

明 細 書

発明の名称：

チタンブラック分散物、感光性樹脂組成物、ウェハレベルレンズ、遮光膜及びその製造方法、並びに固体撮像素子

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、ウェハレベルレンズ、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] 近年、携帯電話やPDA（Personal Digital Assistant）などの電子機器の携帯端末には、小型で薄型な撮像ユニットが搭載されている。このような撮像ユニットは、一般に、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と、該固体撮像素子上に被写体像を結像するレンズとを備えている。

[0003] 携帯端末の小型化・薄型化、そして携帯端末の普及により、それに搭載される撮像ユニットにも更なる小型化・薄型化が要請され、そして高い生産性が要請される。かかる要請に対して、複数のレンズが形成されたレンズ基板と、複数の固体撮像素子が形成されたセンサ基板とを一体に組み合わせ、その後、切断片のそれぞれがレンズ及び固体撮像素子を含むようにレンズ基板及びセンサ基板を切断して撮像ユニットを量産する方法が知られている。また、他の製造方法の例としては、レンズのみをガラスウェハ上で作製し、個々のセンサと組み合わせて用いるための適切なサイズにガラスウェハを切断し、予め適切なサイズに切断されたセンサ基板上の撮像素子と組み合わせて撮像ユニットを作製する方法、樹脂のみを用いて金型で複数のレンズを形成し、形成されたレンズをセンサ基板上に組み合わせ、基板を切断する方法、レンズ基板を個々のセンサと組み合わせるサイズに切断し、予め適切なサイズに切断されたセンサ基板上の撮像素子と組み合わせ、撮像ユニット

を作製する方法などが挙げられる。

[0004] 公知のウェハレベルレンズアレイの例としては、ガラス等の光透過性材料で形成された平行平板の基板の表面に硬化性樹脂材料を滴下し、この樹脂材料を金型にて所定の形状に整形した状態で硬化させ、複数のレンズを形成したものが挙げられる（例えば特許第3926380号公報及び国際公開2008/102648号パンフレット参照）。ウェハレベルレンズのレンズ部以外の領域、或いはレンズの一部には、光の量を調整するため、黒色膜や金属膜などからなる遮光性の領域が形成されることがある。該遮光性の領域は、一般には、硬化性の遮光性組成物を塗設したり、金属を蒸着したりすることで形成される。

[0005] また、公知のウェハレベルレンズアレイの別の例としては、シリコン基板に複数の貫通孔を形成し、別途形成した球体状のレンズ素材を各貫通孔に配置し、半田によりレンズ素材を基板に接合し、さらにレンズ素材を研磨して、複数のレンズを形成したものが挙げられる（米国特許第6426829号明細書参照）。この製造方法で得られたレンズにおいても、光の量を調整するため、上記と同様の黒色膜や金属膜などにより形成された遮光性の領域を設けることがある。

[0006] 遮光性の領域を金属の蒸着により形成する場合、工程が煩雑であり、また蒸着後にレンズが反ったり金属遮光膜の反射に起因する光の散乱が起きるなどの問題点があり、生産性、性能の双方の観点から改善が求められている。

一方、遮光性を発現させる為に、LCDのブラックマトリックスなどに使用されるカーボンブラックを用いた感光性樹脂組成物（遮光性組成物）を塗布する場合もある。

[0007] また、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。

[0008] 固体撮像素子用の遮光膜を形成するための公知の組成物の例としては、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

が挙げられる。

具体的には、光学濃度の向上等を目的とした、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、特許第3724269号公報及び国際公開第2005/037926号パンフレット参照）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、特開2006-182627号公報、特開2006-206891号公報及び特開2006-209102号公報参照）が開示されている。

- [0009] また、薄い膜厚で高い遮光性を得ることを目的とした、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、特開2007-115921号公報参照）。

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0010] 従来の遮光性組成物をウェハレベルレンズにおける遮光性の領域（遮光膜）の形成に用いた場合、遮光膜の形成時に発生した残渣物がレンズの上又はその近傍に残留してしまう傾向があった。当該残渣物は、レンズの光透過率の低下などを来し問題となっていたが、未だ改善されていないのが現状である。

- [0011] 本発明の第1の観点は、以下の目的を達成することを課題とする。

即ち、第1の観点の目的は、ウェハレベルレンズが備える遮光膜の形成に用いられ、硬化性に優れ、遮光膜の形成領域外における感光性組成物由来の残渣物を低減しうるウェハレベルレンズ用感光性樹脂組成物、及び該感光性樹脂組成物に用いるウェハレベルレンズ用チタンブラック分散物を提供することにある。

また、第1の観点の更なる目的は、遮光膜近傍における光の散乱又は透過率の低下を抑制しうるウェハレベルレンズ、及び該ウェハレベルレンズを備えた固体撮像素子を提供することにある。

- [0012] 本発明の第2の観点は、以下の目的を達成することを課題とする。

即ち、第2の観点の目的は、ウェハレベルレンズが備える遮光膜の形成に用いられ、遮光膜の形成領域外における感光性組成物由来の残渣物を低減しうるウェハレベルレンズ用感光性樹脂組成物、及び該感光性樹脂組成物に用いるウェハレベルレンズ用チタンブラック分散物を提供することにある。

また、第2の観点の更なる目的は、遮光膜近傍における光の散乱又は透過率の低下を抑制しうるウェハレベルレンズ、及び該ウェハレベルレンズを備えた固体撮像素子を提供することにある。

また、近年、固体撮像素子の小型化、薄型化及び高感度化に伴い、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す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。

[0013] 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、上記要求に十分に対処することができない。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の領域において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。

[0014] 本発明の第3の観点は、以下の目的を達成することを課題とする。

即ち、第3の観点の目的は、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、第3の観点のさらなる目的は、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、第3の観点のさらなる目的は、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

[0015] 前記第1の観点の課題を解決するための手段は以下の通りである。

<1> チタンブラック粒子、分散剤、及び有機溶媒を含有し、前記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ウェハレベルレンズ用チタンブラック分散物。

<2> 前記<1>に記載のチタンブラック分散物、光重合性化合物、及び光重合開始剤を含有するウェハレベルレンズ用感光性樹脂組成物。

<3> 基板上に存在するレンズの周縁部に、<2>に記載の感光性樹脂組成物を硬化して得られた遮光膜を有するウェハレベルレンズ。

<4> 前記<3>に記載のウェハレベルレンズを備えた固体撮像素子。

[0016] 前記第2の観点の課題を解決するための手段は以下の通りである。

<5> チタンブラック粒子、分散剤、及び有機溶媒を含有し、前記チタンブラック粒子を含む被分散体がSi原子を含み、該被分散体中のSi原子とTi原子との含有比(Si/Ti)が0.05以上であるウェハレベルレンズ用チタンブラック分散物。

<6> 前記<5>に記載のチタンブラック分散物、光重合性化合物、及び光重合開始剤を含有するウェハレベルレンズ用感光性樹脂組成物。

<7> 基板上に存在するレンズの周縁部に、<6>に記載の感光性樹脂組成物を硬化して得られた遮光膜を有するウェハレベルレンズ。

<8> 前記<7>に記載のウェハレベルレンズを備えた固体撮像素子。

[0017] 前記第3の観点の課題を解決するための手段は以下の通りである。

<9> チタンブラック粒子、分散剤、及び有機溶媒を含有し、

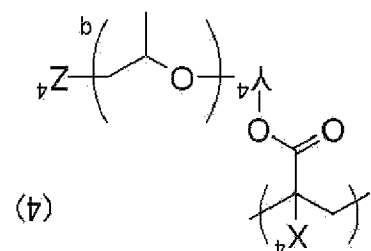
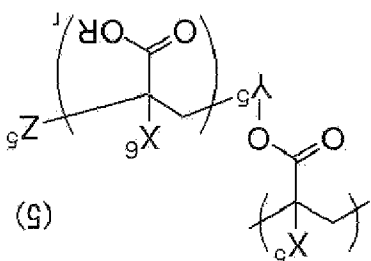
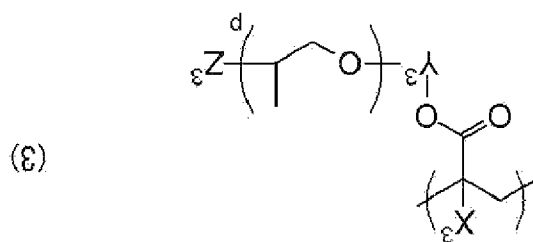
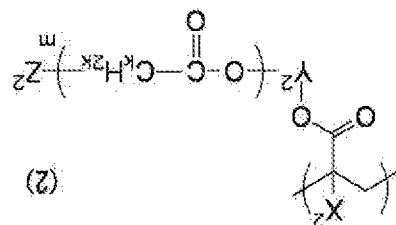
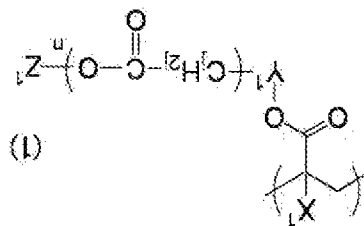
前記チタンブラック粒子からなる被分散体の90%以上が30nm以下の粒径を有し、

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ゾウツク分散物。

< 10 > 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< 9 >に記載のチタンゾウツク分散物。

[0018] < 11 > 前記グラフト共重合体が、少なくとも下記式(1)～式(5)のいずれかで表される構造単位を含む< 10 >に記載のチタンゾウツク分散物。

[0019] [化1]



[0020] [式(1)～式(5)]において、X¹、X²、X³、X⁴、X⁵、及び、X⁶はそれぞれ独立に水素原子或いは1価の有機基を表し、Y¹、Y²、Y³、Y⁴、及び、Y⁵はそれぞれ独立に2価の連結基を表し、Z¹、Z²、Z³、Z⁴、及び、Z⁵は、それぞれ独立に1価の有機基を表す。Rは水素原子又は1価の有機基を表し、Rとしては共重合体中に構造の異なるRを混合して用いても良い。

n、m、p、q、及び、rはそれぞれ1～500の整数である。！およびk

はそれぞれ独立に 2 ～ 8 の整数である。]

[0021] < 1 2 > 前記グラフト共重合体が、前記式 (1) ～式 (5) 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、 1 0 % ～ 9 0 % の範囲で含む < 1 1 > に記載のチタンブラック分散物。

< 1 3 > < 9 > ～ < 1 3 > のいずれか 1 項に記載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。

< 1 4 > 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、 < 1 3 > に記載の感光性樹脂組成物を用いて形成された遮光膜。

< 1 5 > < 1 3 > 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パターンを形成する工程と、を有する遮光膜の製造方法。

< 1 6 > 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、 < 1 4 > に記載の遮光膜を有する固体撮像素子。

[0022] < 1 7 > 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 < 1 4 > に記載の遮光膜と、

を有する < 1 6 > に記載の固体撮像素子。

< 1 8 > 前記他方の面に設けられた前記撮像素子部と電氣的に接続された金属電極を更に有し、前記遮光膜が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いる、 < 1 6 > に記載の固体撮像素子。

発明の効果

[0023] 前記第 1 の観点によれば、ウェハレベルレンズが備える遮光膜の形成に用

いられ、硬化性に優れ、遮光膜の形成領域外における感光性組成物由来の残渣物を低減しうるウェハレベルレンズ用感光性樹脂組成物、及び該感光性樹脂組成物に用いるウェハレベルレンズ用チタンブラック分散物を提供することができる。

また、第1の観点によれば、遮光膜近傍における光の散乱又は透過率の低下を抑制しうるウェハレベルレンズ、及び該ウェハレベルレンズを備えた固体撮像素子を提供することができる。

[0024] 前記第2の観点によれば、ウェハレベルレンズが備える遮光膜の形成に用いられ、遮光膜の形成領域外における感光性組成物由来の残渣物を低減しうるウェハレベルレンズ用感光性樹脂組成物、及び該感光性樹脂組成物に用いるウェハレベルレンズ用チタンブラック分散物を提供することができる。

また、前記第2の観点によれば、遮光膜近傍における光の散乱又は透過率の低下を抑制しうるウェハレベルレンズ、及び該ウェハレベルレンズを備えた固体撮像素子を提供することができる。

[0025] 前記第3の観点によれば、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、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、前記第3の観点によれば、赤外遮光能に優れた遮光膜、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、前記第3の観点によれば、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

[0026] [図1]ウェハレベルレンズアレイの一例を示す平面図である。

[図2]図1に示すA-A線断面図である。

[図3]基板にレンズとなる成形材料を供給している状態を示す図である。

[図4A]図4A～図4Cは、基板にレンズを型で成形する手順を示す図である。
。

[図4B]図4A～図4Cは、基板にレンズを型で成形する手順を示す図である。
。

[図4C]図4A～図4Cは、基板にレンズを型で成形する手順を示す図である。
。

[図5A]図5A～図5Cは、レンズが成形された基板にパターン状の遮光膜を形成する工程を示す概略図である。

[図5B]図5A～図5Cは、レンズが成形された基板にパターン状の遮光膜を形成する工程を示す概略図である。

[図5C]図5A～図5Cは、レンズが成形された基板にパターン状の遮光膜を形成する工程を示す概略図である。

[図6]ウェハレベルレンズアレイの一例を示す断面図である。

[図7A]図7A～図7Cは、遮光膜形成工程の他の態様を示す概略図である。

[図7B]図7A～図7Cは、遮光膜形成工程の他の態様を示す概略図である。

[図7C]図7A～図7Cは、遮光膜形成工程の他の態様を示す概略図である。

[図8A]図8A～図8Cは、パターン状の遮光膜を有する基板にレンズを成形する工程を示す概略図である。

[図8B]図8A～図8Cは、パターン状の遮光膜を有する基板にレンズを成形する工程を示す概略図である。

[図8C]図8A～図8Cは、パターン状の遮光膜を有する基板にレンズを成形する工程を示す概略図である。

[図9]第3の実施形態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10]第3の実施形態の一例に係る固体撮像素子の概略断面図である。

[図11]実施例3-2及び比較例3-2で用いた基板3Aの概略断面図である。
。

[図12]基板3A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13]実施例3-3及び比較例3-3で用いた基板3Bの概略断面図である。

[図14]基板3B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

[0027] 以下、第1の実施形態のウェハレベルレンズ用チタンブラック分散物、それを含有する感光性樹脂組成物、及びウェハレベルレンズ、並びに第2の実施形態のウェハレベルレンズ用チタンブラック分散物、それを含有する感光性樹脂組成物、及びウェハレベルレンズ並びに第3の実施形態のチタンブラック分散物及び感光性樹脂組成物について詳細に説明する。

[0028] 本明細書において、「ウェハレベルレンズ」は、撮像ユニット（例えば固体撮像素子）に備えられるレンズであって、基板上に存在する個々のレンズと該レンズの周縁部に設けられた遮光膜とからなるものを意味する。また、該ウェハレベルレンズからなる群を「ウェハレベルレンズアレイ」と称する。

[0029] <第1の実施形態におけるウェハレベルレンズ用チタンブラック分散物、及びそれを含有する感光性樹脂組成物>

第1の実施形態のウェハレベルレンズ用チタンブラック分散物（以下、単に「チタンブラック分散物」とも称する。）は、チタンブラック粒子、分散剤、及び有機溶媒を含有する分散物であり、前記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。

[0030] また、第1の実施形態のウェハレベルレンズ用感光性樹脂組成物（以下、単に「感光性樹脂組成物」とも称する。）は、第1の実施形態のチタンブラック分散物、光重合性化合物、及び光重合開始剤を含有する感光性樹脂組成物である。

[0031] 第1の実施形態のチタンブラック分散物及び感光性樹脂組成物は、ウェハレベルレンズにおける遮光膜の形成に用いられる。

[0032] 以下、第1の実施形態のチタンブラック分散物又は感光性樹脂組成物に含まれる各成分について順次説明する。

[0033] ー第1の実施形態のチタンブラック粒子ー

第1の実施形態のチタンブラック分散物は、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、第1の実施形態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。つまり、分散されたチタンブラック粒子の90%以上（粒子数基準）が30nm以下の粒径を有する。

第1の実施形態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。

[0034] ここで、第1の実施形態における「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。

[0035] 第1の実施形態の感光性樹脂組成物は、第1の実施形態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。

[0036] 第1の実施形態においては、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、第1の実施形態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組成物に由来する成分を含むものである。

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。

[0037] 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ことから、第1の実施形態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遮光性を発揮する。

[0038] 第1の実施形態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(1-1)を用いる。

[0039] また、第1の実施形態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(1-2)を用いる。

[0040] <方法(1-1)>

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、乾燥させて透過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。

[0041] <方法(1-2)>

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。

[0042] <第2の実施形態のウェハレベルレンズ用チタンブラック分散物、及びそれを含有する感光性樹脂組成物>

第2の実施形態のウェハレベルレンズ用チタンブラック分散物(以下、単に「チタンブラック分散物」とも称する。)は、チタンブラック粒子、分散剤、及び有機溶媒を含有し、前記チタンブラック粒子を含む被分散体がSi原子を含み、該被分散体中のSi原子とTi原子との含有比(Si/Ti

）が0.05以上である。

[0043] また、第2の実施形態のウェハレベルレンズ用感光性樹脂組成物（以下、単に「感光性樹脂組成物」とも称する。）は、第2の実施形態のチタンブラック分散物、光重合性化合物、及び光重合開始剤を含有する感光性樹脂組成物である。

即ち、第2の実施形態の感光性樹脂組成物は、第2の実施形態のチタンブラック分散物の成分である、チタンブラック粒子、分散剤、及び有機溶媒を含有し、更に、光重合性化合物、及び光重合開始剤を含有するものであって、且つ、前記チタンブラック粒子を含む被分散体がS i 原子を含み、該被分散体中のS i 原子とT i 原子との含有比（S i /T i ；重量／重量、以下同様）が0.05以上であるものである。

[0044] 第2の実施形態のチタンブラック分散物及び感光性樹脂組成物は、ウェハレベルレンズにおける遮光膜の形成に用いられる。

[0045] 以下、第2の実施形態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。

[0046] ー第2の実施形態のチタンブラック粒子ー

第2の実施形態のチタンブラック分散物は、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、第2の実施形態においてはチタンブラック粒子を含む被分散体がS i 原子を含み、該被分散体中のS i 原子とT i 原子との含有比（S i /T i ）が0.05以上である。

ここで、第2の実施形態における「チタンブラック粒子を含む被分散体」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。

[0047] なお、第2の実施形態における被分散体中のS i 原子とT i 原子との含有比（S i /T i ）は、0.5を超えると被分散体を使用した顔料分散液の製造が困難になるため、その上限は0.5であることが好ましい。

また、被分散体のS i /T i が小さすぎると、第2の実施形態における被

分散体を使用した遮光膜を光リソグラフィー等によりパターンニングした際に、除去部に残渣が残りやすくなり、被分散体の S_i/T_i は大きすぎると遮光能が低下するため、被分散体の S_i/T_i は、0.05以上0.5以下であることがより好ましく、0.07以上0.4以下であることが更に好ましい。

[0048] 被分散体の S_i/T_i を0.05以上とするためには、例えば以下のような手段を用いることができる。

被分散体の S_i/T_i が0.05以上のチタンブラックは、酸化チタンとシリカ粒子とを分散機を用いて分散することにより分散物を得て、この混合物を高温にて還元処理することにより得ることができる。

[0049] ここで、被分散体の S_i/T_i を0.05以上とするための具体的な態様について説明する。

S_i/T_i が0.05以上であるチタンブラックは、例えば、特開2008-266045公報の段落番号[0005] (6) 及び同段落番号[0016] ~ [0021] に記載の方法により作製することができる。

[0050] また、第2の実施形態の感光性樹脂組成物は、第2の実施形態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を含む被分散体についても、その被分散体中の S_i 原子と T_i 原子との含有比（ S_i/T_i ）が0.05以上であり、その好ましい範囲についても、上述と同様である。

[0051] 第2の実施形態においては、チタンブラック粒子を含む被分散体中の S_i 原子と T_i 原子との含有比（ S_i/T_i ）が0.05以上であることで、この被分散体を含む第2の実施形態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組成物に由来する成分を含むものである。

残渣物が低減される理由は未だ明確ではないが、上記のような被分散体は

小粒径となる傾向があり（例えば、粒径が30nm以下）、更に、この被分散体のSi原子が含まれる成分が増すことにより、膜全体の下地との吸着性が低減され、この被分散体を含む第2の実施形態の感光性樹脂組成物では、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）の現像除去性向上に寄与すると推測している。

[0052] 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ことから、第2の実施形態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遮光性を発揮する。

[0053] 第2の実施形態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、その被分散体中のSi原子とTi原子との含有比（Si/Ti）が0.05以上か否かを判断するには、下記に示す方法（2-1）を用いる。

[0054] <方法（2-1）>

チタンブラック分散物又は感光性樹脂組成物を、酸素雰囲気中で加熱処理し、チタンブラック粒子を含む被分散体を取り出す。

チタンブラック分散物又は感光性樹脂組成物を、20mg秤量し、ここに、HF 0.1mL、HNO₃（10% aq.） 1mL、H₂SO₄（5% aq.） 1mL、及びHCl（3% aq.） 1mLを添加し、マイクロウェーブ溶解を行う。この時の液温は180℃である。

その後、この混合液に、H₂Oを100mLになるまで加え、これをICP-OES（Atom（商品名）、SII社製）に供し、元素分析を行う。得られた結果より、Si/Tiの質量比を算出する。

[0055] また、第2の実施形態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、その被分散体中のSi原子とTi原子との含有比（Si/Ti）が0.05以上か否かを判断するには、下記に示す方法（2-2）を用いる。

[0056] <方法（2-2）>

遮光膜が形成された基板を割ることで、遮光膜の断面を作製し、この断面についてエネルギー分散型蛍光X線分析装置により、遮光膜表面におけるS i 原子量とT i 原子量を得ることができる。これらの量比を、遮光膜中のS i /T i として評価する。

この際、エネルギー分散型蛍光X線分析は、例えば走査型電子顕微鏡として日立ハイテクノロジー社製S-4800（商品名）を用い、エネルギー分散型蛍光X線検出器としてOxford社製INCA Energy Pentafetx3（商品名）を用いることによって行うことができる。

なお、エネルギー分散型蛍光X線分析装置を用いた測定方法は硬化膜（遮光膜）中に含有される被分散体中のS i 原子とT i 原子の含有比の測定のみならず、粉体中のS i 原子とT i 原子の含有比の測定にも用いることができる。このため、チタンブラック分散物又は感光性樹脂組成物を加熱すること等により粉体を得、該粉体に対してエネルギー分散型蛍光X線分析を行うことにより、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中のS i 原子とT i 原子の含有比の測定を行うことも可能である。この場合、測定は、以下の方法（2-3）の様にすることができる。

<方法（2-3）>

チタンブラック分散物又は感光性樹脂組成物を、小型ロータリーキルン（株式会社モトヤマ製）を用いて酸素雰囲気中で700℃に加熱し、30分間保持した後に冷却し、粉体を2g得る。得られた粉体を厚さ0.2mmのタングステン板上にのせ、これを、電子線加熱機構を具備した真空チャンバ内に設置し、真空度を 10^{-5} Torr以下として電子線加熱により1000℃で30秒加熱処理する。加熱処理した粉体中のS i 原子量及びT i 原子量を、電界放出型走査電子顕微鏡S-4800（商品名、日立テクノロジーズ社製）及び、エネルギー分散型蛍光X線検出器INCA Energy Pentafetx3（商品名、Oxford社製）を用いて求め、S i /T i 比を算出する。

[0057] <第3の実施形態のチタンブラック分散物及び感光性樹脂組成物>

第3の実施形態のチタンブラック分散物は、チタンブラック粒子、分散剤、及び有機溶媒を含有し、前記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。つまり、分散されたチタンブラック粒子の90%以上（粒子数基準）が30nm以下の粒径を有する。

