

明 細 書

発明の名称：

硬化性樹脂組成物、これを用いたイメージセンサチップの製造方法及びイメージセンサチップ

技術分野

[0001] 本発明は、硬化性樹脂組成物、これを用いたイメージセンサチップの製造方法及びイメージセンサチップに関する。

背景技術

[0002] ビデオカメラ、デジタルスチルカメラ、カメラ機能付き携帯電話などにはカラー画像の固体撮像素子であるCCDやCMOSイメージセンサチップ（以下、単に「イメージセンサチップ」という）が用いられている。これら固体撮像素子はその受光部において近赤外線に感度を有するシリコンフォトダイオードを使用しているために、視感度補正が要求されており、赤外線カットフィルタを用いる（例えば、特許文献1参照）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：日本国特開2012-28620号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] しかしながら、このように、固体撮像素子基板の表面と、赤外線カットフィルタとが空間を挟んで相対していると、固体撮像素子が受光した光の入射角依存性が大きくなり、カラーシェーディングが問題になることがあった。

[0005] 本発明は、かかる現状に鑑みてなされたものであり、以下の目的を達成することを課題とする。

即ち、本発明の目的は、カラーシェーディングが抑制されたイメージセンサチップを作製可能な硬化性樹脂組成物を提供することにある。

また、本発明の目的は、波長600～850nmの範囲内に極大吸収波長を有する色素を含有する層（以下、単に「色素含有層」ともいう）、赤外線反射膜等を有する赤外線カットフィルタとして機能する積層体と、固体撮像素子基板の表面とが空間を挟まずに密着しているイメージセンサチップを製造することができ、それにより受光された光の入射角依存性を抑えることができる硬化性樹脂組成物、これを用いたイメージセンサチップの製造方法及びイメージセンサチップを提供することにある。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明は、下記の構成であり、これにより本発明の上記目的が達成される。

[0007] 〔1〕

固体撮像素子基板上に塗布し得る波長600～850nmの範囲内に極大吸収波長を有する色素を含有する硬化性樹脂組成物。

〔2〕

前記色素が、ピロロピロール色素、銅錯体、シアニン系染料、フタロシアニン系染料、クアテリレン系色素、アミニウム系染料、イミニウム系色素、アゾ系色素、アンスラキノ系色素、ジイミニウム系色素、スクアリリウム系色素及びポルフィリン系色素からなる群から選択される少なくとも1種である、〔1〕に記載の硬化性樹脂組成物。

〔3〕

前記色素がピロロピロール色素又は銅錯体である、〔1〕に記載の硬化性樹脂組成物。

〔4〕

更に重合性化合物を含有する、〔1〕～〔3〕のいずれか1項に記載の硬化性樹脂組成物。

〔5〕

〔1〕～〔4〕のいずれか1項に記載の硬化性樹脂組成物を固体撮像素子基板上に塗布し色素含有層を形成する工程と、該色素含有層上に、赤外線反

射膜を有するガラス基板を接着する工程とを有するイメージセンサチップの製造方法。

〔6〕

前記色素含有層を形成する工程の前に、前記固体撮像素子基板表面を親水化処理する工程を含み、親水化処理がプラズマアッシング処理であり、Ar流量500～2000ml/分、O₂流量1～50ml/分、圧力0.1～50Paの条件で実施する、〔5〕に記載のイメージセンサチップの製造方法。

〔7〕

前記ガラス基板の前記赤外線反射膜が形成された面を該色素含有層上に接着する、〔5〕又は〔6〕に記載のイメージセンサチップの製造方法。

〔8〕

前記ガラス基板の前記赤外線反射膜が形成されていない面を該色素含有層上に接着する、〔5〕又は〔6〕に記載のイメージセンサチップの製造方法。

〔9〕

前記ガラス基板が更に反射防止膜を有する、〔5〕～〔8〕のいずれか1項に記載のイメージセンサチップの製造方法。

〔10〕

前記ガラス基板の一方の面上に赤外線反射膜が存在し、他方の面上に反射防止膜が存在する、〔9〕に記載のイメージセンサチップの製造方法。

〔11〕

前記赤外線反射膜が誘電体多層膜である、〔5〕～〔10〕のいずれか1項に記載のイメージセンサチップの製造方法。

〔12〕

前記固体撮像素子基板がカラーフィルタ層、高屈折率層及び低屈折率層を有する、〔5〕～〔11〕のいずれか1項に記載のイメージセンサチップの製造方法。

〔１３〕

固体撮像素子基板と、〔１〕～〔４〕のいずれか１項に記載の硬化性樹脂組成物からなる色素含有層とを有するイメージセンサチップ。

〔１４〕

固体撮像素子基板、〔１〕～〔４〕のいずれか１項に記載の硬化性樹脂組成物からなる色素含有層、及び赤外線反射膜を有するガラス基板を具備し、それらが間に空気層を挟まずに密着しているイメージセンサチップ。

〔１５〕

前記硬化性樹脂組成物からなる色素含有層とは反対側の前記ガラス基板の面上に前記赤外線反射膜を有する〔１４〕に記載のイメージセンサチップ。

〔１６〕

前記硬化性樹脂組成物からなる色素含有層と前記ガラス基板との間に前記赤外線反射膜を有する〔１４〕に記載のイメージセンサチップ。

〔１７〕

前記固体撮像素子基板、前記色素含有層、及び前記赤外線反射膜を有する前記ガラス基板を具備するイメージセンサチップの最表面に反射防止膜を更に有する、〔１４〕～〔１６〕のいずれか１項に記載のイメージセンサチップ。

