (E) 중합개시제, 및 소망에 따라 병용되는 각종 첨가제를 혼합하여 조제할 수 있다.
- [0259] <차광층>
- [0260] 착색 패턴을 이루는 차광층(11)은 상술의 중합성 조성물을 사용하여 형성된 것이다. 이 중합성 조성물을 사용하여 형성된 착색 패턴은 잔사가 억제되어 평탄성을 양호화할 수 있다. 차광층(11)의 막 두께는 특별히 한정은 없지만, 본 발명에 의한 효과를 보다 효과적으로 얻는 관점으로부터는 건조 후의 막 두께로 0.2 μ m 이상 50 μ m 이하가 바람직하고, 0.5 μ m 이상 30 μ m 이하가 보다 바람직하고, 0.7 μ m 이상 20 μ m 이하가 더욱 바람직하다. 차광층(11)의 반사율(파장 800nm)은 5% 이하가 바람직하고, 3% 이하가 보다 바람직하고, 2% 이하가 더욱 바람직하고, 1% 이하가 특히 바람직하다. 차광층(11)의 표면 거칠기는 0.07 μ m 이상이 바람직하고, 0.55 μ m 이상이 보다 바람직하고, 0.55 μ m 이상 1.5 μ m 이하가 특히 바람직하다. 착색 패턴의 사이즈 (한 변의 길이)로서는 본 발명에 의한 효과를 보다 효과적으로 얻는 관점으로부터는 0.001mm 이상 5mm 이하가 바람직하고, 0.05mm 이상 4mm 이하가 보다 바람직하고, 0.1mm 이상 3.5mm 이하가 더욱 바람직하다.
- [0261] <차광층 및 그 제조 방법>
- [0262] 이어서, 유지 기관(10)의 제조 방법에 대하여 설명한다. 차광층(11)은 상기한 중합성 조성물을 사용하여 이루어지는 착색 패턴의 착색부를 이룬다. 이하의 유지 기관(10)의 제조 방법은 차광층(11)의 형성 방법을 포함한다.
- [0263] 차광층(11)의 형성 방법은 기관 본체(5)의 내벽면(5b)에 중합성 조성물인 도포액을 도포해서 도포막으로서의 중합성 조성물 층을 형성하는 공정(이하, 적당히 「중합성 조성물 층 형성 공정」이라고 약칭한다)과, 중합성 조

성물 층을 마스크를 통해 노광하는 공정 (이하, 적당히 「노광 공정」이라고 약칭한다)과, 노광 후의 중합성 조성물 층을 현상해서 착색 패턴을 형성하는 공정(이하, 적당히 「현상 공정」이라고 약칭한다)를 포함한다.

[0264] 구체적으로는 상술의 중합성 조성물을 직접 또는 다른 층을 통해 기판 본체(5)의 내벽면(5b)에 도포하고, 중합성 조성물 층을 형성하고(중합성 조성물 층 형성 공정), 소정의 마스크 패턴을 통해 노광하고, 광 조사된 도포막 부분만을 경화시키고(노광 공정), 현상액으로 현상함으로써(현상 공정) 패턴 형성 피막을 형성하고, 차광층(11)을 형성한 유지 기관(10)을 제조한다.

[0265] 이하, 유지 기관(10)의 제조 방법에 있어서의 각 공정에 대해서 도 4를 참조하면서 설명한다.

[0266] [중합성 조성물 층 형성 공정]

[0267] 중합성 조성물 층 형성 공정에서는 도 4의 (a), (b)에 나타내는 바와 같이 기판 본체(5)의 내벽면(5b)에 상술의 중합성 조성물(51)을 도포해서 중합성 조성물 층(52)을 형성한다. 중합성 조성물 층(52)은 적어도 차광층(11)이 형성되는 영역에 형성하면 좋다. 내벽면(5b)에는 필요에 따라 중합성 조성물 층(52)과의 밀착 개량, 물질의 확산 방지 또는 내벽면(5b)의 평탄화를 위해 언더코트를 형성해도 좋다.

[0268] 내벽면(5b)에의 중합성 조성물(51)의 도포 방법으로는 본 실시형태 및 후술의 각 실시형태에 있어서는 스프레이 코터(53)를 사용한 스프레이 코팅법을 사용하고 있다. 그러나, 스프레이 코팅법 대신에 스핀 코팅법, 슬릿 도포, 잉크젯법, 회전 도포, 유연 도포, 물 도포, 스크린 인쇄법 등의 각종 도포 방법을 적용할 수 있다.

[0269] 스프레이 코팅법의 경우에는 2회 이상이나 4회 이상 등의 복수회로 나누어 스프레이 코팅해도 좋다. 2회에 나누어 스프레이하는 경우에는 스프레이의 도포 압력(무화압)이나 스프레이 토출부와 기판 본체(5)의 거리 등을 변경해도 좋다.