また、第3の実施形態の感光性樹脂組成物は、前記第3の実施形態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。

[0058] 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す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、第3の実施形態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。

そこで第3の実施形態者は、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、第3の実施形態を完成した。

[0059] 従って、第3の実施形態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、 $700\text{ nm} \sim 1200\text{ nm}$ の波長領域を指す。

また、「赤外光を遮光する」とは、 $700\text{ nm} \sim 1200\text{ nm}$ 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、第3の実施形態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 30 nm 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、第3の実施形態はこの推測によって限定されることはない。

[0060] 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。

[0061] 以下、第3の実施形態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。

[0062] ー第3の実施形態のチタンブラック粒子ー

第3の実施形態のチタンブラック分散物は、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、第3の実施形態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 30 nm 以下の粒径を有する。

第3の実施形態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。

[0063] ここで、第3の実施形態における「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。

[0064] 第3の実施形態の感光性樹脂組成物は、第3の実施形態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30 nm以下の粒径を有するものである。

[0065] 第3の実施形態においては、チタンブラック粒子からなる被分散体の90%以上が30 nm以下の粒径を有することで、第3の実施形態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組成物に由来する成分を含むものである。

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。

[0066] 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、第3の実施形態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。

[0067] 第3の実施形態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30 nm以下の粒径を有するか否かを判断するには、上記の方法（1-1）を用いる。

[0068] また、第3の実施形態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30 nm以下の粒径を

有するか否かを判断するには、上記の方法（１－２）を用いる。

[0069] 以下、第１～第３の実施形態におけるチタンブラック粒子について、更に詳細に説明する。

第１～第３の実施形態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。

[0070] 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。

[0071] 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－Ｎ、１３Ｍ－Ｔ（商品名：以上、三菱マテリアル（株）製）、ティラック（T i l a c k）Ｄ（商品名：赤穂化成（株）製）などが挙げられる。

[0072] 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）、二酸化チタン又は水酸化チタンを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。

第１～第３の実施形態に適用されるチタンブラック粒子としては、平均一次粒径の小さいものであることが好ましい。

[0073] 第1～第3の実施形態において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。

[0074] また、各実施形態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種以上組み合わせて、被分散体として追加使用してもよい。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。

[0075] また、後述するように、遮光性の調整等を目的として、各実施形態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）を所望により用いてもよい。

[0076] 第1の実施形態におけるチタンブラック分散物中の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、第1の実施形態における感光性樹脂組成物中の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。

[0077] 第2の実施形態におけるチタンブラック分散物中の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%であることが更に好ましい。

また、第2の実施形態における感光性樹脂組成物中のチタンブラック粒子の含有量は、組成物の全質量に対し、2.5質量%～30質量%であることが好ましく、5質量%～20質量%であることが更に好ましい。

[0078] 第3の実施形態におけるチタンブラック分散物中の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、第3の実施形態における感光性樹脂組成物中の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。

[0079] 第2の実施形態においては、チタンブラック粒子を含む被分散体はSi原子を含み、該被分散体中のSi原子とTi原子との質量換算による含有比（ Si/Ti ）が0.05以上である。

以下、第2の実施形態において被分散体にSi原子を導入する際に用いられる材料について述べる。被分散体にSi原子を導入する際には、シリカなどのSi原子を含む物質を用いればよい。

第2の実施形態に用いるシリカとしては、沈降シリカ、フュームドシリカ、コロイダルシリカ、合成シリカなどを挙げることができ、これらを適宜選択して使用すればよい。シリカは市販品としても入手可能であり、例えば、新日鉄マテリアルズ（株）製HS-101, HS-102, HS-103, HS-104, HS-105, HS-106, HS-107, HS-201, HS-202, HS-203, HS-204, HS-205, HS-301, HS-302, HS-303, HS-304, HS-305（商品名）、宇部日東化成（株）製ハイプレシカSS, ハイプレシカTS, ハイプレシカBS, ハイプレシカSP, ハイプレシカFQ（商品名）、キャボット（社）製CAB-O-SIL（登録商標）LM-150, CAB-O-SIL（登録商標）LM-150, CAB-O-SIL（登録商標）S-17Dなどを用いることができる。さらに、シリカ粒子の粒径が本発明による遮光膜を形成した際の膜厚と同程度の粒径であると遮光性の低下を引き起こすため微粒子タイプのシリカが好ましい。その例として、AEROSIL（登録商標）90, AEROSIL（登録商標）130, AEROSIL（登録商標）150, AEROSIL（登録商標）200, AEROSIL（登録商標）300, AEROSIL（登録商標）380, AEROSIL（登録商標）OX 50, AEROSIL（登録商標）EG 50, AEROSIL（登録商標）TT 600, AEROSIL（登録商標）200 SP, AEROSIL（登録商標）300 SP, AEROPERL（登録商標）30

0/30, AEROSIL (登録商標) R 972 , AEROSIL (登録商標) R 974, AEROSIL (登録商標) R 104 , AEROSIL (登録商標) R 106, AEROSIL (登録商標) R 202, AEROSIL (登録商標) R 805, AEROSIL (登録商標) R 812, AEROSIL (登録商標) R 812 S, AEROSIL (登録商標) R 816, AEROSIL (登録商標) R 7200, AEROSIL (登録商標) R 8200, AEROSIL (登録商標) R 9200, AEROSIL (登録商標) MOX 80, AEROSIL (登録商標) MOX 170, AEROSIL (登録商標) COK 84, AEROSIL (登録商標) RY 50, AEROSIL (登録商標) NY 50, AEROSIL (登録商標) RY 200, AEROSIL (登録商標) RY 200, AEROSIL (登録商標) RX 50 , AEROSIL (登録商標) NAX 50 , AEROSIL (登録商標) RX 200, AEROSIL (登録商標) RX 300, AEROSIL (登録商標) R 504 , AEROPERL (登録商標) 300/30, VP AEROPERL (登録商標) P 25/20M05, 触媒化成(株)製S6, MA1004, 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 (商品名), 新日鉄マテリアルズ(株)製HS-101, HS-102, HS-103, HS-104, HS-105, HS-106, HS-107, HS-201, HS-202, HS-203, HS-204, HS-205, HS-301, HS-302, HS-303, HS-304, HS-305 (商品名), 宇部日東化成(株)製ハイプレシカSS, ハイプレシカTS, ハイプレシカBS, ハイプレシカSP, ハイプレシカFQ (商品名), キャボット社製CAB-O-SIL (登録商標) LM-150, CAB-O-SIL (登録商標) LM-150, CAB-O-SIL (登録商標)

S-17Dなどが挙げられるがこれらに限定されない。

[0080] 以下の説明は特に断りの無い限り、第1～第3の実施形態に共通の説明である。

(B) 分散剤

第1～第3の各実施形態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。

第1～第3の実施形態における分散剤の例としては、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、及びナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物〕、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、及び顔料誘導体等を挙げることができる。

第1～第3の実施形態における分散剤は、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。

[0081] 第1～第3の実施形態における分散剤は、チタンブラック粒子及び所望により用いられ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、又は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、第1～第3の実施形態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。

[0082] 第1～第3の実施形態に用いる分散剤の具体例としては、BYK Chemie社製「Disperbyk-101（ポリアミドアミン燐酸塩）、107（カルボン酸エステル）、110（酸基を含む共重合体）、130（ポリアミド）、161、162、163、164、165、166、170、180（商品名、高分子共重合体）」、BYK Chemie社製「BY

K-P104、P105（商品名、高分子量不飽和ポリカルボン酸）」、EFKA社製「EFKA4047、4050、4010、4165（商品名、ポリウレタン系）、EFKA4330、4340（商品名、ブロック共重合体）、EFKA4400、4402（商品名、変性ポリアクリレート）、EFKA5010（商品名、ポリエステルアミド）、EFKA5765（商品名、高分子量ポリカルボン酸塩）、EFKA6220（商品名、脂肪酸ポリエステル）、EFKA6745（商品名、フタロシアニン誘導体）、EFKA6750（商品名、アゾ顔料誘導体）」、味の素ファインテクノ（株）製「アジスパーパーPB821、PB822（商品名）」、共栄社化学（株）製「フローレンTG-710（商品名、ウレタンオリゴマー）」、共栄社化学（株）製「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）、ディスパロン#7004（商品名、ポリエーテルエステル）、ディスパロン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）、デモールMS、C、SN-B（商品名、芳香族スルホン酸ホルマリン重縮合物）」、花王（株）製「ホモゲノールL-18（商品名、高分子ポリカルボン酸）」、花王（株）社製「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）」、花王（株）製「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「ソルスパス5000（商品名、フタロシアニン誘導体）、ソルスパス22000（商品名、アゾ顔料誘導体）、ソルスパス13240（商品名、ポリエステルアミン）、ソルスパス3000、17000、27000（商品名、末端部に機能部を有する高分子）、ソルスパス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などの両性分散剤も挙げられる。

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。

[0083] 分散剤の酸価は、5.0 mg KOH/g 以上 200 mg KOH/g 以下の範囲であることが好ましく、より好ましくは 10 mg KOH/g 以上 150 mg KOH/g 以下の範囲、更に好ましくは 60 mg KOH/g 以上 150 mg KOH/g 以下の範囲である。

分散剤の酸価が 200 mg KOH/g 以下であれば、遮光膜を形成のため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 5.0 mg 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 60 mg 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。

[0084] 第1～第3の実施形態において、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。

[0085] 第1～第3の実施形態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。

[0086] (グラフト共重合体)

第1～第3の実施形態においては、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。

[0087] 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任意に追加使用される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。

[0088] 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、各実施形態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重要な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有する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。

[0089] 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、第1～第3の実施形態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。

[0090] 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

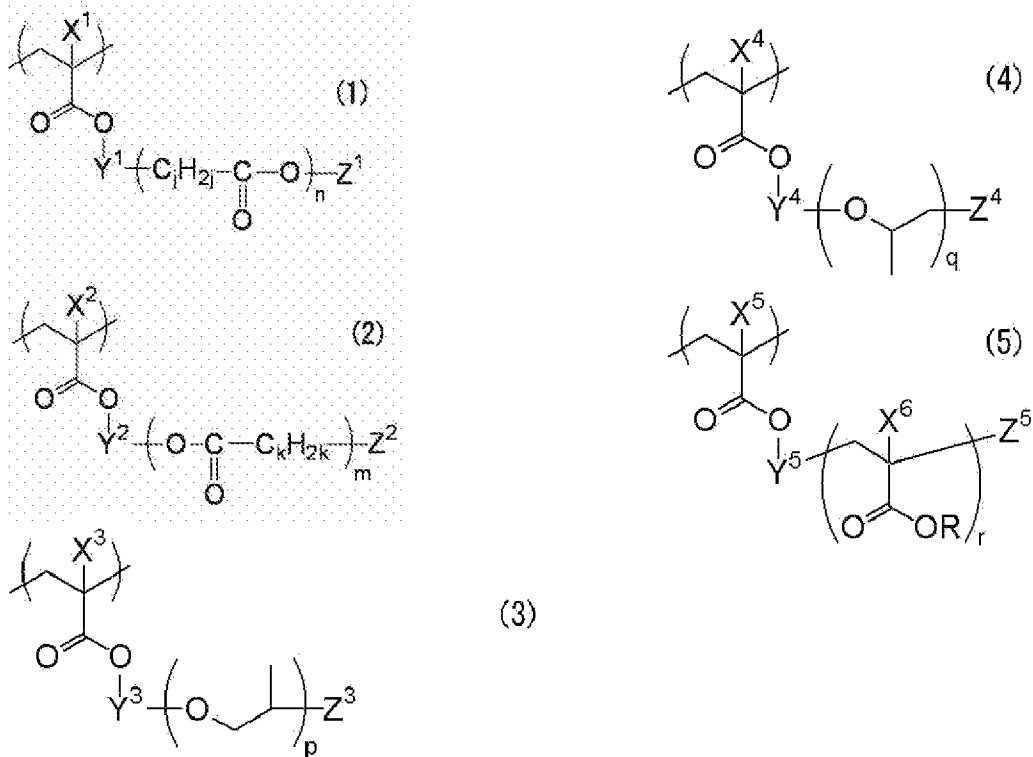
ステル、ポリウレタン、ポリウレア、ポリアミド、ポリエーテルなどが挙げられる。グラフト鎖としては、グラフト部位と溶媒との相互作用を向上させ、それにより分散性を高めるために、ポリ（メタ）アクリル、ポリエステル、又はポリエーテルを有するグラフト鎖であることが好ましく、ポリエステル又はポリエーテルを有するグラフト鎖であることがより好ましい。

[0091] 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、且つ各実施形態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。

[0092] 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の例としては、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）、などが挙げられる。このなかでも、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）、ブレンマーPME-4000（商品名、日油（株）製）などが好ましい。

[0093] 特定樹脂におけるグラフト部位（グラフト鎖を有する部位）は、少なくとも下記式（１）～式（５）のいずれかで表される構造単位を含むことが好ましい。

[0094] [化2]

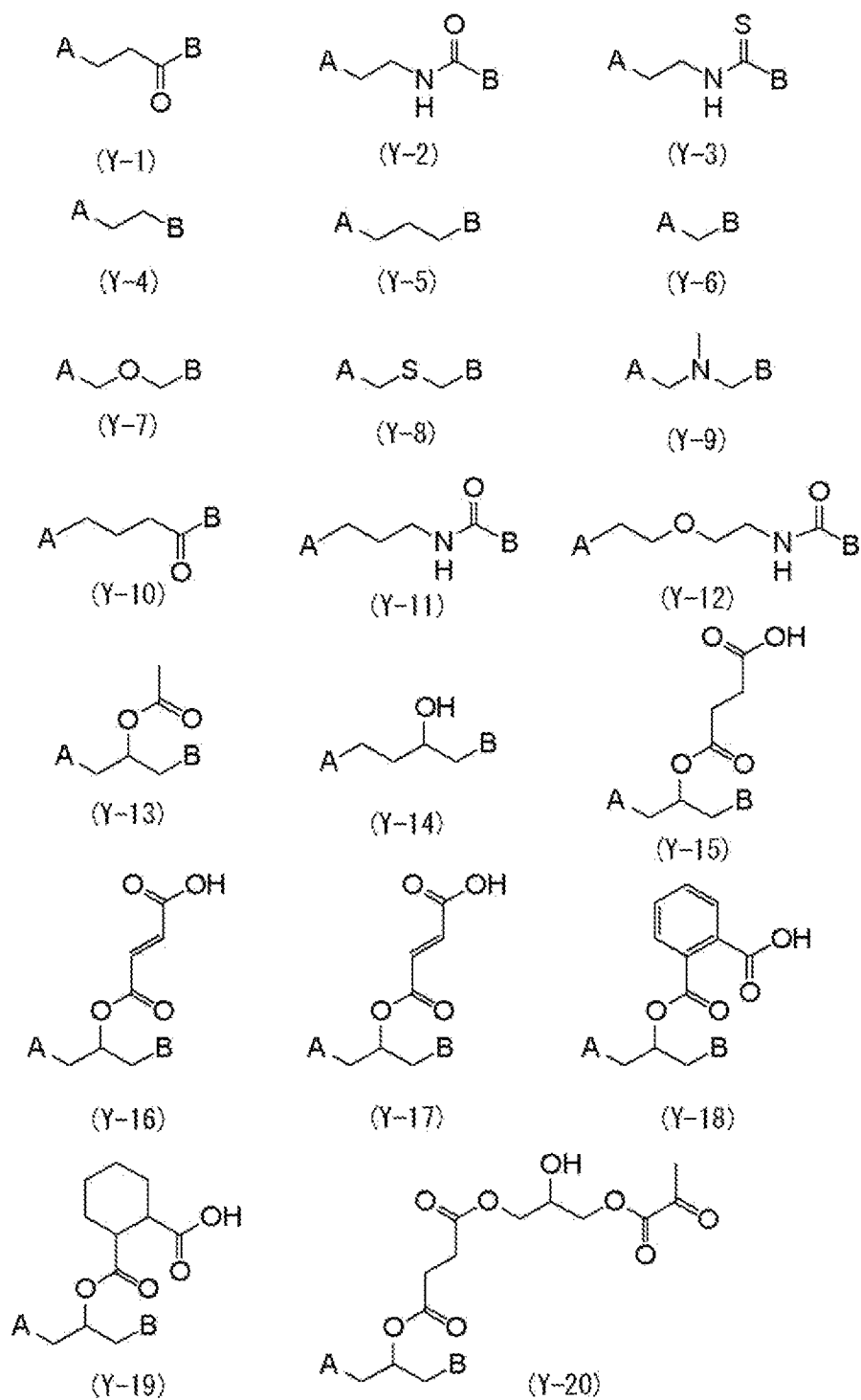


[0095] 式（１）～式（５）において、 X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 、 X^5 、及び X^6 は、それぞれ独立に、水素原子又は１価の有機基を表す。 X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 、 X^5 、及び X^6 は、合成上の制約の観点からは、好ましくはそれぞれ独立に水素原子又は炭素数１～１２のアルキル基であり、それぞれ独立に水素原子又はメチル基であることがより好ましく、メチル基であることが特に好ましい。

[0096] 式（１）～式（５）において、 Y^1 、 Y^2 、 Y^3 、 Y^4 、及び Y^5 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 、 Y^4 、又は Y^5 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－２０）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及びＢはそれぞれ、式（１）～式（５）における左末端基及び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。

[0097] [化3]



[0098] 式(1)～式(5)において、Z¹、Z²、Z³、Z⁴、及びZ⁵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例として挙げられる。 Z^1 、 Z^2 、 Z^3 、 Z^4 、及び Z^5 で表される有機基は、特に分散性向上の観点から、立体反発効果を有することが好ましく、各々独立に炭素数5～24のアルキル基であることが好ましく、その中でも、特に各々独立に炭素数5～24の分岐アルキル基或いは炭素数5～24の環状アルキル基であることが好ましい。

[0099] 式(1)～式(5)において、 n 、 m 、 p 、 q 、及び r は、それぞれ1～500の整数である。式(1)および式(2)において、 j および k は、それぞれ独立に、2～8の整数を表す。式(1)および式(2)における j および 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。

[0100] 特定樹脂において、式(1)～式(5)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(5)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。

[0101] また、特定樹脂は、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。

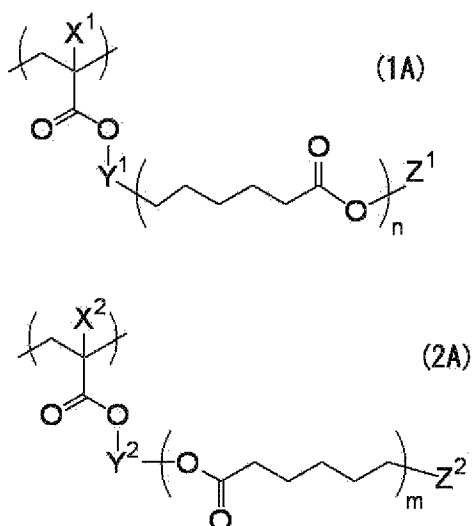
[0102] 式(5)中、 R は水素原子又は1価の有機基を表し、この1価の有機基の構造は特に限定されない。 R は好ましくは、水素原子、アルキル基、アリール基、又はヘテロアリール基を表し、更に好ましくは、水素原子、又はアルキル基を表す。該 R がアルキル基である場合、該アルキル基としては、炭素数1～20の直鎖状アルキル基、炭素数3～20の分岐状アルキル基、又は炭素数5～20の環状アルキル基が好ましく、炭素数1～20の直鎖状アルキル基がより好ましく、炭素数1～6の直鎖状アルキル基が特に好ましい。また、特定樹脂中に構造の異なる R が2種以上混合して含まれていてもよい。

。

[0103] 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。

[0104] [化4]



[0105] 式（１Ａ）中、 X^1 、 Y^1 、 Z^1 及び n は、前記式（１）における X^1 、 Y^1 、 Z^1 及び n と同義であり、好ましい範囲も同様である。

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

[0106] 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、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、これらの官能基は特定樹脂に、酸基を有する構造単位、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できる。

[0107] 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、特に好ましい例は、チタンブラック粒子への吸着力が良好で、且つ、その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種或いは2種以上有してもよい。

また、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。

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良い適な含有量は、特定樹脂の全構造単位に対し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。

[0108] 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、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、特に好ましい例は、顔料への吸着力が良好で、且つ、その分散性が高い第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種或いは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良い適な含有量は、特定樹脂の全構造単位に対し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。

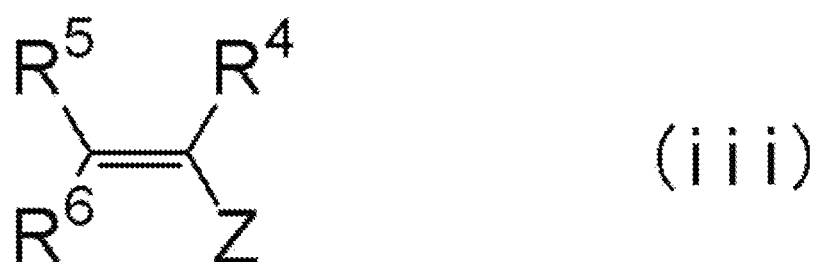
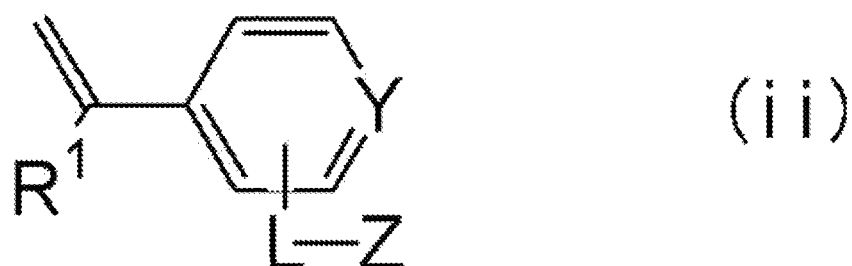
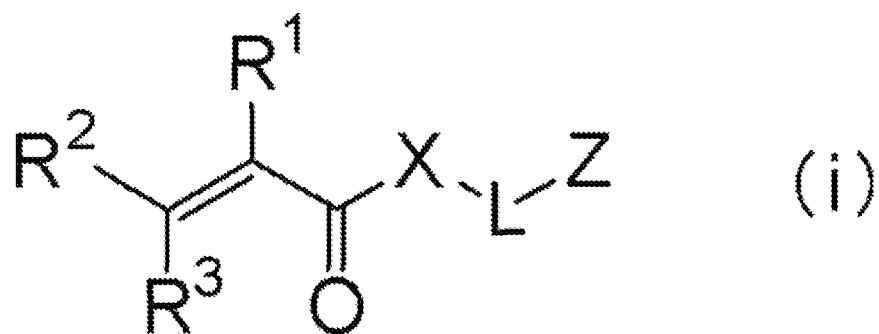
[0109] チタンブラック粒子と相互作用を形成しうる官能基である配位性基、及び反応性を有する官能基の例としては、アセチルアセトキシ基、トリアルコキシシリル基、イソシアネート基、酸無水物、酸塩化物などが挙げられる。特に好ましいものは、顔料への吸着力が良好で分散性が高いアセチルアセトキシ基である。特定樹脂は、これらの基を1種或いは1種以上有してもよい。

特定樹脂の共重合成分として導入される場合、配位性基を有する構造単位又は反応性を有する構造単位の良い適な含有量は、特定樹脂の全構造単位に対し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。

[0110] 各実施形態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することができる。

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、特定樹脂が下記一般式 (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 種を含むことで特定樹脂に導入されていることが好ましい。

[0111] [化5]



[0112] 式 (i) ~ (iii) 中、 R^1 、 R^2 、及び R^3 は、それぞれ独立に、水素原子

、ハロゲン原子（例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等）、又は炭素原子数が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）を表す。

