

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5689691号
(P5689691)

(45) 発行日 平成27年3月25日(2015.3.25)

(24) 登録日 平成27年2月6日(2015.2.6)

(51) Int.Cl.		F I			
HO 1 L	27/14	(2006.01)	HO 1 L	27/14	D
GO 2 B	5/20	(2006.01)	GO 2 B	5/20	1 O 1
GO 3 F	7/004	(2006.01)	GO 3 F	7/004	5 O 5
			GO 3 F	7/004	5 O 4

請求項の数 16 (全 58 頁)

(21) 出願番号	特願2011-3444 (P2011-3444)	(73) 特許権者	306037311
(22) 出願日	平成23年1月11日(2011.1.11)		富士フイルム株式会社
(65) 公開番号	特開2012-109506 (P2012-109506A)		東京都港区西麻布2丁目26番30号
(43) 公開日	平成24年6月7日(2012.6.7)	(74) 代理人	100079049
審査請求日	平成25年5月31日(2013.5.31)		弁理士 中島 淳
(31) 優先権主張番号	特願2010-79779 (P2010-79779)	(74) 代理人	100084995
(32) 優先日	平成22年3月30日(2010.3.30)		弁理士 加藤 和詳
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(74) 代理人	100099025
(31) 優先権主張番号	特願2010-234680 (P2010-234680)		弁理士 福田 浩志
(32) 優先日	平成22年10月19日(2010.10.19)	(72) 発明者	久保田 誠
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社社内
		審査官	溝本 安展

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 チタンブラック分散物、感光性樹脂組成物、遮光膜及びその製造方法、並びに固体撮像素子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) チタンブラック粒子、(B) 分散剤、及び(C) 有機溶媒を含有し、
前記(A) チタンブラック粒子からなる被分散体の90%以上が30nm以下の粒径を有し、

一方の面に撮像素子部を有し他方の面に前記撮像素子部と電氣的に接続された金属電極を有するシリコン基板の他方の面に、前記金属電極の少なくとも1部が露出するようにパターンニングされて設けられ赤外光を遮光する遮光膜の形成に用いられるチタンブラック分散物。

【請求項2】

前記(A) チタンブラック粒子からなる被分散体の95%以上が30nm以下の粒径を有する請求項1に記載のチタンブラック分散物。

【請求項3】

前記金属電極が、Cu、Au、Al、Ni、W、Pt、Mo、Cu化合物、W化合物、又はMo化合物からなる請求項1又は請求項2に記載のチタンブラック分散物。

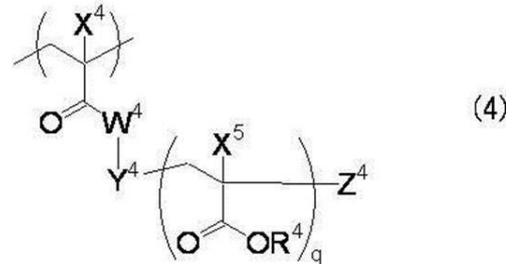
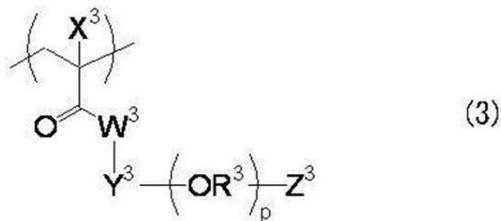
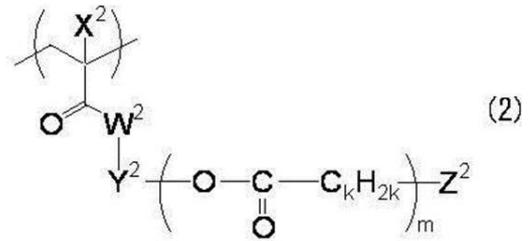
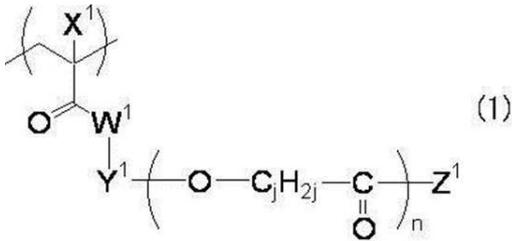
【請求項4】

前記分散剤が、水素原子を除いた原子数が40~10000の範囲であるグラフト鎖を有するグラフト共重合体である請求項1~請求項3のいずれか1項に記載のチタンブラック分散物。

【請求項5】

前記グラフト共重合体が、下記式(1)~式(4)のいずれかで表される構造単位を少なくとも含む請求項4に記載のチタンブラック分散物。

【化1】



〔式(1)~式(4)において、 W^1 、 W^2 、 W^3 、及び W^4 はそれぞれ独立に酸素原子或いはNHを表し、 X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 、及び X^5 はそれぞれ独立に水素原子或いは1価の有機基を表し、 Y^1 、 Y^2 、 Y^3 、及び Y^4 はそれぞれ独立に2価の連結基を表し、 Z^1 、 Z^2 、 Z^3 、及び Z^4 はそれぞれ独立に1価の有機基を表す。 R^3 は分岐又は直鎖のアルキレン基を表す。 R^4 は水素原子又は1価の有機基を表し、 R^4 としては共重合体中に構造の異なる R^4 を混合して用いても良い。 n 、 m 、 p 、及び q はそれぞれ独立に1から500の整数である。 j 及び k はそれぞれ独立に2~8の整数を表す。〕

【請求項6】

前記グラフト共重合体が、前記式(1)~式(4)のいずれかで表される構造単位を、該グラフト共重合体の総質量に対し質量換算で、10%~90%の範囲で含む請求項5に記載のチタンブラック分散物。

【請求項7】

請求項1~請求項6のいずれか1項に記載のチタンブラック分散物、(D)光重合性化合物、及び(E)光重合開始剤を含有し、

一方の面に撮像素子部を有し他方の面に前記撮像素子部と電氣的に接続された金属電極を有するシリコン基板の他方の面に、前記金属電極の少なくとも1部が露出するようにパターンニングされて設けられ赤外光を遮光する遮光膜の形成に用いられる感光性樹脂組成物。

【請求項8】

前記金属電極が、Cu、Au、Al、Ni、W、Pt、Mo、Cu化合物、W化合物、又はMo化合物からなる請求項7に記載の感光性樹脂組成物。

【請求項9】

一方の面に撮像素子部を有し他方の面に前記撮像素子部と電氣的に接続された金属電極を有するシリコン基板の他方の面に、請求項7に記載の感光性樹脂組成物を用い、前記金属電極の少なくとも1部が露出するようにパターンニングされて形成された遮光膜。

【請求項10】

前記金属電極が、Cu、Au、Al、Ni、W、Pt、Mo、Cu化合物、W化合物、又はMo化合物からなる請求項9に記載の遮光膜。

【請求項11】

請求項7に記載の感光性樹脂組成物を、一方の面に撮像素子部を有し他方の面に前記撮

10

20

30

40

50

像素子部と電氣的に接続された金属電極を有するシリコン基板の他方の面に塗布して感光性層を形成する工程と、前記感光性層をパターン状に露光する工程と、露光後の前記感光性層を現像して前記金属電極の少なくとも1部が露出するパターンを形成する工程と、を有する遮光膜の製造方法。

【請求項12】

前記金属電極が、Cu、Au、Al、Ni、W、Pt、Mo、Cu化合物、W化合物、又はMo化合物からなる請求項11に記載の遮光膜の製造方法。

【請求項13】

前記金属電極が、Cu又はCu化合物からなる請求項11に記載の遮光膜の製造方法。

【請求項14】

一方の面に撮像素子部を有するシリコン基板と、前記シリコン基板の他方の面に設けられ、前記撮像素子部と電氣的に接続された金属電極と、

前記シリコン基板の前記金属電極が設けられた面に設けられ、前記金属電極の少なくとも1部が露出するようにパターンニングされた請求項9に記載の遮光膜と、を有する固体撮像素子。

【請求項15】

前記金属電極が、Cu、Au、Al、Ni、W、Pt、Mo、Cu化合物、W化合物、又はMo化合物からなる請求項14に記載の固体撮像素子。

【請求項16】

前記金属電極が、Cu又はCu化合物からなる請求項14に記載の固体撮像素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、チタンブラック分散物、感光性樹脂組成物、遮光膜及びその製造方法、並びに固体撮像素子に関する。

【背景技術】

【0002】

CCD (Charge Coupled Device) イメージセンサやCMOS (Complementary Metal-Oxide Semiconductor) イメージセンサなどの固体撮像素子には、ノイズ発生防止、画質の向上等を目的として遮光膜が設けられる。

【0003】

固体撮像素子用の遮光膜を形成するための組成物としては、カーボンブラックやチタンブラック等の黒色色材を含有する感光性樹脂組成物が知られている。

具体的には、光学濃度の向上等を目的として、特定のX線回折ピーク強度比を有するチタンブラックを含む感光性樹脂組成物(例えば、特許文献1~2参照)や、特定の窒素濃度や特定の結晶子径を有するチタンブラックを含む感光性樹脂組成物(例えば、特許文献3~5参照)が検討されている。

【0004】

また、薄膜で高い遮光性を得ることを目的として、チタンブラックと樹脂成分とを含有する遮光膜形成用組成物が開示されている(例えば、特許文献6参照)。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特許第3724269号公報

【特許文献2】国際公開第2005/037926号パンフレット

【特許文献3】特開2006-182627号公報

【特許文献4】特開2006-206891号公報

【特許文献5】特開2006-209102号公報

【特許文献6】特開2007-115921号公報

10

20

30

40

50

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

近年、固体撮像素子の小型化や薄型化、高感度化に伴い、一方の面に撮像素子部を有するシリコン基板の他方の面側から該シリコン基板に入射される赤外光を遮光する要求が強くなっている。

その理由は、固体撮像素子の基体であるシリコン基板が赤外光に対し高い透過率を示すためであり、更に、固体撮像素子に備えられる撮像素子が可視光に対してだけでなく赤外光に対しても感度を示すためである。

【0007】

このような状況下、カーボンブラックを用いた遮光膜は赤外光の透過率が高いため、上記要求を満足するとは言い難い。これに対し、チタンブラックを用いた遮光膜は、赤外光の透過率が低く、赤外遮光能に優れるため、上記要求を満たす遮光膜として好適ではある。

しかしながら、本発明者の検討により、チタンブラックを含む分散物や感光性樹脂組成物を用いて遮光膜を形成する際、該遮光膜の形成領域外における感光性樹脂組成物由来の残渣物が残りやすいことが明らかとなった。

【0008】

本発明は上記に鑑みなされたものであり、以下の目的を達成することを課題とする。

即ち、本発明の目的は、赤外遮光能に優れた遮光膜を形成でき、該遮光膜の形成の際、該遮光膜の形成領域外における残渣物を低減できる感光性樹脂組成物を提供すること、及び、該感光性樹脂組成物に用いるチタンブラック分散物を提供することである。

また、本発明の目的は、赤外遮光能に優れた遮光膜を提供すること、及び、赤外遮光能に優れた遮光膜を形成でき、該遮光膜を形成する際、該遮光膜の形成領域外における残渣物を低減できる遮光膜の製造方法を提供することである。

また、本発明の目的は、赤外光によるノイズが低減され、残渣物によるノイズが低減された固体撮像素子を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0009】

前記課題を解決するための手段は以下の通りである。

< 1 > (A) チタンブラック粒子、(B) 分散剤、及び(C) 有機溶媒を含有し、

前記(A) チタンブラック粒子からなる被分散体の90%以上が30nm以下の粒径を有し、

一方の面に撮像素子部を有し他方の面に前記撮像素子部と電氣的に接続された金属電極を有するシリコン基板の他方の面に、前記金属電極の少なくとも1部が露出するようにパターニングされて設けられ赤外光を遮光する遮光膜の形成に用いられるチタンブラック分散物。

< 2 > 前記(A) チタンブラック粒子からなる被分散体の95%以上が30nm以下の粒径を有する< 1 >に記載のチタンブラック分散物。

< 3 > 前記金属電極が、Cu、Au、Al、Ni、W、Pt、Mo、Cu化合物、W化合物、又はMo化合物からなる< 1 >又は< 2 >に記載のチタンブラック分散物。

< 4 > 前記分散剤が、水素原子を除いた原子数が40~10000の範囲であるグラフト鎖を有するグラフト共重合体である< 1 >~< 3 >のいずれか1項に記載のチタンブラック分散物。

【0010】

< 5 > 前記グラフト共重合体が、少なくとも下記式(1)~式(4)のいずれかで表される構造単位を含む< 4 >に記載のチタンブラック分散物。

【0011】

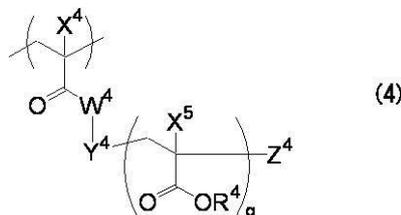
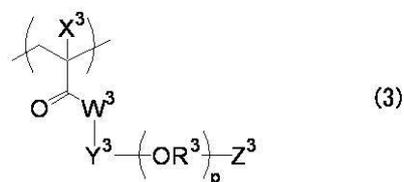
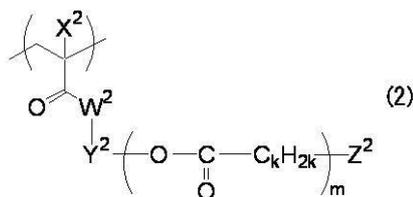
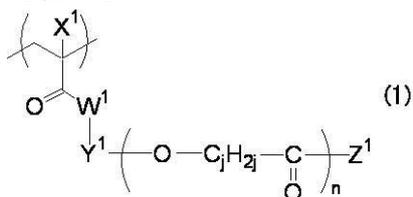
10

20

30

40

【化1】



10

【0012】

〔式(1)～式(4)において、 W^1 、 W^2 、 W^3 、及び W^4 はそれぞれ独立に酸素原子
 或いはNHを表し、 X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 、及び X^5 はそれぞれ独立に水素原子或いは
 1価の有機基を表し、 Y^1 、 Y^2 、 Y^3 、及び Y^4 はそれぞれ独立に2価の連結基を表し
 、 Z^1 、 Z^2 、 Z^3 、及び Z^4 はそれぞれ独立に1価の有機基を表す。 R^3 は分岐又は直
 鎖のアルキレン基を表す。 R^4 は水素原子又は1価の有機基を表し、 R^4 としては共重合
 体中に構造の異なる R^4 を混合して用いても良い。 n 、 m 、 p 、及び q はそれぞれ1から
 500の整数である。 j 及び k は、それぞれ独立に、2～8の整数を表す。〕

20

【0013】

<6> 前記グラフト共重合体が、前記式(1)～式(4)のいずれかで表される構造単
 位を、該グラフト共重合体の総質量に対し質量換算で、10%～90%の範囲で含む<5
 >に記載のチタンブラック分散物。

<7> <1>～<6>のいずれか1項に記載のチタンブラック分散物、(D)光重合性
 化合物、及び(E)光重合開始剤を含有し、

一方の面に撮像素子部を有し他方の面に前記撮像素子部と電気的に接続された金属電極
 を有するシリコン基板の他方の面に、前記金属電極の少なくとも1部が露出するようにパ
 ターニングされて設けられ赤外光を遮光する遮光膜の形成に用いられる感光性樹脂組成物

30

<8> 前記金属電極が、Cu、Au、Al、Ni、W、Pt、Mo、Cu化合物、W化
 合物、又はMo化合物からなる<7>に記載の感光性樹脂組成物。

<9> 一方の面に撮像素子部を有し他方の面に前記撮像素子部と電気的に接続された金
 属電極を有するシリコン基板の他方の面に、<7>に記載の感光性樹脂組成物を用い、前
 記金属電極の少なくとも1部が露出するようにパターンニングされて形成された遮光膜。

<10> 前記金属電極が、Cu、Au、Al、Ni、W、Pt、Mo、Cu化合物、W
 化合物、又はMo化合物からなる<9>に記載の遮光膜。

<11> <7>に記載の感光性樹脂組成物を、一方の面に撮像素子部を有し他方の面に
 前記撮像素子部と電気的に接続された金属電極を有するシリコン基板の他方の面に塗布し
 て感光性層を形成する工程と、前記感光性層をパターン状に露光する工程と、露光後の前
 記感光性層を現像して前記金属電極の少なくとも1部が露出するパターンを形成する工程
 と、を有する遮光膜の製造方法。

40

<12> 前記金属電極が、Cu、Au、Al、Ni、W、Pt、Mo、Cu化合物、W
 化合物、又はMo化合物からなる<11>に記載の遮光膜の製造方法。

<13> 前記金属電極が、Cu又はCu化合物からなる<11>に記載の遮光膜の製造
 方法。

【0014】

<14> 一方の面に撮像素子部を有するシリコン基板と、

50

前記シリコン基板の他方の面に設けられ、前記撮像素子部と電氣的に接続された金属電極と、

前記シリコン基板の前記金属電極が設けられた面に設けられ、前記金属電極の少なくとも1部が露出するようにパターンニングされた< 9 >に記載の遮光膜と、
を有する固体撮像素子。

< 15 > 前記金属電極が、Cu、Au、Al、Ni、W、Pt、Mo、Cu化合物、W化合物、又はMo化合物からなる< 14 >に記載の固体撮像素子。

< 16 > 前記金属電極が、Cu又はCu化合物からなる< 14 >に記載の固体撮像素子。

【発明の効果】

10

【0015】

本発明によれば、赤外遮光能に優れた遮光膜を形成でき、該遮光膜の形成の際、該遮光膜の形成領域外における残渣物を低減できる感光性樹脂組成物を提供すること、及び、該感光性樹脂組成物に用いるチタンブラック分散物を提供することができる。

また、本発明によれば、赤外遮光能に優れた遮光膜を提供すること、及び、赤外遮光能に優れた遮光膜を形成でき、該遮光膜を形成する際、該遮光膜の形成領域外における残渣物を低減できる遮光膜の製造方法を提供することができる。

また、本発明によれば、赤外光によるノイズが低減され、残渣物によるノイズが低減された固体撮像素子を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

20

【0016】

【図1】本発明の一例に係る固体撮像素子を備えたカメラモジュールの構成を示す概略断面図である。

【図2】本発明の一例に係る固体撮像素子の概略断面図である。

【図3】実施例2及び比較例2で用いた基板Aの概略断面図である。

【図4】基板A上に遮光膜が形成された様子を示す概略断面図である。

【図5】実施例3及び比較例3で用いた基板Bの概略断面図である。

【図6】基板B上に遮光膜が形成された様子を示す概略断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0017】

30

チタンブラック分散物及び感光性樹脂組成物

本発明のチタンブラック分散物は、(A)チタンブラック粒子、(B)分散剤、及び(C)有機溶媒を含有し、前記(A)チタンブラック粒子からなる被分散体の90%以上が30nm以下の粒径を有し、一方の面に撮像素子部を有するシリコン基板の他方の面に設けられ赤外光を遮光する遮光膜の形成に用いられるチタンブラック分散物である。

また、本発明の感光性樹脂組成物は、前記本発明のチタンブラック分散物、(D)光重合性化合物、及び(E)光重合開始剤を含有し、一方の面に撮像素子部を有するシリコン基板の他方の面に設けられ赤外光を遮光する遮光膜の形成に用いられる感光性樹脂組成物である。

【0018】

40

近年、固体撮像素子の小型化や薄型化、高感度化に伴い、一方の面(以下、「第1の主面」や「オモテ面」ともいう)に撮像素子部を有するシリコン基板の他方の面(以下、「第2の主面」や「裏面」ともいう)側から該シリコン基板に入射される赤外光を遮光する要求が強くなっている。チタンブラックを用いた遮光膜は、赤外遮光能に優れるため、上記要求を満たす遮光膜として好適ではある。

しかし、本発明者による検討の結果、チタンブラックを含む分散物や感光性樹脂組成物を用いて遮光膜を形成する際、該遮光膜の形成領域外における感光性樹脂組成物由来の残渣物が残りやすいことが明らかとなった。残渣物が残りやすい原因は明らかでないが、チタンブラック粒子が経時とともに沈降し易い性質を有することや、チタンブラック粒子が粗大化し易い性質を有すること等、が関係しているものと推測される。

50

そこで本発明者は、さらなる検討の結果、チタンブラック粒子からなる被分散体の90%以上が30nm以下の粒径を有するチタンブラック分散物や感光性樹脂組成物を用いて遮光膜を形成することにより、チタンブラックの有する赤外遮光能を維持したままこの残渣物を低減できることを見出し、本発明を完成した。

【0019】

従って、本発明のチタンブラック分散物及び感光性樹脂組成物によれば、赤外遮光能に優れた遮光膜を形成でき、該遮光膜の形成の際、該遮光膜の形成領域外における残渣物を低減できる。

ここで、「赤外」とは、700nm～1200nmの波長領域を指す。

また、「赤外光を遮光する」とは、700nm～1200nmの波長領域全域にわたり透過率が10%以下である状態を指す。

更に、本発明のチタンブラック分散物及び感光性樹脂組成物によれば、該遮光膜の形成の際、該遮光膜の硬化性（パターン形成性）も向上する。

硬化性が向上する理由は定かではないが、チタンブラック粒子からなる被分散体の90%以上が30nm以下の粒径を有することにより、形成される遮光膜中において、硬化させるために用いる紫外光の散乱が抑えられ、該紫外光が膜厚方向に進行しやすくなるため、と推測される。但し、本発明はこの推測によって限定されることはない。

【0020】

また、本明細書中において撮像素子部とは、複数の撮像素子（CCD、CMOS、等）が、（例えばマトリクス状に）配列されている領域を指す。

本明細書中では、撮像素子部が設けられたシリコン基板を「固体撮像素子」や「固体撮像素子基板」ということがある。前記固体撮像素子には、更に、その他の要素（カラーフィルタ、マイクロレンズ等）が形成されていてもよい。

【0021】

以下、本発明のチタンブラック分散物又は感光性樹脂組成物に含有される各成分について順次説明する。

【0022】

(A) チタンブラック粒子

本発明のチタンブラック分散物及び感光性樹脂組成物は、チタンブラック粒子を含有する。

該チタンブラック粒子は、分散物中において被分散体として含有されるものであり、本発明においてはチタンブラック粒子からなる被分散体の90%以上が30nm以下の粒径を有することを要する。

本発明における被分散体の粒径とは、被分散体の粒子直径を意味し、粒子直径とは、粒子の外表面の投影面積と等しい面積をもつ円の直径である。粒子の投影面積は、電子顕微鏡写真での撮影により得られた面積を測定し、撮影倍率を補正することにより得られる。

【0023】

ここで、本発明における「チタンブラック粒子からなる被分散体」は、チタンブラック粒子が一次粒子の状態であるもの、凝集体（二次粒子）の状態であるものの双方を包含する。