[0270] 스프레이 코팅법에서는 중합성 조성물 층(52)의 반사율을 높일 수 있지만, 밀착성이 불충분해질 때가 있다. 그래서, 스프레이 코팅법에서는 도포 조건을 변경함으로써 중합성 조성물 층(52)을 구성하는 중합성 조성물 입자의 사이즈를 제어할 수 있다고 생각된다. 그래서, 중합성 조성물 입자의 사이즈가 작은 층을 1회째에 형성하고, 중합성 조성물 입자의 사이즈가 큰 층을 2회째에 형성한다. 이것에 의해 중합성 조성물 입자의 사이즈가 작은 층에서 밀착성을 확보하고, 중합성 조성물 입자의 사이즈가 큰 층에서 목표의 반사율을 달성할 수 있다. 즉, 밀착성을 담보하는 중합성 조성물 입자의 사이즈가 작은 층을 형성하는 공정과, 저반사율을 담보하는 중합성 조성물 입자의 사이즈가 큰 층(저반사층)을 형성하는 공정에 의해 본 발명의 목적을 더 달성할 수 있다. 중합성 조성물 입자의 사이즈는 상대적인 것이지만, 중합성 조성물 입자의 사이즈가 작은 것(소입자)은 중합성 조성물을 스프레이해서 피도포물에 부착하여 건조시켜 형성되는 중합성 조성물 입자의 평균 입경이 40 μm 이하인 것이 바람직하고, 20 μm 이하인 것이 보다 바람직하다. 하한값은 1 μm 정도이다. 또한, 중합성 조성물 입자의 사이즈가 큰 것(대입자)은 평균 입경이 50 μm 이상인 것이 바람직하고, 평균 입경이 70 μm 이상인 것이 보다 바람직하다. 상한값은 300 μm 정도이다. 여기서, 평균 입경이란 부착하여 건조시켜 형성되는 중합성 조성물 입자를 광학 현미경 사진으로 관찰하고, 임의의 20개의 입자의 평균값으로부터 구해진다.

[0271] 또한, 소입자를 형성하기 위해서는 스프레이 코터(53)의 무화압을 150kPa 이상으로 하는 것이 바람직하고, 350kPa 이상으로 하는 것이 보다 바람직하다. 상한값은 700kPa 정도이다. 대입자를 형성하기 위해서는 스프레이 코터(53)의 무화압을 130kPa 이하로 하는 것이 바람직하고, 100kPa이하로 하는 것이 보다 바람직하다. 하한값은 50kPa 정도이다.

[0272] 스프레이 코터(53)에 있어서의 중합성 조성물(51)의 토출부와 기판 본체(5)의 거리는 중합성 조성물 입자의 사이즈가 큰 층(저반사층)을 형성할 때에는 거리를 크게 하고(거리 B), 중합성 조성물 입자의 사이즈가 작은 층을 형성할 때에는 작게 한다(거리 S). 거리 B는 거리 S의 1.5배 이상이 바람직하고, 2배 이상이 보다 바람직하고, 3배 이상이 특히 바람직하다.

[0273] 또한, 중합성 조성물 층이 형성되는 부재는 유지 기관에 한정되는 것은 아니고 광의 반사 억제가 필요한 부재(피도포물)에도 적용할 수 있다.

[0274] 스프레이 코터(53)는 도포부(57)와, 기판 본체(5)가 재치되는 재치대(62)를 구비한다. 재치대(62)는 재치대 본체(62a)와 재치대 본체(62a)의 중앙에 고정된 회전축(62b)과, 회전 기구(62c)를 갖는다. 재치대 본체(62a)에는 기판 본체(5)가 재치되고, 이 기판 본체(5)의 내벽면(5b) 상에 도포부(57)로부터 중합성 조성물(51)이 공급된다(도 4의 (a) 참조). 그리고, 회전 기구(62c)에 의해 회전축(62b)이 둘레방향으로 회전함으로써 재치대 본체(62a)가 회전축(62b)과 일체로 회전한다. 이 회전에 의해 재치대 본체(62a) 상의 기판 본체(5)는 개구(5a)를 회

전중심으로 해서 회전한다. 이 회전 중에 도포부(57)로부터 내벽면(5b)을 향해 중합성 조성물(51)을 공급함으로써 내벽면(5b)의 전체 둘레에 걸쳐 중합체 조성물 층(52)이 형성된다(도 4의 (b) 참조).

[0275] 내벽면(5b)에 도포된 중합성 조성물은 통상 70℃ 이상 110℃ 이하에서 2분 이상 4분 이하 정도의 조건 하에서 건조되어 중합성 조성물 층(52)이 형성된다.

[0276] 도포부(57)의 크기 등에 따라서는 내벽면(5b)뿐만 아니라 도 4에 있어서의 기관 본체(5)의 상면이나 하면에도 중합성 조성물이 도포되어 버리는 경우가 있다. 이러한 경우에는 하기 노광 공정에 있어서는 후술과 같이 상면이나 하면 상에 도포되어 형성되어 버린 중합성 조성물 층을 덮는 마스크를 사용하면 좋다.

[0277] [노광 공정]

[0278] 노광 공정은 도 4의 (c)에 나타내는 바와 같이 중합성 조성물 층 형성 공정에 있어서 형성된 중합성 조성물 층(52)을 노광하고, 중합성 조성물 층을 경화시킨다. 광원(56)으로부터의 광이 조사되는 조사 부분(52a)이 차광층(11)이 된다.

[0279] 조사용 광원(56)로서는 본 실시형태에서는 고압 수은등으로 하고 있다. 이렇게, 노광은 방사선의 조사에 의해 행해지는 것이 바람직하고, 노광을 할 때에 사용할 수 있는 방사선으로서 특히 g선, h선, i선 등의 자외선이 바람직하게 사용되고, 고압 수은등이 보다 바람직하다. 조사 강도는 5mJ/cm² 이상 1500mJ/cm² 이하가 바람직하고, 10mJ/cm² 이상 1000mJ/cm² 이하가 보다 바람직하고, 10mJ/cm² 이상 800mJ/cm² 이하가 가장 바람직하다.