R^1 、 R^2 、及び R^3 は、より好ましくは、それぞれ独立に水素原子、又は炭素原子数が1～3のアルキル基を表し、最も好ましくは、それぞれ独立に水素原子又はメチル基を表す。 R^2 及び R^3 は、それぞれ水素原子を表すことが特に好ましい。

[0113] 式(i)中のXは、酸素原子(—O—)又はイミノ基(—NH—)を表し、酸素原子を表すことが好ましい。

また、式(ii)中のYは、メチン基又は窒素原子を表す。

[0114] また、式(i)～(ii)中のLは、単結合又は2価の連結基を表す。2価の連結基の例としては、2価の脂肪族基（例えば、アルキレン基、置換アルキレン基、アルケニレン基、置換アルケニレン基、アルキニレン基、及び置換アルキニレン基）、2価の芳香族基（例えば、アリーレン基及び置換アリーレン基）、2価の複素環基、及びそれらと酸素原子(—O—)、硫黄原子(—S—)、イミノ基(—NH—)、置換イミノ基(—NR^{3'1}—、ここで $R^{3'1}$ は脂肪族基、芳香族基又は複素環基)又はカルボニル結合(—CO—)のうちの一つ以上との組合せ等が挙げられる。

[0115] 前記2価の脂肪族基は、環状構造又は分岐構造を有していてもよい。前記脂肪族基の炭素原子数は、1～20が好ましく、1～15がより好ましく、1～10が更に好ましい。脂肪族基は不飽和脂肪族基よりも飽和脂肪族基の方が好ましい。また、脂肪族基は、置換基を有していてもよい。置換基の例としては、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、芳香族基及び複素環基が挙げられる。

[0116] 前記2価の芳香族基の炭素原子数は、6～20が好ましく、6～15が更に好ましく、6～10が最も好ましい。また、前記芳香族基は置換基を有していてもよい。置換基の例は、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、脂肪族基、芳香族基及び複素環基を挙げられる。

- [0117] 前記2価の複素環基は、複素環として5員環又は6員環を有することが好ましい。複素環に他の複素環、脂肪族環又は芳香族環のうち1つ以上が縮合していてもよい。また、複素環基は置換基を有していてもよい。置換基の例としては、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、オキソ基(=O)、チオキソ基(=S)、イミノ基(=NH)、置換イミノ基(=N-R³²、ここでR³²は脂肪族基、芳香族基又は複素環基)、脂肪族基、芳香族基及び複素環基を挙げられる。
- [0118] 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、-(OCH₂CH₂)_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。
- [0119] 式(i)~(iii)中、Zは、グラフト部位と別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表し、カルボン酸基、第三級アミノ基であることが好ましく、カルボン酸基であることがより好ましい。
- [0120] 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)、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。
- R⁴、R⁵、及びR⁶は、それぞれ独立に水素原子、又は炭素数が1~3のアルキル基を表すことが好ましく、水素原子を表すことがより好ましい。
- [0121] 第1~第3の実施形態においては、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がカルボン酸基である化合物が好ましい。

また、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がカルボン酸基であって、Yがメチン基である化合物が好ましい。

更に、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がカルボン酸基である化合物が好ましい。

[0122] 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。

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。

[0123] 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粒子と相互作用を形成しうる官能基の含有量は、チタンブラック粒子との相互作用、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0.05質量%～90質量%が好ましく、1.0質量%～80質量%がより好ましく、10質量%～70質量%が更に好ましい。

[0124] 更に、各実施形態のチタンブラック分散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、各実施形態の効果を損なわない限りにおいて、前記グラフト部位(グラフト鎖を有する構造単位)及びチタンブラッ

ク粒子と相互作用を形成しうる官能基を有する構造単位に加えて、更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。

[0125] 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。

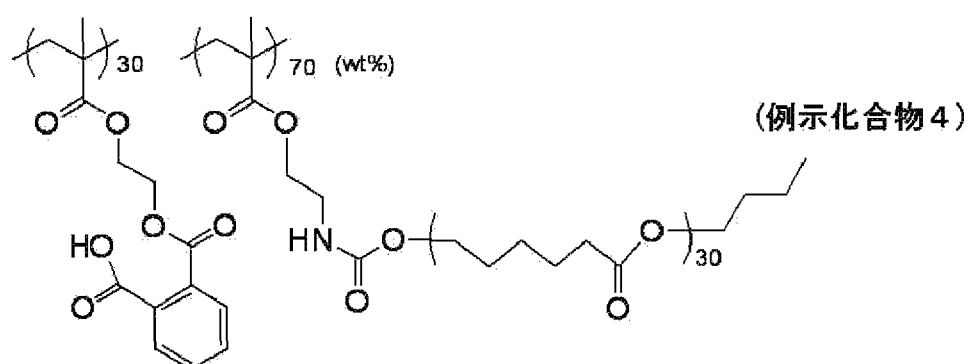
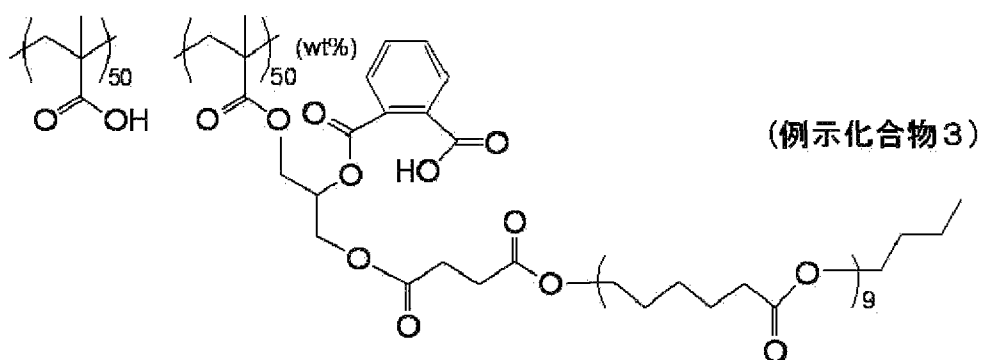
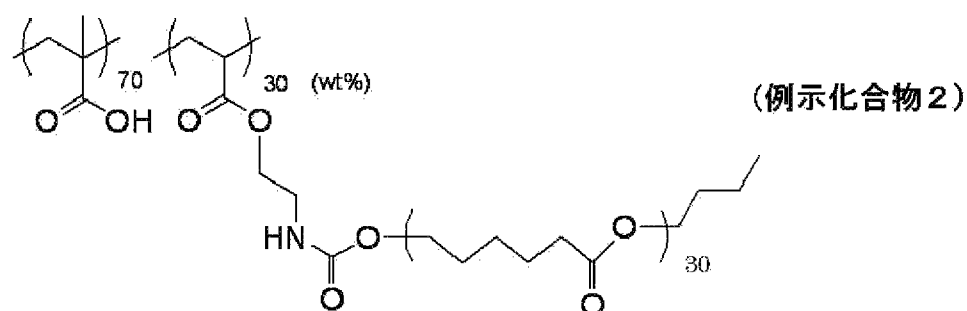
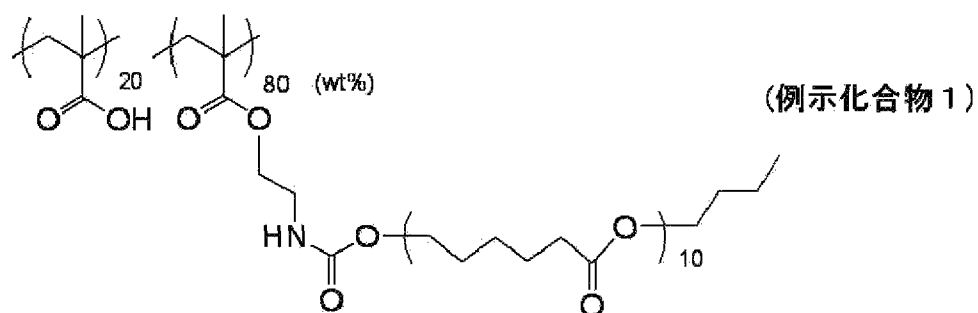
[0126] これらを1種或いは2種以上用いることができ、特定樹脂中、これら共重合成分の好適に使用される含有量は、0モル%以上90モル%以下であり、特に好ましくは、0モル%以上60モル%以下である。含有量が前記の範囲において十分なパターン形成が得られる。

[0127] 特定樹脂を合成する際に用いられる溶媒の例としては、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。

[0128] 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1～53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。

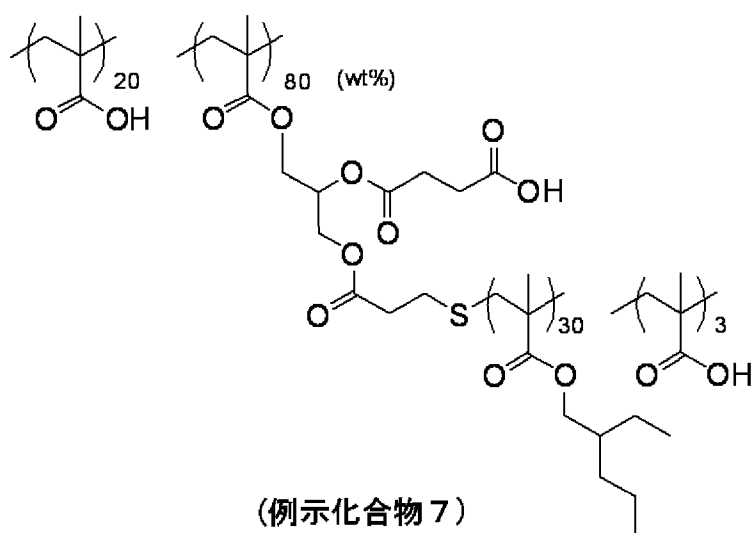
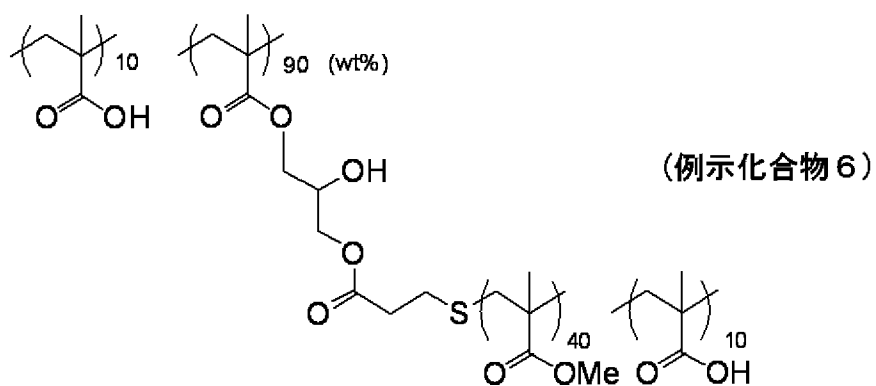
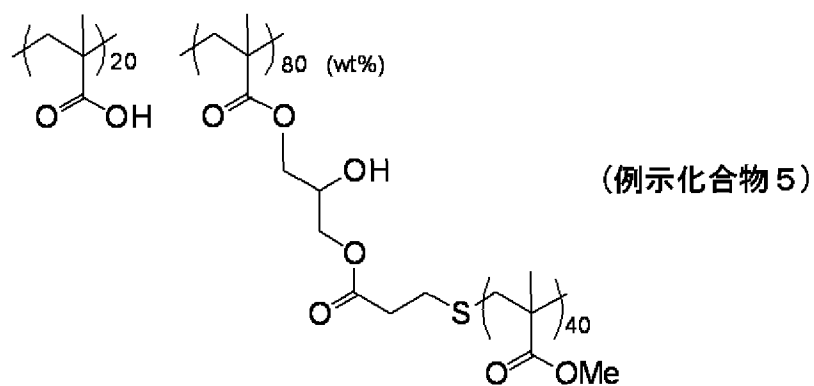
[0129]

[化6]



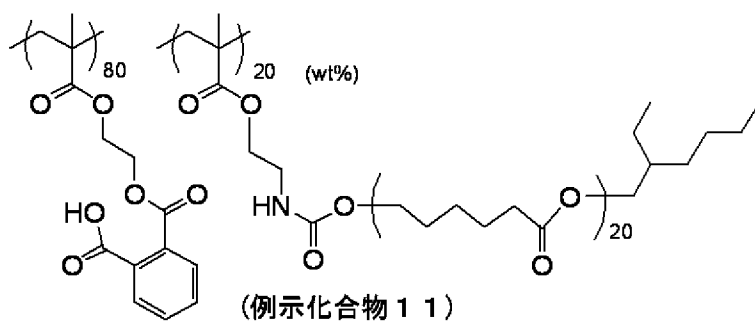
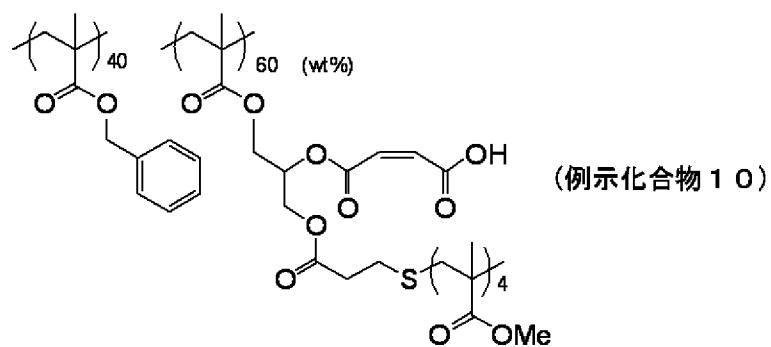
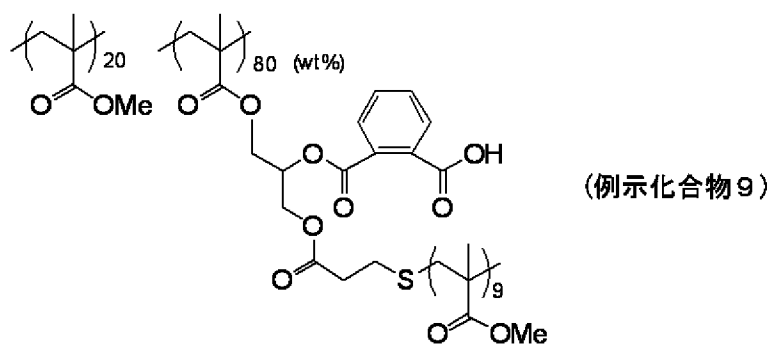
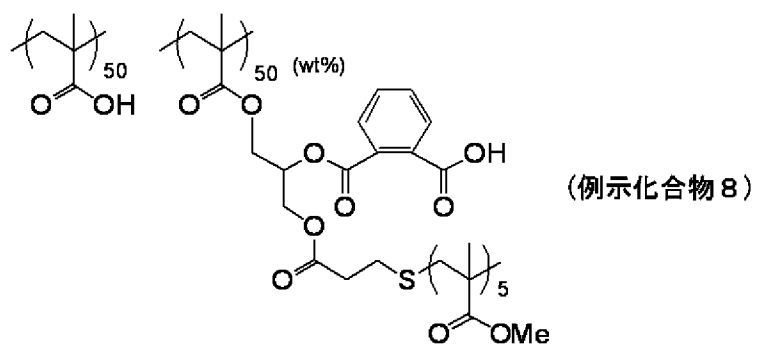
[0130]

[化7]



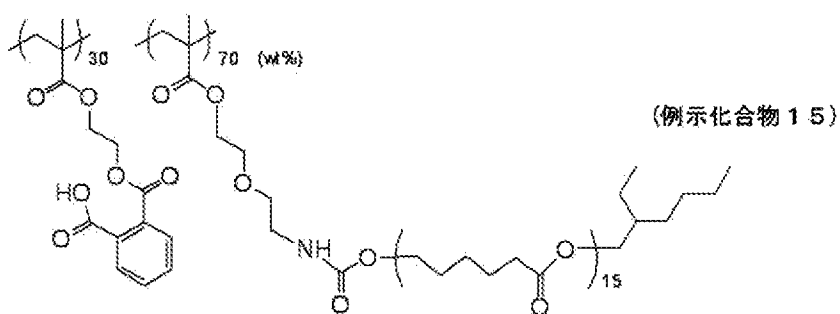
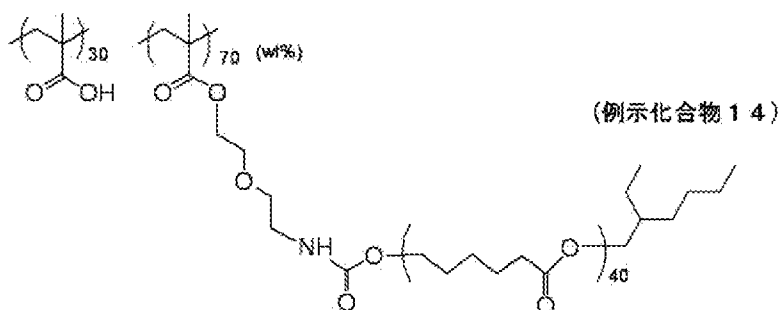
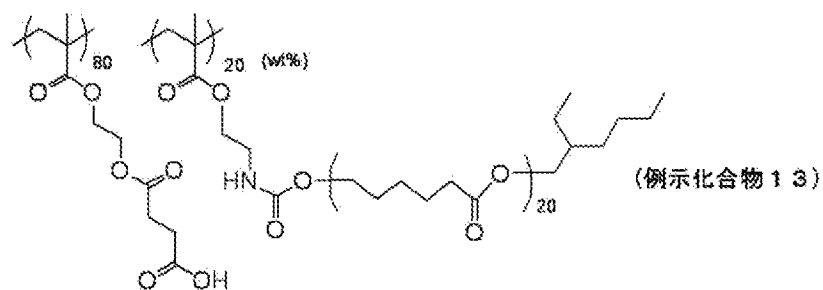
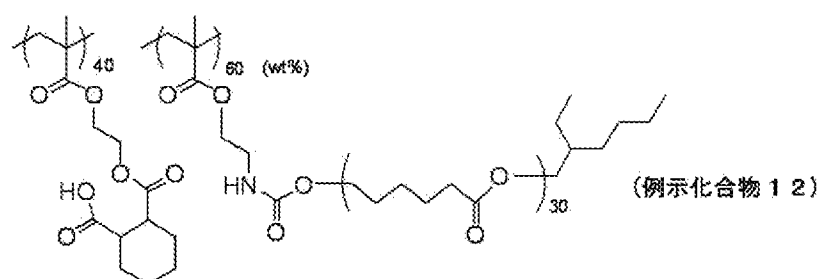
[0131]

[化8]



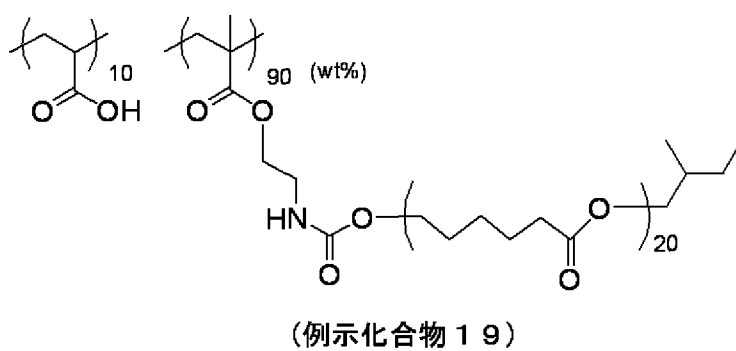
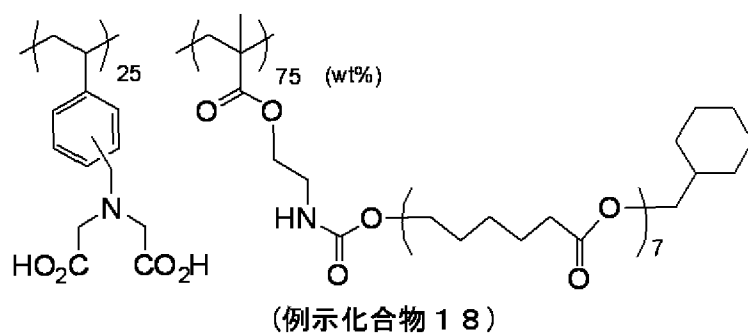
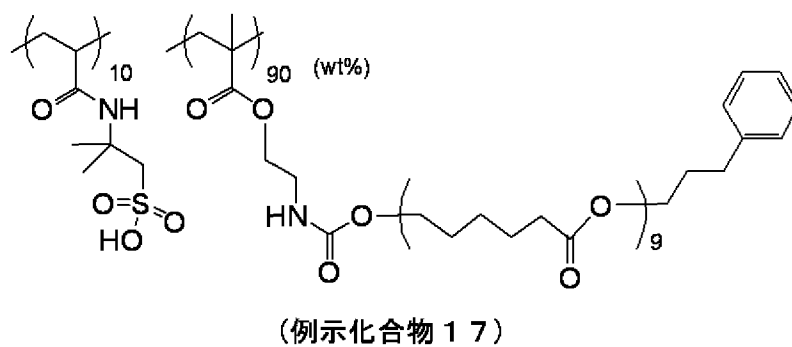
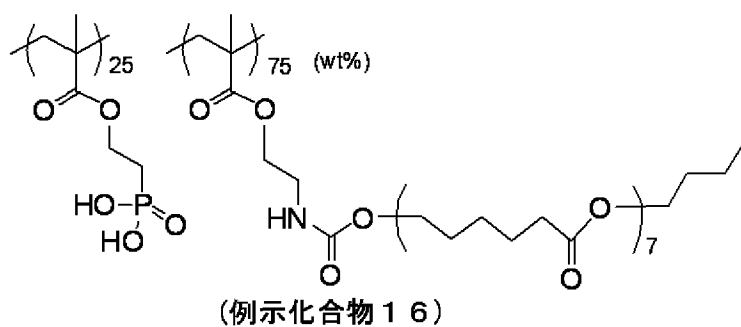
[0132]

[化9]



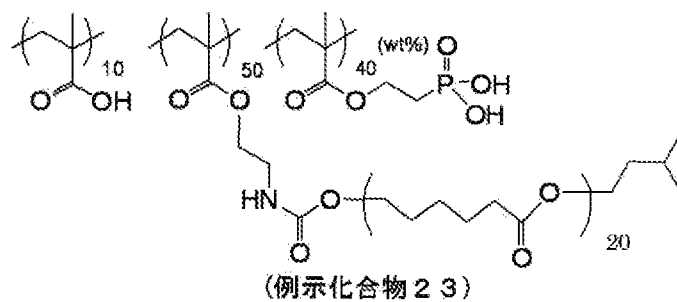
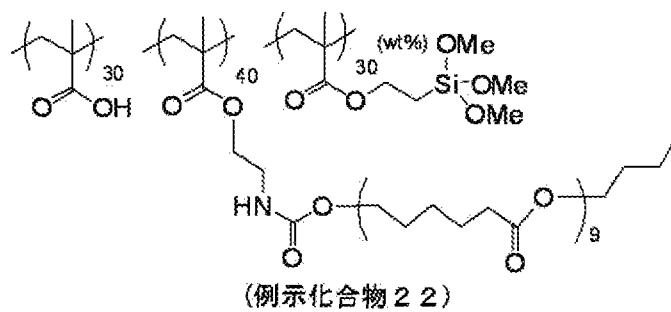
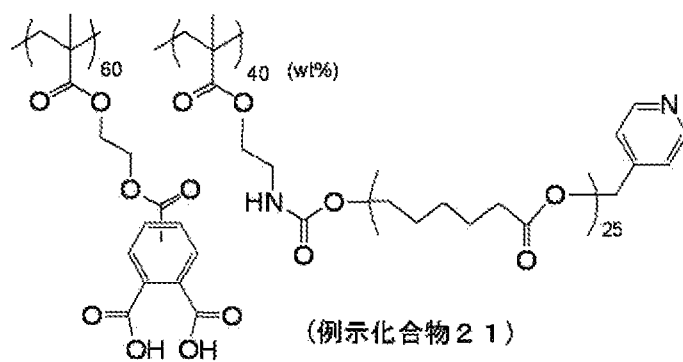
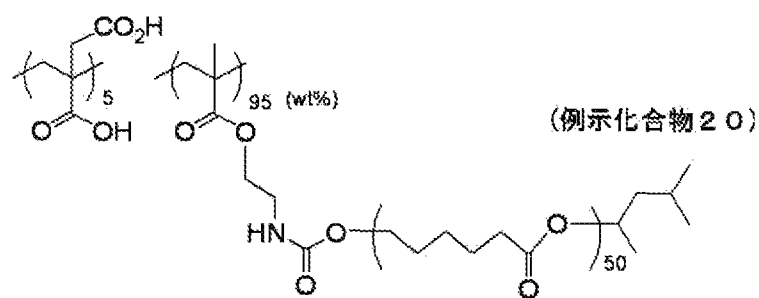
[0133]