発明の効果

[0008] 本発明によれば、カラーシェーディングが抑制されたイメージセンサチップを作製可能な硬化性樹脂組成物を提供することができる。

また、色素含有層、赤外線反射膜等を有する赤外線カットフィルタとして機能する積層体と、固体撮像素子基板の表面とが空間を挟まずに密着しているイメージセンサチップを製造することができ、それにより受光された光の入射角依存性を抑えることができる硬化性樹脂組成物、これを用いたイメージセンサチップの製造方法及びイメージセンサチップを提供することができる。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]本発明の実施形態に係る固体撮像素子を備えたカメラモジュールの構成を示す概略断面図である。

[図2]本発明の実施形態に係る固体撮像素子基板の概略断面図である。

[図3]本発明のイメージセンサチップの製造方法の態様を示す概略断面図である。

発明を実施するための形態

[0010] 以下、本発明の重合性組成物について詳細に説明する。

なお、本明細書に於ける基（原子団）の表記に於いて、置換及び無置換を記していない表記は、置換基を有さないものと共に置換基を有するものをも包含するものである。例えば、「アルキル基」とは、置換基を有さないアルキル基（無置換アルキル基）のみならず、置換基を有するアルキル基（置換アルキル基）をも包含するものである。また、本明細書において、粘度値は25℃における値を指す。

本発明に係る硬化性樹脂組成物は、固体撮像素子基板上に塗布し得る波長600～850nmの範囲内に極大吸収波長を有する色素を含有する。

上記色素における吸収極大波長は、色素及び樹脂を溶液全量に対して固形分20質量％に調製した溶液を塗工することにより得られる膜厚1μmの膜を、分光光度計を用いて得られる値に準ずる。

本発明の硬化性樹脂組成物は、熱硬化性の樹脂組成物であってもよいし、光硬化性の樹脂組成物であってもよい。

本発明における固体撮像素子基板は、図1及び2を参照して後述するように、カラーフィルタ層、高屈折率層、及び低屈折率層を有することが好ましい。

[0011] 以下、本発明の硬化性樹脂組成物の構成を説明する。

以下に記載する構成要件の説明は、本発明の代表的な実施態様に基づいてなされることがあるが、本発明はそのような実施態様に限定されるものではない。なお、本明細書において「～」を用いて表される数値範囲は、「～」の前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む範囲を意味する。

なお、本明細書において、“(メタ)アクリレート”はアクリレート及びメタアクリレートを表し、“(メタ)アクリルはアクリル及びメタアクリルを表し、“(メタ)アクリロイル”は、アクリロイル及びメタクリロイルを表し、“(メタ)アクリルを有する化合物のことをいい、単量体であっても、ポリマーであってもよい。重合性基とは、重合反応に関与する基を言う。

[0012] [1] 波長600～850nmの範囲内に吸収極大を有する色素

本発明の硬化性樹脂組成物において使用される色素は、波長600nm～850nmの範囲内に極大吸収波長(λ_{max})を有する限り特に限定されないが、ピロロピロール色素、銅錯体、シアニン系染料、フタロシアニン系染料、クアテリレン系色素、アミニウム系染料、イミニウム系色素、アゾ系色素、アンスラキノン系色素、ジイモニウム系色素、スクアリウム系色素及びポルフィリン系色素からなる群から選択される少なくとも1種などを好適に挙げることもできる。その中でも、ピロロピロール色素、銅錯体、シアニン系染料、フタロシアニン系染料、又はクアテリレン系色素であることが好ましく、ピロロピロール色素、銅錯体、シアニン系染料、又はフタロシアニン系染料であることがより好ましい。

前記色素としては、シアニン系染料、フタロシアニン系染料、クアテリレン系色素、アミニウム系染料、イミニウム系色素、アゾ系色素、アンスラキノン系色素、ジイモニウム系色素、スクアリウム系色素及びポルフィリン系色素からなる群から選択される少なくとも1種も好ましい1つの態様である。

ところで、携帯電話等に用いる電子部品等の生産における半田付け工程は、半田を溶融して基板表面に付けるという従来の工程から、いわゆる半田リフロー工程に取って代わりつつある。半田リフロー工程においては、通常では印刷等の手法によって予め基板表面に半田をプリントした部品を実装後、

リフロー炉に入れて半田付けを行う。これは、電子部品の微細化への対応や生産性の面で有利な手法であり、小型軽量化されたカメラモジュールの生産において効果的である。このように半田リフロー工程による場合、リフロー炉は熱風や遠赤外線等によって加熱されることから、そのような工程に供される部材には、リフロー温度に対応できる耐熱性が要求されることになる。

これらのことから、カメラモジュール等を小型軽量化するためには、半田リフロー工程に供して生産する、いわゆるリフロー化への対応を検討しなければならない。

特に、リフロー工程に耐え得る耐熱性の観点からは、ピロロピロール色素、銅錯体であることが好ましい。

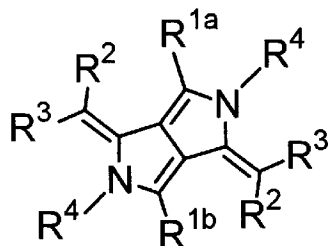
[0013] 極大吸収波長が600nm未満、又は、極大吸収波長が850nm超過であると、波長700nm付近の近赤外線に対する遮蔽性が低く、満足の行く結果が得られない。

本発明に使用される色素の吸収極大は、波長600～800nmの範囲にあることが好ましく、640～770nmの範囲にあることがより好ましく、660～720nmの範囲にあることが特に好ましい。