[0280] 상술한 바와 같이 마스크(도시하지 않음)를 사용하는 경우에는 광원(56)에 의해 마스크를 통해 중합성 조성물 층(52)을 노광하고, 중합성 조성물 층(52)의 광 조사된 부분만을 경화시킨다. 마스크는 중합성 조성물 층(52) 중 내벽면(5b) 상의 부분을 노정시킨 상태로 덮는다. 이 노정한 부분만이 광원(56)으로부터의 광이 조사되는 조사 부분이며, 이 조사 부분이 차광층(11)이 된다.

[0281] [현상 공정]

[0282] 마스크를 사용한 경우 등 내벽면(5b) 이외의 부분에도 중합성 조성물 층(52)이 형성된 경우에는 노광 공정에 있어서 알칼리 현상 처리(현상 공정)를 행하고, 노광 공정에 있어서의 비조사 부분을 알칼리성의 수용액(이하, 알칼리성 수용액이라고 칭한다)에 용출시킨다. 이것에 의해 도 4의 (d)에 나타내는 바와 같이 광 경화된 조사 부분만이 남고, 기관 본체(5)의 내벽면(5b) 상에 차광층(11)이 형성된다. 알칼리 수용액에의 비조사 부분의 용출은 예를 들면, 시판의 스피너·샤워 현상기를 사용하면 좋다.

[0283] 스피너·샤워 현상기(70)는 알칼리 수용액을 공급하는 공급부(도시하지 않음)와, 기관 본체(5)가 재치되는 재치대(72)를 구비한다. 재치대(72)는 재치대 본체(72a)와 재치대 본체(72a)의 중앙에 고정된 회전축(72b)과, 회전 기구(72c)를 갖는다. 재치대 본체(72a)에는 기관 본체(5)가 재치되고, 이 중합체 조성물 층(52) 상에 공급부로부터 알칼리 수용액이 공급된다. 그리고, 회전 기구(72c)에 의해 회전축(72b)이 둘레방향으로 회전함으로써 재치대 본체(72a)가 회전축(72b)과 일체로 회전함으로써 재치대 본체(72a) 상의 기관 본체(5)는 개구(5a)를 회전중심으로 하여 회전한다. 이 회전 중에 중합체 조성물 층(52)을 향해 알칼리 수용액을 공급함으로써 중합체 조성물 층(52) 중 비조사 부분이 알칼리 수용액에 용출되어 내벽면(5b) 상에만 차광층(11)이 형성된다(도 4의 (d) 참조). 현상액으로서의 유기 알칼리 수용액이 바람직하다. 현상 온도로서는 통상 20℃ 이상 30℃ 이하이며, 현상 시간은 20초 이상 90초 이하이다.

[0284] 알칼리성 수용액으로서 예를 들면, 무기계 현상액으로서 수산화나트륨, 수산화칼륨, 탄산 나트륨, 탄산수소나트륨, 규산 나트륨, 메타규산 나트륨, 유기 알칼리 현상액으로서 암모니아수, 에틸아민, 디에틸아민, 디메틸에탄올아민, 테트라메틸암모늄히드록시드, 테트라에틸암모늄히드록시드, 콜린, 피롤, 피페리딘, 1,8-디아자비시클로-[5,4,0]-7-운데센 등의 알칼리성 화합물을 농도가 0.001~10질량%, 바람직하게는 0.01~1질량%가 되도록 용해한 알칼리성 수용액을 들 수 있다. 알칼리성 수용액에는 예를 들면 메탄올, 에탄올 등의 수용성 유기용제나 계면활성제 등을 적당량 첨가할 수도 있다. 또한, 이러한 알칼리성 수용액으로 이루어지는 현상액을 사용한 경우에는 일반적으로 현상 후 순수로 세정(린스)한다.

[0285] 또한, 차광층(11)의 제조 방법에 있어서는 상술한 중합성 조성물 층 형성 공정, 노광 공정, 및 현상 공정을 행한 후에 필요에 따라 형성된 차광층(11)(예를 들면, 상술한 차광층이나 블랙 매트릭스)을 가열 및/또는 노광에 의해 경화되는 경화 공정을 포함하고 있어도 좋다. 가열에 의해 경화되는 경우, 순수로 수세한 후에 핫플레이트 상에서 200℃에서 5분간 경화 처리를 행한다.

[0286] 차광층(11)은 상술한 중합성 조성물에 의해 필터 본체(6)와의 높은 밀착성을 나타낸다. 또한, 경화한 중합성 조

성물은 내현상성이 우수하기 때문에 노광 감도가 우수하고, 노광부의 필터 본체(6)와의 밀착성이 양호하며, 또한 소망의 단면 형상을 부여하는 고해상도의 패턴을 형성할 수 있다.

[0287]

또한, 중합성 조성물 층(52)은 상술한 바와 같이 스핀 코트법에 의해서도 형성할 수 있다. 스핀 코트법은 스핀 코터에 의한 도포 방법이며, 스핀 코터(81)는 예를 들면, 도 5에 나타낸 바와 같이 기관 본체(5)가 재치되는 재치대(82)와, 도포 다이(83)를 구비한다. 재치대(82)는 재치대 본체(82a)와 재치대 본체(82a)의 중앙에 고정된 회전축(82b)과, 회전 기구(82c)를 갖는다. 재치대 본체(82a)에는 기관 본체(5)가 재치되고, 이 기관 본체(5) 상에 도포 다이(83)로부터 중합성 조성물(51)이 공급된다(도 5의 (a) 참조). 그리고, 회전 기구(82c)에 의해 회전축(82b)이 둘레방향으로 회전함으로써 재치대 본체(82a)가 회전축(82b)과 일체로 회전함으로써 기관 본체(5)는 개구(5a)를 회전중심으로 하여 회전한다. 이 회전 중에 중합성 조성물(51)을 도포 다이(83)로부터 기관 본체(5)의 내벽면에 공급함으로써 중합체 조성물 층(52)이 형성된다(도 5의 (b) 참조).