[化10]



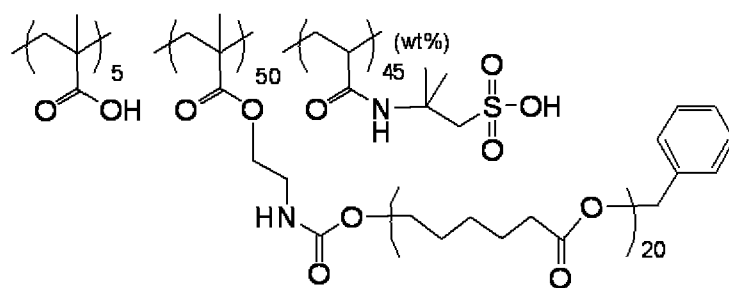
[0134]

[化11]

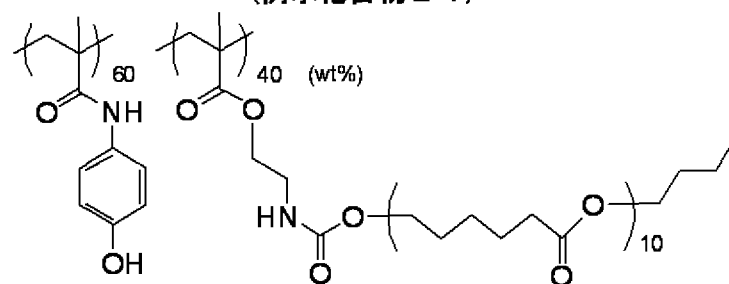


[0135]

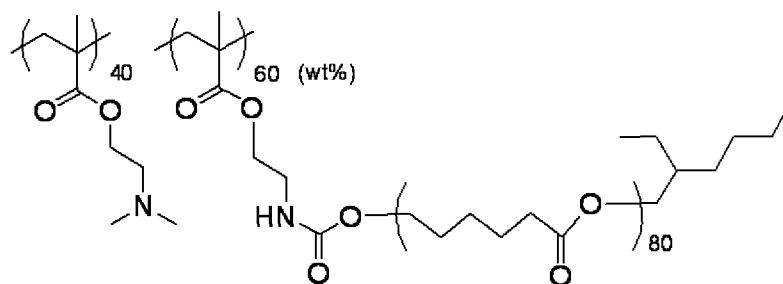
[化12]



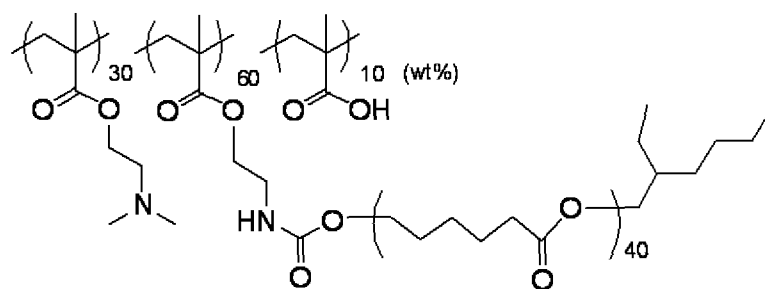
(例示化合物 2 4)



(例示化合物 2 5)



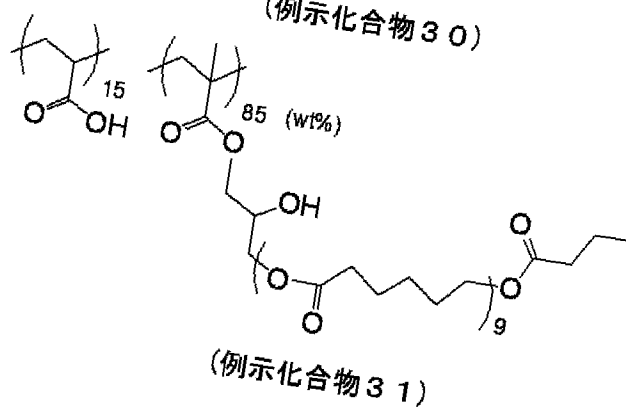
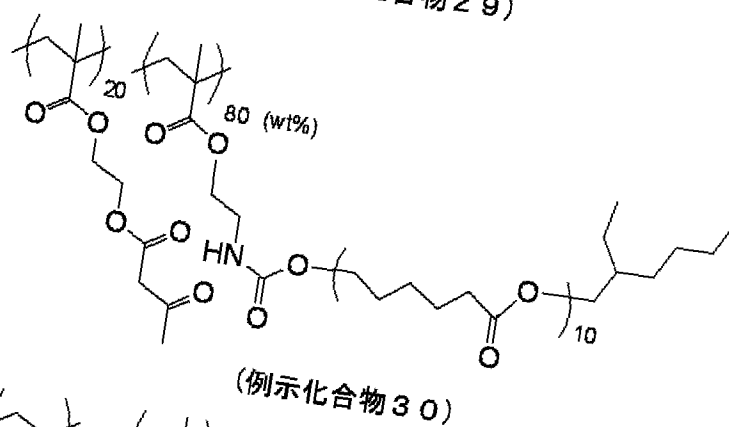
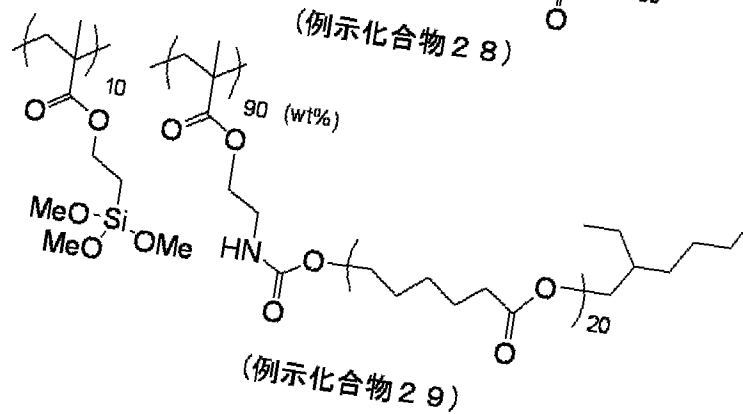
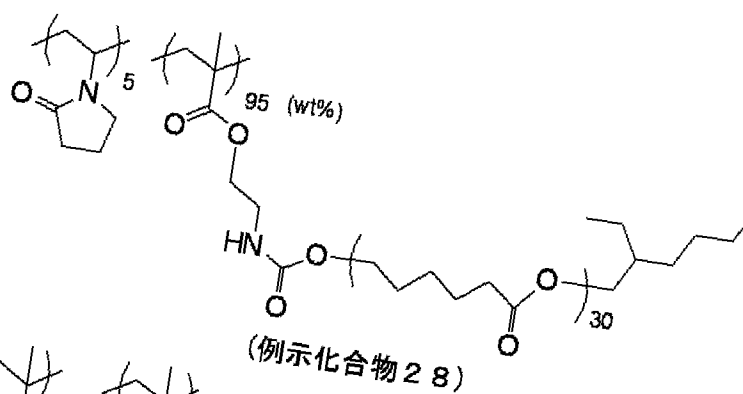
(例示化合物 2 6)



(例示化合物 2 7)

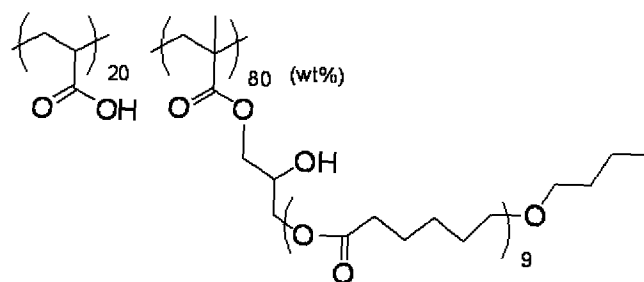
[0136]

[化13]

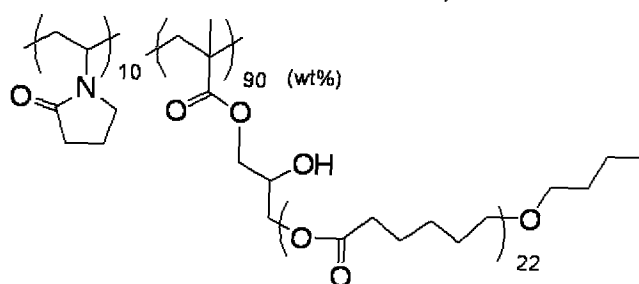


[0137]

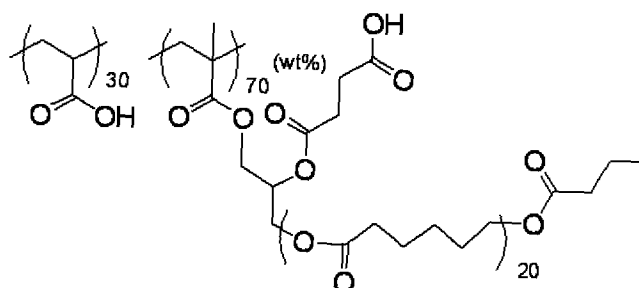
[化14]



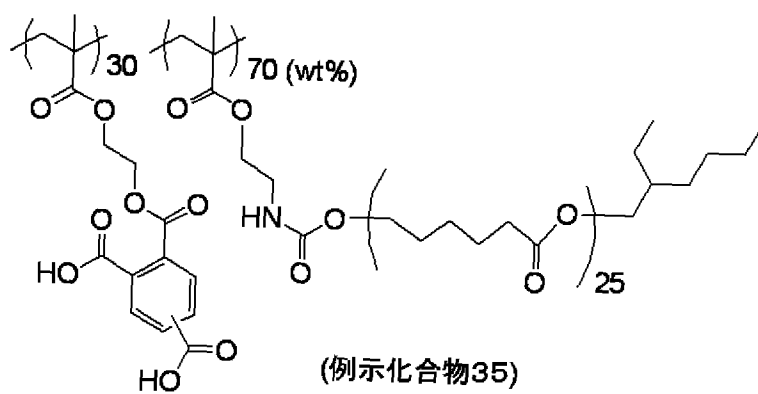
(例示化合物 3 2)



(例示化合物 3 3)



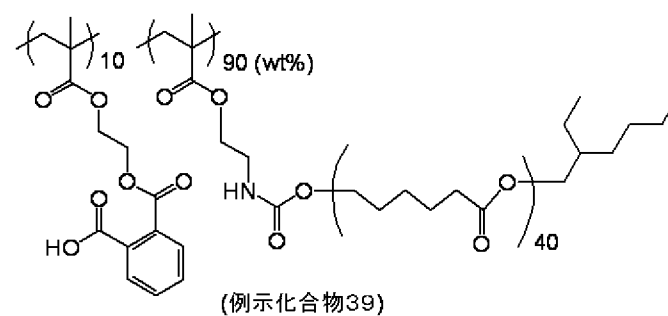
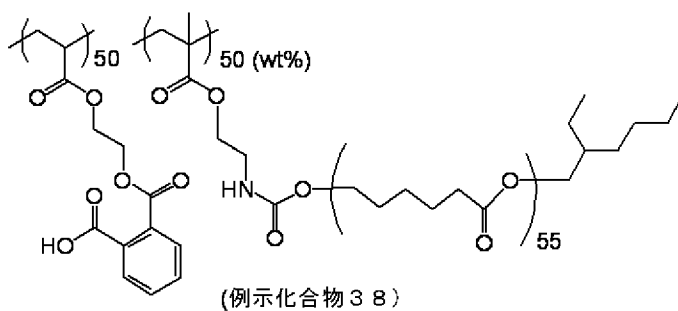
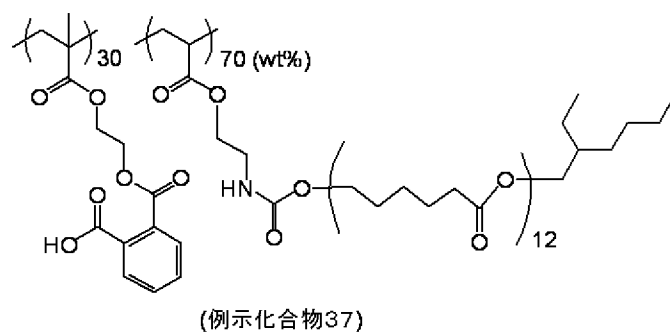
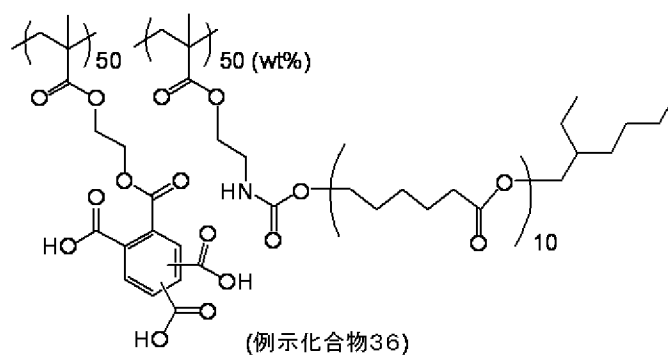
(例示化合物 3 4)



(例示化合物 3 5)

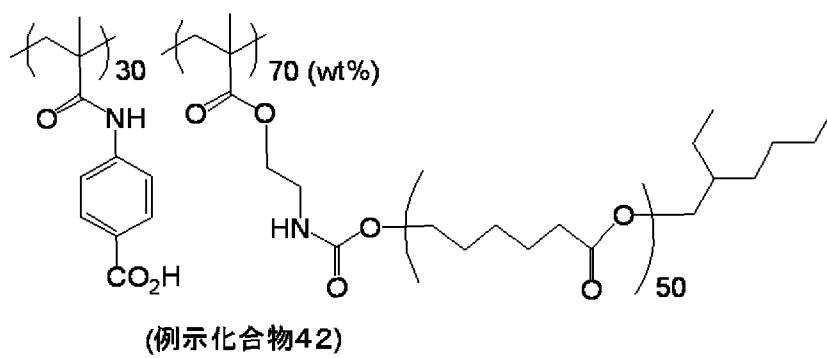
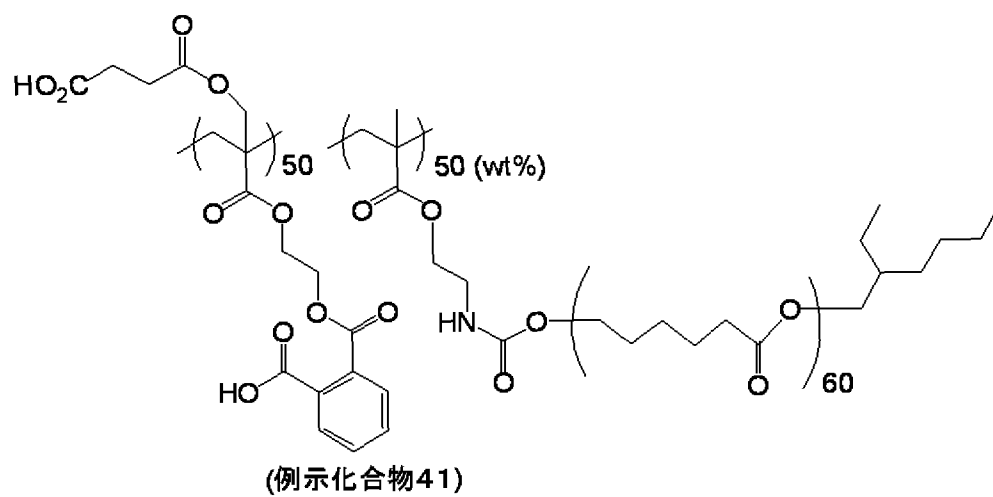
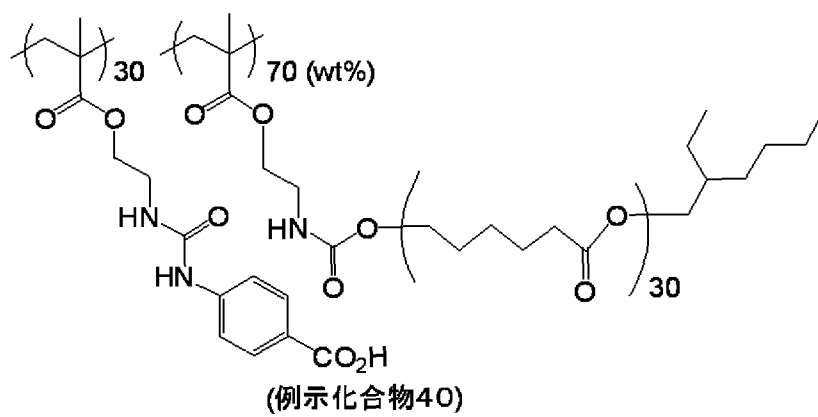
[0138]

[化15]



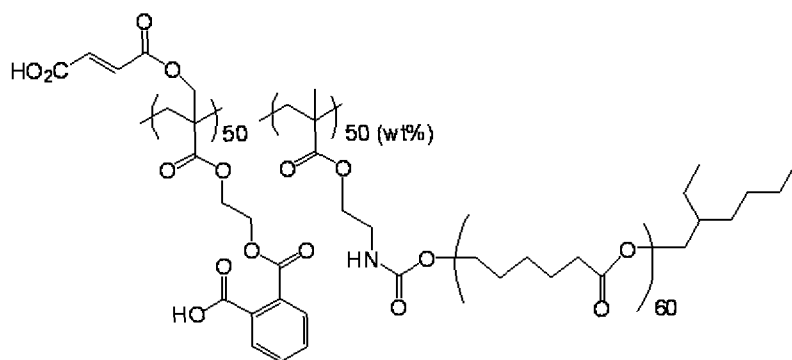
[0139]

[化16]

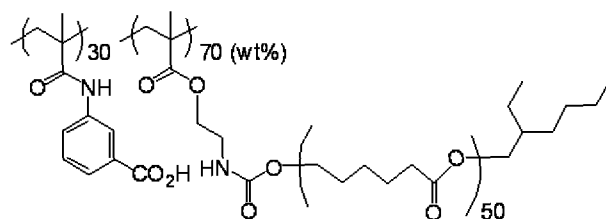


[0140]

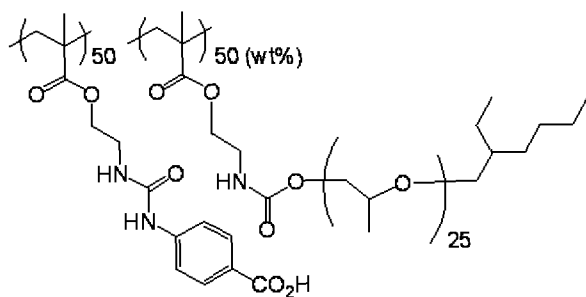
[化17]



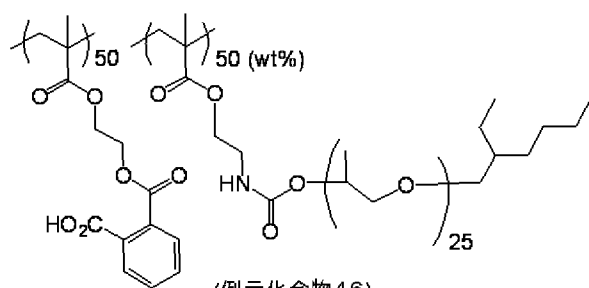
(例示化合物43)



(例示化合物44)



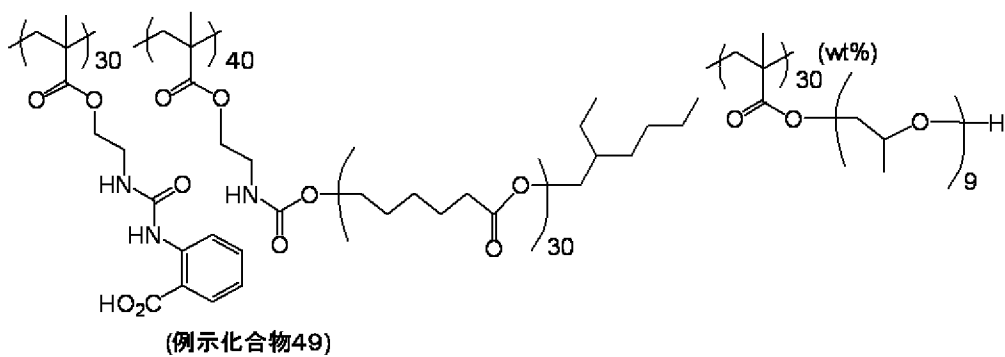
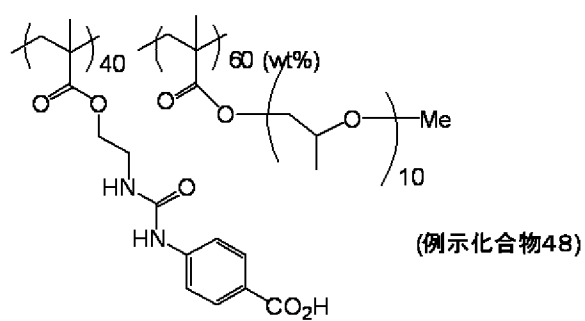
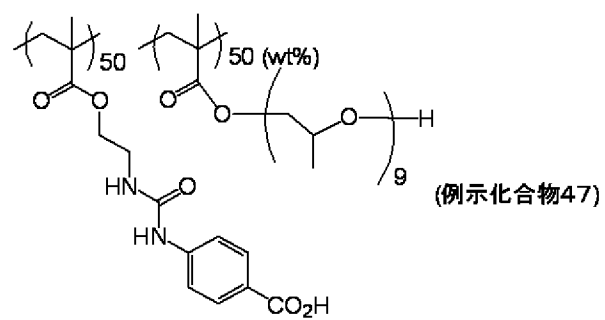
(例示化合物45)



(例示化合物46)

[0141]

[化18]



[0142]

[191]

[illegible]

(例示化合物51)

(例示化合物52)

[0143] 各実施形態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、各実施形態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。

[0144] (C) 有機溶媒

第1から第3の各実施形態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、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。

[0145] 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。2種類以上の有機溶媒を組み合わせる場合、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、エチルカルビトールアセテート、ブチルカルビトールアセテート、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-

トから選択される２種以上で構成される混合溶液が特に好ましい。

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。

[0146] (D) 光重合性化合物

第１から第３の各実施形態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。

[0147] 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。

[0148] 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。

[0149] 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。

[0150] 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。市販品の例としては、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。

[0151] 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、市販品の例としては、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（商品名）、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（商品名）などが挙げられる。