ピロロピロール色素としては、下記一般式(A1)で表される化合物が更に好ましい。

一般式(A1)

[0014] [化1]



[0015] (上記一般式(A1)中、R^{1a}及びR^{1b}は、各々独立にアルキル基、アリール基又はヘテロアリール基を表す。R²及びR³は各々独立に水素原子又は置換基を表し、少なくとも一方は電子吸引性基であり、R²及びR³は互いに結

合して環を形成してもよい。R⁴は水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロアリール基、置換ホウ素又は金属原子を表し、R^{1a}、R^{1b}及びR³の少なくとも1種と共有結合又は配位結合していてもよい。)

[0016] 上記一般式(A1)中、R^{1a}、R^{1b}で表されるアルキル基としては、好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~20、特に好ましくは炭素数1~10のアルキル基である。

R^{1a}、R^{1b}で表されるアリール基としては、好ましくは炭素数6~30、より好ましくは炭素数6~20、特に好ましくは炭素数6~12のアリール基である。

R^{1a}、R^{1b}で表されるヘテロアリール基としては、好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~12のヘテロアリール基である。ヘテロ原子としては、例えば、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子を挙げることができる。

特に、R^{1a}、R^{1b}で表される基としては、分岐アルキル基を有するアルコキシ基を有するアリール基であることが好ましい。分岐アルキル基におけるアルキル基としては、炭素数3~30が好ましく、3~20がより好ましい。

R^{1a}、R^{1b}で表される基としては、例えば、4-(2-エチルヘキシルオキシ)フェニル、4-(2-メチルブチルオキシ)フェニル、4-(2-オクチルドデシルオキシ)フェニルが特に好ましい。

一般式(A1)中のR^{1a}、R^{1b}は、互いに同一でも異なってもよい。

[0017] R²及びR³は各々独立に水素原子又は置換基Tを表し、少なくとも一方は電子吸引性基であり、R²及びR³は結合して環を形成していてもよい。特に、R²及びR³は各々独立にシアノ基又はヘテロ環基を表すことが好ましい。

置換基Tとしては例えば、以下のものを挙げることができる。

アルキル基(好ましくは炭素数1~30)、アルケニル基(好ましくは炭素数2~30)、アルキニル基(好ましくは炭素数2~30)、アリール基(好ましくは炭素数6~30)、アミノ基(好ましくは炭素数0~30)、

アルコキシ基（好ましくは炭素数 1～30）、アリアルオキシ基（好ましくは炭素数 6～30）、芳香族ヘテロ環オキシ基（好ましくは炭素数 1～30）、アシル基（好ましくは炭素数 1～30）、アルコキシカルボニル基（好ましくは炭素数 2～30）、アリアルオキシカルボニル基（好ましくは炭素数 7～30）、アシルオキシ基（好ましくは炭素数 2～30）、アシルアミノ基（好ましくは炭素数 2～30）、アルコキシカルボニルアミノ基（好ましくは炭素数 2～30）、アリアルオキシカルボニルアミノ基（好ましくは炭素数 7～30）、スルホニルアミノ基（好ましくは炭素数 1～30）、スルファモイル基（好ましくは炭素数 0～30）、カルバモイル基（好ましくは炭素数 1～30）、アルキルチオ基（好ましくは炭素数 1～30）、アリアルチオ基（好ましくは炭素数 6～30）、芳香族ヘテロ環チオ基（好ましくは炭素数 1～30）、スルホニル基（好ましくは炭素数 1～30）、スルフィニル基（好ましくは炭素数 1～30）、ウレイド基（好ましくは炭素数 1～30）、リン酸アミド基（好ましくは炭素数 1～30）、ヒドロキシ基、メルカプト基、ハロゲン原子、シアノ基、スルホ基、カルボキシル基、ニトロ基、ヒドロキサム酸基、スルフィノ基、ヒドラジノ基、イミノ基、ヘテロ環基（好ましくは炭素数 1～30）

[0018] R^2 及び R^3 のうち、少なくとも一方は電子求引性基である。Hammett の σ_p 値（シグマパラ値）が正の置換基は通常、電子求引性基として作用する。電子求引性基としては、好ましくはシアノ基、アシル基、アルキルオキシカルボニル基、アリアルオキシカルボニル基、スルファモイル基、スルフィニル基、ヘテロ環基などが挙げられ、シアノ基がより好ましい。これらの電子求引性基は更に置換されていてもよい。

[0019] 本発明においては、ハメットの置換基定数 σ_p 値が 0.2 以上の置換基を電子求引性基として例示することができる。 σ_p 値として好ましくは 0.25 以上であり、より好ましくは 0.3 以上であり、特に好ましくは 0.35 以上である。上限は特に制限はないが、好ましくは 0.80 である。

具体例としては、シアノ基（0.66）、カルボキシル基（ $-\text{COOH}$ ）：

0.45)、アルコキシカルボニル基 ($-\text{COOMe}$: 0.45)、アリーロキシカルボニル基 ($-\text{COOPh}$: 0.44)、カルバモイル基 ($-\text{CONH}_2$: 0.36)、アルキルカルボニル基 ($-\text{COMe}$: 0.50)、アリールカルボニル基 ($-\text{COPh}$: 0.43)、アルキルスルホニル基 ($-\text{SO}_2\text{Me}$: 0.72)、又はアリースルホニル基 ($-\text{SO}_2\text{Ph}$: 0.68)などが挙げられる。特に好ましくは、シアノ基である。ここで、Meはメチル基を、Phはフェニル基を表す。