[0288]

이하, 본 발명을 더욱 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 그 주지를 넘지 않는 한, 이하의 실시예에 한정되는 것은 아니다. 또한, 특별히 언급되지 않는 한, 「부」 「%」는 질량 기준이다. 또한, 실온은 25℃를 가리킨다.

[0289]

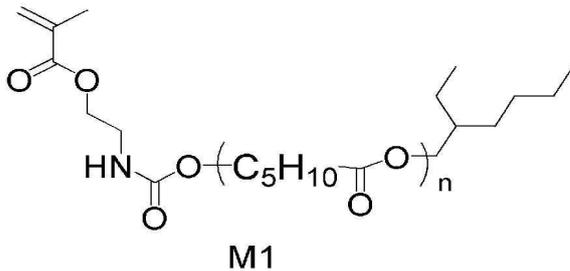
(실시예)

[0290]

<특정 수치 1의 합성>

[0291]

1000ml의 3구 플라스크에 ε-카프로락톤 600g, 2-에틸-1-헥산을 22.8g을 도입하고, 질소를 불어 넣으면서 교반했다. 모노부틸주석옥시드 0.1g 첨가하여 100℃로 가열했다. 8시간 후 가스크로마토그래피에서 원료가 소실된 것을 확인 후, 80℃까지 냉각했다. 2,6-디부틸-4-메틸페놀 0.1g 첨가한 후 2-메타크릴로일옥시에틸이소시아네이트 27.2g을 첨가했다. 5시간 교반한 후, ¹H-NMR에서 원료가 소실된 것을 확인 후, 실온까지 냉각하여 고체 형상의 전구체 M1(하기 구조)을 650g 얻었다. M1인 것은 ¹H-NMR, IR, 질량 분석에 의해 확인했다.

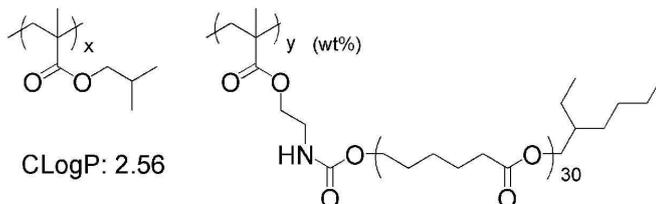


[0292]

[0293]

전구체 M1 80.0g, 메타크릴산 이소부틸 20.0g, 도데실메르캅탄 2.3g 및 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 233.3g을 질소 치환한 3구 플라스크에 도입하고, 교반기(Shinto Scientific Co., Ltd.: Three-One Motor)에서 교반하고, 질소를 플라스크 내에 흘리면서 가열하여 75℃까지 승온했다. 이것에 2,2-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴)(Wako Pure Chemical Industries, Ltd. 제작의 V-65)을 0.2g 첨가하여 75℃에서 2시간 가열 교반을 행했다. 2시간 후 V-65를 0.2g 더 첨가하고, 3시간 가열 교반한 후, 이하에 나타내는 특정 수치 1의 30% 용액을 얻었다. 또한, 특정 수치 1의 좌측의 구조단위에 부기한 ClogP값은 상기 구조단위에 대응하는 화합물(모노머)에 있어서의 ClogP값을 나타낸다. 특정 수치 1은 수지의 조성비가 x=20, y=80, 수소 원자를 제외한 그래프트 쇠의 원자수=257, 산가=0mgKOH/g, 중량 평균 분자량=22000이다.

특정 수치 1



[0294]

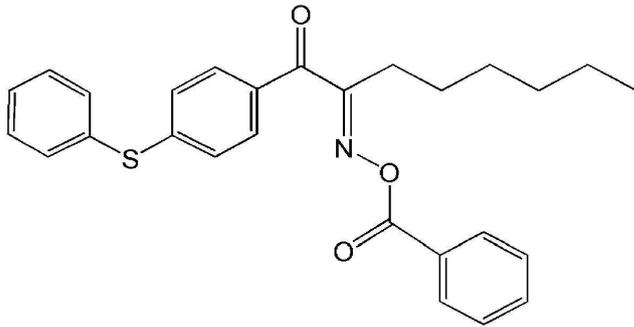
[0295]