各実施形態に用いられる重合性化合物は、4官能以上のアクリレート化合物であることがより好ましい。

[0152] 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て用いてもよい。2種以上の光重合性化合物を組み合わせて用いる場合、その組み合わせ態様は、感光性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。

各実施形態における光重合性化合物の感光性樹脂組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。

[0153] （E）光重合開始剤

第1から第3の各実施形態の感光性樹脂性組成物は、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及び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。

[0154] 光重合開始剤の具体的な例として、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。この中でもオキシムエステル化合物が好ましい。

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

[0155] 各実施形態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%であることがより好ましく、2質量%～20質量%であることが更に好ましい。

[0156] (F) その他の添加剤

第1の実施形態の感光性樹脂組成物は、第1の実施形態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。同様に第2の実施形態の感光性樹脂組成物は、第2の実施形態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。第3の実施形態の感光性樹脂組成物には、第3の実施形態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。以下第1～第3の実施形態において使用可能な添加剤の例を説明する。

[0157] (F-1) バインダーポリマー

感光性樹脂組成物は、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含むことができる。

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。

- [0158] 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。

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。

- [0159] 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。

- [0160] 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イド等が有用である。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。

[0161] 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。

[0162] 各実施形態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1500~25万の範囲内である。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1.1~1.10の範囲内である。

[0163] 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。

[0164] 各実施形態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、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。

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、過酸化物開始剤等公知の化合物が挙げられる。

[0165] 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各実施形態にも使用することができる。

[0166] 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。

[0167] 各実施形態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、組成物の全固形分に対して、0.1質量%～7.0質量%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く、1.0～5.0質量%であることがさらに好ましい。

[0168] (F-2) 着色剤

第1～第3の実施形態では、所望の遮光性を発現させるべく、感光性樹脂組成物は公知の有機顔料や染料などの無機顔料以外の着色剤を更に含んでもよい。

[0169] 追加使用することができる着色剤の例としては、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ることができる。但し、第1～第3の実施形態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。

[0170] 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

[0171] 着色剤として使用可能な染料としては、特に制限はなく、公知の染料を適宜選択して使用できる。その例としては、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。

[0172] 染料が有する化学構造の例としては、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、ペンゾピラン系、インジゴ系、ピロメテン系等の化学構造が挙げられる。

[0173] 各実施形態の感光性樹脂組成物における着色剤としては、該組成物が含有するチタンブラック粒子との組み合わせた場合に、硬化性と遮光性を両立するという観点から、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。

[0174] 各実施形態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。

[0175] (F-3) 増感剤

各実施形態の感光性樹脂組成物は、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。

[0176] (F-4) 重合禁止剤

各実施形態の感光性樹脂組成物は、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むことが望ましい。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、具体的な例としては、ハイドロキノン、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。

[0177] 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添加して、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。

[0178] (F-5) 密着向上剤

各実施形態の感光性樹脂組成物は、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。

[0179] シラン系カップリング剤の例としては、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -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、 γ -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。

[0180] 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。

[0181] なお、第1及び第2の実施形態において、感光性樹脂組成物を適用して形

成された遮光膜を有するウェハレベルレンズに、ガラス基板を適用する場合
には、感度向上の観点から感光性樹脂組成物は密着向上剤を含有することが
好ましい。

[0182] (F-6) 界面活性剤

第1～第3の各実施形態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。使用可能な界面活性剤の例
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、及びシリコン系界面活性剤などの各種界面
活性剤が挙げられる。

[0183] 感光性樹脂組成物がフッ素系界面活性剤を含有することで、感光性樹脂組
成物から調製された塗布液の液特性（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が低下
することにより、塗布液の被塗布面に対する濡れ性が改善され、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 μm 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。感
光性樹脂組成物がフッ素系界面活性剤を含有することはこの点で有効である
。

[0184] 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。

[0185] フッ素系界面活性剤の例としては、メガファックF171、同F172、
同F173、同F176、同F177、同F141、同F142、同F14
3、同F144、同R30、同F437、同F475、同F479、同F4
82、同F554、同F780、同F781（商品名：以上、DIC（株）

(製)、フロラーFC430、同FC431、同FC171 (商品名：以上、住友スリーエム(株)製)、サーフローズ-382、同SC-101、同SC-103、同SC-104、同SC-105、同SC1068、同SC-381、同SC-383、同S393、同KH-40 (商品名：以上、旭硝子(株)製)、ソルスパース2000 (商品名：日本ルーブリゾール(株)製)等が挙げられる。

[0186] ノニオン系界面活性剤の具体例としては、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、グリセリントキシルレート等)、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チアリルエーテル、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タシルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン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 (BASF社製のフルロニックL10、L31、L61、L62、10R5、17R2、25R2、テトロニック304、701、704、901、904、150R1 (商品名)) 等が挙げられる。

[0187] カチオン系界面活性剤の具体例としては、フタロシアン誘導体 (商品名：EFKA-745、森下産業(株)製)、オルガノシロキサンポリマーP341 (商品名：信越化学工業(株)製)、(メタ)アクリル酸系 (共重合体ポリプロ-NO. 75、NO. 90、NO. 95 (商品名：共栄化学(株)製) 共栄社油脂化学工業(株)製)、W001 (商品名：裕商(株)製) 等が挙げられる。

[0188] アニオン系界面活性剤として具体的には、W004、W005、W017 (商品名：裕商(株)製) 等が挙げられる。

[0189] シリコン系界面活性剤の例としては、東レ・ダウコーニング(株) トーレシリコン株式会社製「トーレシリコンSDC3PA」、「トーレシリコンSDC11PA」、「トーレシリコン

ンSH21PA」、「トーレシリコーンSH28PA」、「トーレシリコーンSH29PA」、「トーレシリコーンSH30PA」、及び「トーレシリコーンSH8400」（商品名）、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」、及び「TSF-4452」（商品名）、信越シリコーン株式会社製「KP341」、「KF6001」、及び「KF6002」（商品名）、ビックケミー社製「BYK307」、「BYK323」、及び「BYK330」（商品名）等が挙げられる。

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、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。

[0190] (F-7) その他の添加剤

第1～第3の各実施形態において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、或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更に含有してもよい。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含有してもよい。

[0191] ー第1の実施形態のチタンブラック分散物の調製ー

第1の実施形態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、及び有機溶剤に、攪拌機、ホモジナイザー、高圧乳化装置、湿式粉碎機、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。

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。

[0192] ー第1の実施形態の感光性樹脂組成物の調製ー

第1の実施形態の感光性樹脂組成物の調製態様についても特に制限さ

れないが、例えば、第1の実施形態のチタンブラック分散物、光重合開始剤、光重合性化合物、及び、所望により使用される各種添加剤を混合することで調製することができる。

[0193] ー第2の実施形態のチタンブラック分散物の調製ー

第2の実施形態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、及び有機溶剤に、攪拌機、ホモジナイザー、高圧乳化装置、湿式粉碎機、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。

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。

[0194] ー第2の実施形態の感光性樹脂組成物の調製ー

第2の実施形態の感光性樹脂組成物の調製態様についても特に制限されないが、例えば、第2の実施形態のチタンブラック分散物、光重合性化合物、光重合開始剤、及び、所望により使用される各種の添加剤を混合することで調製することができる。

[0195] ーチタンブラック分散物の調製ー

第3の実施形態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、及び有機溶剤に、攪拌機、ホモジナイザー、高圧乳化装置、湿式粉碎機、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。

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。

[0196] ー感光性樹脂組成物の調製ー

第3の実施形態の感光性樹脂組成物の調製態様についても特に制限されないが、例えば、第3の実施形態のチタンブラック分散物、光重合開始剤、光重合性化合物、及び、所望により使用される各種添加剤を混合することで調製することができる。

[0197] <ウェハレベルレンズ>

第 1 の実施形態のウェハレベルレンズは、基板上に存在するレンズの周縁部に、第 1 の実施形態の感光性樹脂組成物を硬化して得られた遮光膜を有する。同様に第 2 の実施形態のウェハレベルレンズは、基板上に存在するレンズの周縁部に、第 2 の実施形態の感光性樹脂組成物を硬化して得られた遮光膜を有する。

[0198] 以下、ウェハレベルレンズについて説明するが、この説明は特に断りの無い限り第 1 及び第 2 の実施形態に共通する説明である。

[0199] 図 1 は、複数のウェハレベルレンズを有するウェハレベルレンズアレイの構成の一例を示す平面図である。

図 1 に示されるように、ウェハレベルレンズアレイは、基板 10 と、該基板 10 に配列されたレンズ 12 と、を備えている。ここで、図 1 では、複数のレンズ 12 は、基板 10 に対して 2 次元に配列されているが、1 次元に配列されていてもよい。

また、図 2 は、図 1 に示す A-A 線断面図である。

図 2 に示すように、ウェハレベルレンズアレイにおいて、基板 10 に配列された複数のレンズ 12 の間には、レンズ 12 以外の箇所からの光透過を防止する遮光膜 14 が設けられている。

第 1 又は第 2 の実施形態のウェハレベルレンズは、基板 10 上に存在する 1 つのレンズ 12 とその周縁部に設けられた遮光膜 14 により構成される。第 1 又は第 2 の実施形態の感光性樹脂組成物は、この遮光膜 14 の形成に用いられる。

[0200] 以下、図 1 のように、複数のレンズ 12 が、基板 10 に対して 2 次元に配列されているウェハレベルレンズアレイの構成を例に説明する。

[0201] レンズ 12 は、一般的には、基板 10 と同じ材料から構成され、該基板 10 上に一体的に成形されるか、或いは、別の構造体として成形され、基板上に固定化されたものである。ここでは、一例を挙げたが、第 1 又は第 2 の実施形態のウェハレベルレンズは、この態様に限定されず、多層構造をとるもの、ダイシングによりレンズモジュールに分離されたものなど種々の態様を

とり得る。

[0202] レンズ12を形成する材料の例としては、ガラスを挙げることができる。ガラスは種類が豊富であり、高屈折率を有するものを選択できるので、大きなパワーを持たせたいレンズの素材に好適である。また、ガラスは耐熱性に優れ、撮像ユニット等へのリフロー実装に耐えるという利点をも有する。

[0203] レンズ12を形成する材料の他の例としては、樹脂が挙げられる。樹脂は加工性に優れており、型等を用いてレンズ面を簡易且つ安価に形成するのに適している。

[0204] ウェハレベルレンズの形成には、エネルギー硬化性の樹脂を用いることが好ましい。該エネルギー硬化性の樹脂は、熱により硬化する樹脂、或いは活性エネルギー線の照射（例えば、熱、紫外線、電子線照射）により硬化する樹脂のいずれであってもよい。

撮像ユニットのリフロー実装を考慮すると、軟化点が例えば200℃以上といった、軟化点の比較的高い樹脂が好ましく、軟化点が250℃以上の樹脂がより好ましい。

以下、レンズ材料として好適な樹脂について説明する。

[0205] 紫外線硬化性樹脂の例としては、紫外線硬化性シリコン樹脂、紫外線硬化性エポキシ樹脂、アクリル樹脂等を例示することができる。エポキシ樹脂は、線膨張係数が40～80 [$10^{-6}/K$] で、屈折率が1.50～1.70、好ましくは1.50～1.65のエポキシ樹脂であってもよい。

[0206] 熱硬化性樹脂の例としては、熱硬化性シリコン樹脂、熱硬化性エポキシ樹脂、熱硬化性フェノール樹脂、熱硬化性アクリル樹脂等を例示できる。例えば、シリコン樹脂は、線膨張係数が30～160 [$10^{-6}/K$] で、屈折率が1.40～1.55のシリコン樹脂であってもよい。エポキシ樹脂は線膨張係数が40～80 [$10^{-6}/K$] で、屈折率が1.50～1.70、好ましくは1.50～1.65のエポキシ樹脂であってもよい。

フェノール樹脂は、線膨張係数が30～70 [$10^{-6}/K$] で、屈折率が1.50～1.70のフェノール樹脂であってもよい。アクリル樹脂は、線

膨張係数が $20 \sim 60 [10^{-6}/K]$ で、屈折率が $1.40 \sim 1.60$ 、好ましくは $1.50 \sim 1.60$ のアクリル樹脂であってもよい。

[0207] これらの熱硬化性樹脂としては、市販品を用いることができ、具体的には、例えば、富士高分子工業株式会社製SMX-7852・SMX-7877（商品名）、株式会社東芝製IVSM-4500（商品名）、東レ・ダウコーニング社製SR-7010（商品名）、等を例示することができる。

[0208] 熱可塑性樹脂としては、ポリカーボネート樹脂、ポリサルフォン樹脂、ポリエーテルサルフォン樹脂等を例示することができる。ポリカーボネートは、線膨張係数が $60 \sim 70 [10^{-6}/K]$ で、屈折率が $1.40 \sim 1.70$ 、好ましくは $1.50 \sim 1.65$ のポリカーボネートであってもよい。ポリサルフォン樹脂は、線膨張係数が $15 \sim 60 [10^{-6}/K]$ で、屈折率が 1.63 のポリサルフォン樹脂であってもよい。ポリエーテルサルフォン樹脂は、線膨張係数が $20 \sim 60 [10^{-6}/K]$ で、屈折率が 1.65 のポリエーテルサルフォン樹脂であってもよい。

[0209] なお、一般に、光学ガラスの線膨張係数は 20°C で $4.9 \sim 14.3 [10^{-6}/K]$ であり、屈折率は波長 589.3 nm で $1.4 \sim 2.1$ である。また、石英ガラスの線膨張係数は $0.1 \sim 0.5 [10^{-6}/K]$ であり、屈折率は約 1.45 である。

[0210] レンズの形成に適用される硬化性の樹脂組成物は、モールド形状の転写適性等、成形性の観点から、硬化前には適度な流動性を有していることが好ましい。具体的には、常温で液体であり、粘度が $1000 \sim 50000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 程度の硬化性樹脂組成物が好ましい。

[0211] 一方、レンズの形成に適用される硬化性の樹脂組成物は、硬化後にはリフロー工程を通して熱変形しない程度の耐熱性を有していることが好ましい。かかる観点から、硬化物のガラス転移温度は 200°C 以上であることが好ましく、 250°C 以上であることがより好ましく、 300°C 以上であることが特に好ましい。樹脂組成物にこのような高い耐熱性を付与するためには、分子レベルで運動性を束縛することが必要であり、有効な手段の例としては

、（１）単位体積あたりの架橋密度を上げる手段、（２）剛直な環構造を有する樹脂を利用する手段（例えばシクロヘキサン、ノルボルナン、テトラシクロドデカン等の脂環構造、ベンゼン、ナフタレン等の芳香環構造、９，９－ビフェニルフルオレン等のカルド構造、スピロビインダン等のスピロ構造を有する樹脂、具体的には例えば、特開平９－１３７０４３号公報、同１０－６７９７０号公報、特開２００３－５５３１６号公報、同２００７－３３４０１８号公報、同２００７－２３８８８３号公報等に記載の樹脂）、（３）無機微粒子など高Ｔｇの物質を均一に分散させる手段（例えば特開平５－２０９０２７号公報、同１０－２９８２６５号公報等に記載）等が挙げられる。これらの手段は複数併用してもよく、流動性、収縮率、屈折率特性など他の特性を損なわない範囲で耐熱性を調整することが好ましい。

[0212] 形状転写精度の観点からは、硬化反応による体積収縮率が小さい硬化性の樹脂組成物が好ましい。樹脂組成物の硬化収縮率としては、１０％以下であることが好ましく、５％以下であることがより好ましく、３％以下であることが特に好ましい。

[0213] 硬化収縮率の低い樹脂組成物の例としては、（１）高分子量の硬化剤（プレポリマーなど）を含む樹脂組成物（例えば特開２００１－１９７４０号公報、同２００４－３０２２９３号公報、同２００７－２１１２４７号公報等に記載、高分子量硬化剤の数平均分子量は２００～１００，０００の範囲であることが好ましく、より好ましくは５００～５０，０００の範囲であり、特に好ましくは１，０００～２０，０００の範囲である。また該硬化剤の数平均分子量／硬化反応性基の数で計算される値が、５０～１０，０００の範囲にあることが好ましく、１００～５，０００の範囲にあることがより好ましく、２００～３，０００の範囲にあることが特に好ましい。）、（２）非反応性物質（有機／無機微粒子、非反応性樹脂等）を含む樹脂組成物（例えば特開平６－２９８８８３号公報、同２００１－２４７７９３号公報、同２００６－２２５４３４号公報等に記載）、（３）低収縮架橋反応性基を含む樹脂組成物（例えば、開環重合性基（例えばエポキシ基（例えば、特開２０

04-210932号公報等に記載)、オキセタニル基(例えば、特開平8-134405号公報等に記載)、エプスルフィド基(例えば、特開2002-105110号公報等に記載)、環状カーボネート基(例えば、特開平7-62065号公報等に記載)等)、エン/チオール硬化基(例えば、特開2003-20334号公報等に記載)、ヒドロシリル化硬化基(例えば、特開2005-15666号公報等に記載)等)、(4)剛直骨格樹脂(フルオレン、アダマンタン、イソホロン等)を含む樹脂組成物(例えば、特開平9-137043号公報等に記載)、(5)重合性基の異なる2種類のモノマーを含み相互貫入網目構造(いわゆるIPN構造)が形成される樹脂組成物(例えば、特開2006-131868号公報等に記載)、(6)膨張性物質を含む樹脂組成物(例えば、特開2004-2719号公報、特開2008-238417号公報等に記載)等を挙げることができ、第1及び第2の実施形態において好適に利用することができる。また上記した複数の硬化収縮低減手段を併用すること(例えば、開環重合性基を含有するプレポリマーと微粒子を含む樹脂組成物など)が物性最適化の観点からは好ましい。

[0214] 第1又は第2の実施形態のウェハレベルレンズの形成には、高一低2種類以上のアッペ数の異なる樹脂組成物の使用が望ましい。

高アッペ数側の樹脂は、アッペ数(νd)が50以上であることが好ましく、より好ましくは55以上であり特に好ましくは60以上である。屈折率($n d$)は1.52以上であることが好ましく、より好ましくは1.55以上であり、特に好ましくは1.57以上である。

このような樹脂組成物に含有される樹脂としては、脂肪族の樹脂が好ましく、特に脂環構造を有する樹脂(例えば、シクロヘキサン、ノルボルナン、アダマンタン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカン等の環構造を有する樹脂、具体的には例えば、特開平10-152551号公報、特開2002-212500号公報、同2003-20334号公報、同2004-210932号公報、同2006-199790号公報、同2007-214

4号公報、同2007-284650号公報、同2008-105999号公報等に記載の樹脂)が好ましい。

- [0215] 低アッペ数側の樹脂は、アッペ数 (n_d) が30以下であることが好ましく、より好ましくは25以下であり特に好ましくは20以下である。屈折率 (n_d) は1.60以上であることが好ましく、より好ましくは1.63以上であり、特に好ましくは1.65以上である。

このような樹脂としては芳香族構造を有する樹脂が好ましく、例えば9,9'-ジアリールフルオレン、ナフタレン、ベンゾチアゾール、ベンゾトリアゾール等の構造を含む樹脂(具体的には例えば、特開昭60-38411号公報、特開平10-67977号公報、特開2002-47335号公報、同2003-238884号公報、同2004-83855号公報、同2005-325331号公報、同2007-238883号公報、国際公開2006/095610号公報、特許第2537540号公報等に記載の樹脂等)が好ましい。

- [0216] また、ウェハレベルレンズの形成に使用される樹脂組成物は、屈折率を高める目的やアッペ数を調整する目的のために、無機微粒子をマトリックス中に分散させてなる有機無機複合材料を含有することも好ましい態様である。

有機無機複合材料中の無機微粒子の例としては、酸化物微粒子、硫化物微粒子、セレン化物微粒子、テルル化物微粒子が挙げられる。より具体的な例としては、酸化ジルコニウム、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化スズ、酸化ニオブ、酸化セリウム、酸化アルミニウム、酸化ランタン、酸化イットリウム、硫化亜鉛等の微粒子を挙げることができる。

- [0217] 特に上記のごとき高アッペ数の樹脂中には、酸化ランタン、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム等の微粒子を分散させることが好ましく、低アッペ数の樹脂中には、酸化チタン、酸化スズ、酸化ジルコニウム等の微粒子を分散させることが好ましい。

- [0218] 無機微粒子は、単独で用いても2種以上を併用してもよい。また、複数の成分からなる複合物であってもよい。

また、光触媒活性低減、吸水率低減などの種々の目的から、無機微粒子に異種金属をドーブしたり、無機微粒子の表面をシリカやアルミナ等異種金属酸化物で被覆したり、シランカップリング剤、チタネートカップリング剤、有機酸（カルボン酸類、スルホン酸類、リン酸類、ホスホン酸類等）、又は有機酸基を持つ分散剤などで無機微粒子の表面を修飾してもよい。

無機微粒子の数平均粒子サイズは、小さすぎると物質の特性が変化する場合がある。また、樹脂マトリックスと無機微粒子の屈折率差が大きい場合には、無機微粒子の数平均粒子サイズが大きすぎるとレイリー散乱の影響が顕著となる。このため、無機微粒子の数平均一次粒子サイズは通常1 nm～1000 nm程度とすればよいが、小さすぎると物質の特性が変化する場合があり、大きすぎるとレイリー散乱の影響が顕著となるため、1 nm～15 nmが好ましく、2 nm～10 nmが更に好ましく、3 nm～7 nmが特に好ましい。また、無機微粒子の粒子サイズ分布は狭いほど望ましい。このような単分散粒子の定義の仕方はさまざまであるが、例えば、特開2006-160992号公報に記載されるような数値規定範囲が好ましい粒径分布範囲に当てはまる。

ここで上述の数平均1次粒子サイズとは、例えばXRD（X線回折）、X線小角散乱 Small angle X-ray scattering（SAXS）、X線散漫散乱 X-ray diffuse scattering（XDS）、斜入射X線散乱 Grazing incidence small angle X-ray scattering（GI-SAXS）、走査型電子顕微鏡（SEM）あるいは透過型電子顕微鏡（TEM）などで測定することができる。

[0219] 無機微粒子の屈折率としては、22℃、589.3 nmの波長において、1.90～3.00であることが好ましく、1.90～2.70であることが更に好ましく、2.00～2.70であることが特に好ましい。

[0220] 有機無機複合材料において、マトリックスである樹脂に対する無機微粒子の含有量は、透明性と高屈折率化の観点から、5質量%以上であることが好

ましく、１０質量％～７０質量％が更に好ましく、３０質量％～６０質量％が特に好ましい。

[0221] 有機無機複合材料に用いられる、マトリックスとなる樹脂としては、ウェハレベルレンズの材料として前記した、紫外線硬化性樹脂、熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂、高アッペ数の樹脂、低アッペ数の樹脂のいずれもが使用できる。また、特開２００７－９３８９３号に記載された屈折率１．６０より大きい樹脂、特開２００７－２１１１６４号に記載された疎水性セグメント及び親水性セグメントで構成されるブロック共重合体、特開２００７－２３８９２９号、特願２００８－１２６４５号、同２００８－２０８４２７号、同２００８－２２９６２９号、同２００８－２１９９５２号に記載された高分子末端又は側鎖に無機微粒子と任意の化学結合を形成しうる官能基を有する樹脂、特願２００８－１９７０５４号、同２００８－１９８８７８号に記載された熱可塑性樹脂等を挙げることができる。

なお、有機無機複合材料には、必要に応じて、可塑剤、分散剤等の添加剤を加えることができる。

[0222] ここで、マトリックスである樹脂と無機微粒子との好ましい組み合わせとしては以下のようなものがある。

即ち、上記のごとき高アッペ数の樹脂をマトリックスとした場合には、無機微粒子として、酸化ランタン、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム等の微粒子を分散させることが好ましく、低アッペ数の樹脂をマトリックスとした場合には、無機微粒子として、酸化チタン、酸化スズ、酸化ジルコニウム等の微粒子を分散させることが好ましい。