ハメットの置換基定数 σ 値については、例えば、特開2011-68731号公報の段落0017~0018を参酌でき、この内容は本願明細書に組み込まれる。

[0020] 更に、 R^2 及び R^3 が互いに結合して環を形成する場合は、5~7員環（好ましくは5又は6員環）を形成することが好ましい。形成される環としては通常メロシアニン色素で酸性核として用いられるものが好ましく、その具体例としては、例えば特開2011-68731号公報の段落0019~0021を参酌でき、この内容は本願明細書に組み込まれる。

[0021] R^3 はヘテロ環であることが特に好ましい。特に、 R^3 は、キノリン、ベンゾチアゾール又はナフトチアゾールあることが好ましい。

上記一般式(A1)中の2つの R^2 は、互いに同一でも異なってもよく、また、2つの R^3 は、互いに同一でも異なってもよい。

[0022] R^4 で表される基がアルキル基、アリール基、又はヘテロアリール基であるとき、この基は、 R^{1a} 、 R^{1b} で説明したものと同義であり、好ましい基も同様である。

R^4 で表される基が置換ホウ素であるとき、その置換基は、 R^2 及び R^3 について上述した置換基Tと同義であり、好ましくはアルキル基、アリール基、ヘテロアリール基である。

また、 R^4 で表される基が金属原子であるときは、好ましくは遷移金属、特に好ましくは、置換ホウ素である。置換ホウ素として好ましくは、ジフルオロホウ素、ジフェニルホウ素、ジブチルホウ素、ジナフチルホウ素、カテコ

ールホウ素が挙げられる。中でもジフエニルホウ素が特に好ましい。

R⁴は、R^{1a}、R^{1b}及びR³の少なくとも1種と共有結合若しくは配位結合していてもよく、特にR⁴がR³と配位結合していることが好ましい。

特に、R⁴としては、水素原子又は置換ホウ素（特にジフエニルホウ素）であることが好ましい。

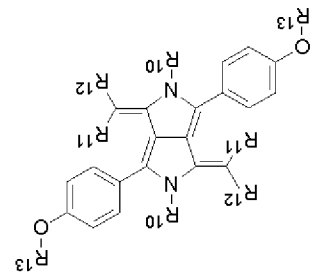
上記一般式（A1）中の2つのR⁴は、互いに同じでも異なってもよい。

上記一般式（A1）で表される化合物については、例えば特開2011-68731号公報の段落0024～0052（対応する米国特許出願公開第2011/0070407号明細書の[0043]～[0074]）を参照でき、この内容は本願明細書に組み込まれる。

[0023] ピロピロール色素としては、下記一般式（A2）で表される化合物がより好ましく、下記一般式（A3）で表される化合物が更に好ましい。

一般式（A2）

[0024] [化2]



[0025]（上記一般式（A2）中、R¹⁰は各々独立に水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロアリール基、置換ホウ素又は金属原子を表し、R¹²と共有結合又は配位結合していてもよい。R¹¹及びR¹²は各々独立に水素原子又は置換

基を表し、少なくとも一方は電子吸引性基であり、R¹¹及びR¹²は結合して環を形成してもよい。R¹³は各々独立に炭素数3～30の分岐状のアルキル

基を表す。）

R¹⁰は、上記一般式（A1）中のR⁴と同義であり、好ましい範囲も同様である。

R^{11} 及び R^{12} は、上記一般式（A1）中の R^2 及び R^3 と同義であり、好ましい範囲も同様である。

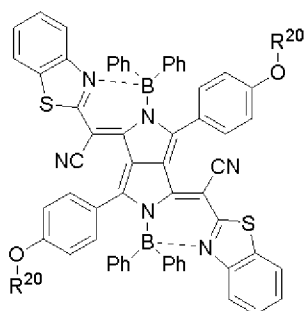
R^{13} は、互いに同じでも異なってもよい。

また、 R^{13} は、例えばイソエイコサノール（日産化学株式会社製、ファインオキシコール2000）に由来するアルコール残基であることが好ましい。

アルコールとしては、直鎖状又は分岐状であってもよく、炭素数1～30のアルコールが好ましく、炭素数3～25のアルコールがより好ましく、炭素数3～25の分岐状アルコールが特に好ましい。より具体的には、メタノール、エタノール、i s o -プロパノール、n -ブタノール、t e r t -ブタノール、1 -オクタノール、1 -デカノール、1 -ヘキサデカノール、2 -メチルブタノール、2 -エチルヘキサノール、2 -オクチルドデカノール、イソヘキサデカノール（日産化学株式会社製、ファインオキシコール1600）、イソオクタデカノール（日産化学株式会社製、ファインオキシコール180）、イソオクタデカノール（日産化学株式会社製、ファインオキシコール180N）、イソオクタデカノール（日産化学株式会社製、ファインオキシコール180T）、イソエイコサノール（日産化学株式会社製、ファインオキシコール2000）等が挙げられる。これらのアルコールは、2種以上の混合物であってもよい。

一般式（A3）

[0026] [化3]



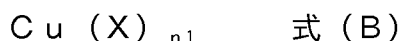
[0027] （上記一般式（A3）中、 R^{20} は各々独立に炭素数3～30の分岐状のアルキル基を表す。）