【0024】

本発明の感光性樹脂組成物は、本発明のチタンブラック分散物に由来するチタンブラック粒子からなる被分散体を含有する。該感光性樹脂組成物及びこれを硬化して得られた硬化膜（遮光膜）中に含有されるチタンブラック粒子からなる被分散体についても、その90%以上が30nm以下の粒径を有するものである。

【0025】

本発明においては、チタンブラック粒子からなる被分散体の90%以上が30nm以下の粒径を有することで、本発明の感光性樹脂組成物を用いて遮光膜を形成した際に、遮光膜の形成領域外における感光性樹脂組成物由来の残渣物が低減される。なお、残渣物は、チタンブラック粒子、樹脂成分等の感光性樹脂組成物に由来する成分を含むものである。

10

20

30

40

50

残渣物が低減される理由は未だ明確ではないが、粒径の小さい被分散体が、遮光膜の形成における未硬化の感光性樹脂組成物（特に、チタンブラック粒子）の除去性向上に寄与するためと推測している。

【0026】

また、チタンブラック粒子は、紫外から赤外までの広範囲に亘る波長領域の光に対する遮光性に優れるが、特に赤外光に対する遮光性（赤外遮光性）に優れるため、本発明のチタンブラック分散物又は感光性樹脂組成物を用いて形成された遮光膜は優れた赤外遮光性を発揮する。

【0027】

本発明のチタンブラック分散物又は感光性樹脂組成物に含有される被分散体について、その90%が30nm以下の粒径を有するか否かを判断するには、下記に示す方法（1）を用いる。

10

【0028】

また、本発明の感光性樹脂組成物を硬化して得られた硬化膜（遮光膜）に含有される被分散体について、その90%が30nm以下の粒径を有するか否かを判断するには、下記に示す方法（2）を用いる。

【0029】

<方法（1）>

チタンブラック分散物又は感光性樹脂組成物を、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（以下、PGMEAとも略称する。）により500倍に希釈し、カーボン薄膜上に滴下、乾燥させて投下型電子顕微鏡を用いて形態観察写真を撮影する。得られた写真から、粒子400個について外表面の投影面積を求め、この面積に相当する円の直径を算出し、度数分布を評価する。

20

【0030】

<方法（2）>

製膜された基板の断面を、走査型電子顕微鏡（（株）日立ハイテクノロジーズ製、S-3400N（商品名））及びエネルギー分散型X線分析装置（EDAX社製Genesis（商品名））により、形態観察写真及びTiとSiの元素マップを撮影する。得られた写真から、Ti元素が検出されている粒子400個について外表面の投影面積を求め、この面積に相当する円の直径を算出し、度数分布を評価する。

30

【0031】

以下、チタンブラック粒子について、更に詳細に説明する。

本発明においてチタンブラック粒子とは、チタン原子を有する黒色粒子であり、好ましくは低次酸化チタンや酸窒化チタン等の黒色粒子である。

【0032】

チタンブラック粒子は、分散性向上、凝集性抑制などの目的で必要に応じ、粒子表面を修飾することが可能である。粒子表面の修飾としては、例えば、酸化ケイ素、酸化チタン、酸化ゲルマニウム、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム等で被覆処理が可能であり、また、特開2007-302836号公報に示されるような撥水性物質での処理も可能である。

40

【0033】

チタンブラック粒子の市販品の例としては、チタンブラック10S、12S、13R、13M、13M-C、13R、13R-N、13M-T（商品名：以上、三菱マテリアル電子化成（株）製）、ティラック（Tilack）D（商品名：赤穂化成（株）製）などが挙げられる。

【0034】

チタンブラック粒子の製造方法としては、二酸化チタンと金属チタンの混合体を還元雰囲気中で加熱し還元する方法（特開昭49-5432号公報に記載の方法）、四塩化チタンの高温加水分解で得られた超微細二酸化チタンを水素を含む還元雰囲気中で還元する方法（特開昭57-205322号公報に記載の方法）、二酸化チタンまたは水酸化チタンを

50

アンモニア存在下で高温還元する方法（特開昭60-65069号公報、特開昭61-201610号公報に記載の方法）、二酸化チタン又は水酸化チタンにバナジウム化合物を付着させ、アンモニア存在下で高温還元する方法（特開昭61-201610号公報に記載の方法）などがあるが、これらに限定されるものではない。

本発明に適用されるチタンブラック粒子としては、一次粒径の小さいものであることが好ましい。

【0035】

本発明のチタンブラック分散物及び感光性樹脂組成物は、(A)チタンブラック粒子を1種のみを含有するものであってもよく、2種以上を含有してもよい。

【0036】

また、本発明の効果を損なわない限りにおいて、チタンブラック粒子と共に、分散性、着色性等を調整する目的で、Cu、Fe、Mn、V、Ni等の複合酸化物、酸化コバルト、酸化鉄、カーボンブラック、アニリンブラック等からなる黒色顔料を1種又は2種以上の組み合わせで、被分散体として併用してもよい。この場合、被分散体の50質量%以上をチタンブラック粒子からなる被分散体が占めることが好ましい。

【0037】

また、後述するように、遮光性の調整等を目的として、本発明の効果を損なわない限りにおいて、チタンブラック粒子と共に、他の着色剤（有機顔料や染料など）を所望により併用してもよい。

【0038】

チタンブラック分散物中の(A)チタンブラック粒子の含有量は、分散物の全質量に対し、5質量%～60質量%であることが好ましく、10質量%～50質量%であることがさらに好ましい。

また、感光性樹脂組成物中の(A)チタンブラック粒子の含有量は、分散物の全質量に対し、2.5質量%～30質量%であることが好ましく、5質量%～20質量%であることがさらに好ましい。

【0039】

(B)分散剤

本発明のチタンブラック分散物及び感光性樹脂組成物は分散剤を含有する。

本発明における分散剤としては、高分子分散剤〔例えば、ポリアミドアミンとその塩、ポリカルボン酸とその塩、高分子量不飽和酸エステル、変性ポリウレタン、変性ポリエステル、変性ポリ(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル系共重合体、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物〕、及び、ポリオキシエチレンアルキルリン酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、アルカノールアミン、顔料誘導体等を挙げることができる。

本発明における分散剤は、その構造から更に直鎖状高分子、末端変性型高分子、グラフト型高分子、及びブロック型高分子に分類することができる。

【0040】

本発明における分散剤は、チタンブラック粒子及び所望により併用する顔料等の被分散体の表面に吸着し、再凝集を防止するように作用する。そのため、顔料表面へのアンカー部位を有する末端変性型高分子、グラフト型高分子、ブロック型高分子が好ましい構造として挙げることができる。

一方で、本発明における分散剤は被分散体の表面を改質することで、分散樹脂の吸着を促進させる効果を有する。

【0041】

本発明に用いる分散剤の具体例としては、BYK Chemie社製「Disperbyk-101（商品名、ポリアミドアミン燐酸塩）、107（商品名、カルボン酸エステル）、110（商品名、酸基を含む共重合体）、130（商品名、ポリアミド）、161、162、163、164、165、166、170、180（商品名、高分子共重合体）」、「BYK-P104、P105（商品名、高分子量不飽和ポリカルボン酸）」、E F K A社製「E F K A 4047、4050、4010、4165（商品名、ポリウレタ

10

20

30

40

50

ン系)、EFKA4330、4340(商品名、ブロック共重合体)、4400、4402(商品名、変性ポリアクリレート)、5010(商品名、ポリエステルアミド)、5765(商品名、高分子量ポリカルボン酸塩)、6220(商品名、脂肪酸ポリエステル)、6745(商品名、フタロシアニン誘導体)、6750(商品名、アゾ顔料誘導体)、味の素ファインテクノ(株)製「アジスパーPB821、PB822(商品名)」、共栄社化学(株)製「フローレントG-710(商品名、ウレタンオリゴマー)」、「ポリフローNo.50E、No.300(商品名、アクリル系共重合体)」、楠本化成(株)製「ディスパロンKS-860、873SN、874、#2150(商品名、脂肪族多価カルボン酸)、#7004(商品名、ポリエーテルエステル)、DA-703-50、DA-705、DA-725(商品名)」、花王(株)製「デモールRN、N(商品名、ナフタレンスルホン酸ホルマリン重縮合物)、MS、C、SN-B(商品名、芳香族スルホン酸ホルマリン重縮合物)」、「ホモゲノールL-18(商品名、高分子ポリカルボン酸)」、「エマルゲン920、930、935、985(商品名、ポリオキシエチレンニルフェニルエーテル)」、「アセタミン86(商品名、ステアリルアミンアセテート)」、ルーブリゾール社製「ソルスパース5000(商品名、フタロシアニン誘導体)、22000(商品名、アゾ顔料誘導体)、13240(商品名、ポリエステルアミン)、3000、17000、27000(商品名、末端部に機能部を有する高分子)、24000、28000、32000、38500(商品名、グラフト型高分子)」、日光ケミカル社製「ニッコールT106(商品名、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレート)、MYS-IEX(商品名、ポリオキシエチレンモノステアレート)」等が挙げられる。また、川研ファインケミカル(株)製 ヒノアクトT-8000E(商品名)などの両性分散剤も挙げられる。

10

20

これらの分散剤は、単独で使用してもよく、2種以上を組み合わせ使用してもよい。

【0042】

分散剤の酸価は、5.0mg KOH/g以上200mg KOH/g以下の範囲であることが好ましく、より好ましくは10mg KOH/g以上150mg KOH/g以下の範囲、更に好ましくは60mg KOH/g以上150mg KOH/g以下の範囲である。

分散剤の酸価が200mg KOH/g以下であれば、遮光膜を形成する際の現像時におけるパターン剥離がより効果的に抑えられる。また、分散剤の酸価が5.0mg KOH/g以上であればアルカリ現像性がより良好となる。また、分散剤の酸価が60mg KOH/g以上であれば、チタンブラック粒子の沈降をより抑制でき、粗大粒子数をより少なくすることができ、チタンブラック分散物又は感光性樹脂組成物の経時安定性をより向上できる。

30

【0043】

本発明において、分散剤の酸価は、例えば、分散剤中における酸基の平均含有量から算出することができる。また、分散剤の構成成分である酸基を含有するモノマー単位の含有量を変化させることで所望の酸価を有する樹脂を得ることができる。

【0044】

本発明における分散剤の重量平均分子量は、遮光膜を形成する際において、現像時のパターン剥離抑制と現像性の観点から、10,000以上300,000以下であることが好ましく、15,000以上200,000以下であることがより好ましく、20,000以上100,000以下であることが更に好ましく、25,000以上50,000以下であることが特に好ましい。なお、分散剤の重量平均分子量は、例えば、GPCによって測定することができる。

40

【0045】

(グラフト共重合体)

本発明においては、分散剤として、グラフト共重合体(以下、「特定樹脂」ともいう)を用いることも好ましい。分散剤としてグラフト共重合体を用いることで、分散性及び保存安定性をより向上させることができる。

【0046】

50

グラフト共重合体としては、水素原子を除いた原子数が40～10000の範囲であるグラフト鎖を有するものが好ましい。この場合のグラフト鎖とは、共重合体の主鎖の根元から、主鎖から枝分かれしている基の末端までの部分を示す。

この特定樹脂は、チタンブラック粒子に分散性を付与しうる分散樹脂であり、優れた分散性と、グラフト鎖による溶媒との親和性を有するために、チタンブラック粒子の分散性、及び経時後の分散安定性に優れる。また、感光性樹脂組成物としたとき、グラフト鎖の存在により重合性化合物又はその他の併用可能な樹脂などとの親和性を有するので、アルカリ現像で残渣を生じにくくなる。

【0047】

また、この特定樹脂に、さらに、カルボン酸基などのアルカリ可溶性の部分構造を導入することで、アルカリ現像によるパターン形成のために現像性を付与する樹脂としての機能をも付与することができる。

従って、前記グラフト共重合体に、アルカリ可溶性の部分構造を導入することで、本発明のチタンブラック分散物は、チタンブラック粒子の分散に不可欠の分散樹脂自体がアルカリ可溶性を有することになる。このようなチタンブラック分散物を含む感光性樹脂組成物は、露光部の遮光性に優れたものとなり、且つ、未露光部のアルカリ現像性が向上される。

【0048】

グラフト鎖が長くなると立体反発効果が高くなり分散性は向上するが、一方グラフト鎖が長すぎるとチタンブラックへの吸着力が低下して分散性は低下してしまう。このため、本発明で使用されるグラフト共重合体としては、グラフト鎖1本あたりの水素原子を除いた原子数が40～10000であることが好ましく、グラフト鎖1本あたりの水素原子を除いた原子数が50～2000であることがより好ましく、グラフト鎖1本あたりの水素原子を除いた原子数が60～500であることがさらに好ましい。

【0049】

グラフト鎖のポリマー構造の例としては、ポリ(メタ)アクリル、ポリエステル、ポリウレタン、ポリウレア、ポリアミド、ポリエーテルなどが挙げられる。グラフト鎖としては、グラフト部位と溶媒との相互作用性を向上させ、それにより分散性を高めるために、ポリ(メタ)アクリル、ポリエステル、又はポリエーテルを有するグラフト鎖であることが好ましく、ポリエステル又はポリエーテルを有するグラフト鎖であることがより好ましい。

【0050】

このようなポリマー構造をグラフト鎖として有するマクロモノマーの構造としては、ポリマー主鎖部と反応可能な置換基を有し、且つ本発明の要件を満たしていれば、特に限定されないが、好ましくは、反応性二重結合性基を有するマクロモノマーを好適に使用することができる。

【0051】

特定樹脂の合成に好適に用いられる市販のマクロモノマーとしては、AA-6(商品名、東亜合成(株)製)、AA-10(商品名、東亜合成(株)製)、AB-6(商品名、東亜合成(株)製)、AS-6(商品名、東亜合成(株)製)、AN-6(商品名、東亜合成(株)製)、AW-6(商品名、東亜合成(株)製)、AA-714(商品名、東亜合成(株)製)、AY-707(商品名、東亜合成(株)製)、AY-714(商品名、東亜合成(株)製)、AK-5(商品名、東亜合成(株)製)、AK-30(商品名、東亜合成(株)製)、AK-32(商品名、東亜合成(株)製)、ブレンマーPP-100(商品名、日油(株)製)、ブレンマーPP-500(商品名、日油(株)製)、ブレンマーPP-800(商品名、日油(株)製)、ブレンマーPP-1000(商品名、日油(株)製)、ブレンマー55-PET-800(商品名、日油(株)製)、ブレンマーPME-4000(商品名、日油(株)製)、ブレンマーPSE-400(商品名、日油(株)製)、ブレンマーPSE-1300(商品名、日油(株)製)、ブレンマー43PAPE-600B(商品名、日油(株)製)、などが用いられる。このなかでも、好ましくは、AA-6(商品名、

10

20

30

40

50

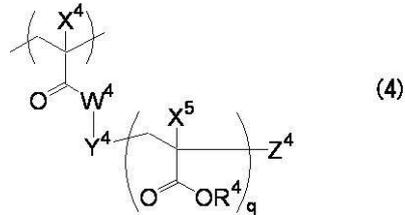
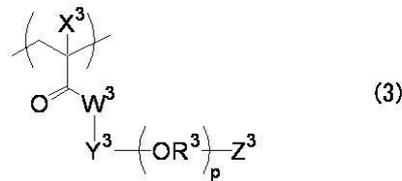
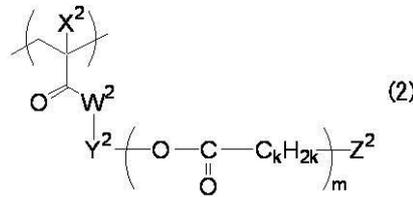
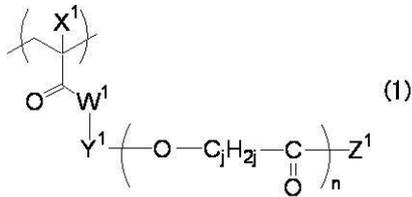
東亜合成(株)製)、AA-10(商品名、東亜合成(株)製)、AB-6(商品名、東亜合成(株)製)、AS-6(商品名、東亜合成(株)製)、AN-6(商品名、東亜合成(株)製)、プレナーPME-4000(商品名、日油(株)製)などが用いられる。

【0052】

特定樹脂におけるグラフト部位としては、少なくとも下記式(1)~式(4)のいずれかで表される構造単位を含むことが好ましく、少なくとも、下記式(1A)、下記式(2A)、下記式(3A)、下記式(3B)、及び下記(4)のいずれかで表される構造単位を含むことがより好ましい。

【0053】

【化2】



【0054】

式(1)~式(4)において、 W^1 、 W^2 、 W^3 、及び W^4 はそれぞれ独立に酸素原子或いはNHを表す。 W^1 、 W^2 、 W^3 、及び W^4 は酸素原子であることが好ましい。

式(1)~式(4)において、 X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 、及び X^5 は、それぞれ独立に、水素原子又は1価の有機基を表す。 X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 、及び X^5 としては、合成上の制約の観点からは、好ましくはそれぞれ独立に水素原子又は炭素数1~12のアルキル基であり、それぞれ独立に水素原子又はメチル基であることがより好ましく、メチル基が特に好ましい。

【0055】

式(1)~式(4)において、 Y^1 、 Y^2 、 Y^3 、及び Y^4 は、それぞれ独立に、2価の連結基を表し、該連結基は特に構造上制約されない。 Y^1 、 Y^2 、 Y^3 、及び Y^4 で表される2価の連結基として、具体的には、下記の(Y-1)~(Y-21)の連結基などが例として挙げられる。下記に示した構造において、A、Bはそれぞれ、式(1)~式(4)における左末端基、右末端基との結合部位を意味する。下記に示した構造のうち、合成の簡便性から、(Y-2)又は(Y-13)であることがより好ましい。

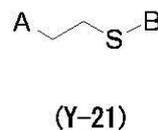
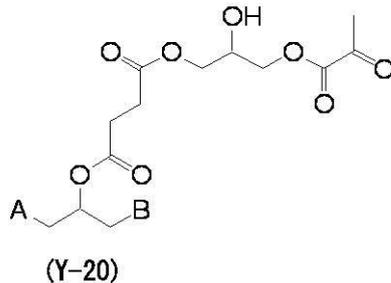
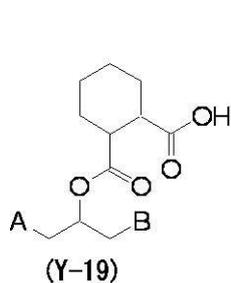
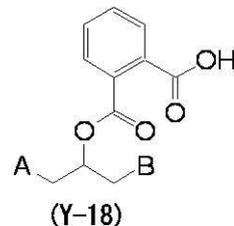
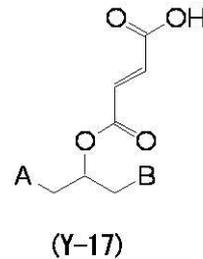
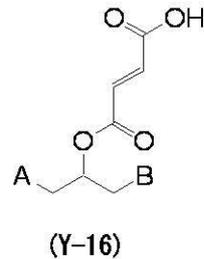
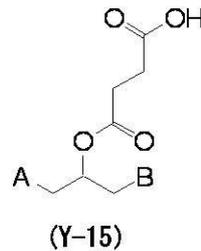
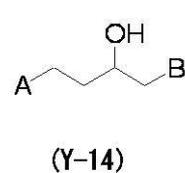
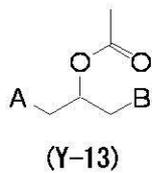
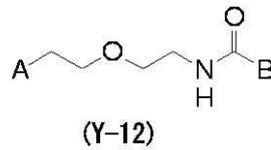
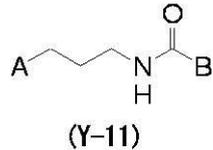
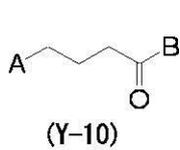
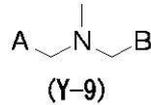
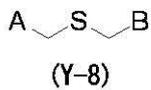
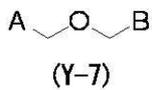
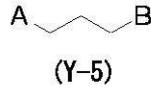
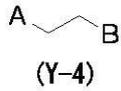
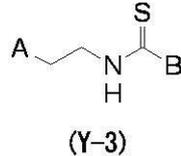
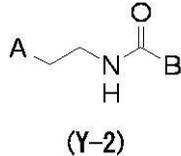
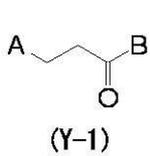
【0056】

10

20

30

【化3】



【0057】

式(1)~式(4)において、 Z^1 、 Z^2 、 Z^3 、及び Z^4 は、それぞれ独立に1価の有機基を表す。該有機基の構造は特に限定されないが、具体的には、アルキル基、水酸基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロアリールオキシ基、アルキルチオエーテル基、アリールチオエーテル基、ヘテロアリールチオエーテル基、及びアミノ基などが挙げられる。これらの中でも、 Z^1 、 Z^2 、 Z^3 、及び Z^4 で表される有機基としては、特に分散性向上の観点から、立体反発効果を有するものが好ましく、 Z^1 ~ Z^3 で表される有機基としては、各々独立に炭素数5~24のアルキル基又は炭素数5~24のアルコキシ基が好ましく、その中でも、特に各々独立に炭素数5~24の分岐アルキル基を有するアルコキシ基或いは炭素数5~24の環状アルキル基を有するアルコキシ基が好ましい。また、 Z^4 で表される有機基としては、各々独立に炭素数5~24のアルキル基が好ましく、その中でも、各々独立に炭素数5~24の分岐アルキル基或いは炭素数5~24の環状アルキル基が好ましい。

10

20

30

40

50

【0058】

式(1)～式(4)において、 n 、 m 、 p 、及び q は、それぞれ1～500の整数である。

また、式(1)及び式(2)において、 j 及び k は、それぞれ独立に、2～8の整数を表す。式(1)及び式(2)における j 及び k は、分散安定性、現像性の観点から、4～6の整数が好ましく、5が最も好ましい。

【0059】

式(3)中の R^3 は、分岐又は直鎖のアルキレン基を表す。式(3)中の R^3 は、炭素数1～10のアルキレン基であることが好ましく、炭素数2又は3のアルキレン基であることがより好ましい。

式(4)中の R^4 は水素原子又は1価の有機基を表し、この1価の有機基としては特に構造上限定はされない。式(4)中の R^4 として好ましくは、水素原子、アルキル基、アリール基、及びヘテロアリール基が挙げられ、さらに好ましくは、水素原子、又はアルキル基である。式(4)中の R^4 がアルキル基である場合、該アルキル基としては、炭素数1～20の直鎖状アルキル基、炭素数3～20の分岐状アルキル基、又は炭素数5～20の環状アルキル基が好ましく、炭素数1～20の直鎖状アルキル基がより好ましく、炭素数1～6の直鎖状アルキル基が特に好ましい。また、式(4)中の R^4 としては、特定樹脂中に構造の異なる R^4 を2種以上混合して用いてもよい。