[0223] 樹脂組成物に微粒子を均一に分散させるためには、例えばマトリックスを形成する樹脂モノマーとの反応性を有する官能基を含む分散剤（例えば特開２００７－２３８８８４号公報実施例等に記載）、疎水性セグメント及び親水性セグメントで構成されるブロック共重合体（例えば特開２００７－２１１１６４号公報に記載）、或いは高分子末端又は側鎖に無機微粒子と任意の化学結合を形成しうる官能基を有する樹脂（例えば特開２００７－２３８９

29号公報、特開2007-238930号公報等に記載)等を適宜用いて微粒子を分散させることが望ましい。

[0224] また、ウェハレベルレンズの形成に用いられる樹脂組成物は、シリコン系、フッ素系、長鎖アルキル基含有化合物等の公知の離型剤やヒンダードフェノール等の酸化防止剤等の添加剤を適宜含有していてもよい。

[0225] ウェハレベルレンズの形成に用いられる樹脂組成物は、必要に応じて硬化触媒又は開始剤を含有することができる。その具体例としては、特開2005-92099号公報段落番号〔0065〕～〔0066〕等に記載の熱又は活性エネルギー線的作用により硬化反応（ラジカル重合或いはイオン重合）を促進する化合物を挙げることができる。これらの硬化反応促進剤の添加量は、触媒や開始剤の種類、或いは硬化反応性部位の違いなどによって異なり一概に規定することはできないが、一般的には樹脂組成物の全固形分に対して0.1～15質量%程度であることが好ましく、0.5～5質量%程度であることがより好ましい。

[0226] 第1又は第2の実施形態のウェハレベルレンズの作製に用いる樹脂組成物は、上記成分を適宜配合して製造することができる。この際、液状の低分子モノマー（反応性希釈剤）等に他の成分を溶解することができる場合には別途溶剤を添加する必要はないが、このケースに当てはまらない場合には溶剤を用いて各構成成分を溶解することにより樹脂組成物を製造することができる。該樹脂組成物に使用できる溶剤としては、組成物が沈殿することなく、均一に溶解又は分散されるものであれば特に制限はなく適宜選択することができる。その具体例としては、ケトン類（例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等）、エステル類（例えば、酢酸エチル、酢酸ブチル等）、エーテル類（例えば、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン等）アルコール類（例えば、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ブタノール、エチレングリコール等）、芳香族炭化水素類（例えば、トルエン、キシレン等）、水等を挙げることができる。樹脂組成物が溶剤を含む場合には該組成物を基板及び／又は型の上にキャストし溶剤を乾

燥させた後にモールド形状転写操作を行うことが好ましい。

基板 10 は、レンズ 12 の成形材料と同じものを用いることができる。また、基板 10 が可視光に対して透明なガラスなどの材料からなるものであれば、レンズ 12 の成形材料とは異なる材料により形成されていてもよい。この場合には、基板 10 を形成する材料としては、レンズ 12 を形成する材料と線膨張係数が同じが極めて近い材料であることが好ましい。レンズ 12 を形成する材料と基板 10 を形成する材料との線膨張係数が互いに同じか近似するな合いには、撮像ユニットへのウェハレベルレンズのリフロー実装において、線膨張率が異なることで生じる加熱時のレンズ 12 の歪みや割れを抑制しうる。

[0227] なお、図 1 及び 2 中に図示してはいないが、基板 10 の光入射側の面には、赤外線フィルタ（IR フィルタ）が形成されていてもよい。

[0228] 以下、図 3 ～図 8 C を参照して、ウェハレベルレンズの形態及び作製について、ウェハレベルレンズアレイの作製方法の例にとり、具体的に説明する。

[0229] 〔ウェハレベルレンズの形態及び作製（1）〕

ーレンズの形成ー

まず、図 3 及び図 4 A ～図 4 C を参照して、基板 10 上にレンズ 12 を形成する方法について説明する。

図 3 は、基板 10 に、レンズ形成用の樹脂組成物である成形材料（図 3 中に M と記載）を供給している状態を示す図である。また、図 4 A ～図 4 C は、基板 10 にレンズ 12 を型 60 で成形する手順を示す図である。

[0230] 図 3 に示すように、基板 10 のレンズ 12 を成形する部位にディスペンサ 50 を用いて成形材料 M を滴下する。ここでは、供給する 1 つの部位には、1 つのレンズ 12 に相当する量の成形材料 M が供給される。

[0231] 基板 10 に成形材料 M を供給した後、基板 10 の成形材料 M を供給された面側に、図 4 A に示すように、レンズ 12 を成形するための型 60 を配置する。

ここで、型 60 には、レンズ 12 の形状を転写するための凹部 62 が、所望のレンズ 12 の数に応じて設けられている。

[0232] 図 4 B に示すように、型 60 を基板 10 上の成形材料 M に押し付け、成形材料 M を凹部 62 の形状に倣って変形させる。そして、型 60 を成形材料 M に押し付けた状態で、成形材料 M が熱硬化性樹脂や紫外線硬化性樹脂の場合には、型 60 の外側から熱又は紫外線を照射して、成形材料 M を硬化させる。

[0233] 成形材料 M を硬化させた後、図 4 C に示すように、基板 10 及びレンズ 12 を型 60 から分離する。

[0234] ー遮光膜の形成ー

次に、図 5 A ～図 5 C を参照して、レンズ 12 の周縁部に遮光膜 14 を形成する方法について説明する。

ここで、図 5 A ～図 5 C は、レンズ 12 が成形された基板 10 に遮光膜 14 を設ける工程を示す概略断面図である。

[0235] 遮光膜 14 の形成方法は、基板 10 上に、第 1 又は第 2 の実施形態の感光性樹脂組成物を塗布して遮光性塗布層 14 A を形成する遮光性塗布層形成工程（図 5 A 参照。）と、該遮光性塗布層 14 A を、マスク 70 を介してパターン露光する露光工程（図 5 B 参照。）と、露光後の遮光性塗布層 14 A を現像して未硬化部を除去し、パターン状の遮光膜 14 を形成する現像工程（図 5 C 参照。）と、を含む。

[0236] なお、遮光膜 14 の形成は、レンズ 12 を作製する前でも、レンズ 12 を作製した後でも任意に行うことができるが、ここでは、レンズ 12 を作製した後の方法について詳述する。

以下、遮光膜 14 の形成方法における各工程について説明する。

[0237] <遮光性塗布層形成工程>

遮光性塗布層形成工程では、図 5 A に示すように、基板 10 上に、感光性樹脂組成物を塗布して該感光性樹脂組成物からなる光反射率の低い遮光性塗布層 14 A を形成する。このとき、遮光性塗布層 14 A は、基板 10 の表面

、及び、レンズ１２のレンズ面１２aとレンズ縁部１２bの表面を全て覆うように形成される。

[0238] 本工程に用いる基板１０としては、特に制限はない。例えば、ソーダガラス、無アルカリガラス、パイレックス（登録商標）ガラス、石英ガラス、及び透明樹脂等が挙げられる。

なお、ここで言う基板１０とは、レンズ１２と基板１０を一体形成する態様においては、レンズ１２と基板１０の両方を含む形態を言う。

また、これらの基板１０上には、必要により、上部の層との密着改良、物質の拡散防止或いは基板１０表面の平坦化のために下塗り層を設けてもよい。

[0239] 基板１０及びレンズ１２上に感光性樹脂組成物を塗布する方法としては、スリット塗布、スプレー塗布法、インクジェット法、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直後の膜厚は、塗布膜の膜厚均一性、塗布溶剤の乾燥のし易さの観点から、 $0.1\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ であることが好ましく、 $0.2\mu\text{m}\sim 5\mu\text{m}$ であることがより好ましく、 $0.2\mu\text{m}\sim 3\mu\text{m}$ であることが更に好ましい。

[0240] 基板１０上に塗布された遮光性塗布層１４Aの乾燥（プリベーク）は、ホットプレート、オープン等で $50^{\circ}\text{C}\sim 140^{\circ}\text{C}$ の温度で１０秒～３００秒で行うことができる。

[0241] 感光性樹脂組成物の乾燥後の塗布膜厚（以下、適宜、「乾燥膜厚」と称する）は、所望の遮光性などの性能から任意に選択することができ、概ね $0.1\mu\text{m}$ 以上 $50\mu\text{m}$ 未満の範囲である。

[0242] <露光工程>

露光工程では、遮光性塗布層形成工程において形成された遮光性塗布層１４Aをパターン状に露光する。パターン露光は走査露光でもよいが、図５Bに示すように、所定のマスクパターンを有するマスク７０を介して露光する

態様が好ましい。

- [0243] 本工程における露光においては、遮光性塗布層 14 A のパターン露光は、所定のマスクパターンを介して露光し、この露光により遮光性塗布層 14 A のうち光照射された部分だけを硬化する。ここでは、レンズ縁部 12 b の表面とレンズ 12 間の基板 10 の表面に光を照射するマスクパターンを用いる。こうすることで、レンズ面 12 a を除く領域の遮光性塗布層 14 A のみが光照射によって硬化し、この硬化領域が遮光膜 14 を形成する。露光に際して用いることができる放射線としては、特に、g 線、h 線、i 線等の紫外線が好ましく用いられる。この放射線は単一波長の光源であってもよいし、高圧水銀灯のように全ての波長を含んだ光源を用いてもよい。

[0244] <現像工程>

次いで、アルカリ現像処理（現像工程）を行うことにより、露光における光未照射部分、即ち、遮光性塗布層 14 A の未硬化領域をアルカリ水溶液に溶出させ、光照射により硬化した領域だけを残す。

具体的には、図 5 B に示すように露光された遮光性塗布層 14 A は、現像されることにより、図 5 C に示すように、レンズ面 12 a に形成された遮光性塗布層 14 A のみが除去され、それ以外の領域に硬化された遮光膜 14 が形成される。

- [0245] 現像工程で用いられる現像液（アルカリ性水溶液）に含まれるアルカリ剤としては、有機又は無機のアリカリ剤、及びそれらの組み合わせのいずれも用いることができる。第 1 又は第 2 の実施形態における遮光膜形成においては周囲の回路などに損傷を与えがたいという観点からは有機アリカリ現像液が望ましい。

現像液に用いるアリカリ剤の例としては、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-ウンデセンなどの有機アリカリ性化合物（有機アリカリ剤）、水酸化ナトリウム

、水酸化カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム等の無機化合物（無機アルカリ剤）等が挙げられる。アルカリ剤を濃度が0.001質量%～10質量%、好ましくは0.01質量%～1質量%となるように純水で希釈したアルカリ性水溶液が現像液として好ましく使用される。

[0246] 現像温度は通常20℃～30℃であり、現像時間は通常20秒～90秒の範囲内である。

[0247] なお、このようなアルカリ性水溶液からなる現像液を使用した場合には、一般に現像液により塗布膜の未露光部を除去した後、純水で洗浄（リンス）する。即ち、現像処理後には、余剰の現像液を純水により十分に洗浄することで除去し、さらに、乾燥を行う。

[0248] なお、上述した、遮光性塗布層形成工程、露光工程、及び現像工程を行った後に、必要に応じて、形成された遮光膜（遮光パターン）を、加熱（ポストバーク）及び／又は露光により硬化する硬化工程を行ってもよい。

[0249] ポストバークは、硬化を完全なものとするための現像後の加熱処理であり、通常100℃～250℃の熱硬化処理である。ポストバークの温度、及び時間などの条件は、基板又はレンズの素材により、適宜設定することが出来る。例えば基板がガラスである場合は上記温度範囲の中でも180℃～240℃が好ましく用いられる。

このポストバーク処理は、現像後に形成された遮光膜14を、上記条件になるようにホットプレートやコンベクションオーブン（熱風循環式乾燥機）、高周波加熱機等の加熱手段を用いて、連続式或いはバッチ式で熱硬化させることで行うことができる。

[0250] なお、以上の手順では、レンズ12の形状が凹状である場合を例に説明したが、レンズの形状は特に限定されず、凸状や非球面の形状であってもよい。また、上記手順では、基板10の一方の面に複数のレンズ12が成形されたウェハレベルレンズを例に説明したが、基板10の両方の面に複数のレンズ12が成形された構成としてもよく、その場合には、両方の面に、レンズ面を除く領域にパターン状の遮光膜14が形成される。

[0251] [ウェハレベルレンズの形態及び作製 (2)]

図6は、ウェハレベルレンズアレイの他の構成例を示す図である。

図6に示すウェハレベルレンズは、基板10とレンズ12とを同一の成形材料で同時に成形した構成（モノリシックタイプ）である。

このようなウェハレベルレンズを作成する際には、成形材料としては上述したものと同一ものを用いることができる。また、この例では、基板10の一方の面（図中の上側の面）には、凹状のレンズ12が複数形成され、他方の面（図中の下側の面）には、凸状のレンズ20が複数形成されている。また、基板10のレンズ面12aを除く領域、つまり、基板10の表面及びレンズ縁部12bの表面にパターン状の遮光膜14が形成されている。遮光膜14を形成する際のパターニング方法としては、上述した手順を適用することができる。

[0252] [ウェハレベルレンズの形態及び作製 (3)]

次に、図7A～図7C及び図8A～図8Cを参照して、ウェハレベルレンズアレイの更なる他の構成例と、それを作製する手順について説明する。

ここで、図7A～図7Cは、パターン状の遮光膜14を形成する他の工程を示す概略図である。

また、図8A～図8Cは、まず、パターン状の遮光膜14を形成した後、レンズ12を成形する工程を示す概略図である。

[0253] 図3～図6に示すウェハレベルレンズアレイの例では、レンズ12が設けられた基板10にパターン状の遮光膜14を形成するものであったが、以下に説明する手順では、まず、基板10にパターン状の遮光膜14を形成した後、基板10にレンズ12を成形する手順である。

[0254] ー遮光膜の形成ー

先ず、図7Aに示すように、基板10上に感光性樹脂組成物を塗布して遮光性塗布層14Aを形成する遮光性塗布層形成工程を行う。

[0255] その後、基板10上に塗布された遮光性塗布層14Aをホットプレート、オーブン等で50℃～140℃の温度で10秒～300秒で乾燥させる。感

光性樹脂組成物の乾燥膜厚は、所望の遮光性などの性能から任意に選択することができ、概ね $0.1\mu\text{m}$ 以上 $50\mu\text{m}$ 未満の範囲である。

[0256] 次に、図7Bに示すように、遮光性塗布層形成工程において形成された遮光性塗布層14Aを、マスク70を介してパターン状に露光する露光工程を行う。マスク70は、所定のマスクパターンを有する。本工程における露光においては、遮光性塗布層14Aをパターン露光することで、遮光性塗布層14Aのうち光照射された部分だけを硬化する。ここでは、後工程でレンズ12を成形した際にレンズ12のレンズ開口14aとなる部位を除く領域の遮光性塗布層14Aにのみ光を照射するマスクパターンを用いる。この方法によりレンズ12のレンズ開口14aとなる部位を除く領域の遮光性塗布層14Aのみが光照射によって硬化する。なお、露光に際して用いることができる放射線としては、先に説明した手順と同様に、g線、h線、i線等の紫外線が好ましく用いられる。

[0257] 次に、アルカリ現像処理（現像工程）を行うことにより、上記パターン露光における遮光性塗布層14Aの未硬化領域であるレンズ12のレンズ開口14aに相当する領域の遮光性塗布層14Aのみがアルカリ水溶液に溶出される。この際、図7Cに示すように、レンズ12のレンズ開口14aの領域を除く領域の光硬化した遮光性塗布層14Aが基板10上に残存して、遮光膜14を形成する。

ここで、現像液であるアルカリ水溶液中のアルカリ剤としては、先に説明した手順と同じものを用いることができる。

現像処理後は、余剰の現像液を洗浄除去し、乾燥を施す。

[0258] 本実施形態においても、上述した、遮光性塗布層形成工程、露光工程、及び現像工程を行った後に、必要により、形成された遮光膜を上述のポストベーク及び／又は露光により硬化する硬化工程を施してもよい。

[0259] 次に、まず、遮光膜14を形成し、その後、レンズ12を形成するウェハレベルレンズの製造工程について説明する。

[0260] ーレンズの形成ー

次に、遮光膜 14 を形成後に、レンズ 12 を形成する工程について説明する。

図 8 A に示すように、パターン状の遮光膜 14 が形成された基板 10 の上に、レンズ 12 を形成するための成形材料 M がディスペンサ 50 により滴下される。成形材料 M は、レンズ 12 のレンズ開口 14 a に相当する領域を覆うように、該開口に隣接する遮光膜 14 の端部を一部含む領域に供給される。

[0261] 基板 10 に成形材料 M を供給した後、基板 10 の成形材料 M を供給された面側に、図 8 B に示すように、レンズを成形するための型 80 を配置する。型 80 には、レンズ 12 の形状を転写するための凹部 82 が、所望のレンズ 12 の数に応じて設けられている。

[0262] 型 80 を基板 10 上の成形材料 M に押し付け、成形材料 M を凹部の形状に倣って変形させる。そして、型 80 を成形材料 M に押し付けた状態で、成形材料 M が熱硬化性樹脂や紫外線硬化性樹脂の場合には型の外側から熱又は紫外線を照射することで、成形材料 M を硬化させる。

[0263] 成形材料 M を硬化させた後、型 80 から基板 10 及びレンズ 12 を離型し、図 8 C に示すように、基板 10 にパターン状の遮光膜 14 を備えるウェハレベルレンズを得る。

[0264] 上述のように、ウェハレベルレンズに備えられるパターン状の遮光膜 14 は、図 5 C に示すようにレンズ 12 のレンズ面 12 a を除く領域に設けた構成だけでなく、図 8 C に示すように、遮光膜 14 をレンズ 12 のレンズ開口 14 a を除く領域に設けた構成としてもよい。

[0265] ウェハレベルレンズは、基板 10 の少なくとも一方の表面にパターン状に形成された、光反射率が低い遮光膜 14 によって、レンズ 12 のレンズ面 12 a 又はレンズ開口 14 a 以外の領域で遮光を十分にしつつ、反射光の発生を抑制できる。このため、撮像素子（例えば固体撮像素子）を備えた撮像モジュールに適用した場合に、撮像時に反射光に伴うゴーストやフレアといった不具合の発生を防止できる。

[0266] また、遮光膜 14 は基板の表面に設けられるため、ウエハレベルレンズに別の遮光部材などを取り付ける必要がなく、製造コストの増加を抑えることができる。

[0267] なお、前述した国際公開 2008/102648 号パブリットに示される構成のように、レンズの周囲に表面が凹凸の構造物を設ける構成の場合には、該構造物に入射した光が反射又は発散することで、ゴースト等の不具合が生じやすいことが懸念される。そこで、図 5C に示すようにレンズ 12 のレンズ面 12a を除く領域にパターンニングされた遮光膜 14 を設けた構成とすれば、レンズ面 12a 以外では光を遮光することができ、光学性能を改善できる。

[0268] 上で説明した、第 3 の実施形態のチャタリング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。

固体撮像素子の構造の中でも、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第 3 の実施形態のチャタリング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。

[0269] ≪遮光膜≫

第 3 の実施形態の遮光膜は、前記第 3 の実施形態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、第 3 の実施形態の遮光膜は赤外遮光能に優れる。

また、第 3 の実施形態の遮光膜の周辺（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。

[0270] 遮光膜の膜厚は、特に限定されず、第 3 の実施形態による効果をより効果

的に得る観点から、 $0.1\ \mu\text{m} \sim 10\ \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $0.3\ \mu\text{m} \sim 5.0\ \mu\text{m}$ であることがより好ましく、 $0.5\ \mu\text{m} \sim 3.0\ \mu\text{m}$ であることが特に好ましい。また、遮光膜のパターンサイズは、特に限定されず、第3の実施形態による効果をより効果的に得る観点から、 $1000\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $500\ \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、 $300\ \mu\text{m}$ 以下であることが特に好ましい。パターンサイズの下限は、 $1\ \mu\text{m}$ であることが望ましい。

- [0271] また、第3の実施形態の遮光膜の分光特性に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 $1200\ \text{nm}$ における光学濃度 (OD_{1200}) と波長 $365\ \text{nm}$ における光学濃度 (OD_{365}) との比 $[\text{OD}_{1200}/\text{OD}_{365}]$ 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 (商品名) 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 値としたものである。

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

- [0272] 第3の実施形態では、波長 $\lambda\ \text{nm}$ における光学濃度を「 OD_λ 」で表す。

可視域と赤外域との遮光能のバランスの観点、及び第3の実施形態の効果をより効果的に得る観点より、遮光膜の光学濃度は以下の条件を満たすことが好適である。即ち、

前記 $[\text{OD}_{1200}/\text{OD}_{365}]$ 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 $1200\ \text{nm}$ における光学濃度 (OD_{1200}) は、 $1.5 \sim 10$ であることが好ましく、 $2 \sim 10$ であることがより好ましい。

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

前記遮光膜の、 $900\ \text{nm} \sim 1300\ \text{nm}$ 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 $[\text{OD}_{900}/\text{OD}_{365}]$ 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 $[\text{OD}_{1100}/\text{OD}_{365}]$ 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 $[\text{OD}_{1300}/\text{OD}_{365}]$ 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。

[0273] 以上で説明した第3の実施形態の遮光膜の具体的形態としては、第3の実施形態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。

[0274] <遮光膜の製造方法>

第3の実施形態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第3の実施形態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。

第3の実施形態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、第3の実施形態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。

[0275] ー感光性層形成工程ー

感光性層形成工程では、シリコン基板上に、第3の実施形態の感光性樹脂組成物を塗布して感光性層を形成する。

[0276] シリコン基板上への第3の実施形態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）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。

[0277] 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 $70^{\circ}\text{C} \sim 130^{\circ}\text{C}$ 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。

[0278] ー露光工程ー

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）。

[0279] 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好ましい例としては、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。

[0280] ー現像工程ー

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。

[0281] 現像液は、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 $20^{\circ}\text{C} \sim 30^{\circ}\text{C}$ であり、現像時間は通常は20秒～240秒である。

[0282] 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、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]ー7ーウンゼ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。

[0283] 第3の実施形態の遮光膜の製造方法は、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。

[0284] 《固体撮像素子》

第3の実施形態の固体撮像素子は、前記第3の実施形態の遮光膜を有する

。即ち、第3の実施形態の固体撮像素子は、第3の実施形態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。

第3の実施形態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第3の実施形態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。

[0285] 中でも、特開2009-99591号公報や特開2009-15863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、第3の実施形態の固体撮像素子の構造として好適である。

即ち、第3の実施形態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ンニングされた前記第3の実施

形態の遮光膜と、を有する固体撮像素子である。

[0286] 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。

[0287] 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9及び図10参照）。

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）。

[0288] 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160）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9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300の場合、遮光兼電磁シールド144が設けられているものの、ハンダボール160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144と回路基板170との間の隙間Sを完全に無くすることは極めて困難である。

[0289] 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、第3の実施形態の効果（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。

[0290] 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、第3の実施形態の効果（残渣物低減の効果及び残渣物によるノイズ低減の効果）がより効果的に奏される。

[0291] 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、溶剤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。

[0292] 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。

[0293] 以下、前記構造Kの具体例について、図9及び図10を参照しながら説明するが第3の実施形態は以下の具体例によって限定されることはない。

なお、図9及び図10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 110 からみて遠い側を指し、「下」、「下方」及び「下側」は、シリコン基板 110 に近い側を指す。

[0294] 図 9 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 9 に示すカメラモジュール 300 は、実装基板である回路基板 170 に接続部材であるハンダボール 160 を介して接続されている。