上記一般式（A 3）中、 R^{20} は、上記一般式（A 2）中の R^{13} と同義であり、好ましい範囲も同様である。

[0028] 上記色素が銅錯体の場合、銅に配位する配位子Lとしては、銅イオンと配位結合可能であれば特に限定されないが、例えば、スルホン酸、カルボン酸、リン酸、リン酸エステル、ホスホン酸、ホスホン酸エステル、ホスフィン酸、置換ホスフィン酸、カルボニル（エステル、ケトン）、アミン、アミド、スルホンアミド、ウレタン、ウレア、アルコール、チオールなどを有する化合物が挙げられる。

銅錯体の具体例としては、リン含有銅化合物、スルホン酸銅化合物又は下記式（B）で表される銅化合物が挙げられる。リン含有銅化合物として具体的には、例えば、WO 2005/030898号公報の第5頁第27行目～第7頁第20行目に記載された化合物を参酌することができ、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。

[0029] 上記銅錯体としては、例えば、下記式（B）で表される銅錯体が挙げられる。



上記式（B）中、Xは、銅に配位する配位子を表し、 $n1$ は、各々独立に1～6の整数を表す。

配位子Xは、銅に配位可能な原子としてC、N、O、Sを含む置換基を有するものであり、更に好ましくはNやO、Sなどの孤立電子対を持つ基を有するものである。配位可能な基は分子内に1種類に限定されず、2種以上を含んでも良く、解離しても非解離でも良い。

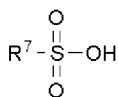
上記の銅錯体は、中心金属の銅に配位子が配位した銅化合物であり、銅は、通常2価の銅である。例えば銅成分に対して、配位子となる化合物又はその塩を混合・反応等させて得ることができる。

上記配位子となる化合物又はその塩としては、特に限定されないが、例えば、有機酸化合物（例えば、スルホン酸化合物、カルボン酸化合物）又はその塩などが好適に挙げられる。

特に、下記式（J）で表されるスルホン酸化合物又はその塩であることが好ましい。

式（J）

[0030] [化4]



[0031] （式（J）中、 R^7 は1価の有機基を表す。）

具体的な1価の有機基としては、特に限定されないが、直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、アルケニル基、アリール基を挙げることができる。ここで、これらの基は、2価の連結基（例えば、アルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{NR}-$ （ R は水素原子あるいはアルキル基）など）を介した基であってもよい。また1価の有機基は置換基を有していてもよい。

直鎖状又は分岐状のアルキル基としては、炭素数1～20のアルキル基が好ましく、炭素数1～12のアルキル基がより好ましく、炭素数1～8のアルキル基が更に好ましい。

環状のアルキル基は、単環、多環のいずれであってもよい。環状のアルキル基としては、炭素数3～20のシクロアルキル基が好ましく、炭素数4～10のシクロアルキル基がより好ましく、炭素数6～10のシクロアルキル基が更に好ましい。アルケニル基としては、炭素数2～10のアルケニル基が好ましく、炭素数2～8のアルケニル基がより好ましく、炭素数2～4のアルケニル基が更に好ましい。

アリール基としては、炭素数6～18のアリール基が好ましく、炭素数6～14のアリール基がより好ましく、炭素数6～10のアリール基が更に好ましい。

[0032] 2価の連結基であるアルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基としては、前述のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基から水素原子を