【0060】

特定樹脂において、式(1)～式(4)で表される構造単位は、質量換算で、特定樹脂の総質量に対し10%～90%の範囲で含まれることが好ましく、30%～70%の範囲で含まれることがより好ましい。式(1)～式(4)で表される構造単位が、この範囲内で含まれるとチタンブラック粒子の分散性が高く、遮光膜を形成する際の現像性が良好である。

【0061】

また、特定樹脂においては、2種以上の構造が異なるグラフト共重合体を含有することができる。

【0062】

前記式(1)で表される構造単位としては、分散安定性、現像性の観点から、下記式(1A)で表される構造単位であることがより好ましい。

また、前記式(2)で表される構造単位としては、分散安定性、現像性の観点から、下記式(2A)で表される構造単位であることがより好ましい。

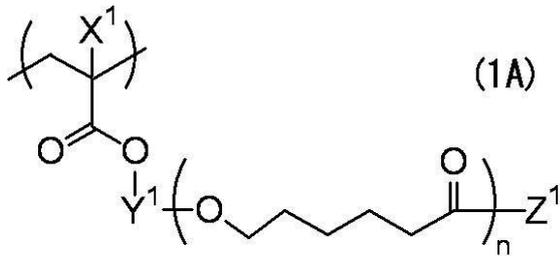
【0063】

10

20

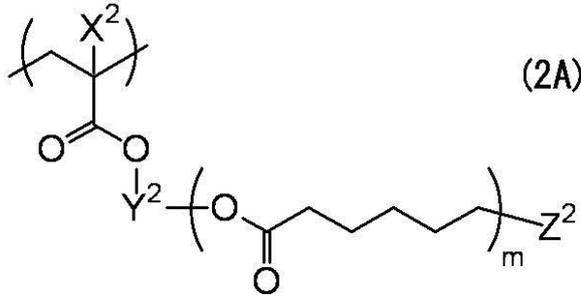
30

【化4】



(1A)

10



(2A)

【0064】

式(1A)中、X¹、Y¹、Z¹及びnは、前記式(1)におけるX¹、Y¹、Z¹及びnと同義であり、好ましい範囲も同様である。

20

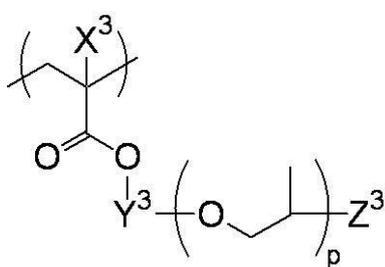
式(2A)中、X²、Y²、Z²及びmは、前記式(2)におけるX²、Y²、Z²及びmと同義であり、好ましい範囲も同様である。

【0065】

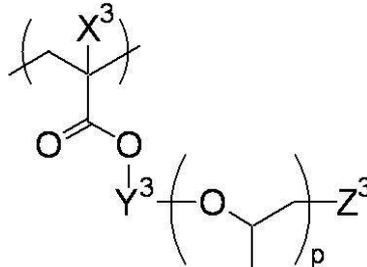
また、前記式(3)で表される構造単位としては、分散安定性、現像性の観点から、下記式(3A)又は式(3B)で表される構造単位であることがより好ましい。

【0066】

【化5】



(3A)



(3B)

30

【0067】

式(3A)又は(3B)中、X³、Y³、Z³及びpは、前記式(3)におけるX³、Y³、Z³及びpと同義であり、好ましい範囲も同様である。

40

【0068】

特定樹脂としては、前記式(1A)で表される構造単位を有するものであることがより好ましい。

【0069】

特定樹脂には、グラフト部位以外にチタンブラック粒子と相互作用を形成しうる官能基を導入することができる。

このチタンブラック粒子と相互作用を形成しうる官能基の例としては、例えば、酸基、塩基性基、配位性基、反応性を有する官能基等があげられ、特定樹脂には、酸基を有する

50

構造単位、塩基性基を有する構造単位、配位性基を有する構造単位、反応性を有する構造単位を用いて導入される。

【0070】

チタンブラック粒子と相互作用を形成しうる官能基である酸基の例としては、例えば、カルボン酸基、スルホン酸基、リン酸基、フェノール性水酸基などがあり、特に好ましいものは、チタンブラックへの吸着力が良好で、且つ分散性が高いカルボン酸基である。特定樹脂は、これらの酸基を1種あるいは2種以上用いることができる。

このような酸基の導入は、特定樹脂のアルカリ現像性を向上させるという利点をも有する。

【0071】

特定樹脂に共重合成分として導入される場合、酸基を有する構造単位の好適な含有量は、特定樹脂における全構造単位に対し0.1モル%以上50モル%以下であり、特に好ましくは、アルカリ現像による画像強度のダメージ抑制という観点から、1モル%以上30モル%以下である。

【0072】

チタンブラック粒子と相互作用を形成しうる官能基である塩基性基の例としては、例えば、第1級アミノ基、第2級アミノ基、第3級アミノ基、N原子を含むヘテロ環、アミド基などがあり、特に好ましいものは、顔料への吸着力が良好で且つ分散性が高い第3級アミノ基である。特定樹脂には、これらの塩基性基を1種あるいは1種以上導入することができる。

特定樹脂に共重合成分として導入される場合、塩基性基を有する構造単位の好適な含有量は、特定樹脂における全構造単位に対し、0.01モル%以上50モル%以下であり、特に好ましくは、現像性阻害抑制という観点から、0.01モル%以上30モル%以下である。

【0073】

チタンブラック粒子と相互作用を形成しうる官能基である配位性基、及び反応性を有する基としては、例えば、アセチルアセトキシ基、トリアルコキシシリル基、イソシアネート基、酸無水物、酸塩化物などが挙げられる。特に好ましいものは、顔料への吸着力が良好で分散性が高いアセチルアセトキシ基である。特定樹脂には、これらの基を1種あるいは1種以上有してもよい。

特定樹脂共重合成分として導入されうる塩基性基を有する構造単位又は反応性を有する構造単位の好適な含有量は、特定樹脂における全構造単位に対し、0.5モル%以上50モル%以下であり、特に好ましくは、現像性阻害抑制という観点から、1モル%以上30モル%以下である。

【0074】

本発明における特定樹脂が、グラフト部位以外に、チタンブラック粒子と相互作用を形成しうる官能基を有する場合、上述したような、各種のチタンブラック粒子と相互作用を形成しうる官能基を含有していればよく、これらの官能基がどのように導入されているかは特に限定はされないが、下記一般式(i)~(iii)のいずれかで表される単量体から得られる構造単位の少なくとも1種を用いて導入されていることが好ましい。

【0075】

10

20

30

40

基、オキソ基 (= O)、チオキソ基 (= S)、イミノ基 (= NH)、置換イミノ基 (= N - R^{3 2}、ここで R^{3 2} は脂肪族基、芳香族基または複素環基)、脂肪族基、芳香族基及び複素環基を挙げられる。

【 0 0 8 1 】

L は、単結合、アルキレン基又はオキシアルキレン構造を含む 2 価の連結基であることが好ましい。オキシアルキレン構造は、オキシエチレン構造又はオキシプロピレン構造であることがより好ましい。また、L はオキシアルキレン構造を 2 以上繰り返して含むポリオキシアルキレン構造を含んでいてもよい。ポリオキシアルキレン構造としてはポリオキシエチレン構造又はポリオキシプロピレン構造が好ましい。ポリオキシエチレン構造は、
 $-(OCH_2CH_2)_n-$ で表され、n は、2 以上の整数が好ましく、2 ~ 10 の整数であることがより好ましい。

10

【 0 0 8 2 】

式(i)~(iii)中、Z は、グラフト部位と別にチタンブラックと相互作用を形成しうる官能基を表し、カルボン酸、第三級アミノ基であることが好ましく、カルボン酸であることがより好ましい。また、Y は、メチン基又は窒素原子を表す。

【 0 0 8 3 】

式(iii)中、R⁴、R⁵、及び R⁶ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子（例えば、フッ素、塩素、臭素等）、または炭素原子数が 1 ~ 6 のアルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基等）、- Z、又は - L - Z を表す。ここで L 及び Z は、上記における L 及び Z と同義であり、好ましい例も同様である。

20

R⁴、R⁵、及び R⁶ としては、それぞれ独立に水素原子、又は炭素数が 1 ~ 3 のアルキル基が好ましく、水素原子がより好ましい。

【 0 0 8 4 】

本発明においては、一般式(i)で表される単量体として、R¹、R²、及び R³ がそれぞれ独立に水素原子又はメチル基であって、L がアルキレン基又はオキシアルキレン構造を含む 2 価の連結基であって、X が酸素原子又はイミノ基であって、Z がカルボン酸である化合物が好ましい。

【 0 0 8 5 】

また、一般式(ii)で表される単量体として、R¹ が水素原子又はメチル基であって、L がアルキレン基であって、Z がカルボン酸であって、Y がメチン基である化合物が好ましい。また、一般式(iii)で表される単量体として、R⁴、R⁵、及び R⁶ がそれぞれ独立に水素原子又はメチル基であって、L が単結合又はアルキレン基であって、Z がカルボン酸である化合物が好ましい。

30

【 0 0 8 6 】

以下に、式(i)~(iii)で表される単量体（化合物）の代表的な例を示す。

該単量体の例としては、メタクリル酸、クロトン酸、イソクロトン酸、分子内に付加重合性二重結合と水酸基を有する化合物（例えば、メタクリル酸 2 - ヒドロキシエチル）とコハク酸無水物の反応物、分子内に付加重合性二重結合と水酸基を有する化合物とフタル酸無水物の反応物、分子内に付加重合性二重結合と水酸基を有する化合物とテトラヒドロキシフタル酸無水物の反応物、分子内に付加重合性二重結合と水酸基を有する化合物と無水トリメリット酸の反応物、分子内に付加重合性二重結合と水酸基を有する化合物とピロメリット酸無水物の反応物、アクリル酸、アクリル酸ダイマー、アクリル酸オリゴマー、マレイン酸、イタコン酸、フマル酸、4 - ビニル安息香酸、ビニルフェノール、4 - ヒドロキシフェニルメタクリルアミドなどが挙げられる。

40

【 0 0 8 7 】

特定樹脂中における酸性基を有する単量体などのチタンブラックと相互作用を形成しうる官能基の含有量は、チタンブラックとの相互作用、分散安定性、及び現像液への浸透性の観点から、特定樹脂に対して 0 . 0 5 質量% ~ 9 0 質量% が好ましく、1 . 0 質量% ~ 8 0 質量% がより好ましく、1 0 質量% ~ 7 0 質量% が更に好ましい。

【 0 0 8 8 】

50

さらに、本発明に係るチタンブラックの分散組成物に含まれる特定樹脂は、画像強度などの諸性能を向上する目的で、本発明の効果を損なわない限りにおいて、前記グラフト部位を有する構造単位及びチタンブラックと相互作用を形成しうる官能基に加えて、さらに種々の機能を有する他の構造単位、例えば、分散物に用いられる分散媒との親和性を有する官能基、などを有する構造単位を共重合成分として含むことができる。

【0089】

特定樹脂に共重合可能な共重合成分の例としては、例えば、アクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、スチレン類、アクリロニトリル類、メタクリロニトリル類などから選ばれるラジカル重合性化合物が挙げられる。

【0090】

これらを1種あるいは2種以上用いることができ、特定樹脂中、これら共重合成分の好適に使用される含有量は、0モル%以上90モル%以下であり、特に好ましくは、0モル%以上60モル%以下である。含有量が前記の範囲において十分なパターン形成が得られる。

【0091】

特定樹脂を合成する際に用いられる溶媒としては、例えば、エチレンジクロリド、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、アセトン、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、2-メトキシエチルアセテート、1-メトキシ-2-プロパノール、1-メトキシ-2-プロピルアセテート、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、トルエン、酢酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチルなどが挙げられる。これらの溶媒は単独で用いても2種以上混合して用いてもよい。

【0092】

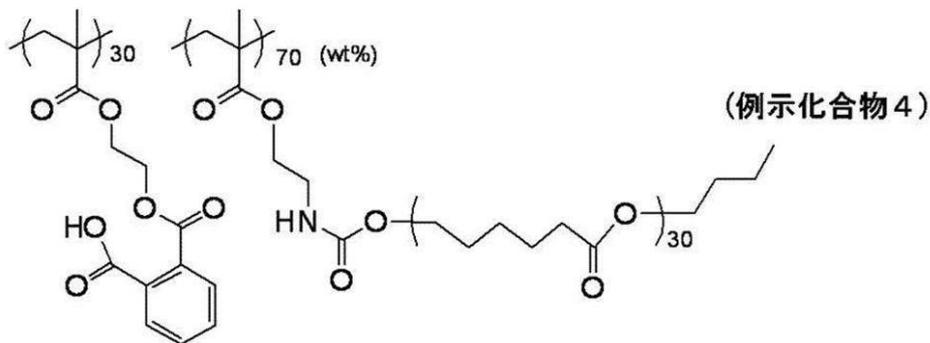
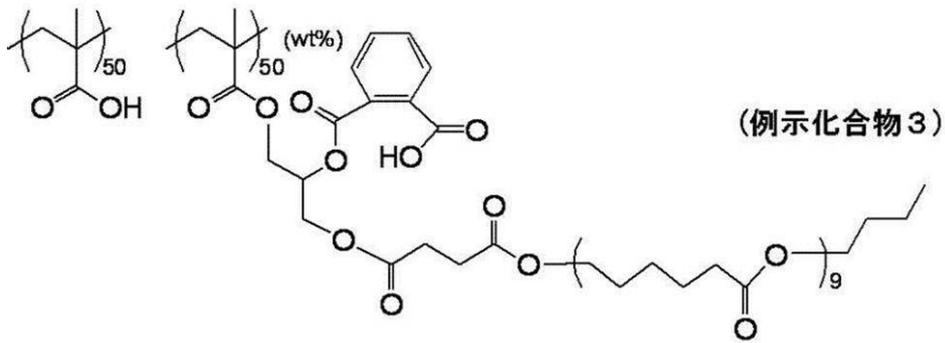
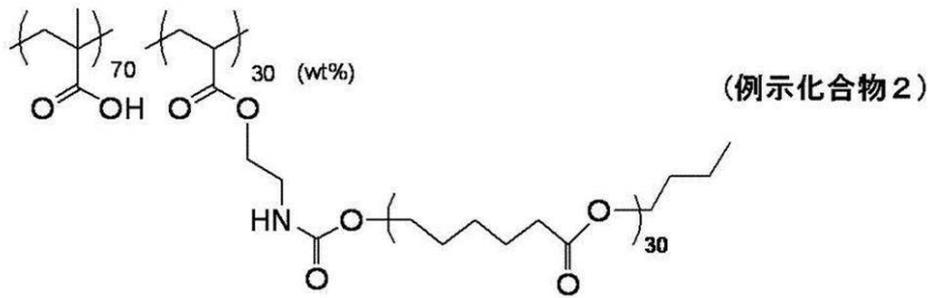
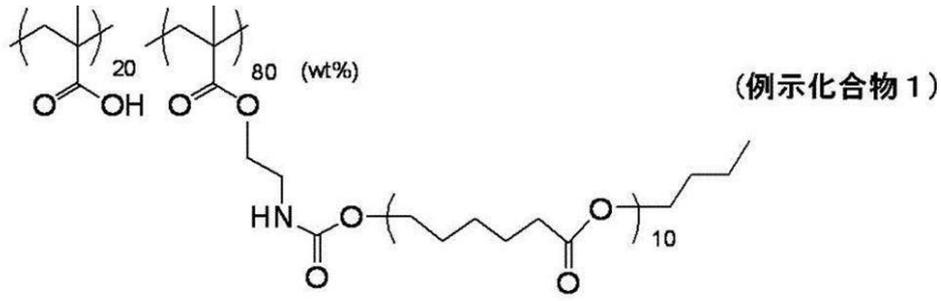
このような特定樹脂の具体例としては、以下の例示化合物1~54が挙げられる。なお、各構成単位(主鎖部分)の添数字は質量%である。

【0093】

10

20

【化 7】



【 0 0 9 4 】

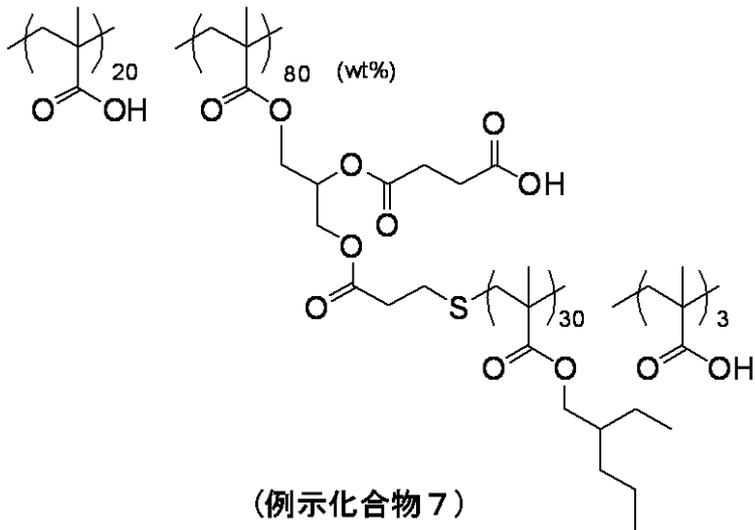
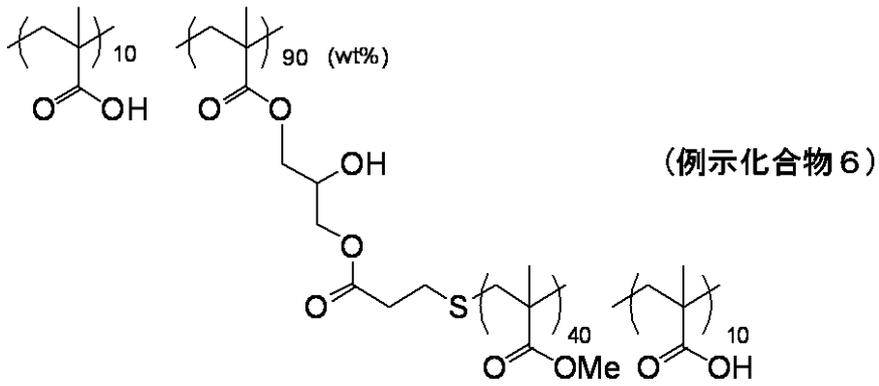
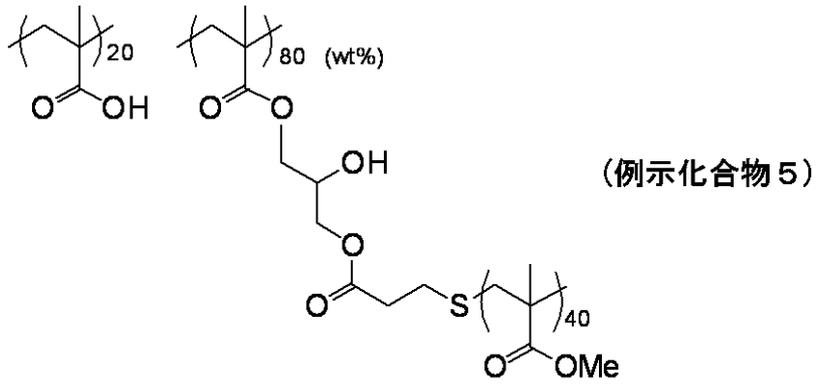
10

20

30

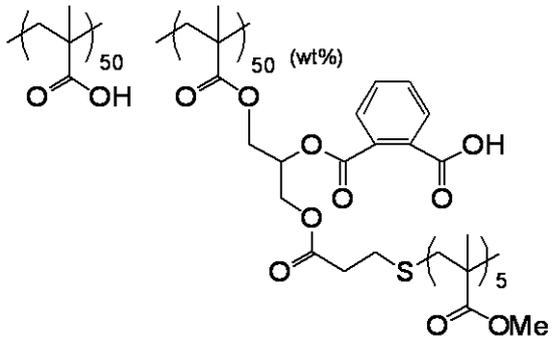
40

【化 8】



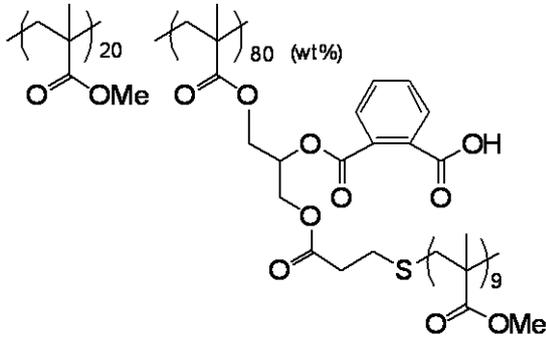
【 0 0 9 5 】

【化 9】



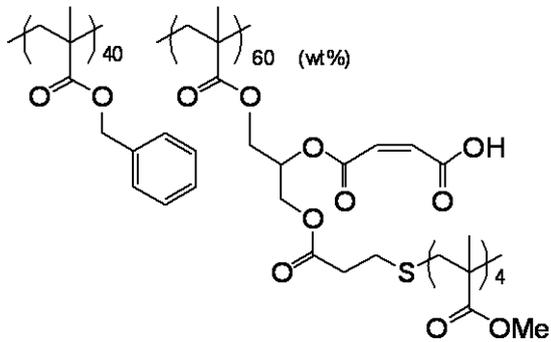
(例示化合物 8)

10



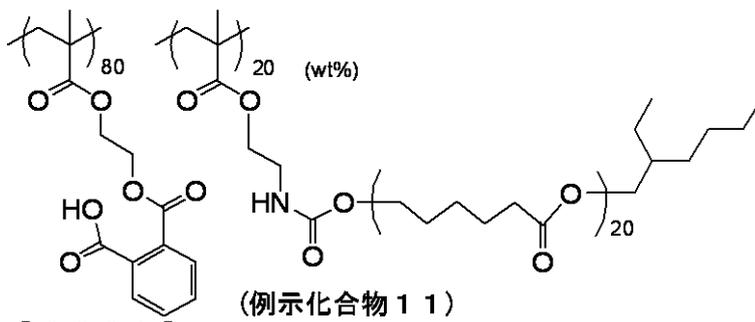
(例示化合物 9)

20



(例示化合物 10)