<티탄블랙 분산물의 조제>

- [0296] - 티탄블랙 A-1의 제작 -
- [0297] 평균 입경 15nm의 산화티탄 MT-150A(상품명: TAYCA CORPORATION 제작)을 100g, BET 표면적 300m²/g의 실리카 입자 AEROPERL(등록상표) 300/30(Evonik 제작)을 25g, 및 분산제 Disperbyk 190(상품명: BYK Chemie사 제작)을 100g 칭량하고, 이온 전기 교환수 71g을 첨가해서 KURABO 제작 MAZERSTAR KK-400W를 사용하고, 공전 회전수 1360rpm, 자전 회전수 1047rpm으로 20분간 처리함으로써 균일한 혼합물수용액을 얻었다. 이 수용액을 석영 용기에 충전하고, 소형 로터리 킬른(가부시키가이샤 모토야마 제작)을 사용하여 산소 분위기 중에서 920℃로 가열한 후 질소로 분위기를 치환하고, 동 온도에서 암모니아 가스를 100ml/min으로 5시간 흘림으로써 질화 환원 처리를 실시했다. 종료 후 회수한 분말을 유발(乳鉢)로 분쇄하여 Si 원자를 포함하고, 분말 형상의 비표면적 73m²/g의 티탄블랙 A-1 [티탄블랙 입자 및 Si 원자를 포함하는 피분산체] 를 얻었다.
- [0298] 하기 조성 1에 나타내는 성분을 교반기(IKA사 제작 EUROSTAR)를 사용하고, 15분간 혼합해서 분산물 a를 얻었다.
- [0299] (조성 1)
- [0300] · 상기한 바와 같이 해서 얻어진 티탄블랙(A-1) . . . 25부
- [0301] · 특정 수지 1의 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 30질량% 용액
- [0302] . . . 25부
- [0303] · 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트(PGMEA)(용제) . . . 50부
- [0304] 얻어진 분산물 a에 대하여 KOTOBUKI INDUSTRIES CO.,LTD. 제작의 Ultra Apex Mill UAM015를 사용해서 하기 조건에서 분산 처리를 행하여 티탄블랙 분산물을 얻었다.
- [0305] (분산 조건)
- [0306] · 비즈 직경: φ 0.05mm
- [0307] · 비즈 충전율: 75체적%
- [0308] · 밀 주속: 8m/sec
- [0309] · 분산 처리하는 혼합액 양: 500g
- [0310] · 순환 유량(펌프 공급량): 13kg/hour
- [0311] · 처리액 온도: 25-30℃
- [0312] · 냉각수: 수돗물
- [0313] · 비즈 밀 환상 통로 내의 용적: 0.15L
- [0314] · 패스 횟수: 90패스
- [0315] <중합성 조성물의 조제>
- [0316] 하기 조성 A 중의 성분을 교반기로 혼합하여 중합성 조성물을 조제했다.
- [0317] (조성 A)
- [0318] · 벤질메타크릴레이트/아크릴산 공중합체 5.0부
- [0319] (조성비: 벤질메타크릴레이트/아크릴산 공중합체=80/20(질량%), 중량 평균 분자량: 25000; 바인더 폴리머)
- [0320] · 디펜타에리스리톨헥사아크릴레이트(중합성 화합물) 5.0부
- [0321] · 에톡시화 펜타에리스리톨테트라아크릴레이트(중합성 화합물) 2.0부
- [0322] · 상기 티탄블랙 분산물 70.0부
- [0323] · 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트(용제) 8.94부
- [0324] · 에틸-3-에톡시프로피오네이트(용제) 7.0부
- [0325] · 중합개시제: 하기에 기재된 화합물 1(BASF 제작 IRGACURE OXE01)

- [0326] 1.0부
- [0327] · 4-메톡시페놀(중합금지제) 0.01부
- [0328] · 3-메타크릴옥시프로필트리메톡시실란 1.0부
- [0329] (실란 커플링제)
- [0330] · Megafac F781(DIC Corporation 제작)(계면활성제) 0.05부

화합물 1



- [0331]
- [0332] <차광층의 형성>
- [0333] 상기한 바와 같이 해서 조제한 중합성 조성물(51)을 기판 본체(5)의 내벽면(5b)에 주지의 스프레이 코트법에 의해 도포했다. 이 후, 100℃의 핫플레이트를 사용하여 120초간 가열 처리(프리 베이킹)를 행함으로써 건조 막 두께가 1.5 μ m인 중합성 조성물 층을 형성했다. 이어서, i선 스텝퍼 노광 장치 FPA-3000i5+ (Canon Inc. 제작)을 사용하여 365nm의 파장에서 1000mJ/cm²의 노광량으로 노광했다. 또한, 중합성 조성물 층(52)은 기판 본체(5)의 상면 및 하면에도 형성되었으므로 이들의 부분을 덮는 마스크를 통해 노광을 행했다.
- [0334] 그 후, 조사된 중합성 조성물 층이 형성되어 있는 기판 본체(5)를 스핀·샤워 현상기(70)에 의해 현상했다. 사용한 스핀·샤워 현상기(70)는 Chemitronics Co., Ltd. 제작의 스핀·샤워 현상기(DW-30형)이다. 재치대 본체(72a)로서의 수평회전 테이블 상에 기판 본체(5)를 재치하고, 테트라메틸암모늄하이드록사이드 0.3% 수용액을 사용하여 23℃에서 90초간 퍼들 현상을 행했다. 이것에 의해 중합성 조성물 층(52)의 비조사 부분을 상기 수용액에 용출시켰다.
- [0335] 이어서 기판 본체(5)를 진공 척 방식으로 상술의 수평 회전 테이블에 고정하고, 회전 기구(72c)에 의해 회전수 50rpm으로 회전시키면서 그 회전중심의 상방으로부터 순수를 분출 노즐로부터 샤워 형상으로 공급해서 린스 처리를 행하고, 또한 순수로 수세한 후 핫플레이트 상에서 200℃에서 5분간 경화 처리를 행했다. 이것에 의해 기판 본체(5)의 내벽면(5b)에 차광층(11)이 형성된 유지 기판(10)을 제조했다.
- [0336] [실시에 1]~[실시에 4], [비교예 1], [비교예 2]
- [0337] 차광층(11)의 표면 거칠기를 측정식 막 두께계 DEKTAK150(VEECO사 제작)를 사용하여 측정했다. 또한, 차광층(11)의 반사율은 차광층(11)에 입사 각도 5°에서 300~1300nm의 적외광을 입사하고, Hitachi High-Technologies Corporation 제작 분광기 UV4100(상품명)에 의해 측정했다.
- [0338] 실시예 1에서는 상기 중합성 조성물을 스프레이 코트법에 의해 내벽면(5b)에 도포하고, 그 때의 도포 조건을 스캔 횟수=4회, 스캔 스피드=150mm/s, 척 온도(기판 본체(5)를 유지하는 척에 가해지는 온도)=50℃, 액압=1.5bar, 스프레이 노즐 높이는 17cm로 했다. 그리고, 내벽면(5b)의 표면 거칠기 및 반사율의 측정 결과에 의거하여 평가를 판정했다. 이하, 실시예 1에 대하여 실시예 2에서는 스프레이 노즐 높이는 12cm, 실시예 3에서는 스프레이 노즐 높이는 5cm로 했다. 그 외의 조건은 실시예 1과 동일하게 했다. 또한, 실시예 4에서는 상기 중합성 조성물을 내벽면(5b)에 도포한 후, 기판 본체(5)를 회전시키므로써 박막을 형성하는 스핀 코트법에 의해 차광층(11)을 형성했다. 그 때의 회전 조건을 제 1 스텝: 300rpm으로 5초 회전, 제 2 스텝: 1000rpm으로 20초 회전으로 했다. 또한, 비교예 1에서는 중합성 조성물을 기판 본체(5)의 내벽면(5b)에 도포하지 않고, 비교예 2에서는 Cr(크롬)을 증착에 의해 기판 본체(5)의 내벽면(5b)에 도포했다. 이 실험의 결과를 도 6에 나타낸다.
- [0339] 평가 결과로서, A-D로 평가했다. 평가 A가 가장 평가가 높고, 순차적으로 평가 B, 평가 C가 되고, 평가 D가 가