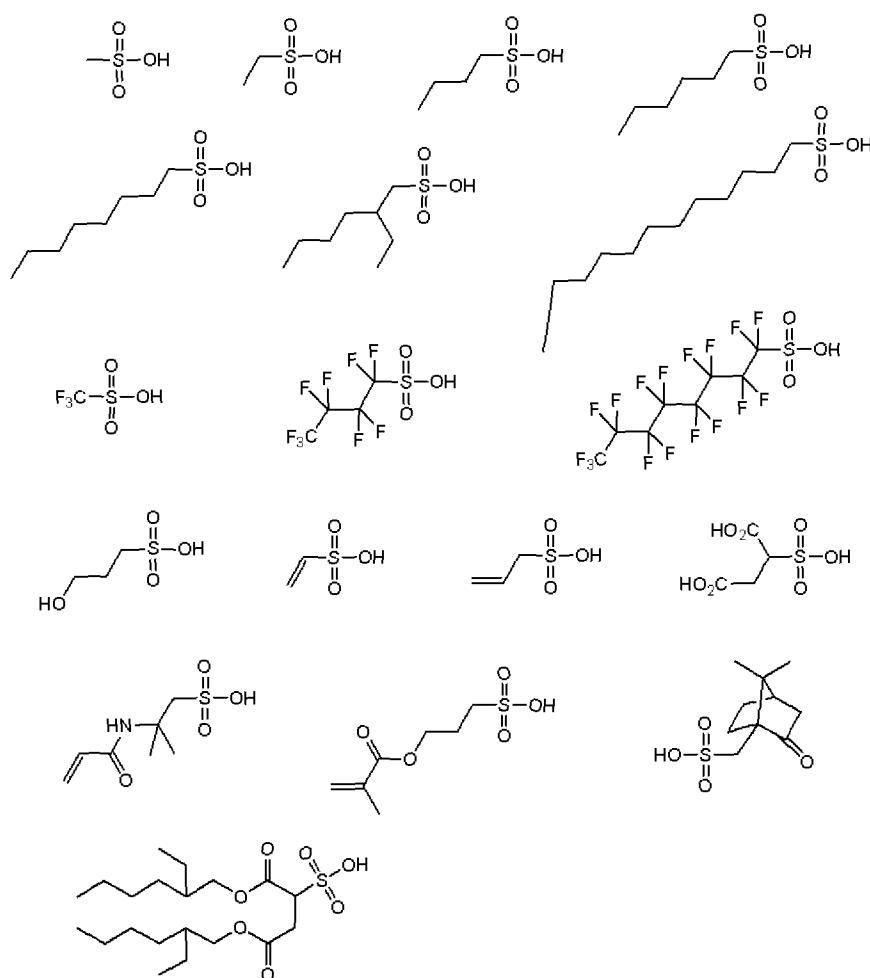
1 個除いて誘導される 2 価の連結基が挙げられる。

1 価の有機基が有していてもよい置換基としては、アルキル基、重合性基（例えば、ビニル基、（メタ）アクリロイル基、エポキシ基、オキセタン基など）、ハロゲン原子、カルボキシル基、カルボン酸エステル基（例えば、 $-\text{CO}_2\text{CH}_3$ など）水酸基、アミド基、ハロゲン化アルキル基（例えば、フルオロアルキル基、クロロアルキル基）などが例示される。

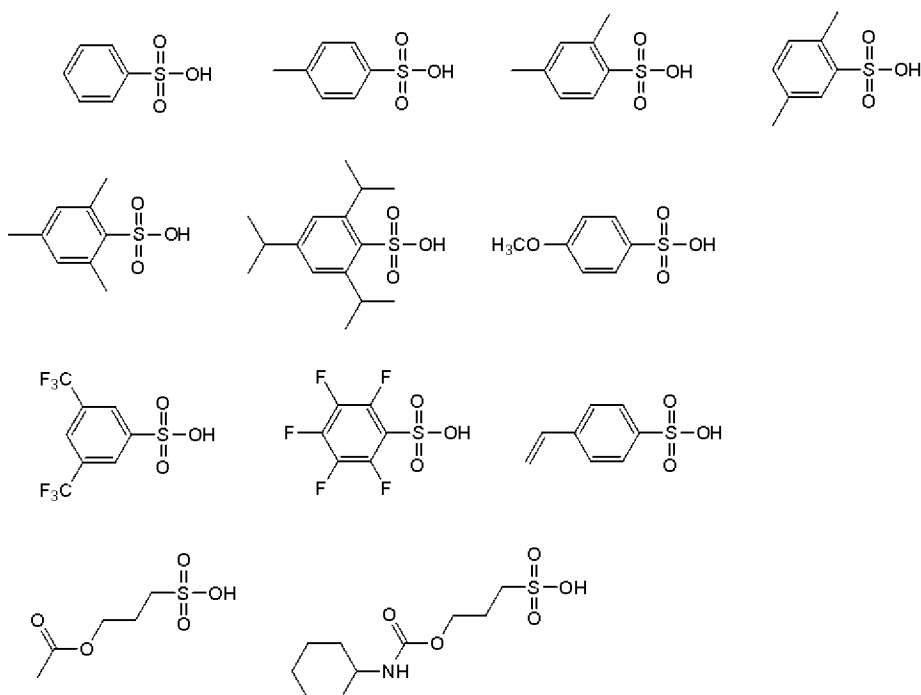
下記式（J）で表されるスルホン酸化合物あるいはその塩の分子量は、80～750 が好ましく、80～600 がより好ましく、80～450 が更に好ましい。

式（J）で表されるスルホン酸化合物の具体例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0033] [化5]



[0034] [化6]



[0035] スルホン酸化合物は、市販のスルホン酸を用いることもできるし、公知の方法を参照して、合成することもできる。スルホン酸化合物の塩としては、例えば金属塩が挙げられ、具体的には、ナトリウム塩、カリウム塩等が挙げられる。

[0036] 他の銅錯体としては、上述したもの以外に、カルボン酸を配位子とする銅錯体が挙げられる。例えば、下記式（K）で表される化合物を配位子とする銅錯体を用いることができる。

一般式（K）

[0037] [化7]



[0038] （上記一般式（K）中、 R^1 は1価の有機基を表す。）

上記一般式（K）中、 R^1 は1価の有機基を表す。1価の有機基としては、特に限定されないが、例えば、上述した式（J）中の1価の有機基と同義である。

[0039] <銅錯体（高分子型）>

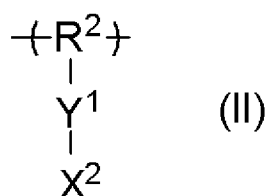
銅錯体は、銅成分と、下記一般式（ⅠⅠ）で表される化合物との反応で得られる銅錯体であってもよい。

銅成分は、下記一般式（ⅠⅠ）で表される繰り返し単位を有する高分子化合物又はその塩（以下、単に「一般式（ⅠⅠ）で表される化合物」ともいう）と反応して、近赤外線吸収性を示す化合物を形成可能なものであれば、特に制限はなく、水酸化銅、酢酸銅及び硫酸銅が好ましい。

（下記一般式（ⅠⅠ）で表される繰り返し単位を有する高分子化合物又はその塩）

銅成分と反応させる高分子化合物又はその塩は、下記一般式（ⅠⅠ）で表される繰り返し単位を有する。

[0040] [化8]



[0041] （上記一般式（ⅠⅠ）中、 R^2 は有機基を表し、 Y^1 は単結合又は2価の連結基を表し、 X^2 は酸基を表す。）

上記一般式（ⅠⅠ）中、 R^2 は、脂肪族炭化水素基、若しくは、芳香族炭化水素基及び／又は芳香族ヘテロ環基を有する基が好ましい。

上記一般式（ⅠⅠ）中、 Y^1 が2価の連結基を表す場合、2価の炭化水素基、ヘテロアリーレン基、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{NX}-$ （ X は水素原子あるいはアルキル基を表し、水素原子が好ましい）、又は、これらの組み合わせからなる基が挙げられる。