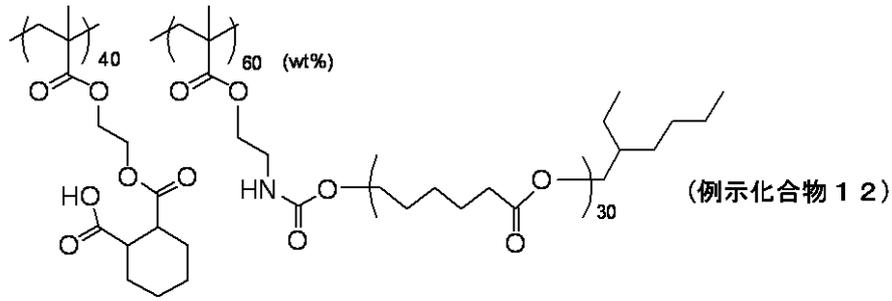
30



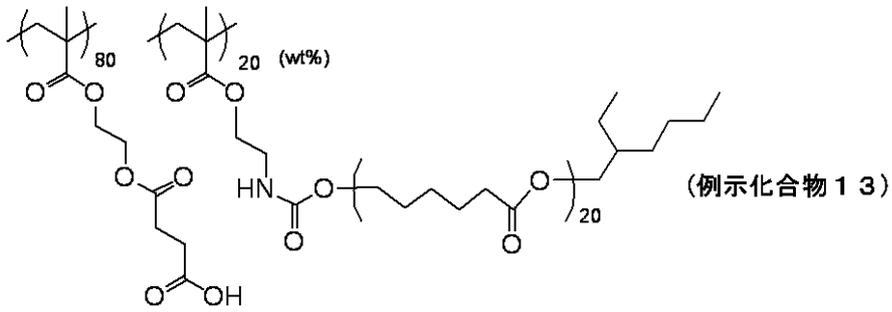
(例示化合物 11)

【 0 0 9 6 】

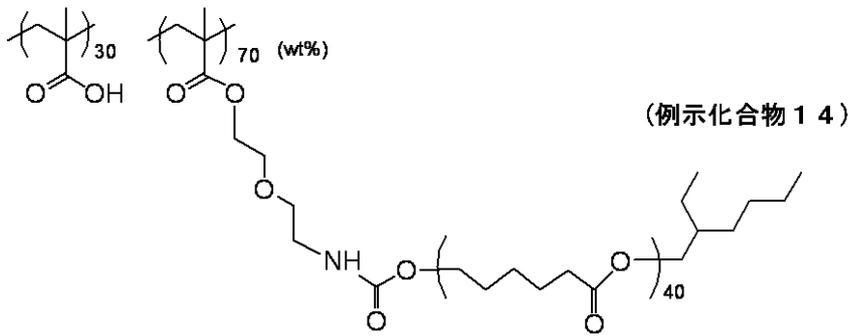
【化 1 0】



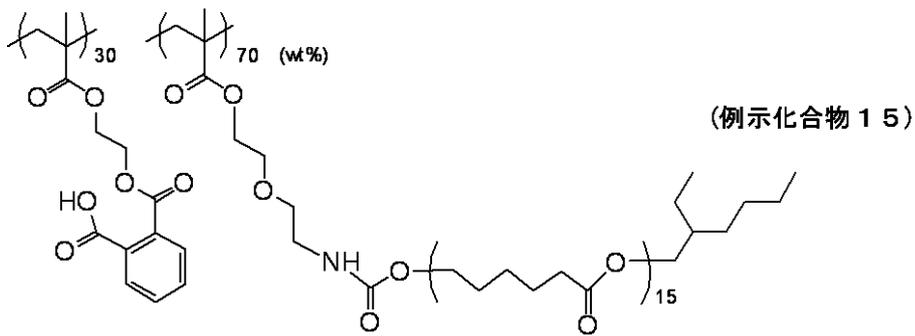
10



20



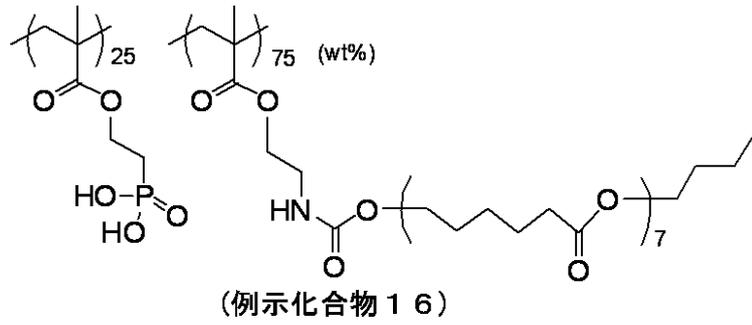
30



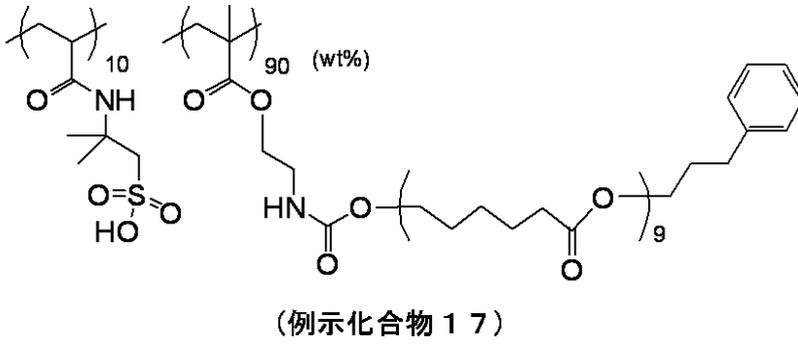
【 0 0 9 7】

40

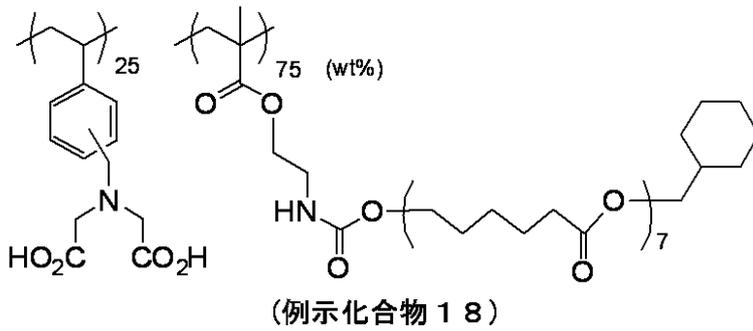
【化 1 1】



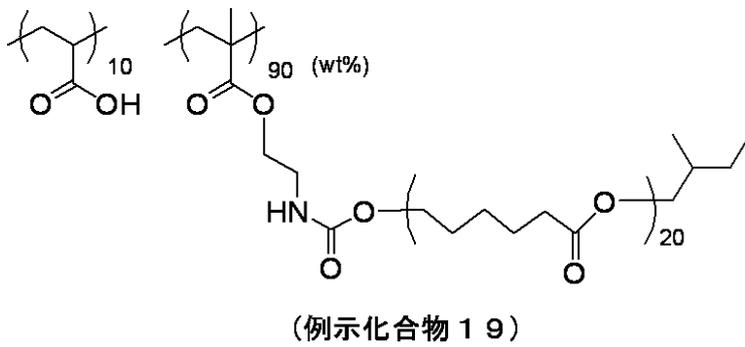
10



20



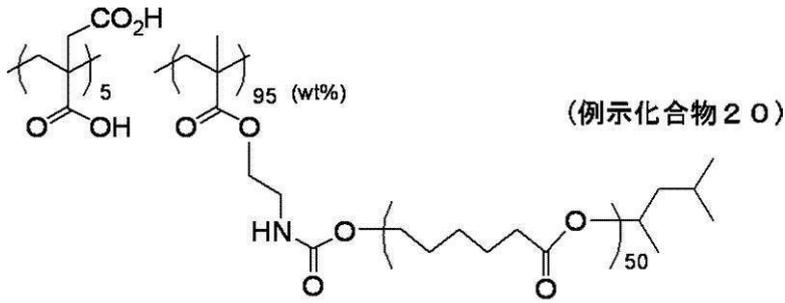
30



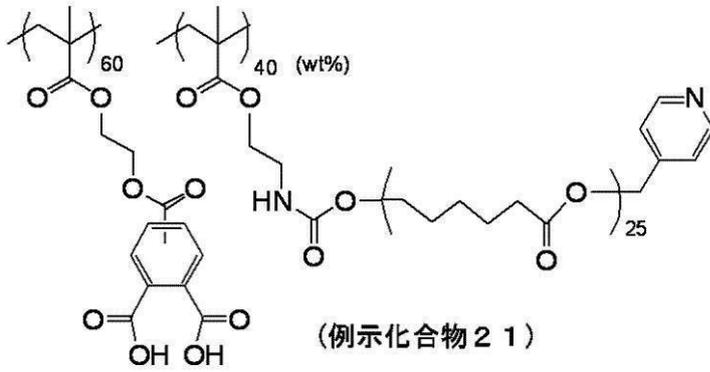
40

【 0 0 9 8 】

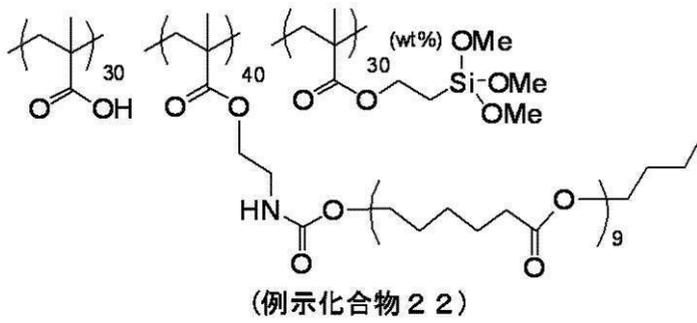
【化 1 2】



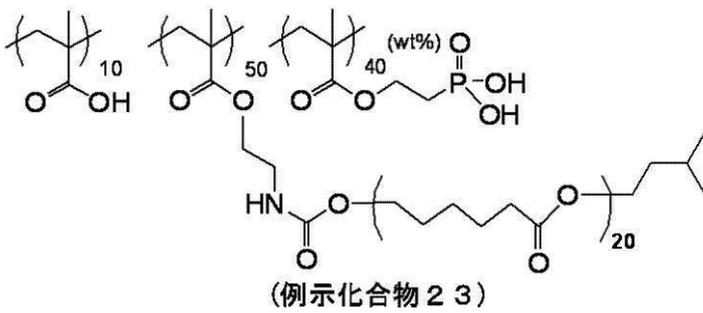
10



20



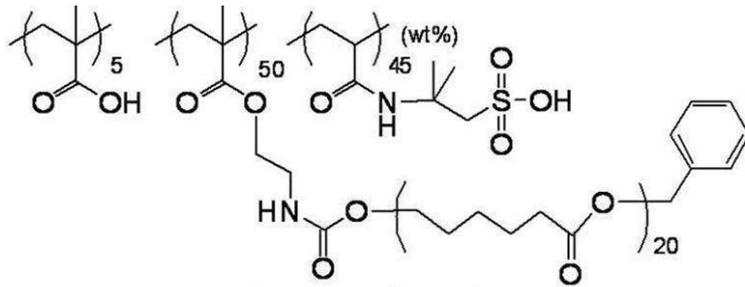
30



【 0 0 9 9 】

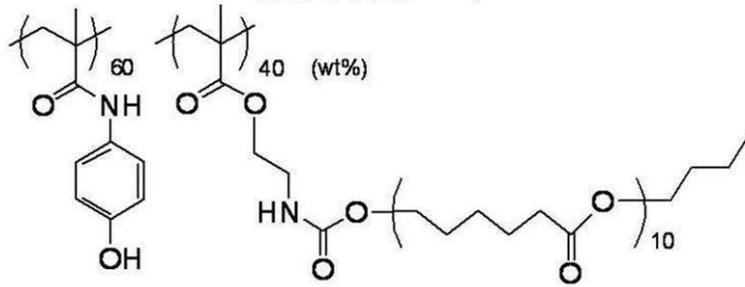
40

【化 1 3】



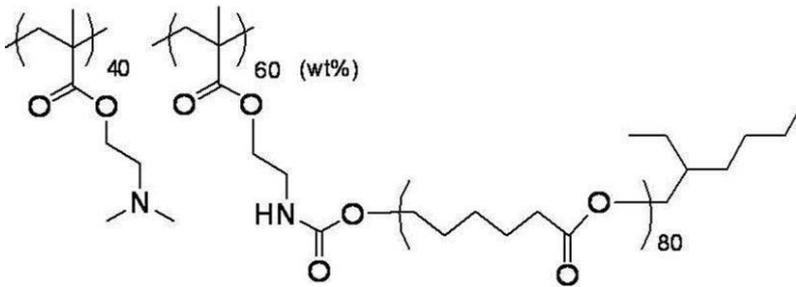
(例示化合物 2 4)

10



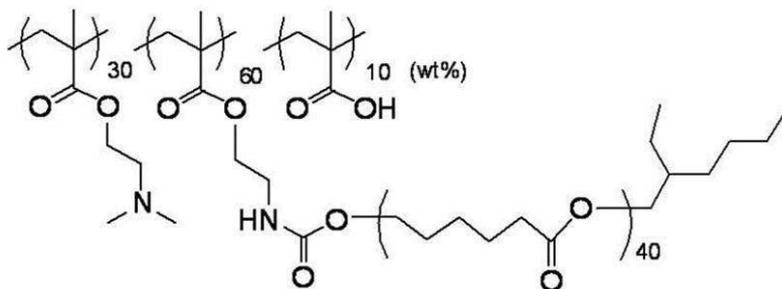
(例示化合物 2 5)

20



(例示化合物 2 6)

30

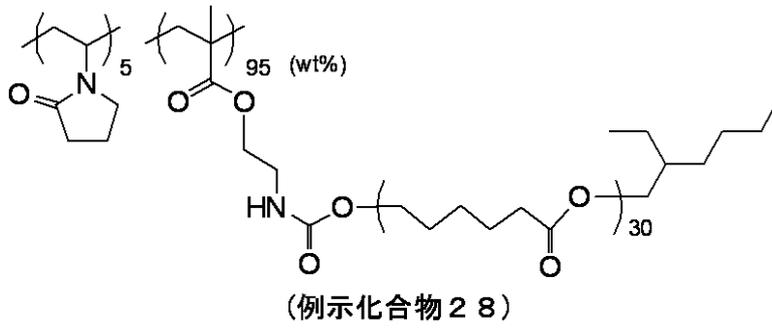


(例示化合物 2 7)

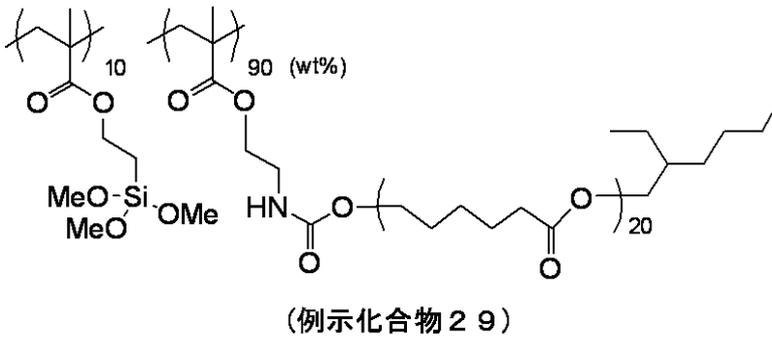
40

【 0 1 0 0 】

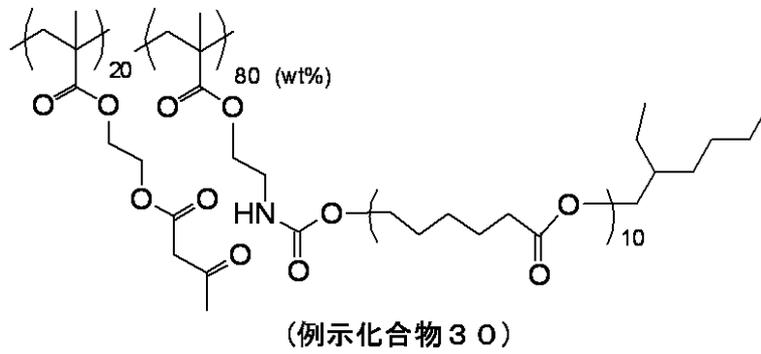
【化 1 4】



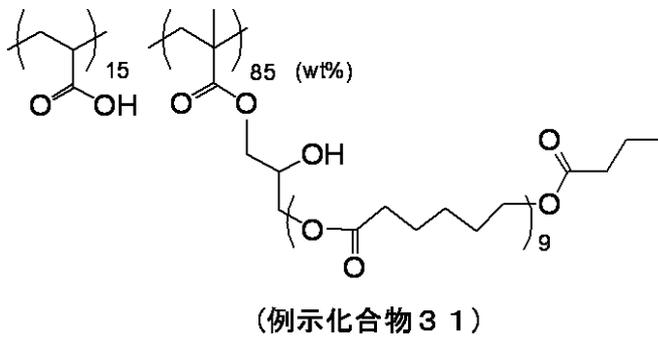
10



20



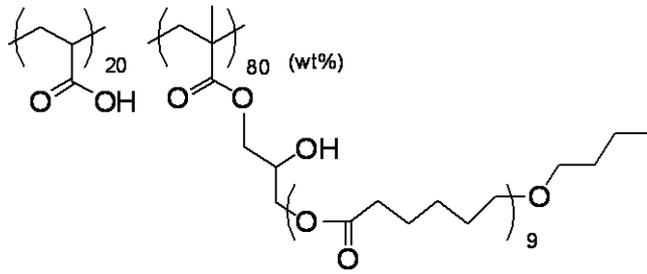
30



40

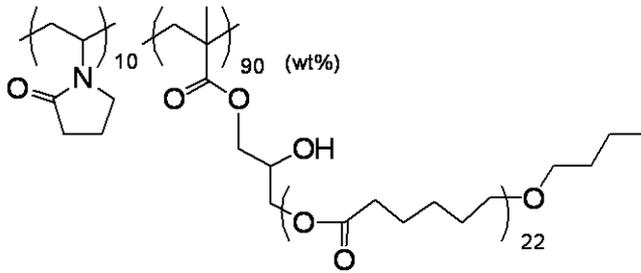
【 0 1 0 1 】

【化 1 5】



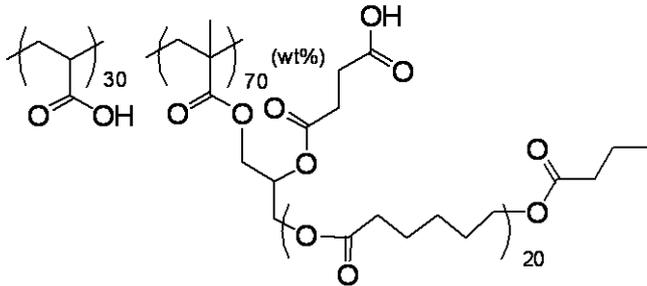
(例示化合物 3 2)

10



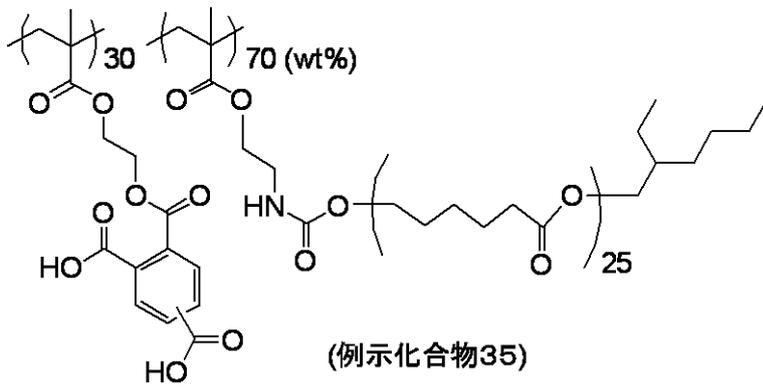
(例示化合物 3 3)

20



(例示化合物 3 4)

30

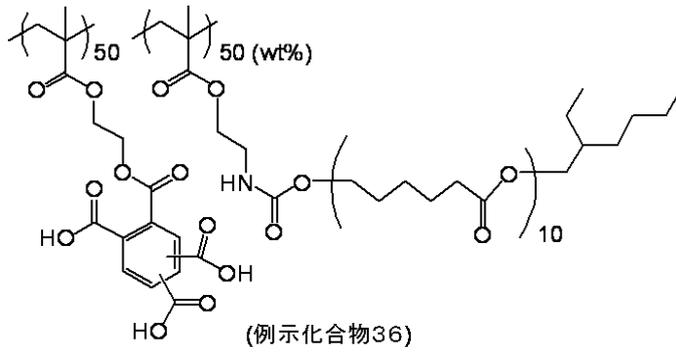


(例示化合物 35)