장 평가가 낮다. 평가 A-C는 차광층(11)의 차광 성능으로서 허용할 수 있는 레벨이며, 평가 D는 차광층(11)의 차광 성능으로서 허용할 수 없는 레벨이다.

[0340] 본 실험의 결과, 실시예 1은 평가 A, 실시예 2 및 4는 평가 B, 실시예 3은 평가 C가 되고, 모두 차광층(11)의 차광 성능으로서 허용할 수 있는 레벨이었다. 이러한 차광층(11)이 형성된 유지 기관(10)을 갖는 고체 활상 장치(2)를 디지털 카메라에 탑재한 경우에는 차광층(11)에서 유해광(HR)이 차광된다. 이것에 의해 이미지 센서(3)에의 유해광의 입사가 억제되고, 플래어나 고스트의 발생이 억제된다. 또한, 상기 이외에서도 다양한 실험을 행한 결과, 표면 거칠기가 1.5 μ m인 차광층(11)이어도 차광 성능으로서 문제없는 레벨이었다. 즉, 표면 거칠기는 0.55~1.5 μ m인 것이 바람직하다. 또한, 실시예 1~4의 실험 결과로부터 스프레이 노즐 높이가 표면 거칠기 및 반사율에 크게 영향을 주는 것을 알 수 있고, 스프레이 노즐 높이가 높을수록 표면 거칠기가 크고, 반사율이 낮아지는 것을 알 수 있었다.

[0341] 비교예 1 및 2에서는 표면 거칠기가 매우 작고, 반사율도 매우 크기 때문에 차광 성능으로서 허용할 수 없는 레벨이었다. 이러한 유지 기관을 갖는 고체 활상 장치를 디지털 카메라에 탑재한 경우에는 차광층에서 유해광을 차광할 수 없어 플래어가 많이 발생한다. 또한, 실시예 1~4 및 비교예 1, 2와 동일한 조건에서 복수회 실험을 행한 결과, 마찬가지로의 실험 결과를 얻었다.

[0342] 또한, 실시예 1~3에서는 스캔 횟수=2~6회, 스캔 스피드=100~200mm/s, 척 온도=25~70 $^{\circ}$ C, 액압=1~2bar의 범위로 변경한 경우이어도 마찬가지로의 실험 결과를 얻었다. 또한, 실시예 1~3에서는 각각 스프레이 노즐 높이가 15~20cm, 10~15cm, 2.5~10cm의 범위로 변경한 경우이어도 마찬가지로의 실험 결과를 얻었다.

[0343] 또한, 실시예 4에서는 제 2 스텝을 500~2000rpm의 범위로 변경한 경우이어도 마찬가지로의 실험 결과를 얻었다.

[0344] 또한, 상기 실시형태에서는 세라믹제의 고체 활상 소자용 유지 기관(10)을 사용하고 있지만, 이것에 한정되는 일 없고 수지 기관이나 금속 기관을 사용해도 좋다.