詳細には、カメラモジュール 300 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 200 と、固体撮像素子基板 200 の第 1 の主面側上方に配置されるガラス基板 130（光透過性基板）と、ガラス基板 130 の上方に配置される赤外線カットフィルタ 142 と、ガラス基板 130 及び赤外線カットフィルタ 142 の上方に配置される内部空間に撮像レンズ 140 を有するレンズホルダー 150 と、固体撮像素子基板 200 及びガラス基板 130 の周囲を囲うように配置された遮光兼電磁シールド 144 と、を備えている。各部材は、接着剤 120、141、143、145 により接着されている。

カメラモジュール 300 では、外部からの入射光 h_v が、撮像レンズ 140、赤外線カットフィルタ 142、ガラス基板 130 を順次透過した後、固体撮像素子基板 200 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 300 は、固体撮像素子基板 200 の第 2 の主面側で、ハンダボール 160（接続材料）を介して回路基板 170 に接続されている。

[0295] 図 10 は、図 9 中の固体撮像素子基板 200 を拡大した断面図である。

固体撮像素子基板 200 は、基体であるシリコン基板 110、撮像素子 112、層間絶縁膜 113、ベース層 114、カラーフィルタ 115R、カラーフィルタ 115G、カラーフィルタ 115B、オーバーコート 116、マイクロレンズ 117、遮光膜 118、絶縁膜 122、金属電極 123、ソルダーレジスト層 124、内部電極 126、及び素子面電極 127 を備えている。

る。

但し、ソルゲージェスト層 124 は省略されていてもよい。

[0296] まず、固体撮像素子基板 200 の第 1 の主面側の構成を中心に説明する。

図 10 に示すように、固体撮像素子基板 200 の基体であるシリコン基板 110 の第 1 の主面側に、CCD や CMOS 等の撮像素子 112 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 112 上には層間絶縁膜 113 が形成されており、層間絶縁膜 113 上にはベース層 114 が形成されている。更にベース層 114 上には、撮像素子 112 に対応するように、赤色のカラーフィルタ 115R、緑色のカラーフィルタ 115G、青色のカラーフィルタ 115B 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、公知のツラツ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 115 上にはオーバーコート 116 が形成され、オーバーコート 116 上には撮像素子 112 (カラーフィルタ 115) に対応するようになイクロレンズ 117 が形成されている。

[0297] 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 126 が設けられており、内部電極 126 は、周辺回路を介して撮像素子 112 と電氣的に接続されている。

さらに、内部電極 126 上には、層間絶縁膜 113 を介して素子面電極 127 が形成されている。内部電極 126 と素子面電極 127 間の層間絶縁膜 113 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 127 は、コンタクトプラグ、内部電極 126 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 127 上には、ベース層 114 が形成されている。ベース層 1

14上にはオーバーコート116が形成されている。素子面電極127上に形成されたベース層114及びオーバーコート116が開口されて、パッド開口部が形成され、素子面電極127の一部が露出している。

[0298] 以上が固体撮像素子基板200の第1の主面側の構成である。

固体撮像素子基板200の第1の主面側において、撮像素子部の周辺には接着剤120が設けられ、この接着剤120を介し、固体撮像素子基板200とガラス基板130とが接着される。

[0299] また、シリコン基板110は、該シリコン基板110を貫通する貫通孔を有しており、貫通孔内には、金属電極123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170とが電氣的に接続されている。

[0300] 次に、固体撮像素子基板200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122が形成されている。

絶縁膜122上には、シリコン基板110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123が設けられている。金属電極123は、固体撮像素子基板200中の撮像素子部と回路基板170との接続用の電極である。

前記貫通電極は、この金属電極123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110及び層間絶縁膜の一部を貫通して内部電極126の下側に至り、該内部電極126に電氣的に接続されている。

[0301] 更に、第2の主面側には、金属電極123が形成された第2の主面上を覆い、かつ、該金属電極123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124（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124が形成された第2の主面上を覆い、かつ、該金属電極123上の1部を露出する開口部を有する遮光膜118が設けられている。

この遮光膜 118 として、前述の第 3 の実施形態の遮光膜を用いる。

これにより、第 2 の主面側（裏面側）からシリコン基板 110 に入射する赤外光を遮光できる。更に、遮光膜 118 の開口部（金属電極 123 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 123 とハンダボール 160 との接続性、ひいては撮像素子 112 から構成される撮像素子部と回路基板 170 との接続性も良好に維持される。

なお、図 10 では、遮光膜 118 は、金属電極 123 の 1 部を覆い、残り 124 のパターンニングについても同様である。

また、ソルダーレジスト層 124 は省略されていてもよく、金属電極 123 が形成された第 2 の主面上に、遮光膜 118 が直接形成されていてもよい。

[0302] 露出された金属電極 123 上には、接続部材としてのハンダボール 160 が設けられ、このハンダボール 160 を介し、固体撮像素子基板 200 の金属電極 123 と、回路基板 170 の不図示の接続用電極と、が電氣的に接続される。

[0303] 以上、固体撮像素子基板 200 の構成について説明したが、固体撮像素子基板 200 のうち遮光膜 118 以外の各部分は、特開 2009-158863 号公報中段落 0033~0068 に記載の方法や、特開 2009-9959 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 118 の形成は、既述の第 3 の実施形態の遮光膜の製造方法によって形成できる。

層間絶縁膜 113 は、例えば、スパッタや CVD (Chemical vapor deposition) 等により SiO₂ 膜又は SiN 膜として形成する。

カラーフィルタ 115 (115R、115G、115B) 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により形成する。

オーバーコート 116 及びベース層 114 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 117 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 124 は、例えばフェノール系樹脂、或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 160 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 160 は、例えば、直径 100 μm ~ 1000 μm (好ましくは直径 150 μm ~ 700 μm) の球状に形成する。

内部電極 126 及び素子面電極 127 は、例えば、CMP (Chemical Mechanical Polishing)、又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 123 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 123 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 123 の膜厚は、例えば、0.1 μm ~ 20 μm (好ましくは 0.1 μm ~ 10 μm) とする。

シリコン基板 110 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 ~ 200 μm (好ましくは 30 ~ 150 μm) のシリコンウェハを用いる。

シリコン基板 110 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。

[0304] 以上、前記構造 K の具体例である固体撮像素子基板 200 について図 9 及

限定はない。

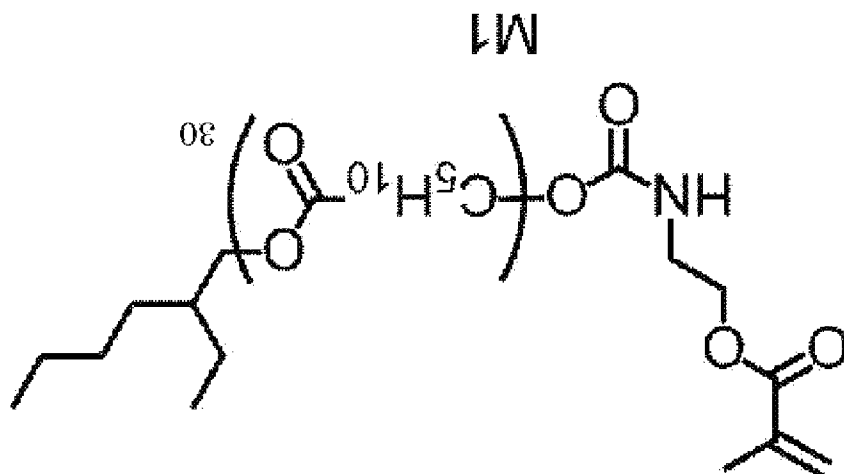
[0305] 以下、本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明はその主旨を越えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。なお、特に断りがない限り、「部」は質量基準である。また、室温は25℃を指す。

(分散剤 1 の合成)

500 mL三口フラスコに、 ε -カプロラクトシ6.00、0 g及び2-エチル-1-ヘキサノール2.2、8 gを導入し、窒素を吹き込みながら攪拌溶液した。前記フラスコにモノゾチル錫オキシド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をフラスコに添加した後、2-メタクリロキシエチルイソシアネート2.7、2 gをそこに更に添加した。5時間後、 $^1\text{H-NMR}$ 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、 $^1\text{H-NMR}$ 、IR、及び質量分析により確認した。

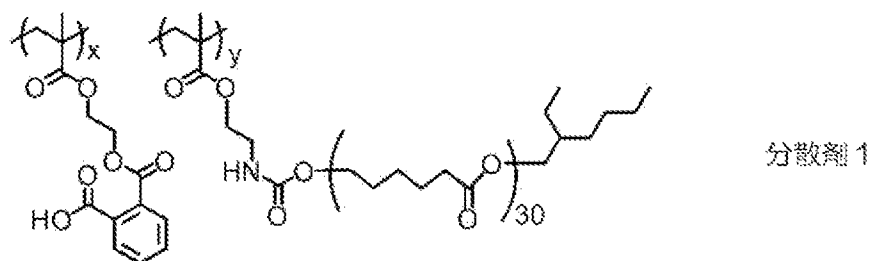
。分析により確認した。

[0307] [420]



[0308] 前記前駆体M1を30.0gと、NKエステルCB-1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。

[0309] [化21]



[0310] 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（商品名、東ソー（株）製）を用い、カラムとしてTSK gel Super HZM-H、TSK gel Super HZ4000、及びTSK gel Super HZ200（商品名、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： 80 mg KOH/g
- ・ Mw： $30,000$

[0311] [実施例 1-1、比較例 1-1]

＜チタンブラックの作製＞

平均粒径 15 nm の酸化チタン MT-150A（商品名：テイカ（株）製）を 100 g、BET 表面積 300 m²/g のシリカ粒子 AEROPERL（登録商標）300/30（エボニック製）を 25 g、及び、分散剤 Disperbyk 190（商品名：ビックケミー社製）を 100 g 秤量し、イオン電気交換水 71 g を加えて KURABO 製 MAZERSTAR KK-400W を使用して、公転回転数 1360 rpm、自転回転数 1047 rpm 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、小型ロータリーキルン（株式会社モトヤマ製）を用いて酸素雰囲気中で 920℃ に加熱した。次に、窒素で雰囲気を置換し、920℃ 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。窒化還元処理の終了後、回収した粉末を乳鉢で粉碎し、粉末状の平均粒径 30 nm 以下且つ比表面積 73 m²/g のチタンブラック T を得た。

＜チタンブラック分散物 1-A 及び 1-B の調製＞

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

[0312] （組成 1-1）

- ・チタンブラック T（平均粒径 30 nm 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

[0313] 得られた分散物 1-a に対し、寿工業（株）製のウルトラアペックスミル 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／s e c
- ・分散処理する混合液量：500 g
- ・循環流量（ポンプ供給量）：13 k g／h o u r
- ・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

[0314] 以上により、実施例1-1の分散物1-Aを得た。

[0315] また、実施例1-1において用いたチタンブラックT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1-1における分散物1-aと同じ組成の分散物1-bを用意し、実施例1-1と同じ分散処理を施すことにより、比較例1-1の分散物1-Bを得た。

[0316] <チタンブラック分散物1-A及び1-Bの評価>

得られたチタンブラック分散物1-A及び1-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（以下、PGMEAとも略称する。）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チタンブラック粒子（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。

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、各々の粒子の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。

[0317] その結果、実施例1-1のチタンブラック分散物1-Aでは、含有されるチタンブラック粒子の平均粒径は22 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粒子の割合は、93%であった。

また、比較例1-1の分散物1-Bでは、含有されるチタンブラック粒子

の平均粒径は50nmであり、全チタンブラック粒子中、30nm以下の粒径を有する粒子の割合は、4.2%であった。

[0318] [実施例1-2、比較例1-2]

1A. 黒色硬化性組成物（感光性樹脂組成物）の調製

下記組成1-2の成分を攪拌機で混合して、実施例1-2の黒色硬化性組成物1-Aを調製した。

[0319] (組成1-2)

・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

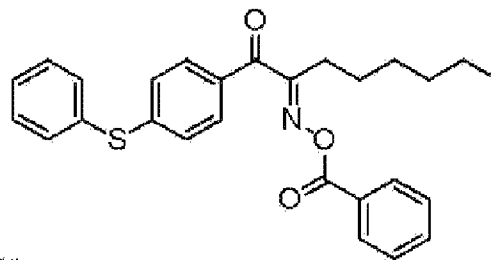
・ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート〔重合性化合物〕

・・・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

[化22]



IRGACURE OXE01(BASF社製)

・チタンブラック分散物1-A・・・24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）

・・・10部

・エチルー3-エトキシプロピオネート（EEP）・・・8部

[0320] また、上記組成1-2の成分のうち、チタンブラック分散物1-Aを、チタンブラック分散物1-Bに変更した以外は、黒色硬化性組成物1-Aの調

製と同様にして、比較例 1-2 の黒色硬化性組成物 1-B を調製した。

[0321] 2 A. ウェハレベルレンズ用遮光膜の形成

上記で得られた黒色硬化性組成物 1-A 又は 1-B を、基板であるガラスウェハ (Corning 1737 (商品名)、Corning 社製) にスピコート法で塗布し、その後ホットプレート上で 120℃ 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、50 μm のホールパターンを有するフォトマスクを介して露光量 100 mJ/cm² から、100 mJ/cm² ずつ変更し露光した。

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、23℃ 60 秒間パドル現像を行った。その後、塗布層に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、実施例 1-2 及び比較例 1-2 の黒色硬化性組成物により形成されたパターン状の遮光膜を得た。

[0322] [実施例 1-3、比較例 1-3]

実施例 1-2 及び比較例 1-2 において、基板として用いたガラスウェハに代えて、熱硬化性樹脂である東レ・ダウコーニング社製「SR-7010」(商品名) に 210℃、1 時間の熱処理を行って硬化させることで得られた厚さ 1 mm の平板を基板として用いた以外は、実施例 1-2 及び比較例 1-2 と同様にして、パターン状の遮光膜を形成した。

なお、本実施例にて用いた熱硬化性樹脂は、レンズ形成用材料としても用いることができる。

[0323] <評価>

実施例 1-2 及び 1-3、並びに比較例 1-2 及び 1-3 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。

[0324] 実施例 1-2 及び 1-3、並びに比較例 1-2 及び 1-3 にて得られたパ

ターン状の各遮光膜（硬化膜）中における被分散体の粒径（nm）を、以下のように測定した。

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））で観察することで、形態観察写真及びTiとSiの元素マップを得た。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、その度数分布を評価した。

その結果、実施例1-2及び1-3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、30nm以下の粒径を有するものの割合は、90%であった。

また、比較例1-2及び1-3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、30nm以下の粒径を有するものの割合は、6%であった。

[0325] また、実施例1-2及び1-3、並びに比較例1-2及び1-3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）の現像部について、走査型電子顕微鏡（（株）日立ハイテクノロジー社製S-4800（商品名））により観察し、基板上における現像残渣の有無を評価した。

ガラス基板上に10nm以上の残渣物が観察されないことが、ウェハールレンズ用遮光膜として良好であることを示す。

以上の結果を、表1及び表2に示す。

[0326] [表1]

	黒色硬化性組成物	チタンブラック粒径		ガラス基板上の現像残渣の有無				
		平均粒径	粒径30nm以下の被分散体の割合(%)	100mJ/cm ²	200mJ/cm ²	300mJ/cm ²	400mJ/cm ²	500mJ/cm ²
実施例1-2	1-A	22nm	90	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1-2	1-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

[0327] [表2]

	黒色硬化性組成物	チタンブラック粒径		樹脂基板上の現像残渣の有無				
		平均粒径	粒径30nm以下の被分散体の割合(%)	100mJ/cm ²	200mJ/cm ²	300mJ/cm ²	400mJ/cm ²	500mJ/cm ²
実施例1-3	1-A	22nm	90	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1-3	1-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

[0328] 表 1 及び表 2 に示されるように、実施例の黒色硬化性組成物 1-A は、比較例の黒色硬化性組成物 1-B との対比において、いずれの露光量において、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、ガラス基板及び樹脂基板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。

[0329] [実施例 1-4]

実施例 1-3 と同様にしてパターン状の遮光膜を形成した基板の上に、下記組成 1-3 の硬化性樹脂組成物を用いて硬化性樹脂層を形成し、レンズ形状を持つ石英モールドで形状を該硬化性樹脂層に転写して高圧水銀ランプにより 400 mJ/cm^2 の露光量で該硬化性樹脂層を硬化させることにより、ウエハレベルレンズを複数有するウエハレベルレンズアレイを作製した。

[0330] (組成 1-3)

・ N-エピニロリジン
 ・ エポキシアクリレート
 ・ エポキシエスチル 80MF (商品名)、共栄社化学 (株) 製

・ . . . 40 部
 ・ ペンタエリスリトールトラリアレート
 ・ . . . 20 部
 ・ イルガキュア 907 (商品名、BASF ジャパン製)
 ・ . . . 5 部

[0331] 作製されたウエハレベルレンズアレイを切断し、これにレンズモジュールを作製した後に、撮像素子及びセンサ基板を取り付け、撮像ユニットを作製した。

[0332] 実施例 1-4 で得られたウエハレベルレンズは、レンズ開口部に残渣物が無く良好な透過性を有し、かつ遮光層の部分の塗布面の均一性が高く、遮光性が高いものであった。

また、このウエハレベルレンズを備えた撮像ユニットを用いて画像を得たところ、その画質は良好であった。

[0333] [実施例 1-5]

実施例 1-2 で調製した黒色硬化性組成物 1-A をレンズを設けたシリコ

ンウエハ上に塗布した以外は、実施例 1－2 と同様にしてパターン状の遮光層を形成し、実施例 1－4 と同様にして遮光層が設けられたウエハレベルレンズアレイを作製した。

作製されたウエハレベルレンズアレイを切断し、これにレンズモジュールを作製した後に撮像素子及びセンサ基板を取り付け、撮像ユニットを作製した。

[0334] 実施例 1－5 で得られたウエハレベルレンズは、レンズ開口部に残渣物が無く良好な透過性を有し、かつ遮光層の部分の塗布面の均一性が高く、遮光性が高いものであった。

また、このウエハレベルレンズを備えた撮像ユニットを用いて画像を得たところ、その画質は良好であった。

<第 2 の実施形態の実施例>

[0335] [実施例 2－1－1、比較例 2－1－1]

<チタンブラック分散物 2－A－1 及び 2－B の調製>

下記組成 2－1 に示す成分を、攪拌機（I K A 社製 E U R O S T A R（商品名））を使用して、15 分間混合し、分散物 2－a を得た。

[0336] （組成 2－1）

- ・ 下記のようにして得られたチタンブラック ・・・ 25 部
- ・ 上記分散剤 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（P G M E A）（溶剤） ・・・ 50 部

[0337] 得られた分散物 2－a に対し、寿工業（株）製のウルトラアペックスミル U A M O 1 5（商品名）を使用して下記条件にて分散処理を行った。

[0338] ーチタンブラック 2－A－1 の作製ー

平均粒径 15 nm の酸化チタン M T－1 5 0 A（商品名：テイカ（株）製）を 100 g、B E T 表面積 300 m²/g のシリカ粒子 A E R O P E R L（登録商標）300/30（エボニック製）を 25 g、及び、分散剤 D i s p e r b y k 1 9 0（商品名：ビックケミー社製）を 100 g 秤量し、そこに

イオン電気交換水 71 g を加えて、KURABO 製 MAZERSTAR K K-400W（商品名）を使用して、公転回転数 1360 rpm、自転回転数 1047 rpm 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、小型ロータリーキルン（株式会社モトヤマ製）を用いて酸素雰囲気中で 920°C に加熱した後、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。窒素還元処理の終了後、回収した粉末を乳鉢で粉砕し、粉末状の比表面積 $73 \text{ m}^2/\text{g}$ のチタンブラック 2-A-1 を得た。このチタンブラック 2-A-1 を以下の条件で分散し、実施例 2-1-1 のチタンブラック分散物 2-A-1 を得た。なお、チタンブラックの平均粒径は、透過型電子顕微鏡（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チタンブラック粒子（被分散体）の形態観察写真を撮影し、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、その平均値を求めた。

[0339] <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°C
- ・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

[0340] また、実施例 2-1-1 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 2-1-1 における分散組成 2-a と同じ組成の分散物 2-b を用意し、実施例 2-1-1 と同じ分散処理を施すことにより、比較例 2-1-1 のチタンブラック

分散物 2-B を得た。

[0341] [実施例 2-1-2、実施例 2-1-3]

チタンブラック 2-A-1 の調製に使用したシリカ粒子の添加量を、30 g、及び、12.5 g に変えた以外は上記と同様にして、それぞれチタンブラック 2-A-2、及び、2-A-3 を得た。

さらに、チタンブラック 2-A-1 を、得られたチタンブラック 2-A-2、及び、2-A-3 に代えた他は、実施例 2-1-1 と同様にして、それぞれチタンブラック分散物 2-A-2 [実施例 2-1-2]、及び、2-A-3 [実施例 2-1-3] を得た。

[0342] [比較例 2-1-2、比較例 2-1-3]

上記でチタンブラック 2-A-1 の調製に使用したシリカ粒子の添加量を、10 g、及び、0 g（添加せず）に変えた以外は同様にして、それぞれチタンブラック 2-A-4、及び、2-A-5 を得た。

さらに、チタンブラック 2-A-1 を、得られたチタンブラック 2-A-4、及び 2-A-5 に代えた他は、実施例 2-1-1 と同様にして、それぞれチタンブラック分散物 2-A-4 [比較例 2-1-2]、及び 2-A-5 [比較例 2-1-3] を得た。

[0343] <チタンブラック分散物の評価>

得られたチタンブラック分散物 2-A-1 ~ 2-A-5 及び 2-B の各々を、小型ロータリーキルン（株式会社モトヤマ製）を用いて酸素雰囲気中で 700℃ に加熱し、30 分間保持した後に冷却し、粉体を 2 g 得た。得られた粉体を厚さ 0.2 mm のタングステン板上にのせ、これを、電子線加熱機構を具備した真空チャンバ内に設置し、真空度を 10^{-5} Torr 以下として電子線加熱により 1000℃ で 30 秒加熱処理した。加熱処理した粉体中の Si 原子量、Ti 原子量を、電界放出型走査電子顕微鏡 S-4800（商品名、日立テクノロジーズ社製）及び、Si (Li) 検出器 INCA Energy PentaFETx3（商品名、Oxford 社製）を用いて求め、Si/Ti 比を算出した。

その結果、チタンブラック分散物 2-A-1、2-A-2、2-A-3、2-A-4、2-A-5、及び、2-B 中の被分散体中の Si 原子と Ti 原子との含有比 (Si/Ti 比) は、それぞれ、0.07、0.4、0.05、0.048、0、及び、0 であった。

これらの結果を下記表 3～表 4 に示した。

[0344] [実施例 2-2-1、比較例 2-2-1]

3 A. 黒色硬化性組成物 (感光性樹脂組成物) の調製

下記組成 2-2 の成分を攪拌機で混合して、実施例 2-2-1 の黒色硬化性組成物 2-A-1 を調製した。

[0345] (組成 2-2)

・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

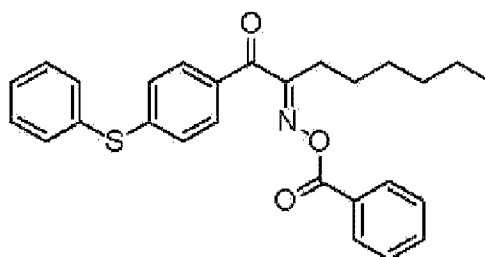
・ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート [重合性化合物]

・・・ 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

[0346] [化23]



IRGACURE OXE01 (BASF 社製)

[0347] ・チタンブラック分散物 2-A-1 ・・・ 24 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)

・・・ 10 部

・エチルー３－エトキシプロピオネート . . . ８部

[0348] また、上記組成２－２の成分のうち、チタンブラック分散物２－Ａ－１を、チタンブラック分散物２－Ｂに変更した以外は、黒色硬化性組成物２－Ａ－１の調製と同様にして、比較例２－２－１の黒色硬化性組成物２－Ｂを調製した。