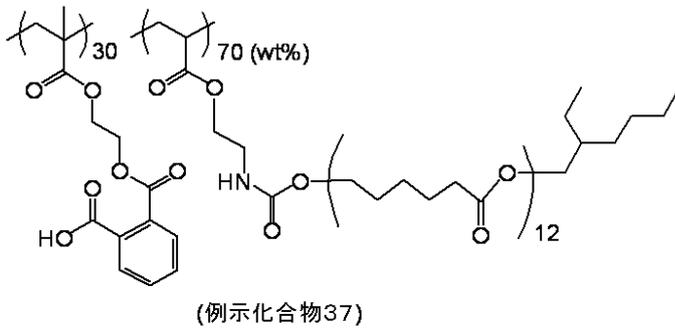
40

【 0 1 0 2 】

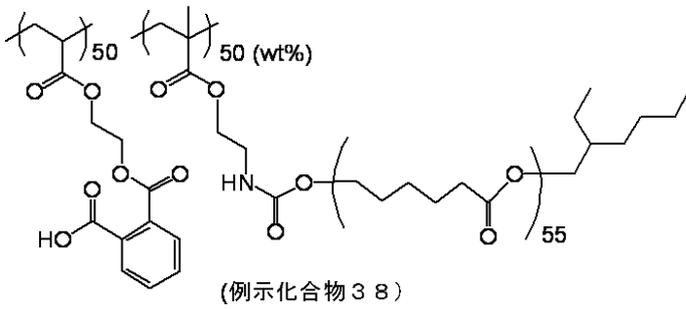
【化 1 6】



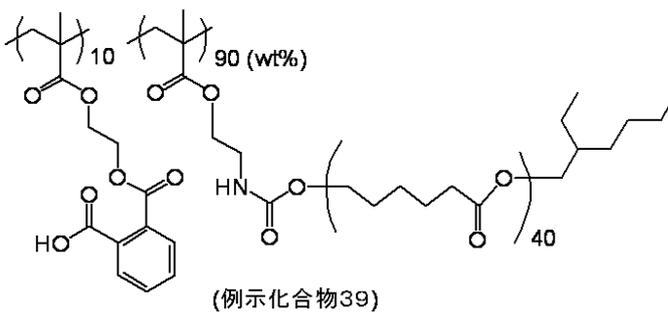
10



20



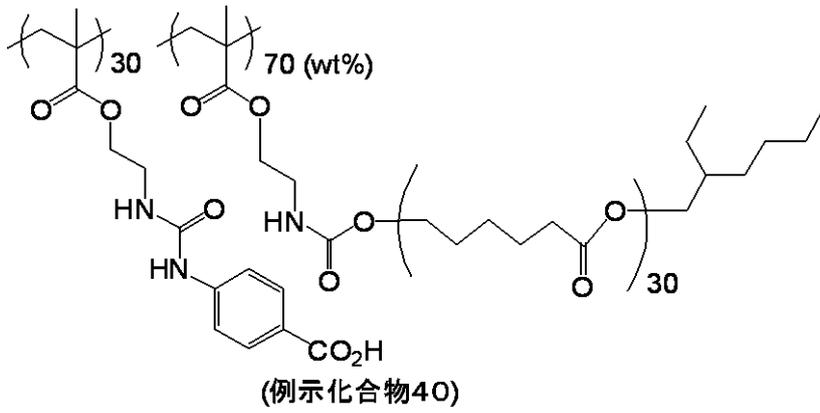
30



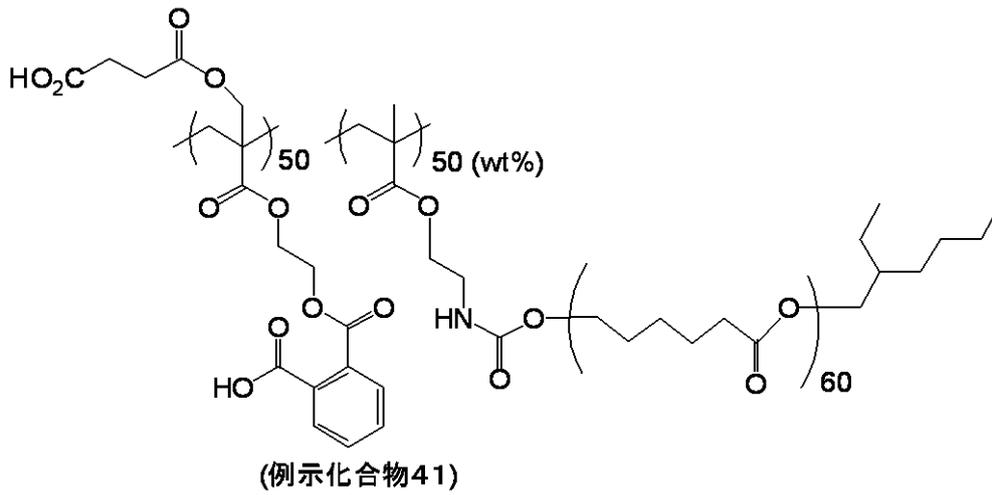
40

【 0 1 0 3 】

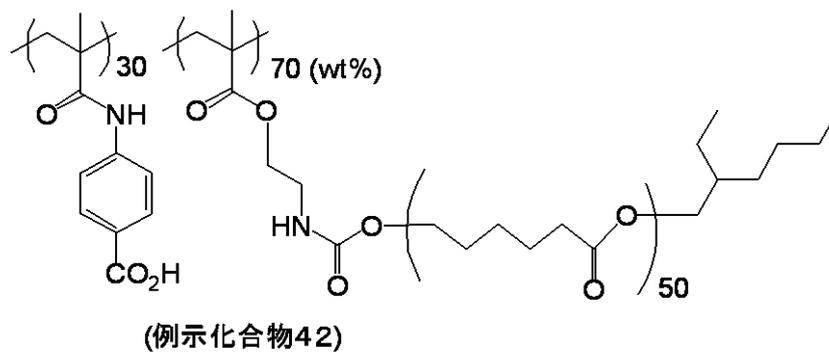
【化 1 7】



10



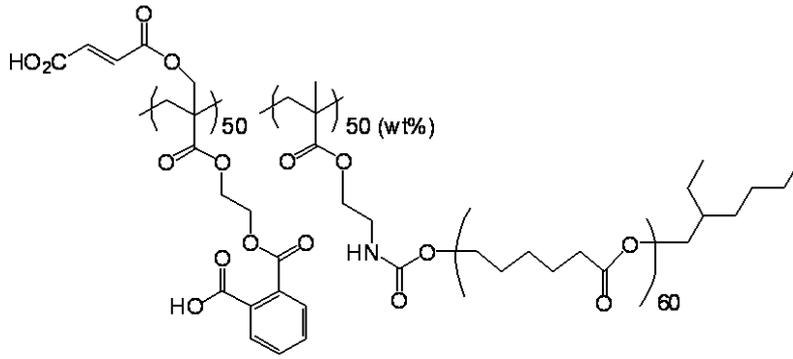
20



30

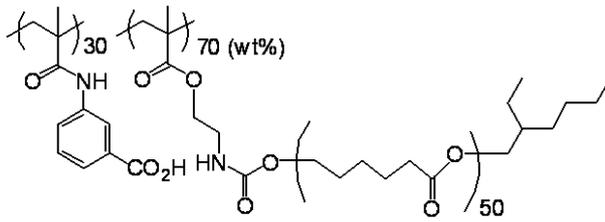
【 0 1 0 4 】

【化 1 8】



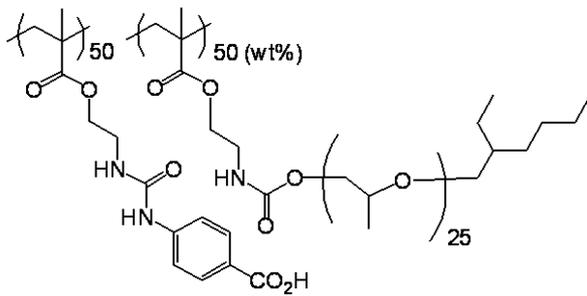
(例示化合物43)

10



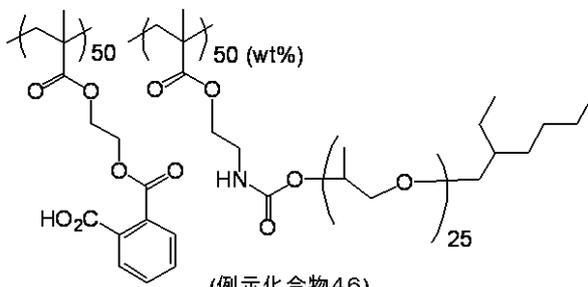
(例示化合物44)

20



(例示化合物45)

30

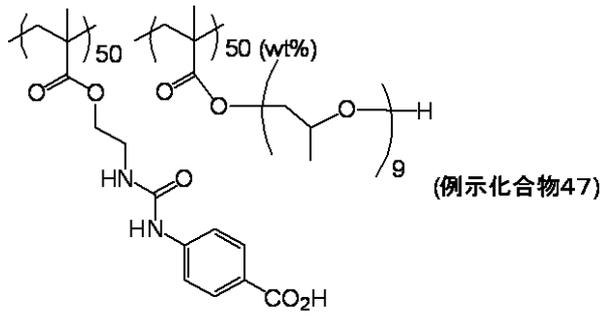


(例示化合物46)

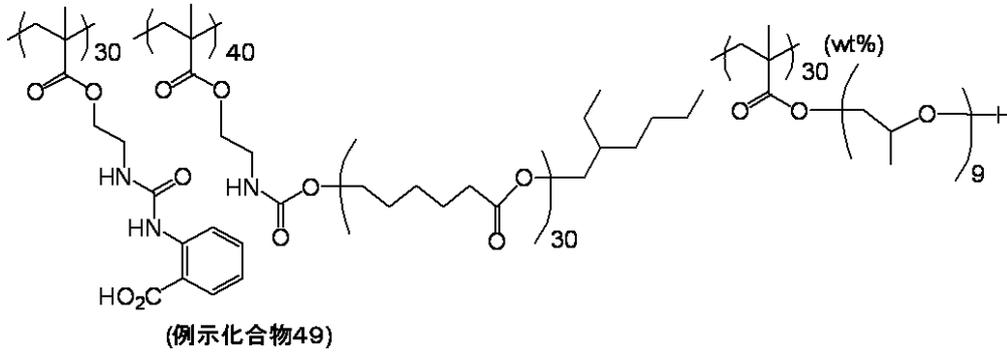
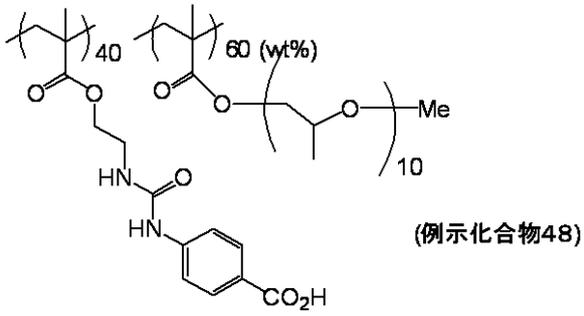
【 0 1 0 5】

40

【化 1 9】



10

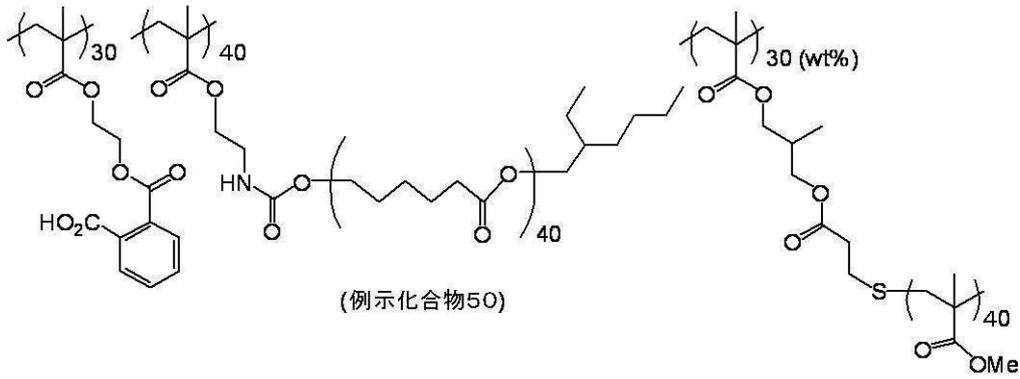


20

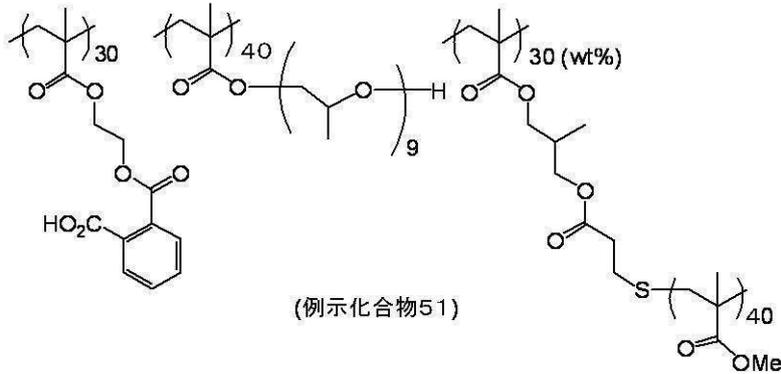
【 0 1 0 6 】

30

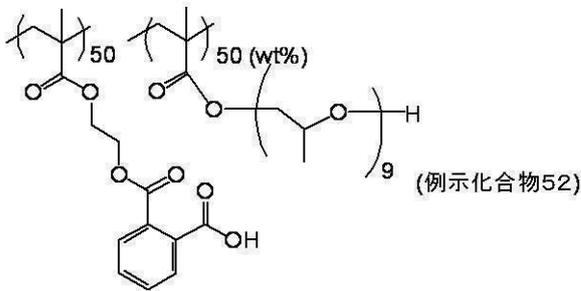
【化20】



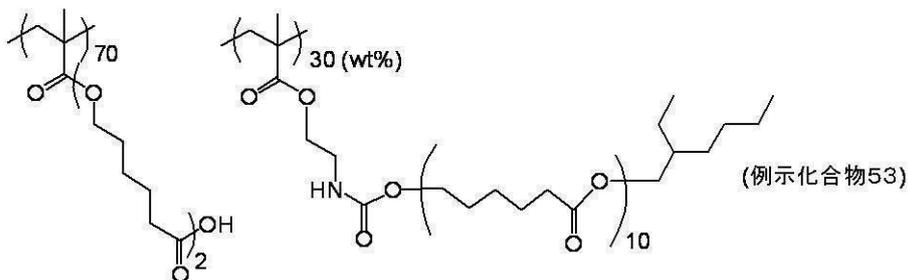
10



20



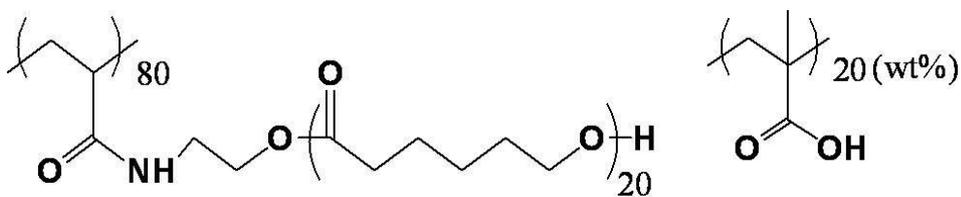
30



40

【0107】

【化21】



(例示化合物54)

【0108】

本発明のチタンブラック分散物における分散剤の含有量としては、被分散体（チタンブ

50

ラック粒子からなる被分散体及び他の着色剤を含む)の全固形分質量に対して、1質量%~90質量%が好ましく、3質量%~70質量%がより好ましい。

また、本発明の感光性樹脂組成物における分散剤の含有量としては、被分散体(チタンブラック粒子からなる被分散体及び他の着色剤を含む)の全固形分質量に対して、1質量%~90質量%が好ましく、3質量%~70質量%がより好ましい。

【0109】

(C)有機溶媒

本発明のチタンブラック分散物及び感光性樹脂組成物は、有機溶媒を含有する。

有機溶媒の例としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサン、酢酸エチル、エチレンジクロライド、テトラヒドロフラン、トルエン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、アセチルアセトン、シクロヘキサノン、ジアセトンアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、3-メトキシプロパノール、メトキシメトキシエタノール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、3-メトキシプロピルアセテート、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、 γ -ブチロラクトン、酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸メチル、乳酸エチルなどが挙げられるが、これらに限定されない。

【0110】

有機溶媒は、1種単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

有機溶媒を2種以上組み合わせ用いる場合、特に好ましくは、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、エチルセロソルブアセテート、乳酸エチル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、酢酸ブチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、2-ヘプタノン、シクロヘキサノン、エチルカルピトールアセテート、ブチルカルピトールアセテート、プロピレングリコールメチルエーテル、及びプロピレングリコールメチルエーテルアセテートから選択される2種以上で構成される混合溶液である。

チタンブラック分散物に含まれる有機溶媒の量としては、該分散物の全量に対し、10質量%~80質量%であることが好ましく、20質量%~70質量%であることがより好ましく、30質量%~65質量%であることが更に好ましい。

また、感光性樹脂組成物に含まれる有機溶媒の量としては、該組成物の全量に対し、10質量%~90質量%であることが好ましく、20質量%~80質量%であることがより好ましく、25質量%~75質量%であることが更に好ましい。

【0111】

(D)光重合性化合物

本発明の感光性樹脂組成物は、光重合性化合物を含有する。

光重合性化合物としては、少なくとも1個の付加重合可能なエチレン性不飽和基を有し、沸点が常圧で100以上である化合物であることが好ましい。

【0112】

少なくとも1個の付加重合可能なエチレン性不飽和基を有し、沸点が常圧で100以上である化合物の例としては、例えば、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート等の単官能のアクリレートやメタアクリレート;ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールエタントリ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、ヘキサンジオール(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ

(アクリロイルオキシプロピル)エーテル、トリ(アクリロイロキシエチル)イソシアヌレート、グリセリンやトリメチロールエタン等の多官能アルコールにエチレンオキサイドやプロピレンオキサイドを付加させた後(メタ)アクリレート化したもの、ペンタエリスリトール又はジペンタエリスリトールのポリ(メタ)アクリレート化したもの、特公昭48-41708号、特公昭50-6034号、特開昭51-37193号の各公報に記載のウレタンアクリレート類、特開昭48-64183号、特公昭49-43191号、特公昭52-30490号の各公報に記載のポリエステルアクリレート類、エポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸との反応生成物であるエポキシアクリレート類等の多官能のアクリレートやメタアクリレートを挙げることができる。

更に、日本接着協会誌Vol.20、No.7、300~308頁に光硬化性モノマー及びオリゴマーとして紹介されているものも使用できる。

【0113】

また、特開平10-62986号公報において一般式(1)及び(2)としてその具体例と共に記載の、前記多官能アルコールにエチレンオキサイドやプロピレンオキサイドを付加させた後に(メタ)アクリレート化した化合物も用いることができる。

【0114】

中でも、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、及びこれらのアクリロイル基がエチレングリコール、プロピレングリコール残基を介してジペンタエリスリトールに連結している構造が好ましい。これらのオリゴマータイプも使用できる。

【0115】

また、特公昭48-41708号、特開昭51-37193号、特公平2-32293号、及び特公平2-16765号の各公報に記載されているようなウレタンアクリレート類や、特公昭58-49860号、特公昭56-17654号、特公昭62-39417号、及び特公昭62-39418号の各公報記載のエチレンオキサイド系骨格を有するウレタン化合物類も好適である。更に、特開昭63-277653号、特開昭63-260909号、及び特開平1-105238号の各公報に記載される、分子内にアミノ構造やスルフィド構造を有する付加重合性化合物類を用いることによっては、非常に感光スピードに優れた光重合性組成物を得ることができる。市販品としては、ウレタンオリゴマーUAS-10、UAB-140(商品名、日本製紙ケミカル(株)製)、UA-7200(商品名、新中村化学工業(株)製)、DPHA-40H(商品名、日本化薬(株)製)、UA-306H、UA-306T、UA-306I、AH-600、T-600、AI-600(商品名、共栄社化学(株)製)などが挙げられる。

【0116】

また、酸基を有するエチレン性不飽和化合物類も好適であり、市販品としては、例えば、東亜合成株式会社製のカルボキシル基含有3官能アクリレートであるTO-756、及びカルボキシル基含有5官能アクリレートであるTO-1382などが挙げられる。

本発明に用いられる重合性化合物としては、4官能以上のアクリレート化合物がより好ましい。

【0117】

光重合性化合物は、1種単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

2種以上の光重合性化合物を組み合わせ用いる場合、その組み合わせ態様は、感光性樹脂組成物に要求される物性等に応じて適宜設定することができる。光重合性化合物の好適な組み合わせ態様の一つとしては、例えば、前掲した多官能のアクリレート化合物から選択した2種以上の重合性化合物を組み合わせる態様が挙げられ、その一例としては、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート及びペンタエリスリトールトリアクリレートの組み合わせが挙げられる。

光重合性化合物の感光性樹脂成物中における含有量としては、質量換算で、全固形分100部に対して、3部~55部が好ましく、より好ましくは10部~50部である。

【0118】

(E) 光重合開始剤

本発明の感光性樹脂組成物は、光重合開始剤を含有する。

光重合開始剤は、光や熱により分解し、前述した光重合性化合物の重合を開始、促進する化合物であり、波長300～500nmの領域の光に対して吸収を有するものであることが好ましい。

【0119】

光重合開始剤の具体的な例としては、例えば、有機ハロゲン化合物、オキシジアゾール化合物、カルボニル化合物、ケタール化合物、ベンゾイン化合物、有機過酸化化合物、アゾ化合物、クマリン化合物、アジド化合物、メタロセン化合物、有機ホウ酸化合物、ジスルホン酸化合物、オキシムエステル化合物、オニウム塩化合物、アシルホスフィン(オキシド)化合物が挙げられる。

10

より具体的な例としては、例えば、特開2006-78749号公報の段落番号[0081]～[0100]、[0101]～[0139]等に記載される重合開始剤が挙げられる。

前記光重合開始剤としては、オキシムエステル化合物が特に好ましい。

【0120】

本発明の感光性樹脂組成物における重合開始剤の含有量は、感光性樹脂組成物の全固形分中、0.1質量%～30質量%であることが好ましく、1質量%～25質量%がより好ましく、2質量%～20質量%が更に好ましい。

【0121】

20

(F) その他の添加剤

本発明の感光性樹脂組成物には、本発明のチタンブラック分散物、光重合性化合物、及び光重合開始剤に加え、目的に応じて種々の添加剤を含むことができる。

【0122】

(F-1) バインダーポリマー

感光性樹脂組成物においては、皮膜特性向上などの目的で、必要に応じて、更にバインダーポリマーを使用することができる。

バインダーポリマーとしては、線状有機ポリマーを用いることが好ましい。このような「線状有機ポリマー」としては、公知のものを任意に使用できる。好ましくは水現像或いは弱アルカリ水現像を可能とするために、水或いは弱アルカリ水に可溶性又は膨潤性である線状有機ポリマーが選択される。線状有機ポリマーは、皮膜形成剤としてだけでなく、水、弱アルカリ水或いは有機溶剤現像剤としての用途に応じて選択使用される。

30

【0123】

例えば、水可溶性有機ポリマーを用いると水現像が可能になる。このような線状有機ポリマーの例としては、側鎖にカルボン酸基を有するラジカル重合体、例えば特開昭59-44615号、特公昭54-34327号、特公昭58-12577号、特公昭54-25957号、特開昭54-92723号、特開昭59-53836号、特開昭59-71048号に記載されているもの、すなわち、カルボキシル基を有するモノマーを単独或いは共重合させた樹脂、酸無水物を有するモノマーを単独或いは共重合させ酸無水物ユニットを加水分解若しくはハーフエステル化若しくはハーフアミド化させた樹脂、エポキシ樹脂を不飽和モノカルボン酸及び酸無水物で変性させたエポキシアクリレート等が挙げられる。カルボキシル基を有するモノマーの例としては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、4-カルボキシルスチレン等があげられ、酸無水物を有するモノマーの例としては、無水マレイン酸等が挙げられる。

40

また、同様に側鎖にカルボン酸基を有する酸性セルロース誘導体も例として挙げられる。この他に水酸基を有する重合体に環状酸無水物を付加させたものなどが有用である。

【0124】

また、特公平7-12004号、特公平7-120041号、特公平7-120042号、特公平8-12424号、特開昭63-287944号、特開昭63-287947号、特開平1-271741号、特願平10-116232号等に記載される酸基を含有