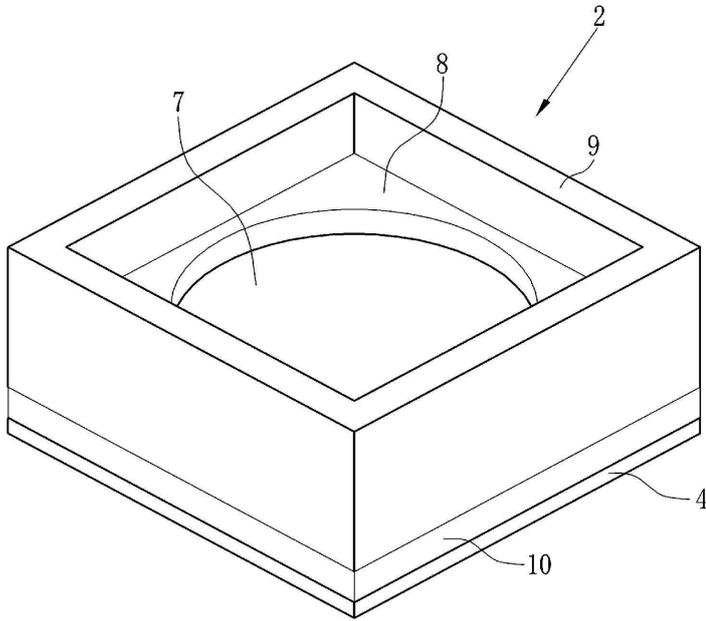
[0345] 또한, 상기 실시형태에서는 IR 커트 필터(6)로서 유리에 반사막이 형성된 것을 사용하고 있지만, 이것에 한정되는 일 없고 로우 패스 필터를 사용해도 좋다.

[0346] [실시예 10]

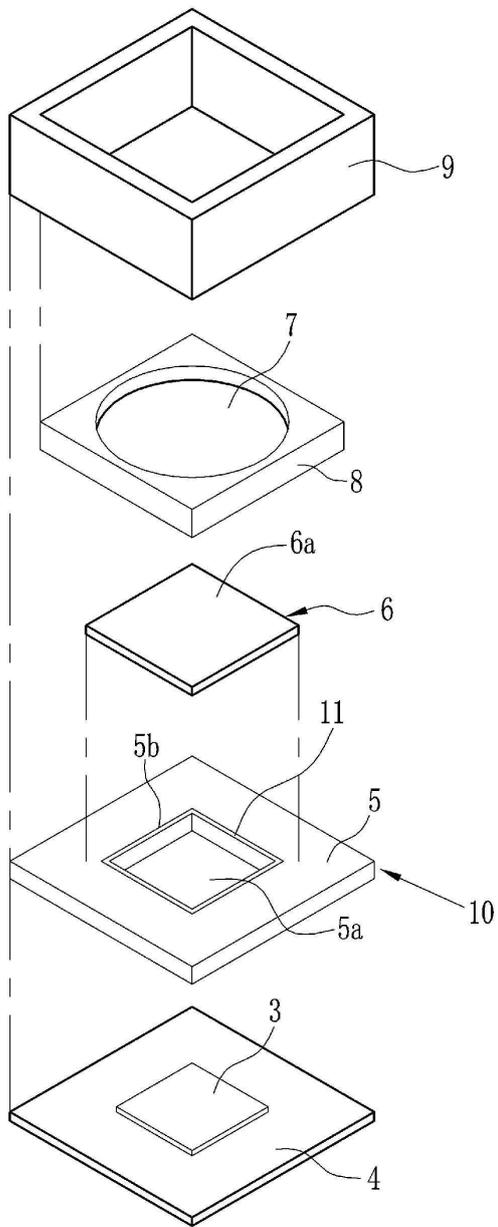
[0347] 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 기관 본체(5)에 차광층(11)을 형성했다. 또한, 실시예 10에서는 스프레이의 무화압을 하기와 같이 변경하고, 중합성 조성물 입자의 사이즈가 작은 층(무화압 400kPa, 중합성 조성물 입자의 평균 입경 15 μ m)을 최초로 형성하고, 이어서 중합성 조성물 입자의 사이즈가 큰 층(무화압 100kPa, 중합성 조성물 입자의 평균 입경 80 μ m)을 형성했다. 그 결과, 크로스 커트 시험에서 박리가 거의 확인되지 않아 밀착성이 우수한 것을 확인할 수 있었다.