2価の炭化水素基としては、直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基や、アリーレン基が挙げられる。炭化水素基は、置換基を有していてもよいが、無置換であることが好ましい。

直鎖状のアルキレン基の炭素数としては、1～30が好ましく、1～15がより好ましく、1～6が更に好ましい。また、分岐状のアルキレン基の炭素数としては、3～30が好ましく、3～15がより好ましく、3～6が更

に好ましい。環状のアルキレン基は、単環、多環のいずれであってもよい。環状のアルキレン基の炭素数は、3～20が好ましく、4～10がより好ましく、6～10が更に好ましい。

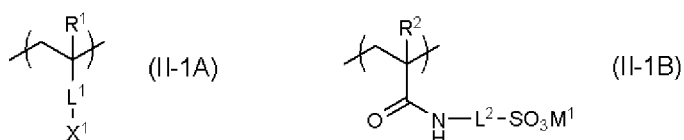
アリーレン基の炭素数としては、6～18が好ましく、6～14がより好ましく、6～10が更に好ましく、フェニレン基が特に好ましい。

ヘテロアリーレン基は、5員環又は6員環が好ましい。また、ヘテロアリーレン基は、単環でも縮合環であってもよく、単環又は縮合数が2～8の縮合環が好ましく、単環又は縮合数が2～4の縮合環がより好ましい。

上記一般式(ⅠⅠ)中、 X^2 は、酸基であり、カルボン酸基又はスルホン酸基が好ましく、スルホン酸基がより好ましい。

[0042] 上記一般式(ⅠⅠ)で表される化合物の第1の実施の形態は、主鎖が炭素-炭素結合を有する重合体であり、下記一般式(ⅠⅠ-1A)で表される繰り返し単位を含むことが好ましく、下記一般式(ⅠⅠ-1B)で表される繰り返し単位を含むことがより好ましい。

[0043] [化9]



[0044] (上記一般式(ⅠⅠ-1A)中、 R^1 は水素原子又はメチル基を表し、 L^1 は単結合又は2価の連結基を表し、 X^1 は酸基を表す。

上記一般式(ⅠⅠ-1B)中、 R^2 は水素原子又はメチル基を表し、 L^2 は2価の連結基を表し、 M^1 は水素原子、又はスルホン酸基と塩を構成する原子若しくは原子団を表す。)

上記一般式(ⅠⅠ-1A)及び上記一般式(ⅠⅠ-1B)中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立して水素原子であることが好ましい。

上記一般式(ⅠⅠ-1A)及び上記一般式(ⅠⅠ-1B)中、 L^1 及び L^2 がそれぞれ2価の連結基を表す場合、上述した Y^1 で示される2価の連結基と同義であり、好ましい範囲も同様である。

上記一般式(ⅠⅠ-1A)中、 X^1 は、上述した式(ⅠⅠ)中の X^{12} と同義

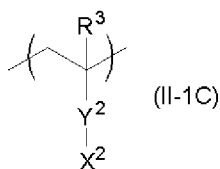
であり、好ましい範囲も同様である。

上記一般式 (I I - 1 B) 中、M¹は水素原子が好ましい。

[0045] 上記一般式 (I I) で表される化合物は、上記一般式 (I I - 1 A) 又は上記一般式 (I I - 1 B) で表される繰り返し単位以外の他の繰り返し単位を有していてもよい。他の繰り返し単位としては、特開 2010-106268 号公報の段落番号 0068~0075 (対応する米国特許出願公開第 2011/0124824 号明細書の [0112] ~ [0118]) に開示の共重合成分の記載を参酌でき、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。

好ましい他の繰り返し単位としては、下記一般式 (I I - 1 C) で表される繰り返し単位が挙げられる。

[0046] [化10]



[0047] 上記一般式 (I I - 1 C) 中、R³は水素原子又はメチル基を表し、水素原子であることが好ましい。

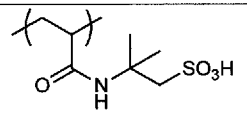
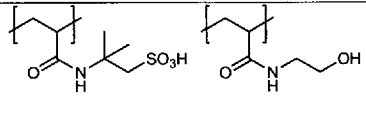
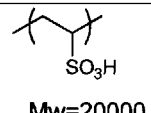
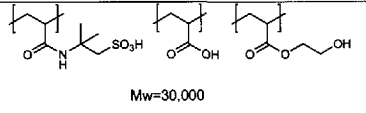
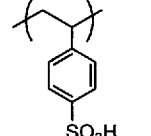
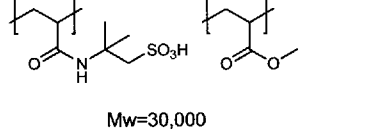
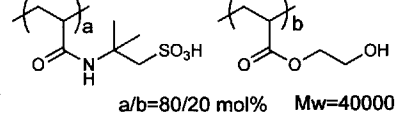
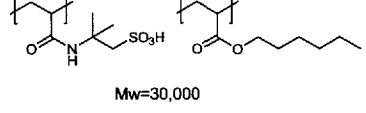
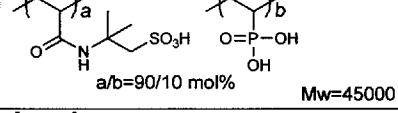
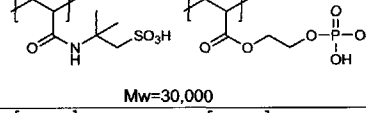
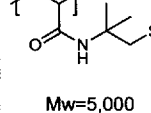
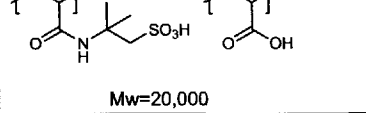
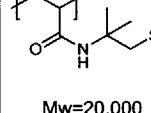
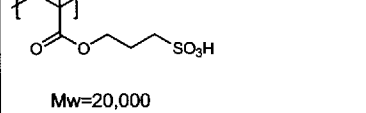
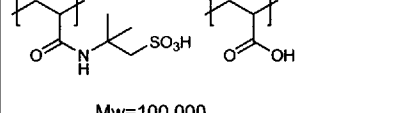
Y²は単結合又は2価の連結基を表し、2価の連結基としては、上述した2価の連結基 Y¹と同義である。特に、Y²としては、-COO-、-CO-、-NH-、直鎖状又は分岐状のアルキレン基、又はこれらの組み合わせからなる基か、単結合であることが好ましい。