50

するウレタン系バインダーポリマーは、非常に、強度に優れるので、低露光適性の点で有利である。

【0125】

また、欧州特許第993966号、欧州特許第1204000号、特開2001-318463号等の各公報に記載の酸基を有するアセタール変性ポリビニルアルコール系バインダーポリマーは、膜強度、現像性のバランスに優れており、好適である。更に、この他に水溶性線状有機ポリマーとして、ポリビニルピロリドンやポリエチレンオキサ이드等が有用である。また硬化皮膜の強度を上げるためにアルコール可溶性ナイロンや2,2-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-プロパンとエピクロロヒドリンのポリエーテル等も有用である。

10

【0126】

特に、これらの中でも、〔ベンジル(メタ)アクリレート/(メタ)アクリル酸/必要に応じてその他の付加重合性ビニルモノマー〕共重合体、及び〔アリル(メタ)アクリレート/(メタ)アクリル酸/必要に応じてその他の付加重合性ビニルモノマー〕共重合体は、膜強度、感度、現像性のバランスに優れており、好適である。

【0127】

本発明の感光性樹脂組成物に使用されるバインダーポリマーの重量平均分子量は、現像時のパターン剥離抑制と現像性の観点から、1,000~300,000であることが好ましく、1,500~250,000であることがより好ましく、2,000~200,000であることが更に好ましく、2,500~100,000であることが特に好ましい。バインダーポリマーの数平均分子量については、好ましくは1000以上であり、更に好ましくは1500~25万の範囲である。バインダーポリマーの多分散度(重量平均分子量/数平均分子量)は、1以上が好ましく、更に好ましくは1.1~10の範囲である。

20

【0128】

これらのバインダーポリマーは、ランダムポリマー、ブロックポリマー、グラフトポリマー等いずれでもよい。

【0129】

本発明で用いるバインダーポリマーは、従来公知の方法により合成できる。合成する際に用いられる溶媒の例としては、例えば、テトラヒドロフラン、エチレンジクロリド、シクロヘキサノン等が挙げられる。これらの溶媒は単独で又は2種以上混合して用いられる。

30

また、バインダーポリマーを合成する際に用いられるラジカル重合開始剤の例としては、アゾ系開始剤、過氧化物開始剤等公知の化合物が挙げられる。

【0130】

種々のバインダーポリマーの中でも、側鎖に二重結合を有するアルカリ可溶性樹脂を含有することで、特に露光部の硬化性と未露光部のアルカリ現像性の双方を向上させることができる。

側鎖に二重結合を有するアルカリ可溶性バインダーポリマーは、その構造中に、樹脂がアルカリ可溶となるための酸基と、少なくとも1つの不飽和二重結合を有することで、非画像部除去性などの諸性能を向上させる。このような部分構造を有するバインダー樹脂は、特開2003-262958号公報に詳細に記載され、ここに記載の化合物を本発明にも使用することができる。

40

【0131】

なお、バインダーポリマーの重量平均分子量は、例えば、GPCによって測定することができる。

【0132】

本発明の感光性樹脂組成物におけるバインダーポリマーの含有量は、組成物の全固形分中に対して、0.1質量%~7.0質量%であることが好ましく、遮光膜の剥がれ抑制と現像残渣抑制の両立の観点からは、0.3質量%~6.0質量%であることがより好まし

50

く、1.0～5.0質量%であることがさらに好ましい。

【0133】

(F-2) 着色剤

本発明では、所望の遮光性を発現させるべく、公知の有機顔料や染料などの無機顔料以外の着色剤を併用することが可能である。

【0134】

併用することができる着色剤としては、有機顔料では、例えば、特開2008-224982号公報段落番号〔0030〕～〔0044〕に記載の顔料や、C.I. Pigment Green 58、C.I. Pigment Blue 79のCl置換基をOHに変更したものなどが挙げられ、これらのなかでも、好ましく用いることができる顔料として、以下のものを挙げる事ができる。但し、本発明に適用しうる着色剤は、これらに限定されるものではない。

【0135】

C.I. Pigment Yellow 11, 24, 108, 109, 110, 138, 139, 150, 151, 154, 167, 180, 185,

C.I. Pigment Orange 36, 38, 62, 64,

C.I. Pigment Red 122, 150, 171, 175, 177, 209, 224, 242, 254, 255

C.I. Pigment Violet 19, 23, 29, 32,

C.I. Pigment Blue 15:1, 15:3, 15:6, 16, 22, 60, 66,

C.I. Pigment Green 7, 36, 37, 58

C.I. Pigment Black 1

【0136】

着色剤として使用可能な染料の例としては、特に制限はなく、公知の染料を適宜選択して使用できる。例えば、特開昭64-90403号公報、特開昭64-91102号公報、特開平1-94301号公報、特開平6-11614号公報、特登2592207号、米国特許第4,808,501号明細書、米国特許第5,667,920号明細書、米国特許第5,059,500号明細書、特開平5-333207号公報、特開平6-35183号公報、特開平6-51115号公報、特開平6-194828号公報、特開平8-211599号公報、特開平4-249549号公報、特開平10-123316号公報、特開平11-302283号公報、特開平7-286107号公報、特開2001-4823号公報、特開平8-15522号公報、特開平8-29771号公報、特開平8-146215号公報、特開平11-343437号公報、特開平8-62416号公報、特開2002-14220号公報、特開2002-14221号公報、特開2002-14222号公報、特開2002-14223号公報、特開平8-302224号公報、特開平8-73758号公報、特開平8-179120号公報、特開平8-151531号公報等に記載の色素が挙げられる。

【0137】

染料が有する化学構造としては、ピラゾールアゾ系、アニリノアゾ系、トリフェニルメタン系、アントラキノン系、アンスラピリドン系、ベンジリデン系、オキソノール系、ピラゾロトリアゾールアゾ系、ピリドンアゾ系、シアニン系、フェノチアジン系、ピロロピラゾールアゾメチン系、キサンテン系、フタロシアニン系、ベンゾピラン系、インジゴ系、ピロメテン系等の化学構造を有する染料が挙げられる。

【0138】

本発明の感光性樹脂組成物における着色剤としては、該組成物が必須に含有するチタンブラック粒子と組み合わせた場合において、硬化性と遮光性を両立しうるという観点から、オレンジ顔料、赤色顔料、及び、バイオレット顔料からなる群より選択される1種以上の有機顔料が好ましく、最も好ましくは赤色顔料との組み合わせである。

【0139】

10

20

30

40

50

本発明におけるチタンブラック粒子と組み合わせて用いられるオレンジ顔料、赤色顔料、及びバイオレット顔料としては、例えば、前記で例示した「C.I. Pigment Orange」、「C.I. Pigment Red」、「C.I. Pigment Violet」に属する各種顔料から、目的とする遮光性に応じて適宜選択すればよい。遮光性向上の観点からは、C.I. Pigment Violet 29、C.I. Pigment Orange 36, 38, 62, 64、C.I. Pigment Red 177, 254、255などが好ましい。

【0140】

(F-3) 増感剤

感光性樹脂組成物には、重合開始剤のラジカル発生効率の向上、感光波長の長波長化の目的で、増感剤を含有していてもよい。

増感剤としては、用いられる重合開始剤を、電子移動機構又はエネルギー移動機構で増感させるものが好ましい。

増感剤の好ましい例としては、特開2008-214395号公報の段落番号〔0085〕～〔0098〕に記載された化合物を挙げることができる。

増感剤の含有量は、感度と保存安定性の観点から、感光性樹脂組成物の全固形分に対し、0.1～30質量%の範囲内であることが好ましく、1～20質量%の範囲内であることがより好ましく、2～15質量%の範囲内であることが更に好ましい。

【0141】

(F-4) 重合禁止剤

本発明の感光性樹脂組成物には、該組成物の製造中或いは保存中において、重合性化合物の不要な熱重合を阻止するために少量の重合禁止剤を含有することが望ましい。重合禁止剤としては、公知の熱重合防止剤を用いることができ、具体的には、ヒドロキノン、p-メトキシフェノール、ジ-t-ブチル-p-クレゾール、ピロガロール、t-ブチルカテコール、ベンゾキノン、4,4'-チオビス(3-メチル-6-t-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-t-ブチルフェノール)、N-ニトロソフェニルヒドロキシアミン第一セリウム塩等が挙げられる。

熱重合防止剤の含有量は、感光性樹脂組成物の全固形分に対し、約0.01～約5質量%が好ましい。

【0142】

また必要に応じて、酸素による重合阻害を防止するためにベヘン酸やベヘン酸アミドのような高級脂肪酸誘導体等を含有させて、塗布後の乾燥の過程で塗布膜の表面に偏在させてもよい。高級脂肪酸誘導体の含有量は、全組成物の約0.5～約10質量%が好ましい。

【0143】

(F-5) 密着向上剤

本発明の感光性樹脂組成物には、支持体などの硬質表面との密着性を向上させるために、密着向上剤を含有することができる。密着向上剤の例としては、シラン系カップリング剤、チタンカップリング剤等が挙げられる。

【0144】

シラン系カップリング剤の例としては、-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、-アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、-アミノプロピルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、が好ましく、-メタクリロキシプロピルトリメトキシシランが好ましく挙げられる。

【0145】

密着向上剤の含有量は、感光性樹脂組成物の全固形分中0.5質量%～30質量%であることが好ましく、0.7質量%～20質量%であることがより好ましい。

【0146】

10

20

30

40

50

(F - 6) 界面活性剤

本発明の感光性樹脂組成物は、塗布性をより向上させる観点から、各種の界面活性剤を含有してもよい。界面活性剤としては、フッ素系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、シリコン系界面活性剤などの各種界面活性剤を使用できる。

【 0 1 4 7 】

特に、本発明の感光性樹脂組成物は、フッ素系界面活性剤を含有することで、塗布液として調製したときの液特性（特に、流動性）がより向上することから、塗布厚の均一性や省液性をより改善することができる。

即ち、フッ素系界面活性剤を含有する感光性樹脂組成物を適用した塗布液を用いて膜形成する場合においては、被塗布面と塗布液との界面張力を低下させることにより、被塗布面への濡れ性が改善され、被塗布面への塗布性が向上する。このため、少量の液量で数 μ m 程度の薄膜を形成した場合であっても、厚みムラの小さい均一厚の膜形成をより好適に行える点で有効である。

【 0 1 4 8 】

フッ素系界面活性剤中のフッ素含有率は、3質量%～40質量%が好適であり、より好ましくは5質量%～30質量%であり、特に好ましくは7質量%～25質量%である。フッ素含有率がこの範囲内であるフッ素系界面活性剤は、塗布膜の厚さの均一性や省液性の点で効果的であり、感光性樹脂組成物中における溶解性も良好である。

【 0 1 4 9 】

フッ素系界面活性剤としては、例えば、メガファック F 1 7 1、同 F 1 7 2、同 F 1 7 3、同 F 1 7 6、同 F 1 7 7、同 F 1 4 1、同 F 1 4 2、同 F 1 4 3、同 F 1 4 4、同 R 3 0、同 F 4 3 7、同 F 4 7 5、同 F 4 7 9、同 F 4 8 2、同 F 5 5 4、同 F 7 8 0、同 F 7 8 1（以上、DIC（株）製）、フロラード FC 4 3 0、同 FC 4 3 1、同 FC 1 7 1（以上、住友スリーエム（株）製）、サーフロン S - 3 8 2、同 SC - 1 0 1、同 SC - 1 0 3、同 SC - 1 0 4、同 SC - 1 0 5、同 SC 1 0 6 8、同 SC - 3 8 1、同 SC - 3 8 3、同 S 3 9 3、同 KH - 4 0（以上、旭硝子（株）製）、等が挙げられる。

【 0 1 5 0 】

ノニオン系界面活性剤として具体的には、グリセロール、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン並びにそれらのエトキシレート及びプロポキシレート（例えば、グリセロールプロポキシレート、グリセリンエトキシレート等）、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレート、ソルビタン脂肪酸エステル（BAS F社製のプルロニック L 1 0、L 3 1、L 6 1、L 6 2、1 0 R 5、1 7 R 2、2 5 R 2、テトロニック 3 0 4、7 0 1、7 0 4、9 0 1、9 0 4、1 5 0 R 1、ソルスパス 2 0 0 0 0（日本ルーブリゾール（株）製）等が挙げられる。

【 0 1 5 1 】

カチオン系界面活性剤として具体的には、フタロシアニン誘導体（商品名：E F K A - 7 4 5、森下産業（株）製）、オルガノシロキサンポリマー K P 3 4 1（信越化学工業（株）製）、（メタ）アクリル酸系（共）重合体ポリフロー No . 7 5、No . 9 0、No . 9 5（共栄社化学（株））、W 0 0 1（裕商（株）製）等が挙げられる。

【 0 1 5 2 】

アニオン系界面活性剤として具体的には、W 0 0 4、W 0 0 5、W 0 1 7（裕商（株）社製）等が挙げられる。

【 0 1 5 3 】

シリコン系界面活性剤としては、例えば、東レ・ダウコーニング（株）「トーレシリコン DC 3 PA」、「トーレシリコン SH 7 PA」、「トーレシリコン DC 1 1 PA」、「トーレシリコン SH 2 1 PA」、「トーレシリコン SH 2 8 PA」、「トーレ

10

20

30

40

50

シリコーンSH29PA」、「トーレシリコーンSH30PA」、「トーレシリコーンSH8400」、モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ社製「TSF-4440」、「TSF-4300」、「TSF-4445」、「TSF-4460」、「TSF-4452」、信越シリコーン株式会社製「KP341」、「KF6001」、「KF6002」、ビックケミー社製「BYK307」、「BYK323」、「BYK330」等が挙げられる。

【0154】

界面活性剤は、1種のみを用いてもよいし、2種類以上を組み合わせてもよい。

界面活性剤の含有量は、本発明の感光性樹脂組成物の全質量に対して、0.001質量%～2.0質量%が好ましく、より好ましくは0.005質量%～1.0質量%である。

10

【0155】

(F-7) その他の添加剤

更に、感光性樹脂組成物は、増感色素や開始剤の活性放射線に対する感度を一層向上させる、あるいは酸素による光重合性化合物の重合阻害を抑制する等の目的で共増感剤を含有してもよい。また、硬化皮膜の物性を改良するために、希釈剤、可塑剤、感脂化剤等の公知の添加剤を必要に応じて加えてもよい。

【0156】

- チタンブラック分散物の調製 -

本発明のチタンブラック分散物の調製態様は、特に制限されないが、例えばチタンブラック粒子、分散剤、及び有機溶剤を、攪拌機、ホモジナイザー、高圧乳化装置、湿式粉砕機、湿式分散機、等を用いて分散処理を行なうことにより調製することができるが、その方法はこれらに限定されない。

20

分散処理は、2回以上の分散処理（多段分散）により行ってもよい。

【0157】

- 感光性樹脂組成物の調製 -

本発明の感光性樹脂組成物の調製態様についても特に特に制限されないが、例えば、本発明のチタンブラック分散物、重合開始剤、重合性化合物、及び、所望により併用される各種添加剤を混合し調製することができる。

【0158】

以上で説明した、本発明のチタンブラック分散物及び感光性樹脂組成物は、オモテ面に撮像素子部を有するシリコン基板の裏面に設けられた遮光膜であって、赤外光を遮光する遮光膜を形成する用途（即ち、固体撮像素子の基体であるシリコン基板の裏面側から入射される赤外光を遮光するための遮光膜を形成する用途）に特に制限なく用いることができる。

30

固体撮像素子の中でも、後述する構造Kに係る固体撮像素子の構造は、前記裏面側から入射される赤外光を遮光する必要性、及び、金属電極上の現像残渣を低減する必要性が強い構造である。

このため、赤外遮光能向上及び残渣物低減の効果を有する本発明のチタンブラック分散物及び感光性樹脂組成物は、後述する構造Kに係る固体撮像素子の遮光膜の形成に特に好適である。

40

【0159】

遮光膜

本発明の遮光膜は、前記本発明の感光性樹脂組成物を用いて形成されたものである。

このため、本発明の遮光膜は赤外遮光能に優れる。

また、本発明の遮光膜の周辺（シリコン基板上の該遮光膜が形成されていない領域）では、残渣物が低減される。

【0160】

遮光膜の膜厚としては、特に限定はなく、本発明による効果をより効果的に得る観点から、0.1 μm～10 μmが好ましく、0.3 μm～5.0 μmがより好ましく、0.5 μm～3.0 μmが特に好ましい。また、遮光膜のパターンサイズとしては、特に限定は

50

なく、本発明による効果をより効果的に得る観点から、1000 μm以下が好ましく、500 μm以下がより好ましく、300 μm以下が特に好ましい。下限については、1 μmが望ましい。

【0161】

また、本発明の遮光膜の分光特性としては特に限定はないが、赤外遮光能をより向上させる観点、可視域と赤外域との遮光能のバランスの観点等から、波長1200 nmにおける光学濃度(OD₁₂₀₀)と波長365 nmにおける光学濃度(OD₃₆₅)との比〔OD₁₂₀₀/OD₃₆₅〕が、0.5以上3以下であることが好ましい。

光学濃度(OD)は、(株)島津製作所製UV-3600を用い、得られた膜の透過率測定を行ない、得られた透過率(%T)を下記式Bにより変換しOD値とする。

$$OD \text{ 値} = - \text{Log} (\% T / 100) \quad \dots \text{ 式 B}$$

【0162】

本発明では、波長 nmにおける光学濃度を「OD」で表す。

可視域と赤外域との遮光能のバランスの観点、及び本発明の効果をより効果的に得る観点より、遮光膜の光学濃度としては以下の条件が好適である。即ち、

前記〔OD₁₂₀₀/OD₃₆₅〕は、1.0以上2.5以下がより好ましく、1.3以上2.0以下が特に好ましい。

前記遮光膜の波長1200 nmにおける光学濃度(OD₁₂₀₀)は、1.5~10であることが好ましく、2~10であることがより好ましい。

前記遮光膜の波長365 nmにおける光学濃度(OD₃₆₅)は、1~7であることが好ましく、2~6であることがより好ましい。

前記遮光膜の、900 nm~1300 nmの波長領域における光学濃度は、2以上10以下であることが好ましく、2以上9以下であることがより好ましく、2以上8以下であることが特に好ましい。

前記遮光膜の比〔OD₉₀₀/OD₃₆₅〕は、1.0以上2.5以下であることが好ましく、1.1以上2.5以下であることがより好ましい。

前記遮光膜の比〔OD₁₁₀₀/OD₃₆₅〕は、0.6以上2.5以下であることが好ましく、0.7以上2.5以下であることがより好ましい。

前記遮光膜の比〔OD₁₃₀₀/OD₃₆₅〕は、0.4以上2.3以下であることが好ましく、0.5以上2.0以下であることがより好ましい。

【0163】

以上で説明した本発明の遮光膜の具体的形態としては、本発明のチタンブラック分散物及び感光性樹脂組成物の用途として説明した遮光膜が挙げられる。

【0164】

遮光膜の製造方法

本発明の遮光膜の製造方法は、一方の面に撮像素子部を有するシリコン基板の他方の面に既述の本発明の感光性樹脂組成物を塗布して感光性層を形成する工程(以下、「感光性層形成工程」ともいう。)と、前記感光性層をパターン状に露光する工程(以下、「露光工程」ともいう。)と、露光後の前記感光性層を現像してパターンを形成する工程(以下、「現像工程」ともいう。)と、を含むものである。

本発明の遮光膜の製造方法によれば、赤外遮光能に優れた遮光膜を形成でき、該遮光膜を形成する際、該遮光膜の形成領域外における残渣物(以下、「現像残渣」ともいう)を低減できる。

以下、本発明の遮光性カラーフィルタの製造方法における各工程を説明する。

【0165】

- 感光性層形成工程 -

感光性層形成工程では、シリコン基板上に、本発明の感光性樹脂組成物を塗布して感光性層を形成する。

【0166】

シリコン基板上への本発明の感光性樹脂組成物の塗布方法としては、スリット塗布、イ

10

20

30

40

50

ンクジェット法、回転塗布、流延塗布、ロール塗布、スクリーン印刷法等の各種の塗布方法を適用することができる。

感光性樹脂組成物の塗布膜厚（乾燥膜厚）としては、解像度と現像性の観点から、 $0.35\ \mu\text{m} \sim 3.0\ \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $0.50\ \mu\text{m} \sim 2.5\ \mu\text{m}$ であることがより好ましい。

【0167】

シリコン基板上に塗布された感光性樹脂組成物は、通常は $70 \sim 130$ で2分～4分程度の条件下で乾燥され、感光性層が形成される。

【0168】

- 露光工程 -

露光工程では、前記感光性層形成工程で形成された感光性層を、例えばマスクを介して、パターン状に露光して硬化させる（マスクを介して露光する場合には、光照射された塗布膜部分だけを硬化させる）。

【0169】

露光は放射線の照射により行なうことが好ましく、露光に際して用いることができる放射線の例としては、特に、g線、h線、i線等の紫外線が挙げられ、高圧水銀灯がより好ましい。照射強度は $5\ \text{mJ} \sim 3000\ \text{mJ}$ が好ましく $10\ \text{mJ} \sim 2000\ \text{mJ}$ がより好ましく、 $10\ \text{mJ} \sim 1000\ \text{mJ}$ が最も好ましい。

【0170】

- 現像工程 -

前記露光工程に引き続いて、露光後の感光性層を例えばアルカリ現像処理により現像してパターンを形成する。現像工程では、露光工程における感光性層の非照射部分をアルカリ水溶液等に溶出させることにより、光照射部分だけを残す。

【0171】

現像液としては、下地の回路などにダメージを起さない点で、有機アルカリ現像液であることが望ましい。現像温度は、通常は $20 \sim 30$ であり、現像時間は通常は20秒～240秒である。

【0172】

前記現像液の例としては、有機アルカリ化合物を $0.001 \sim 10$ 質量%、好ましくは $0.01 \sim 1$ 質量%の濃度となるように純水で希釈したアルカリ性水溶液が挙げられる。使用可能な有機アルカリ化合物の例としては、例えば、アンモニア水、エチルアミン、ジエチルアミン、ジメチルエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、コリン、ピロール、ピペリジン、1,8-ジアザビシクロ-[5,4,0]-7-ウンデセンなどが挙げられる。なお、アルカリ性水溶液を現像液として用いた場合、一般には現像後に純水で洗浄（リンス）が行なわれる。

【0173】

本発明の遮光膜の製造方法においては、上記の感光性層形成工程、露光工程、及び現像工程に加え、必要により、現像後のパターンを加熱及び/又は露光により硬化する硬化工程を更に含んでもよい。

【0174】

固体撮像素子

本発明の固体撮像素子は、前記本発明の遮光膜を有して構成される。

即ち、本発明の固体撮像素子は、本発明の感光性樹脂組成物を用いて形成された遮光膜を備えるため、撮像素子部が設けられた面の反対側の面からシリコン基板（固体撮像素子の基体）に入射される赤外光によるノイズや、残渣物によるノイズが低減される。