도면

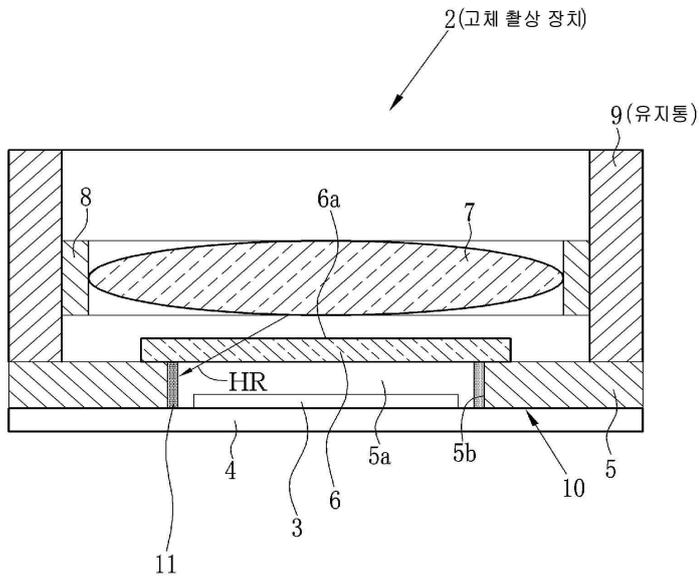
도면1



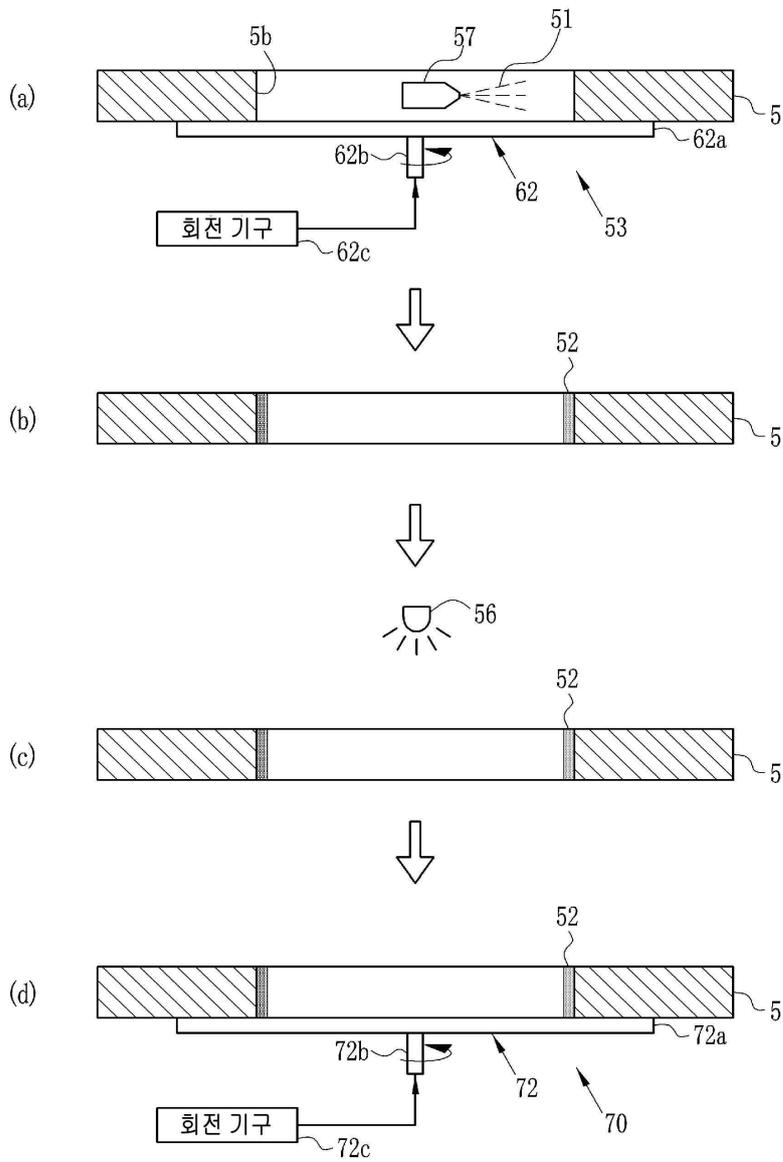
도면2



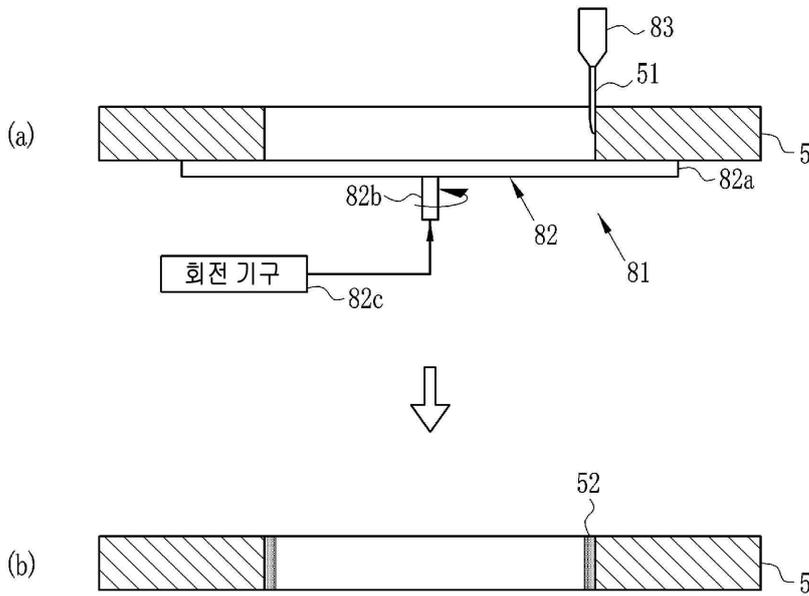
도면3



도면4



도면5



도면6

	도포층	도포 방법	도포 조건	표면 거칠기 (μm)	반사율(%)	평가
실시에 1	중합성 조성물	스프레이	조건 1	1	1	A
실시에 2	중합성 조성물	스프레이	조건 2	0.8	2	B
실시에 3	중합성 조성물	스프레이	조건 3	0.55	4	C
실시에 4	중합성 조성물	스핀	—	0.65	2	B
비교예 1	없음	—	—	0.02	10	D
비교예 2	Cr(크롬)	증착	증착	0.01	35	D

조건 1: 스캔 횟수=4회, 스캔 스피드=150mm/s, 척 온도=50°C, 액압=1.5bar, 스프레이 노즐 높이=17cm

조건 2: 스캔 횟수=4회, 스캔 스피드=150mm/s, 척 온도=50°C, 액압=1.5bar, 스프레이 노즐 높이=12cm

조건 3: 스캔 횟수=4회, 스캔 스피드=150mm/s, 척 온도=50°C, 액압=1.5bar, 스프레이 노즐 높이=5cm