[0349] [実施例２－２－２、２－２－３]

実施例２－２－１において用いたチタンブラック分散物２－Ａ－１を、チタンブラック分散物２－Ａ－２及び２－Ａ－３に変更した以外は、黒色硬化性組成物２－Ａ－１と同様にして、黒色硬化性組成物２－Ａ－２〔実施例２－２－２〕及び、黒色硬化性組成物２－Ａ－３〔実施例２－２－３〕を得た。

[0350] [比較例２－２－２、２－２－３]

実施例２－２－１において用いたチタンブラック分散物２－Ａ－１を、チタンブラック分散物２－Ａ－４及び２－Ａ－５に変更した以外は、黒色硬化性組成物２－Ａ－１の調製と同様にして、黒色硬化性組成物２－Ａ－４〔比較例２－２－２〕及び、黒色硬化性組成物２－Ａ－５〔比較例２－２－３〕を得た。

[0351] <黒色硬化性組成物の評価>

得られたチタンブラック分散物２－Ａ－１～２－Ａ－５及び２－Ｂの各々を、小型ロータリーキルン（株式会社モトヤマ製）を用いて酸素雰囲気中で 700°C に加熱し、３０分間保持した後に冷却し、粉体を２ｇ得た。得られた粉体を厚さ 0.2mm のタングステン板上にのせ、これを、電子線加熱機構を具備した真空チャンバ内に設置し、真空度を 10^{-5}Torr 以下として電子線加熱により 1000°C で３０秒加熱処理した。加熱処理した粉体中の Si 原子量、 Ti 原子量を、 S-4800 （商品名、日立テクノロジーズ社製）及び、 $\text{INCA Energy PentaFETx3}$ （商品名、Oxford社製）を用いて求め、 Si/Ti 比を算出した。

その結果、各黒色硬化性組成物中の被分散体の Si/Ti 比として、各分

散物中の被分散体の S_i/T_i 比（表3及び表4に記載の値）と同じ結果が得られた。

[0352] 4 A. ウエハレベルレンズ用遮光膜の形成

上記で得られた黒色硬化性組成物2-A-1～2-A-5、及び、2-Bを、基板であるガラスウエハ（Corning 1737（商品名）、Corning社製）にスピコート法で塗布し、その後、ホットプレートにて120℃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、50μmのホールパターンを有するフォトマスクを介して、露光量100mJ/cm²から、100mJ/cm²ずつ変更させて、露光した。

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、23℃60秒間パドル現像を行った。その後、塗布層にピンシャワーにてリンスを行い更に純水にて水洗し、実施例2-2-1～実施例2-2-3及び比較例2-2-1～比較例2-2-3の黒色硬化性組成物により形成されたパターン状の遮光膜を得た。

[0353] [実施例2-3-1、比較例2-3-1]

実施例2-2-1及び比較例2-2-1の黒色硬化性組成物を用いた4Aでのウエハレベルレンズ用遮光膜の形成において、基板として用いたガラスウエハに代えて、熱硬化性樹脂である東レ・ダウコーニング社製「SR-7010」（商品名）を210℃、1時間の熱処理によって硬化して得られた厚さ1mmの平板を基板として用いた以外は、4Aでのウエハレベルレンズ用遮光膜の形成と同様にして、実施例2-3-1及び比較例2-3-1のパターン状の遮光膜を形成した。なお、本実施例にて用いた熱硬化性樹脂は、レンズ形成用材料としても用いることができる。

[0354] [実施例2-3-2、2-3-3]

実施例2-3-1において用いたチタンブラック分散物2-A-1を、チタンブラック分散物2-A-2及び2-A-3に変更した以外は、実施例2-3-1と同様にして、実施例2-3-2及び実施例2-3-3のパターン

状の遮光膜を形成した。

[0355] [比較例 2-3-2、2-3-3]

実施例 2-3-1 において用いたチタンブラック分散物 2-A-1 を、チタンブラック分散物 2-A-4 及び 2-A-5 に変更した以外は、実施例 2-3-1 と同様にして、比較例 2-3-2 及び比較例 2-3-3 のパターン状の遮光膜を形成した。

[0356] また、実施例 2-2-1 ~ 2-3-3、及び比較例 2-2-1 ~ 2-3-3 にて得られたパターン状の各遮光膜（硬化膜）中における被分散体の Si / Ti 比を、以下のように測定した。

遮光膜が形成されている基板を割り、遮光膜の断面を作製した。得られた断面を日立ハイテクノロジーズ社製 S-4800（商品名）並びに Oxford 社製 INCA Energy PentaFETx3（商品名）により測定して Si 原子量、Ti 原子量を得て、これらの比を算出した。

その結果、各遮光膜中の被分散体の Si / Ti 比として、各分散物中の被分散体の Si / Ti 比（表 3 及び表 4 に記載の値）と同じ結果が得られた。

[0357] また、実施例 2-2-1 ~ 2-3-3、及び比較例 2-2-1 ~ 2-3-3 にて得られたパターン状の各遮光膜（露光量を表 3 及び 4 に記載する）の現像部を、走査型電子顕微鏡（日立ハイテクノロジーズ社製 S-4800（商品名））により観察し、基板上における現像残渣の有無を評価した。

基板上に 10 nm 以上の残渣物が観察されないことが、ウェハレベルレンズ用遮光膜として良好であることを示す。

以上の結果を、表 3 及び表 4 に示す。

[0358] [表 3]

	黑色硬化性組成物	被分散体の Si/Ti 比	ガラス基板上の残渣評価結果				
			100mJ/cm ²	200mJ/cm ²	300mJ/cm ²	400mJ/cm ²	500mJ/cm ²
実施例 2-2-1	2-A-1	0.07	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
実施例 2-2-2	2-A-2	0.4	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
実施例 2-2-3	2-A-3	0.05	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 2-2-1	2-B	0	残渣あり	残渣あり	残渣あり	残渣あり	残渣あり
比較例 2-2-2	2-A-4	0.048	残渣あり	残渣あり	残渣あり	残渣あり	残渣あり
比較例 2-2-3	2-A-5	0	残渣あり	残渣あり	残渣あり	残渣あり	残渣あり

[0359]

[表4]

黒色硬化性組成物	被分散体のSI/T比	100mJ/cm ²	200mJ/cm ²	300mJ/cm ²	400mJ/cm ²	500mJ/cm ²
		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
実施例2-3-1	2-A-1	0.07	観察され/ない	観察され/ない	観察され/ない	観察され/ない
実施例2-3-2	2-A-2	0.4	観察され/ない	観察され/ない	観察され/ない	観察され/ない
実施例2-3-3	2-A-3	0.06	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2-3-1	2-B	0	観察あり	観察あり	観察あり	観察あり
比較例2-3-2	2-A-4	0.048	観察あり	観察あり	観察あり	観察あり
比較例2-3-3	2-A-5	0	観察あり	観察あり	観察あり	観察あり

[0360] 表3及び表4に示されるように、実施例の黒色硬化性組成物2-A-1～

2-A-3は、比較例の黒色硬化性組成物2-B、2-A-4、及び、2-A-5との対比において、いずれの露光量においても実用上十分な硬化性を示し、且つ、これを用いた遮光膜の形成においては、ガラス基板及び樹脂基板のいずれを用いた場合についても現像部（遮光膜の形成領域外）において現像残渣が観察されなかった。

[0361] [実施例2-4]

実施例2-3-1と同様にしてパターンの状の遮光膜を形成した基板の上に、下記組成2-3の硬化性樹脂組成物を用いて硬化性樹脂層を形成し、レンズ形状を持つ石英モールドで形状を該硬化性樹脂層に転写して高圧水銀ランプにより400mJ/cm²の露光量で該硬化性樹脂層を硬化させることにより、ウエハレベルレンズを複数有するウエハレベルレンズを作製した。

[0362] (組成2-3)

- ・N-ビニルピロリドン
- ・エポキシ丙烯酸リレート
- ・エポキシエスナル80MF（商品名）、共栄社化学（株）製

・・・40部

・・・20部

- ・ペンタエリスリトール丙烯酸リレート
- ・イリガキュア907（商品名、BASFジャパン製）

[0363] 作製されたウエハレベルレンズアレイを切断し、これにレンズモジュール

を作製した後に、撮像素子及びセンサ基板を取り付け、撮像ユニットを作製した。

[0364] 実施例 2-4 で得られたウェハレベルレンズは、レンズ開口部に残渣物が無く良好な透過性を有し、且つ遮光層の部分の塗布面の均一性が高く、遮光性が高いものであった。

また、このウェハレベルレンズを備えた撮像ユニットを用いて画像を得たところ、その画質は良好であった。

[0365] 実施例 2-5-1 ~ 実施例 2-5-3

実施例 2-2-1 ~ 実施例 2-2-3 で調製した黒色硬化性組成物 2-A-1、2-A-2、及び 2-A-3 をレンズを設けたシリコンウェハ上に塗布した以外は、4A でのウェハレベルレンズ用遮光膜の形成と同様にしてパターン状の遮光層を形成して、実施例 2-4 と同様にして遮光層が設けられたウェハレベルレンズアレイを作製した。

作製されたウェハレベルレンズアレイを切断し、これにレンズモジュールを作製した後に撮像素子及びセンサ基板を取り付け、撮像ユニットを作製した。

[0366] 実施例 2-5-1 ~ 実施例 2-5-3 で得られたウェハレベルレンズは、いずれも、レンズ開口部に残渣物が無く良好な透過性を有し、且つ遮光層の部分の塗布面の均一性が高く、遮光性が高いものであった。

また、このウェハレベルレンズを備えた撮像ユニットを用いて画像を得たところ、いずれも、画質は良好であった。

<第 3 の実施形態の実施例>

[0367] <基板 3A 及び基板 3B の準備>

(基板 3A 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 3A を準備した。

即ち、シリコン基板上に、微細加工 (フォトリソグラフィ) 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 μm 、直径 10 μm の銅 (Cu) 製の円形金属電極を得た。

以上により、図 11 の概略断面図に示すような、シリコン基板 400 上に

円形金属電極 410 を複数有する構成の基板 3A を得た。

[0368] (基板 3B の準備)

前記構造 K の固体撮像素子 (裏面に溶剤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 3B を準備した。

前記基板 3A の円形金属電極形成面側に、市販の溶剤レジストを用いてフォトリソグラフィーにより、パターン状の溶剤レジスト層を形成した。

溶剤レジスト層のパターンは、図 13 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 13 の概略断面図に示すような、シリコン基板 400 上に円形金属電極 410 及び溶剤レジスト層 430 をそれぞれ複数有する構成の基板 3B を得た。

[0369] [実施例 3-1、比較例 3-1]

＜チタンブラック分散物 3-A 及び 3-B の調製＞

下記組成 3-1 に示す成分を、攪拌機 (IKA 社製 EUROSTAR (商品名)) を使用して、15 分間混合し、分散物 3-a を得た。

[0370] (組成 3-1)

- ・チタンブラック (平均粒径 30 nm 以下のチタンブラック) . . . 25 部
- ・上記分散剤 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

[0371] なお、上記「平均粒径 30 nm 以下のチタンブラック」は以下のようにして得た。平均粒径 15 nm のテイカ (株) 製酸化チタン MT-150A (商品名) を 100 g、BET 表面積 300 m²/g のエボニック製シリカ粒子 AEROPERL (登録商標) 300/30 を 25 g、及びビッケミー社製分散剤 Disperbyk 190 (商品名) を 100 g 秤量し、イオン電気交換水 71 g を加えて KURABO 製 MAZERSTAR KK-400W (商品名) を使用して、公転回転数 1360 rpm、自転回転数 1047 r

p m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、窒素で雰囲気を置換し、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砕し、粉末状の平均粒径30 nm以下のチタンブラックを得た。

[0372] 得られた分散物3-aに対し、寿工業（株）製のウルトラアペックスミルUAMO15（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：φ0.05 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

[0373] 以上により、実施例3-1のチタンブラック分散物3-Aを得た。

[0374] また、実施例3-1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3-1における分散物3-aと同じ組成の分散物3-bを用意し、実施例3-1と同じ分散処理を施すことにより、比較例3-1のチタンブラック分散物3-Bを得た。

[0375] <チタンブラック分散物3-A及び3-Bの評価>

得られたチタンブラック分散物3-A及び3-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（以下、PGMEAとも略称する。）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チタンブラック粒子 (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。

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。

[0376] その結果、実施例 3-1 のチタンブラック分散物 3-A では、含有されるチタンブラック粒子の平均粒径が 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 3-1 のチタンブラック分散物 3-B では、含有されるチタンブラック粒子の平均粒径が 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。

これらの結果を表 5 ~ 表 7 に示した。

[0377] [実施例 3-2、比較例 3-2]

< 黒色硬化性組成物 (感光性樹脂組成物) の調製 >

下記組成 3-2 の成分を攪拌機で混合して、実施例 3-2 の黒色硬化性組成物 3-A を調製した。

[0378] (組成 3-2)

・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

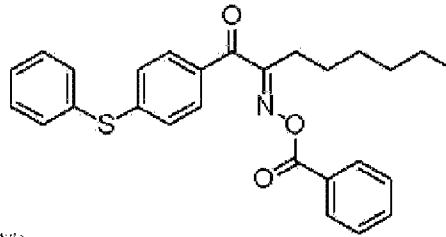
・ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート [重合性化合物]

・・・ 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

[0379] [化24]



IRGACURE OXE01(BASF社製)

- [0380] ・チタンブラック分散物 3-A . . . 24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)
 . . . 10部
 ・エチルー 3-エトキシプロピオネート . . . 8部

[0381] また、上記組成 3-2 の成分のうち、チタンブラック分散物 3-A を、チタンブラック分散物 3-B に変更した以外は、黒色硬化性組成物 3-A と同様にして、比較例 3-2 の黒色硬化性組成物 3-B を調製した。

[0382] <遮光膜の作製>

上記で得られた黒色硬化性組成物 3-A 又は 3-B を、上記基板 3-A の金属電極が形成された側の面にスピンコート法で塗布し、その後ホットプレート上で 120℃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、100mJ/cm²、200mJ/cm²、300mJ/cm²、400mJ/cm²、500mJ/cm² の各露光量にてパターン露光した。

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イド 0.3% 水溶液を用い、23℃60 秒間パドル現像を行った。その後、塗布層に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 12 に示すように、金属電極 410 の一部を露出する開口部を有するパターン (図 12 中の遮光膜 420) とした。

[0383] [実施例 3-3、比較例 3-3]

実施例 3-2 及び比較例 3-2 において、基板 3A に変えて基板 3B を用いた以外は、実施例 3-2 及び比較例 3-2 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 14 に示すように、シリコン基板 400 上に設けられた金属電極 410 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 430 と重なるパターン；図 14 中の遮光膜 440）とした。

[0384] <評価>

実施例 3-2、3-3、及び比較例 3-2、3-3 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有効であることを示す。

[0385] 実施例 3-2、3-3、及び比較例 3-2、3-3 にて得られたパターン状の各遮光膜（硬化膜）中における被分散体の粒径（nm）を、以下のように測定した。

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））により観察し、形態観察写真及び Ti と Si の元素マップを得た。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、度数分布を評価した。

その結果、実施例 3-2 及び 3-3 で形成した遮光膜に含まれる被分散体のうち、30nm 以下の粒径を有するものは、95%であった。

また、比較例 3-2 及び 3-3 で形成した遮光膜に含まれる被分散体のうち、30nm 以下の粒径を有するものは、6%であった。

[0386] また、実施例 3-2、3-3、及び比較例 3-2、3-3 にて得られたパターン状の各遮光膜（露光量を表 5 及び 6 に記載する）の現像部（露出され

た金属電極表面)を、走査型電子顕微鏡((株)日立ハイテクノロジー社製 S-4800(商品名))により観察し、基板3A又は基板3Bにおける現像残渣の有無を評価した。

基板3A又は基板3Bの円形金属電極上に10nm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5及び表6に示す。

[0387] [表5]

	黑色硬化性組成物	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3-2	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3-2	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

[0388] [表6]

	黑色硬化性組成物	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3-3	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3-3	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

[0389] 表5及び表6中、「観察されない」とは、円形金属電極上に10nm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10nm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。

[0390] 表5及び表6に示すように、実施例の黑色硬化性組成物3-Aは、比較例の黑色硬化性組成物3-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3A及び基板3B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。

[0391] 上記実施例3-2及び3-3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。

[0392] [実施例 3-4、比較例 3-4]

＜赤外遮光能の評価＞

実施例 3-2 及び比較例 3-2 において、基板 3A 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 $2\mu\text{m}$ ）を形成して、実施例 3-4 及び比較例 3-4 の遮光膜を形成した。

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、 $700\text{nm}\sim 1200\text{nm}$ の波長領域における最大透過率（%）を求めた。

[0393] [表 7]

	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 3-4	3-A	19nm	95	5%	5%	5%	5%	5%
比較例 3-4	3-B	50nm	6	12%	12%	12%	12%	12%

[0394] 表 7 に示すように、実施例 3-4 及び比較例 3-4 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 3-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。

[0395] [実施例 3-5 及び 3-6、並びに比較例 3-5 及び 3-6]

まず、上記黒色硬化性組成物 3-A を準備した。

次に、下記表 8 に示す「平均粒径」及び「粒径 30nm 以下の被分散体の割合」の、黒色硬化性組成物 3-C、3-D、3-E、3-F を準備した。

黒色硬化性組成物 3-C、3-D、3-E、3-F における、「平均粒径」及び「粒径 30nm 以下の被分散体の割合」の調整は、黒色硬化性組成物 3-A（チタンブラック分散物 3-A）に用いた「平均粒径 30nm 以下のチタンブラック 25 部」のうちの一部を、市販のチタンブラック（三菱マ

トリアル電子化成(株)製12S(商品名))に置き換えることより行った。

[0396] <現像残渣の評価>

上記と同様の工程により実施例3-5及び3-6、並びに比較例3-5及び3-6の遮光膜の現像部(露出された金属電極表面)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))により観察して、形態観察写真及びT!とS!の10 μ m $\times$ 10 μ mサイズの元素マップを得た。得られた写真から、T!元素が検出されている直径10nm以上の粒子状物質の個数を評価し、その度数分布を評価した。

[0397] 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8に示す。

—評価基準—

- A 個数が10個未満であった。
- B 個数が10個以上50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。

[0398] <赤外遮光能の評価>

実施例3-2、3-5、及び3-6並びに比較例3-5及び3-6において、基板3A及び3B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2 μ m)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 $\sim$ 1200nmの波長領域における最大透過率(%)を求めた。

[0399] 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8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。

[0400] [表8]

	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		赤外透光性
		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3-2	G-A	19nm	95	A	A	A
実施例3-5	G-C	22nm	90	B	A	A
実施例3-6	G-D	24nm	92	B	A	A
比較例3-5	G-E	26nm	86	C	C	B
比較例3-6	G-F	30nm	80	D	D	C

[0401] 表8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。

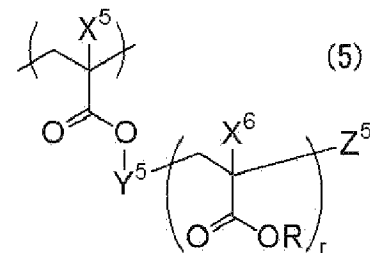
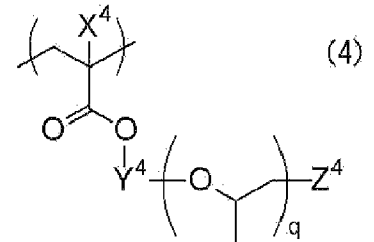
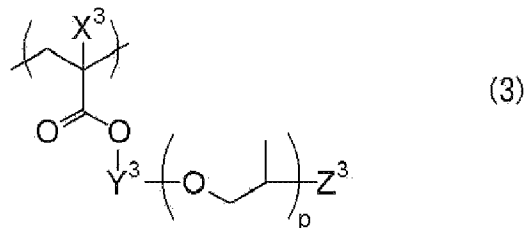
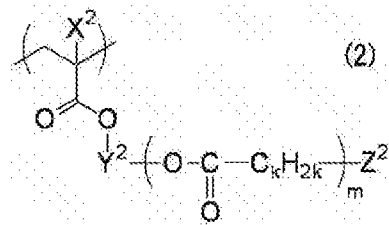
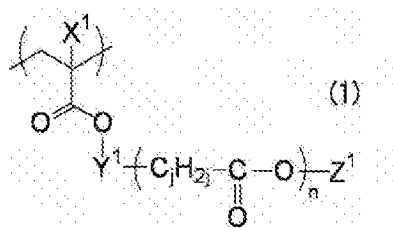
[0402] 日本出願2009-240546、2010-079581、及び2010-079779の開示は参照により本明細書に取り込まれる。本明細書に記載された全ての文献、特許出願、及び技術規格は、個々の文献、特許出願、及び技術規格が参照により取り込まれることが具体的かつ個々に記された場合と同程度に、本明細書中に参照により取り込まれる。

請求の範囲

- [請求項1] チタンブラック粒子、分散剤、及び有機溶媒を含有し、前記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ウェハレベルレンズ用チタンブラック分散物。
- [請求項2] 請求項1に記載のチタンブラック分散物、光重合性化合物、及び光重合開始剤を含有するウェハレベルレンズ用感光性樹脂組成物。
- [請求項3] 基板上に存在するレンズの周縁部に、請求項2に記載の感光性樹脂組成物を硬化して得られた遮光膜を有するウェハレベルレンズ。
- [請求項4] 請求項3に記載のウェハレベルレンズを備えた固体撮像素子。
- [請求項5] チタンブラック粒子、分散剤、及び有機溶媒を含有し、前記チタンブラック粒子を含む被分散体がSi原子を含み、該被分散体中のSi原子とTi原子との含有比（Si/Ti）が0.05以上であるウェハレベルレンズ用チタンブラック分散物。
- [請求項6] 請求項5に記載のチタンブラック分散物、光重合性化合物、及び光重合開始剤を含有するウェハレベルレンズ用感光性樹脂組成物。
- [請求項7] 基板上に存在するレンズの周縁部に、請求項6に記載の感光性樹脂組成物を硬化して得られた遮光膜を有するウェハレベルレンズ。
- [請求項8] 請求項7に記載のウェハレベルレンズを備えた固体撮像素子。
- [請求項9] チタンブラック粒子、分散剤、及び有機溶媒を含有し、
前記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。
- [請求項10] 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9に記載のチタンブラック分散物。
- [請求項11] 前記グラフト共重合体が、下記式（1）～式（5）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10に記載のチタンブラック

分散物。

[化1]



〔式（１）～式（５）において、 X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 、 X^5 、及び、 X^6 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 、 Y^4 、及び、 Y^5 はそれぞれ独立に２価の連結基を表し、 Z^1 、 Z^2 、 Z^3 、 Z^4 、及び、 Z^5 は、それぞれ独立に１価の有機基を表す。 R は水素原子又は１価の有機基を表し、 R としては共重合体中に構造の異なる R を混合して用いても良い。 n 、 m 、 p 、 q 、及び、 r はそれぞれ１～５００の整数である。 j および k はそれぞれ独立に２～８の整数である。〕

[請求項12]

前記グラフト共重合体が、前記式（１）～式（５）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１１に記載のチタンブラック分散物。

- [請求項13] 請求項9～請求項12のいずれか1項に記載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。
- [請求項14] 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、請求項13に記載の感光性樹脂組成物を用いて形成された遮光膜。
- [請求項15] 請求項13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16] 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、請求項14に記載の遮光膜を有する固体撮像素子。
- [請求項17] 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14に記載の遮光膜と、
 を有する請求項16に記載の固体撮像素子。