本発明の固体撮像素子の構造は、シリコン基板の一方の面に撮像素子部（詳しくは、複数の撮像素子が例えばマトリクス状に配列されて構成された撮像素子部）が設けられ、該シリコン基板の他方の面に前記本発明の遮光膜が設けられた構造であれば特に限定はない。

また、撮像素子は、CCDであってもCMOSであってもよい。

10

20

30

40

50

【0175】

中でも、特開2009-99591号公報や特開2009-158863号公報に記載されているような、撮像素子部が形成された面の反対側の面に、実装基板（以下、「回路基板」ともいう）との接続用の金属電極を有する固体撮像素子の構造は、本発明の固体撮像素子の構造として好適である。

即ち、本発明の固体撮像素子の好適な一構造（本明細書中構造Kとも称する）は、一方の面（以下、「第1の主面」ともいう）に撮像素子部を有するシリコン基板と、前記シリコン基板の他方の面（以下、「第2の主面」ともいう）に設けられ、前記撮像素子部と電氣的に接続された金属電極と、前記シリコン基板の前記金属電極が設けられた面に設けられ、前記金属電極の少なくとも1部が露出するようにパターニングされた前記本発明の遮光膜と、を有する固体撮像素子である。

10

【0176】

まず、前記構造Kとの対比として、ワイヤボンディング方式が採用されていた従来の固体撮像素子について述べる。

従来より固体撮像素子は、ワイヤボンディング方式により回路基板に接続されてきた。

詳細には、固体撮像素子を回路基板の上に配置し、前記シリコン基板の撮像素子部側の面に設けられた接続用電極と、回路基板上の接続用電極と、をワイヤにより接続していた。このワイヤボンディング方式を採用する構造は、ボンディング領域の面積が大きくなり、カメラモジュールの小型化が難しい構造である。

【0177】

20

これに対し、上記構造Kの固体撮像素子は、ワイヤではなく、ハンダボール等の接続材料を介して実装基板（以下、回路基板ともいう）に接続されるものである。

上記構造Kの固体撮像素子と前記回路基板との接続は、前記固体撮像素子と前記回路基板とを、前記金属電極と回路基板上の接続用電極とが対向する向きに配置し、接続材料により前記金属電極と前記接続用電極とを接続することにより行われる（例えば、後述する図1及び図2参照）。

上記構造Kの固体撮像素子のように、（ワイヤを用いず）裏面側の金属電極により回路基板と接続される固体撮像素子を用いることで、ワイヤボンディングスペースを省略できるので、カメラモジュールの大幅な小型化が可能となる（例えば、「株式会社東芝ニュースリリース「携帯電話用CMOSカメラモジュール内製化によるCMOSイメージセンサ事業の強化について」」、[online]、平成19年10月1日、[平成21年11月12日検索]、インターネット<URL: http://www.toshiba.co.jp/about/press/2007_10/pr_j0102.htm>、参照）。

30

【0178】

しかしながら、裏面側の金属電極により回路基板と接続される固体撮像素子を用いた場合、金属電極の厚みや接続材料（例えば、ハンダボール60）の大きさに起因して、固体撮像素子と回路基板との間に隙間（例えば、図1中の隙間S）が生じやすく、この隙間からシリコン基板に対し赤外光が入射しやすい。

また、例えば後述するカメラモジュール200の場合、遮光兼電磁シールド44が設けられているものの、ハンダボール60の体積バラツキ等の影響で、加工精度上、遮光兼電磁シールド44と回路基板70との間の隙間Sを完全に無くすことは極めて困難である。

40

【0179】

以上の理由により、裏面側の金属電極により回路基板と接続される固体撮像素子の構造は、シリコン基板の裏面側から入射する赤外光を遮光する必要性が特に高い構造である。

従って、このような構造においては、本発明の効果（赤外遮光能向上及び赤外光によるノイズ低減の効果）がより効果的に奏される。

【0180】

更に、裏面に金属電極を有する固体撮像素子は、該金属電極と、回路基板との接続のための接続材料と、の接続性が要求される構造である。

従って、このような構造においては、本発明の効果（残渣物低減の効果及び残渣物によ

50

るノイズ低減の効果)がより効果的に奏される。

【0181】

前記構造Kでは、更に、前記遮光膜の下層側(シリコン基板に近い側)であって前記金属電極の上層側(シリコン基板から離れた側)に、ソルダーレジスト層等の保護絶縁層を有していてもよい。

即ち、前記構造Kは、前記金属電極が形成された第2の主面上に設けられ、前記金属電極の少なくとも1部を露出するようにパターニングされた保護絶縁層を有し、前記遮光膜が、前記保護絶縁層を覆うようにして設けられ、かつ、前記金属電極の少なくとも1部を露出するようにパターニングされた形態であってもよい。

【0182】

なお、前記構造Kにおいて「電氣的に接続された」とは、直接的に接続されている形態に限られず、周辺回路等を介して間接的に接続されている状態も含む。

【0183】

以下、前記構造Kの具体例について、図1及び図2を参照しながら説明するが本発明は以下の具体例によって限定されることはない。

なお、図1及び図2にわたり、共通する部分には共通する符号を付す。

また、説明に際し、「上」、「上方」及び「上側」は、シリコン基板10からみて遠い側を指し、「下」、「下方」及び「下側」は、シリコン基板10に近い側を指す。

【0184】

図1は、前記構造Kの具体例に係る固体撮像素子を備えたカメラモジュールの構成を示す概略断面図である。

図1に示すカメラモジュール200は、実装基板である回路基板70に接続部材であるハンダボール60を介して接続されている。

詳細には、カメラモジュール200は、シリコン基板の第1の主面に撮像素子部を備えた固体撮像素子基板100と、固体撮像素子基板100の第1の主面側上方に配置されるガラス基板30(光透過性基板)と、ガラス基板30の上方に配置される赤外線カットフィルタ42と、ガラス基板30及び赤外線カットフィルタ42の上方に配置され内部空間に撮像レンズ40を有するレンズホルダー50と、固体撮像素子基板100及びガラス基板30の周囲を囲うように配置された遮光兼電磁シールド44と、を備えて構成されている。各部材は、接着剤20、41、43、45により接着されている。

カメラモジュール200では、外部からの入射光hが、撮像レンズ40、赤外線カットフィルタ42、ガラス基板30を順次透過した後、固体撮像素子基板100の撮像素子部に到達するようになっている。

また、カメラモジュール200は、固体撮像素子基板100の第2の主面側で、ハンダボール60(接続材料)を介して回路基板70に接続されている。

【0185】

図2は、図1中の固体撮像素子基板100を拡大した断面図である。

固体撮像素子基板100は、基体であるシリコン基板10、撮像素子12、層間絶縁膜13、ベース層14、カラーフィルタ15R、カラーフィルタ15G、カラーフィルタ15B、オーバーコート16、マイクロレンズ17、遮光膜18、絶縁膜22、金属電極23、ソルダーレジスト層24、内部電極26、及び素子面電極27を備えて構成されている。

但し、ソルダーレジスト層24は省略されていてもよい。

【0186】

まず、固体撮像素子基板100の第1の主面側の構成を中心に説明する。

図2に示すように、固体撮像素子基板100の基体であるシリコン基板10の第1の主面側に、CCDやCMOS等の撮像素子12が2次元に複数配列された撮像素子部が設けられている。

撮像素子部における撮像素子12上には層間絶縁膜13が形成されており、層間絶縁膜13上にはベース層14が形成されている。更にベース層14上には、撮像素子12に対

10

20

30

40

50

応するように、赤色のカラーフィルタ15R、緑色のカラーフィルタ15G、青色のカラーフィルタ15B（以下、これらをまとめて「カラーフィルタ15」ということがある）がそれぞれ配置されている。

赤色のカラーフィルタ15R、緑色のカラーフィルタ15G、青色のカラーフィルタ15Bの境界部、及び撮像素子部の周辺には、図示しない遮光膜が設けられていてもよい。この遮光膜は、例えば、公知のブラックのカラーレジストを用いて作製できる。

カラーフィルタ15上にはオーバーコート16が形成され、オーバーコート16上には撮像素子12（カラーフィルタ15）に対応するようにマイクロレンズ17が形成されている。

【0187】

また、第1の主面側の撮像素子部の周辺は、周辺回路（不図示）及び内部電極26が設けられており、内部電極26は、周辺回路を介して撮像素子12と電氣的に接続されている。

さらに、内部電極26上には、層間絶縁膜13を介して素子面電極27が形成されている。内部電極26と素子面電極27間の層間絶縁膜13内には、これら電極間を電氣的に接続するコンタクトプラグ（不図示）が形成されている。素子面電極27は、コンタクトプラグ、内部電極26を介して電圧の印加及び信号の読み出しなどに使用される。

素子面電極27上には、ベース層14が形成されている。ベース層14上にはオーバーコート16が形成されている。素子面電極27上に形成されたベース層14及びオーバーコート16が開口されて、パッド開口部が形成され、素子面電極27の一部が露出している。

【0188】

以上が固体撮像素子基板100の第1の主面側の構成である。

固体撮像素子基板100の第1の主面側において、撮像素子部の周辺には接着剤20が設けられ、この接着剤20を介し、固体撮像素子基板100とガラス基板30とが接着される。

【0189】

また、シリコン基板10は、該シリコン基板10を貫通する貫通孔を有しており、貫通孔内には、金属電極23の一部である貫通電極が備えられている。この貫通電極により、撮像素子部と回路基板70とが電氣的に接続されている。

【0190】

次に、固体撮像素子基板100の第2の主面側の構成を中心に説明する。

該第2の主面側には、第2の主面上から貫通孔の内壁にわたり絶縁膜22が形成されている。

絶縁膜22上には、シリコン基板10の第2の主面上の領域から貫通孔の内部に至るようにパターニングされた金属電極23が設けられている。金属電極23は、固体撮像素子基板100中の撮像素子部と回路基板70との接続用の電極である。

前記貫通電極は、この金属電極23のうち、貫通孔の内部に形成された部分である。貫通電極は、シリコン基板10及び層間絶縁膜の一部を貫通して内部電極26の下側に至り、該内部電極26に電氣的に接続されている。

【0191】

更に、第2の主面側には、金属電極23が形成された第2の主面上を覆い、かつ、該金属電極23上の1部を露出する開口部を有するソルダーレジスト層24（保護絶縁膜）が設けられている。

更に、第2の主面側には、ソルダーレジスト層24が形成された第2の主面上を覆い、かつ、該金属電極23上の1部を露出する開口部を有する遮光膜18が設けられている。

この遮光膜18として、前述の本発明の遮光膜を用いる。

これにより、第2の主面側（裏面側）からシリコン基板10に入射する赤外光を遮光できる。更に、遮光膜18の開口部（金属電極23が露出されている部分）では、現像残渣が抑制される。このため、金属電極23とハンダボール60との接続性、ひいては撮像素

10

20

30

40

50

子12から構成される撮像素子部と回路基板70との接続性も良好に維持される。

なお、図2では、遮光膜18は、金属電極23の1部を覆い、残りの部分を露出させるようにパターニングされているが、金属電極23の全部を露出させるようにパターニングされていてもよい(ソルダーレジスト層24のパターニングについても同様である)。

また、ソルダーレジスト層24は省略されていてもよく、金属電極23が形成された第2の主面上に、遮光膜18が直接形成されていてもよい。

【0192】

露出された金属電極23上には、接続部材としてのハンダボール60が設けられ、このハンダボール60を介し、固体撮像素子基板100の金属電極23と、回路基板70の不図示の接続用電極と、が電氣的に接続される。

10

【0193】

以上、固体撮像素子基板100の構成について説明したが、固体撮像素子基板100のうち遮光膜18以外の各部は、特開2009-158863号公報中段落0033~0068に記載の方法や、特開2009-99591号公報中段落0036~0065に記載の方法など、公知の方法により形成できる。

遮光膜18の形成は、既述の本発明の遮光膜の製造方法によって形成できる。

層間絶縁膜13は、例えば、スパッタやCVD(Chemical vapor deposition)等によりSiO₂膜またはSiN膜として形成する。

カラーフィルタ15(15R、15G、15B)は、例えば、公知のカラーレジストを用い、フォトリソグラフィーにより形成する。

20

オーバーコート16及びベース層14は、例えば、公知の有機層間膜形成用レジストを用い、フォトリソグラフィーにより形成する。

マイクロレンズ17は、例えば、スチレン系樹脂等を用い、フォトリソグラフィー等により形成する。

ソルダーレジスト層24は、例えばフェノール系樹脂、あるいはポリイミド系樹脂、アミン系樹脂を含む公知のソルダーレジストを用い、フォトリソグラフィーにより形成する。

ハンダボール60は、例えば、Sn-Pb(共晶)、95Pb-Sn(高鉛高融点半田)、Pbフリー半田として、Sn-Ag、Sn-Cu、Sn-Ag-Cuなどを用いて形成する。ハンダボール60は、例えば、直径100μm~1000μm(好ましくは直径150μm~700μm)の球状に形成する。

30

内部電極26及び素子面電極27は、例えば、CMP(Chemical Mechanical Polishing)、またはフォトリソグラフィー及びエッチングにより、Cu等の金属電極として形成する。

金属電極23は、例えば、スパッタ、フォトリソグラフィー、エッチング、及び電解めっきにより、Cu、Au、Al、Ni、W、Pt、Mo、Cu化合物、W化合物、Mo化合物等の金属電極として形成する。金属電極23は、単層構成でも2層以上からなる積層構成であってもよい。

金属電極23の膜厚は、例えば、0.1μm~20μm(好ましくは0.1μm~10μm)とする。

40

シリコン基板10としては特に限定されないが、基板裏面を削ることによって薄くしたシリコン基板を用いることができる。基板の厚さは限定されないが、例えば、厚み20~200μm(好ましくは30~150μm)のシリコンウエハを用いる。

シリコン基板10の貫通孔は、例えば、フォトリソグラフィー及びRIE(Reactive Ion Etching)により形成する。

【0194】

以上、前記構造Kの具体例である固体撮像素子基板100について図1及び図2を参照して説明したが、前記構造Kは図1及び図2の形態に限られず、裏面側に金属電極及び遮光膜を有する構成であれば、その構成に特に限定はない。

【実施例】

50

【 0 1 9 5 】

以下、本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明はその主旨を越えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。なお、特に断りのない限り、「部」は質量基準である。また、「室温」は25を指す。

【 0 1 9 6 】

< 基板 A 及び基板 B の準備 >

(基板 A の準備)

前記構造 K の固体撮像素子 (裏面にソルダーレジスト層を有しない形態) における現像残渣の検証用として、以下のようにして基板 A を準備した。

即ち、シリコン基板上に、微細加工 (フトリソグラフィ) 技術とスパッタ法により Ti メッキシード層を形成し、電解めっき法を用いて、厚さ 5 μ m、直径 10 μ m の銅 (Cu) 製の円形金属電極を得た。

以上により、図 3 の概略断面図に示すような、シリコン基板上 300 に円形金属電極 310 を複数有する構成の基板 A を得た。

【 0 1 9 7 】

(基板 B の準備)

前記構造 K の固体撮像素子 (裏面にソルダーレジスト層を有する形態) における現像残渣の検証用として、以下のようにして基板 B を準備した。

前記基板 A の円形金属電極形成面側に、市販のソルダーレジストを用いてフトリソグラフィにより、パターン状のソルダーレジスト層を形成した。

ソルダーレジスト層のパターンは、図 5 に示すように、金属電極の一部を露出する開口部を有するパターンとした。

以上により、図 5 の概略断面図に示すような、シリコン基板 300 上に円形金属電極 310 及びソルダーレジスト層 330 をそれぞれ複数有する構成の基板 B を得た。

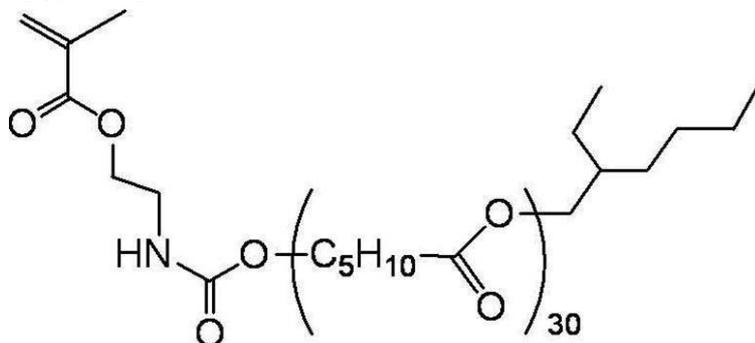
【 0 1 9 8 】

< 分散剤 1 の合成 >

500 mL 三口フラスコに、ε-カプロラクトン 600.0 g、及び 2-エチル-1-ヘキサノール 22.8 g を導入し、窒素を吹き込みながら、攪拌溶解した。前記フラスコに、モノブチル錫オキシド 0.1 g を加え、フラスコの内容物を 100 に加熱した。8 時間後、ガスクロマトグラフィーにて原料が消失したのを確認し、その後フラスコの内容物を 80 まで冷却した。2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール 0.1 g を添加した後、2-メタクリロイロキシエチルイソシアネート 27.2 g を添加した。5 時間後、¹H-NMR にて原料が消失したのを確認後、室温まで冷却し、固体状の前駆体 M1 (下記構造) を 200 g 得た。得られた物質が M1 であることは、¹H-NMR、IR、質量分析により確認した。

【 0 1 9 9 】

【 化 2 2 】



M1

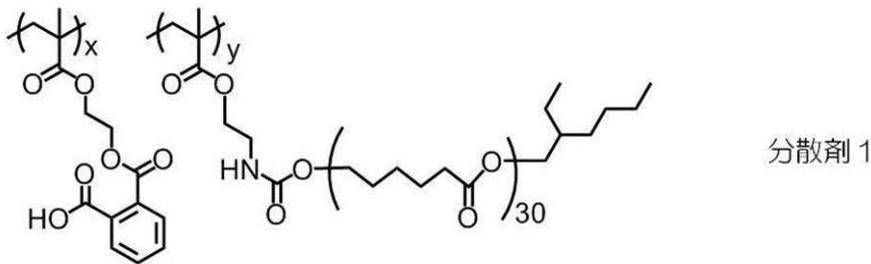
【 0 2 0 0 】

前記前駆体 M1 を 30.0 g と、NK エステル CB-1 (2-メタクリロイロキシエ

チルフトル酸、新中村化学工業（株）製）を70.0gと、ドデシルメルカプタン2.3gと、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート233.3gとを、窒素置換した三口フラスコに導入し、攪拌機（新東科学（株）：スリーワンモータ）にて攪拌し、窒素をフラスコ内に流しながら加熱して75℃まで昇温した。これに、2,2-アゾビス（2-メチルプロピオン酸）ジメチル（和光純薬（株）製の「V-601」（商品名））0.2gを加え、75℃にて2時間加熱攪拌を行なった。2時間後、さらにV-601を0.2g加えて、3時間加熱攪拌し、下記分散剤1の30%溶液を得た。

【0201】

【化23】



10

20

【0202】

分散剤1の組成比、酸価、及び重量平均分子量（Mw）は、以下の通りである。

なお、重量平均分子量は、ゲル透過クロマトグラフ（GPC）により測定し、ポリスチレン換算で算出した値である。GPCによる測定は、HLC-8020GPC（東ソー（株）製）を用い、カラムとしてTSKgel SuperHZM-H、TSKgel SuperHZ4000、TSKgel SuperHZ200（東ソー社製）を用いて行った。

- ・組成比： x = 35（質量%）、y = 65（質量%）
- ・酸価： 80mg KOH/g
- ・Mw： 30,000

30

【0203】

[実施例1、比較例1]

<チタンブラック分散物A及びBの調製>

下記組成1に示す成分を、攪拌機（IKA社製EUROSTAR）を使用して、15分間混合し、分散物aを得た。

【0204】

（組成1）

- ・チタンブラック（平均粒径30nm以下のチタンブラック）・・・25部
- ・分散剤1の30%溶液・・・25部
- ・プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）（溶剤）・・・50部

40

【0205】

なお、上記「平均粒径30nm以下のチタンブラック」は、以下のようにして得た。

粒径15nmのテイカ製酸化チタンMT-150A（商品名）を100g、BET表面積300m²/gのエポニック製シリカ粒子AEROPERL（登録商標）300/30を25g、およびビックケミー社製Disperbyk190（商品名）を100g秤量し、イオン電気交換水71gを加えてKURABO製MAZERSTAR KK-400W（商品名）を使用して、公転回転数1360rpm、自転回転数1047rpmにて20分間処理することにより均一な混合物水溶液を得た。この水溶液を石英容器に充填し、株式会社モトヤマ製小型ロータリーキルンを用いて酸素雰囲気中で920℃に加熱した後

50

、窒素で雰囲気置換し、同温度でアンモニアガスを100 mL/minで5時間流すことにより窒化還元処理を実施した。終了後回収した粉末を乳鉢で粉碎し、粉末状の平均粒径30 nm以下のチタンブラックを得た。

【0206】

得られた分散物 a に対し、寿工業（株）製のウルトラアベックスミルUAM015（商品名）を使用して下記条件にて分散処理を行った。

<分散条件>

- ・ビーズ径：直径0.05 mm
- ・ビーズ充填率：75体積%
- ・ミル周速：8 m/sec
- ・分散処理する混合液量：500 g
- ・循環流量（ポンプ供給量）：13 kg/hour
- ・処理液温度：25 ~ 30
- ・冷却水：水道水
- ・ビーズミル環状通路内容積：0.15 L
- ・パス回数：90パス

10

【0207】

以上により、実施例1のチタンブラック分散物Aを得た。

【0208】

また、実施例1において用いたチタンブラックを、三菱マテリアル（株）製「13M-T」（商品名）に変更した以外は、実施例1における分散物 a と同じ組成の分散物 b を用意し、実施例1と同じ分散処理を施すことにより、比較例1のチタンブラック分散物Bを得た。

20

【0209】

<チタンブラック分散物A及びBの評価>

得られたチタンブラック分散物A及びBの各々を、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを用いて500倍希釈し、カーボン薄膜上に滴下、乾燥させて、TEM（（株）日立ハイテクノロジーズ製）により、各分散物中に含まれる粒子（被分散体）の形態観察写真を撮影した。得られた写真から、粒子400個について外表面の投影面積を求め、この面積に相当する円の直径を算出し、度数分布を評価した。

30

また、各分散液に含有されるチタンブラック粒子（被分散体）の平均粒径については、TEM写真より粒子像を400個サンプリングして、外表面の投影面積を求め、この面積に相当する円の直径を算出し、その平均値として求めた。

【0210】

その結果、実施例1のチタンブラック分散物Aでは、含有されるチタンブラック粒子の平均粒径は19 nmであり、全チタンブラック粒子中、30 nm以下の粒径を有するものは、95%であった。

また、比較例1のチタンブラック分散物Bでは、含有されるチタンブラック粒子の平均粒径は50 nmであり、全チタンブラック粒子中、30 nm以下の粒径を有するものは、6%であった。

40

これらの結果を表1～表3に示した。

【0211】

[実施例2、比較例2]

<黒色硬化性組成物（感光性樹脂組成物）の調製>

下記組成2の成分を攪拌機で混合して、実施例2の黒色硬化性組成物Aを調製した。

【0212】

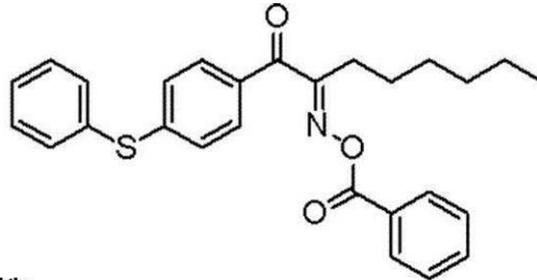
（組成2）

・ベンジルメタクリレート/メチルメタクリレート/ヒドロキシエチルメタクリレート/アクリル酸共重合体（50/15/5/30〔モル比〕）〔バインダーポリマー〕

・・・1.6部

50

- ・ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート〔重合性化合物〕 . . . 2 . 0 部
 - ・ペンタエリスリトールトリアクリレート〔重合性化合物〕 . . . 1 . 0 部
 - ・下記構造の重合開始剤〔光重合開始剤〕 . . . 0 . 3 部
- 【 0 2 1 3 】
【 化 2 4 】



10

IRGACURE OXE01(BASF社製)

- 【 0 2 1 4 】
- ・チタンブラック分散物 A . . . 2 4 部
 - ・プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (P G M E A) . . . 1 0 部
 - ・エチル - 3 - エトキシプロピオネート (E E P) . . . 8 部
- 【 0 2 1 5 】

また、上記組成 2 の成分のうち、チタンブラック分散物 A を、チタンブラック分散物 B に変更した以外は、黒色硬化性組成物 A と同様にして、比較例 2 の黒色硬化性組成物 B を調製した。

20

【 0 2 1 6 】

< 遮光膜の作製 >

上記で得られた黒色硬化性組成物 A 又は B を、上記基板 A の金属電極が形成された側の面にスピコート法で塗布し、その後ホットプレート上で 1 2 0 で 2 分加熱して黒色硬化性組成物塗布層を得た。

次いで、得られた塗布層を、i 線ステッパーを用い、1 0 0 m J / c m ²、2 0 0 m J / c m ²、3 0 0 m J / c m ²、4 0 0 m J / c m ²、5 0 0 m J / c m ² の各露光量にてパターン露光した。

30

次に、露光後の塗布層に対し、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド 0 . 3 % 水溶液を用い、2 3 6 0 秒間パドル現像を行った。その後、現像後の塗布層に対して、スピンシャワーにてリンスを行いさらに純水にて水洗し、パターン状の遮光膜を得た。

ここで遮光膜は、図 4 に示すように、金属電極 3 1 0 の一部を露出する開口部を有するパターン (図 4 中の遮光膜 3 2 0) とした。

【 0 2 1 7 】

[実施例 3、比較例 3]

実施例 2 及び比較例 2 において、基板 A に変えて基板 B を用いた以外は、実施例 2 及び比較例 2 同様にして、パターン状の遮光膜を形成した。

ここで遮光膜は、図 6 に示すように、シリコン基板 3 0 0 上に設けられた金属電極 3 1 0 の一部を露出する開口部を有するパターン (詳しくは、基板法線方向からみたときにソルダーレジスト層 3 3 0 と重なるパターン ; 図 6 中の遮光膜 3 4 0) とした。

40

【 0 2 1 8 】

< 評価 >

実施例 2、3、及び比較例 2、3 にて得られたパターン状の各遮光膜の形成において、光学顕微鏡を用いて剥れが発生しなくなる露光量を求めた。露光量が少ない程、遮光膜と基板との密着性がより有効であることを示す。

【 0 2 1 9 】

実施例 2、3、及び比較例 2、3 にて得られたパターン状の各遮光膜 (硬化膜) における被分散体の粒径 (n m) を、以下のように測定した。

50

製膜された基板の断面を走査型電子顕微鏡（（株）日立ハイテクノロジーズ製 S - 3 4 0 0 N（商品名））及びエネルギー分散型 X 線分析装置（E D A X 社製 G e n e s i s（商品名））で観察することで、形態観察写真及び T i と S i の元素マップを得た。得られた写真から、T i 元素が検出されている粒子 4 0 0 個について外表面の投影面積を求め、この面積に相当する円の直径を算出し、度数分布を評価した。

その結果、実施例 2 及び 3 で形成した遮光膜の各々において、遮光膜に含まれる被分散体のうち、3 0 n m 以下の粒径を有するものの割合は、9 5 % であった。

また、比較例 2 及び 3 で形成した遮光膜の各々において、遮光膜に含まれる被分散体のうち、3 0 n m 以下の粒径を有するものの割合は、6 % であった。

【 0 2 2 0 】

また、実施例 2、3、及び比較例 2、3 にて得られたパターン状の各遮光膜（露光量を表 1 及び 2 に記載する）の現像部（露出された金属電極表面）について、走査型電子顕微鏡（（株）日立ハイテクノロジーズ社製 S - 4 8 0 0（商品名））により観察し、基板 A 又は基板 B における現像残渣の有無を評価した。

基板 A 又は基板 B の円形金属電極上に 1 0 n m 以上の現像残渣が観察されないことが、遮光膜として良好であることを示す。

現像残渣の評価結果を、表 1 及び表 2 に示す。

【 0 2 2 1 】

【表 1】

	黒色硬化性組成物	チタンブラック粒子		現像残渣の観察結果(基板A)				
		平均粒径	粒径30nm以下の被分散体の割合(%)	100 mJ/cm ²	200 mJ/cm ²	300 mJ/cm ²	400 mJ/cm ²	500 mJ/cm ²
実施例2	A	19nm	95	観察されない	観察されない	観察されない	観察されない	観察されない
比較例2	B	50nm	6	パターン形成不可	残渣あり	残渣あり	残渣あり	観察されない

【 0 2 2 2 】

【表 2】

	黒色硬化性組成物	チタンブラック粒子		現像残渣の観察結果(基板B)				
		平均粒径	粒径30nm以下の被分散体の割合(%)	100 mJ/cm ²	200 mJ/cm ²	300 mJ/cm ²	400 mJ/cm ²	500 mJ/cm ²
実施例3	A	19nm	95	観察されない	観察されない	観察されない	観察されない	観察されない
比較例3	B	50nm	6	パターン形成不可	残渣あり	残渣あり	残渣あり	観察されない

【 0 2 2 3 】

表 1 及び表 2 中、「観察されない」とは、円形金属電極上に 1 0 n m 以上の現像残渣が観察されないことを示す。

また、「残渣あり」とは、円形金属電極上に 1 0 n m 以上の現像残渣が観察されたことを示す。

また、「パターン形成不可」とは、硬化性が不足し、パターンの剥がれが発生したことを示す。

【 0 2 2 4 】

表 1 及び表 2 に示すように、実施例の黒色硬化性組成物 A は、比較例の黒色硬化性組成物 B との対比において、いずれの露光量においても硬化性に優れており、且つ、これを用いた遮光膜の形成においては、基板 A 及び基板 B のいずれを用いた場合についても現像残渣が観察されなかった。

【 0 2 2 5 】

上記実施例 2 及び 3 の評価結果から、前記構造 K の固体撮像素子の裏面側の遮光膜を形成する際、該遮光膜を形成するための感光性樹脂組成物に由来する現像残渣を低減できることがわかった。

【 0 2 2 6 】

[実施例 4、比較例 4]

< 赤外遮光能の評価 >

実施例 2 及び比較例 2 において、基板 A に変えてガラス基板 (Corning 社製 1 7 3 7) を用い、パターン露光ではなく全面露光し、ガラス基板上にベタの遮光膜 (膜厚 2 μm) を形成し、実施例 4 及び比較例 4 の遮光膜を得た。

得られた遮光膜について、島津社製 UV 3 6 0 0 (商品名) を用いて各波長域における透過率を測定した。測定結果から、7 0 0 n m ~ 1 2 0 0 n m の波長領域における最大透過率 (%) を求めた。

【 0 2 2 7 】

【 表 3 】

	黒色硬化性組成物	チタンブラック粒子		最大透過率 (%)				
		平均粒径	粒径 30nm 以下の被分散体の割合 (%)	100 mJ/cm^2	200 mJ/cm^2	300 mJ/cm^2	400 mJ/cm^2	500 mJ/cm^2
実施例 4	A	19nm	95	5%	5%	5%	5%	5%
比較例 4	B	50nm	6	12%	12%	12%	12%	12%

【 0 2 2 8 】

表 3 に示すように、実施例 4 及び比較例 4 では赤外域における最大透過率が低く、黒色硬化性組成物 A が、チタンブラックの優れた赤外遮光能を維持したまま、現像残渣低減及び硬化性向上の効果を有することが確認された。

【 0 2 2 9 】

[実施例 5、6、比較例 5、6]

まず、上記黒色硬化性組成物 A を準備した。

次に、下記表 4 に示す「平均粒径」及び「粒径 3 0 n m 以下の被分散体の割合」の、黒色硬化性組成物 C、D、E、F を準備した。

黒色硬化性組成物 C、D、E、F における、「平均粒径」及び「粒径 3 0 n m 以下の被分散体の割合」の調整は、黒色硬化性組成物 A (チタンブラック分散物 A) に用いた「平均粒径 3 0 n m 以下のチタンブラック 2 5 部」のうちの一部を、市販のチタンブラック (三菱マテリアル電子化成 (株) 製 1 2 S (商品名)) に置き換えることより行った。

【 0 2 3 0 】

< 現像残渣の評価 >

上記と同様の工程により実施例 5、6、比較例 5、6 の遮光膜の現像部 (露出された金属電極表面) について、走査型電子顕微鏡 ((株) 日立ハイテクノロジーズ製 S - 3 4 0 0 N (商品名)) 及びエネルギー分散型 X 線分析装置 (E D A X 社製 G e n e s i s (商品名)) により、形態観察写真及び T i と S i の 1 0 μm \times 1 0 μm サイズの元素マップを撮影した。得られた写真から、T i 元素が検出されている直径 1 0 n m 以上の粒子状物質について個数を評価し、度数分布を評価した。

【 0 2 3 1 】

得られた結果より、下記基準に従って現像残渣を評価した。評価結果を表 4 に示す。

- 評価基準 -

A 個数が 1 0 個未満であった。

B 個数が 1 0 個以上 5 0 個未満であり、実用上許容範囲内であった。

- C 個数が50個以上100個未満であった。
- D 個数が100個以上であった。

【0232】

<赤外遮光能の評価>

実施例2、5、6及び比較例5、6において、基板A、Bに変えてガラス基板(Corning社製1737)を用い、パターン露光ではなく全面露光し、ガラス基板上にベタの遮光膜(膜厚2µm)を形成した。

得られた遮光膜について、島津社製UV3600(商品名)を用いて各波長域における透過率を測定した。測定結果から、700nm~1200nmの波長領域における最大透過率(%)を求めた。

10

【0233】

得られた結果より、下記基準に従って赤外遮光能を評価した。評価結果を表4に示す。

- 評価基準 -

- A : 最大透過率が7%未満であった。
- B : 最大透過率が7%以上10%未満であり、実用上許容範囲内であった。
- C : 最大透過率が10%以上15%未満であった。
- D : 最大透過率が15%以上であった。

【0234】

【表4】

	黒色硬化性組成物	チタンブラック粒子		現像残渣の観察結果		赤外遮光性
		平均粒径	粒径30nm以下の被分散体の割合(%)	(基板A)	(基板B)	
				300 mJ/cm ²	300 mJ/cm ²	
実施例2	A	19nm	95	A	A	A
実施例5	C	22nm	92	B	A	A
実施例6	D	24nm	90	B	A	A
比較例5	E	26nm	86	C	C	B
比較例6	F	30nm	80	D	D	C

20

30

【0235】

表4に示すように、粒径30nm以下の被分散体の割合が90%以上であるときに、極めて優れた現像残渣低減の効果が得られることが確認された。

【符号の説明】

40

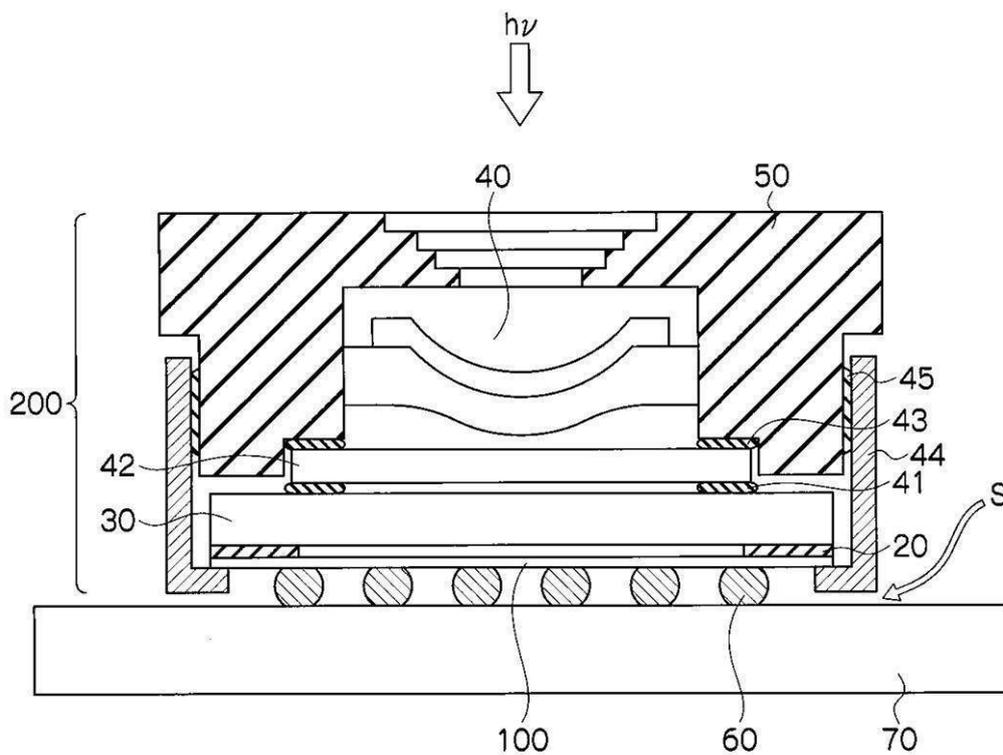
【0236】

- 10 シリコン基板
- 12 撮像素子
- 13 層間絶縁膜
- 14 ベース層
- 15R 赤色のカラーフィルタ
- 15G 緑色のカラーフィルタ
- 15B 青色のカラーフィルタ
- 16 オーバーコート
- 17 マイクロレンズ

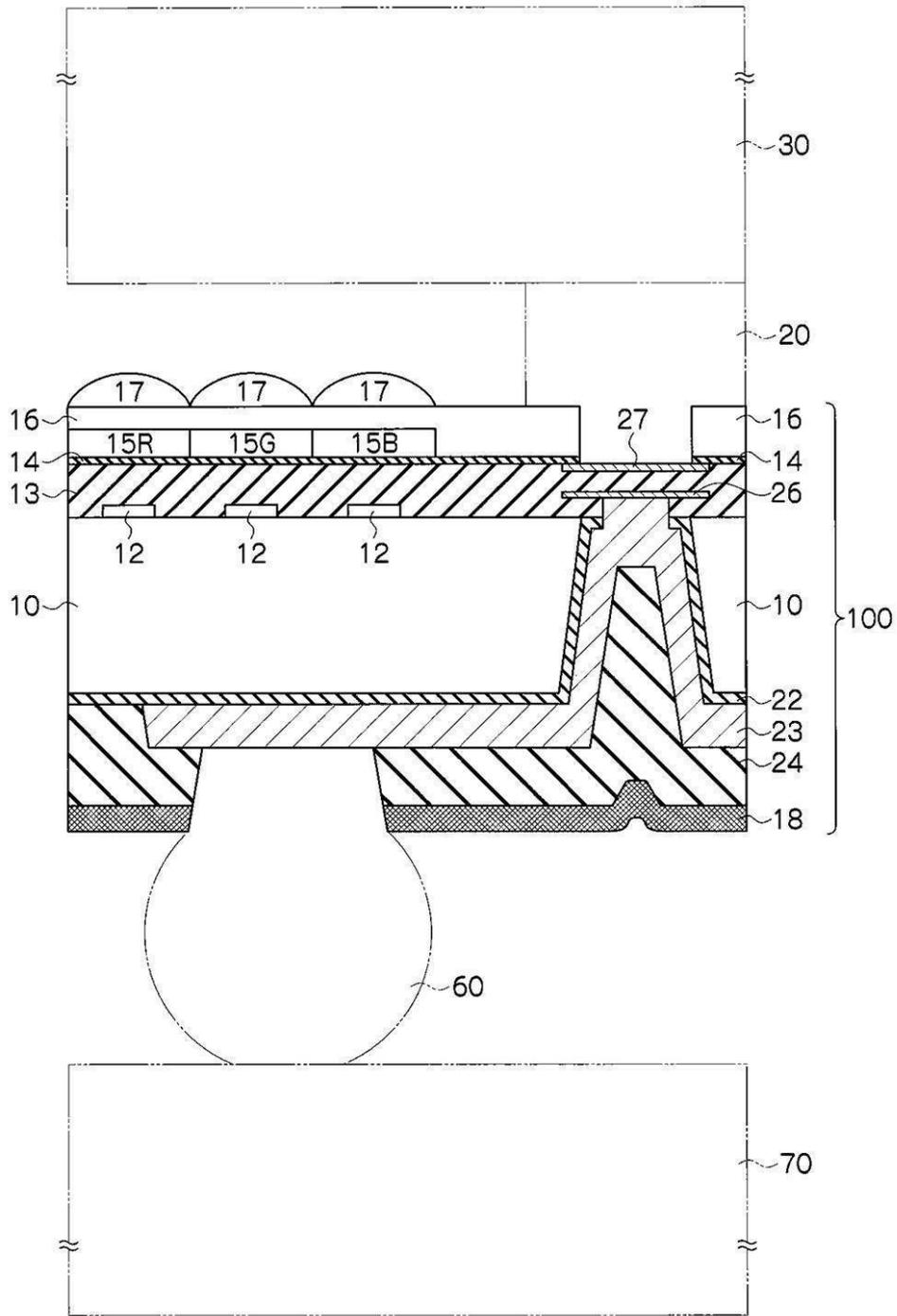
50

- 1 8 遮光膜
- 2 2 絶縁膜
- 2 3 金属電極
- 2 4 ソルダレジスト層
- 2 6 内部電極
- 2 7 素子面電極
- 3 0 ガラス基板
- 4 0 撮像レンズ
- 4 2 赤外線カットフィルタ
- 4 4 遮光兼電磁シールド
- 5 0 レンズホルダー
- 6 0 ハンダボール
- 7 0 回路基板
- 1 0 0 固体撮像素子基板
- 2 0 0 カメラモジュール
- h 入射光
- S 隙間

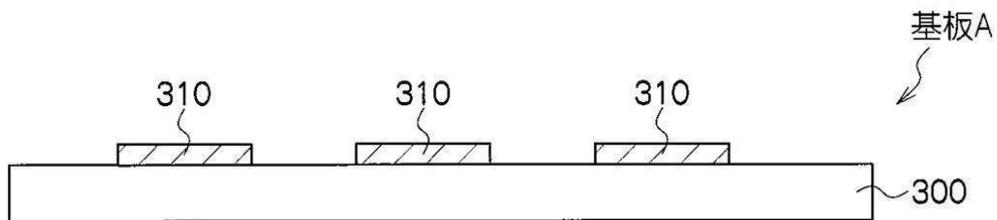
【図1】



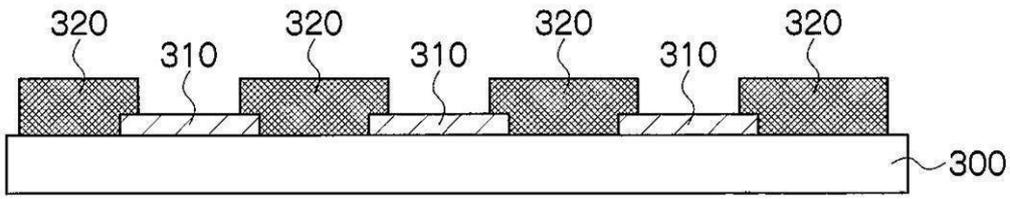
【図2】



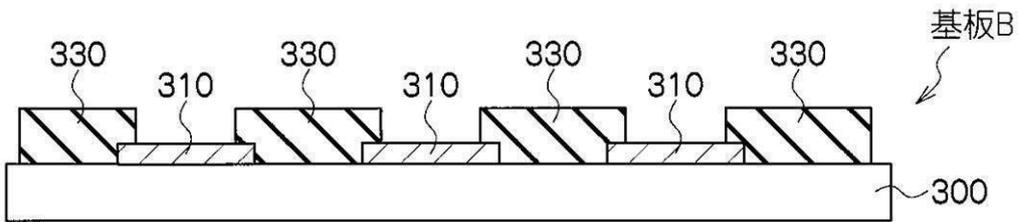
【図3】



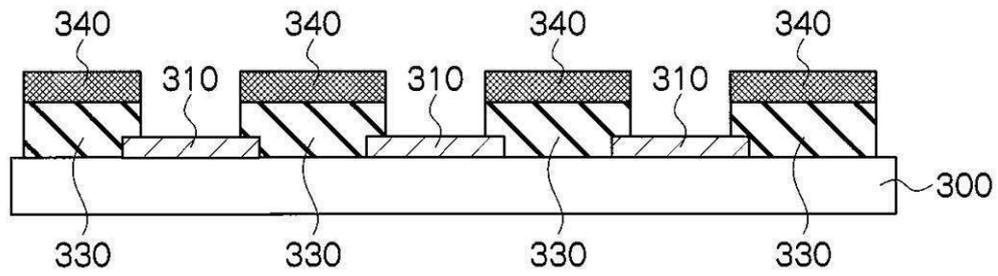
【 図 4 】



【 図 5 】



【 図 6 】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2009-244408(JP,A)
特開2009-191061(JP,A)
特開2010-008656(JP,A)
特開2010-018643(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 27/14
G02B 5/20
G03F 7/004