上記一般式 (I I - 1 C) 中、X²は、-PO₃H、-PO₃H₂、-OH又はCOOHを表し、-COOHであることが好ましい。

上記一般式 (I I) で表される化合物が、他の繰り返し単位 (好ましくは上記一般式 (I I - 1 A) 又は式 (I I - 1 B) で表される繰り返し単位) を含む場合、上記一般式 (I I - 1) 又は上記一般式 (I I - 1 B) で表される繰り返し単位と上記一般式 (I I - 1 C) で表される繰り返し単位のモル比は、95 : 5 ~ 20 : 80 であることが好ましく、90 : 10 ~ 40 : 60 であることがより好ましい。

[0048] 上記一般式 (I) で表される化合物の第 1 の実施の形態の具体例としては、下記化合物及び下記化合物の塩が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0049] [表1]

B-1	 Mw=100000	B-9	 Mw=30,000
B-2	 Mw=20000	B-10	 Mw=30,000
B-3	 Mw=50000	B-11	 Mw=30,000
B-4	 a/b=80/20 mol% Mw=40000	B-12	 Mw=30,000
B-5	 a/b=90/10 mol% Mw=45000	B-13	 Mw=30,000
B-6	 Mw=5,000	B-14	 Mw=20,000
B-7	 Mw=20,000	B-15	 Mw=20,000
B-8	 Mw=100,000		

[0050] シアニン系染料、クアテリレン系色素の具体例としては特開 2012-215806 号公報、特開 2008-009206 号公報等に記載の化合物が挙げられる。

フタロシアニン化合物の具体例としては、特開昭 60-224589 号公報、特表 2005-537319 号公報、特開平 4-23868 号公報、特開平 4-39361 号公報、特開平 5-78364 号公報、特開平 5-22

2047号公報、特開平5-222301号公報、特開平5-222302号公報、特開平5-345861号公報、特開平6-25548号公報、特開平6-107663号公報、特開平6-192584号公報、特開平6-228533号公報、特開平7-118551号公報、特開平7-118552号公報、特開平8-120186号公報、特開平8-225751号公報、特開平9-202860号公報、特開平10-120927号公報、特開平10-182995号公報、特開平11-35838号公報、特開2000-26748号公報、特開2000-63691号公報、特開2001-106689号公報、特開2004-18561号公報、特開2005-220060号公報、特開2007-169343号公報記載の化合物が挙げられる。

[0051] 以下にアゾ色素、アンスラキノン色素（アントラキノン化合物）、スクアリリウム系色素（スクアリリウム化合物）の具体例の具体例としては特開2012-215806号公報等に記載の化合物が挙げられる。

[0052] 上記色素は市販品としても入手可能であり、例えば、Lumogen IR765、Lumogen IR788（BASF製）；ABS643、ABS654、ABS667、ABS670T、IRA693N、IRA735（Exciton製）；SDA3598、SDA6075、SDA8030、SDA8303、SDA8470、SDA3039、SDA3040、SDA3922、SDA7257（H. W. SANDS製）；TAP-15、IR-706（山田化学工業製）等を挙げることができ、特に、シアニン色素としてはDaito chmix 1371F（ダイトーケミックス社製）、フタロシアニン色素としてはExcolorシリーズ、Excolor TX-EX 720、同708K（日本触媒製）などが挙げられるがこれに限定されるものではない。

[0053] 上記色素は微粒子であることが好ましい。色素の平均粒子径は、800nm以下であることが好ましく、400nm以下であることがより好ましく、200nm以下であることが更に好ましい。平均粒子径がこのような範囲で

あることによって、色素が光散乱によって可視光を遮断しにくくなることから、可視光領域における透光性をより確実にすることができる。光酸乱を回避する観点からは、平均粒子径は小さいほど好ましいが、製造時における取り扱い容易性などの理由から、色素の平均粒子径は、通常、1 nm以上である。

[0054] 上記色素の含有量は、本発明の組成物の全固形分質量に対して、0.05質量%以上90質量%以下であることが好ましく、0.5質量%以上80質量%以下であることがより好ましい。

ただし、上記色素が銅錯体の場合、銅錯体の含有量は、上記組成物の全固形分質量に対して、30質量%以上が好ましく、30～90質量%がより好ましく、40～90質量%が更に好ましく、50～90質量%が特に好ましい。

特に、本発明の組成物が後述の重合性化合物と溶剤とを更に含有し、組成物全固形分中の色素の含有量が30質量%以上であることは本発明の好ましい実施態様の1つである。

色素の ϵ （イプシロン）が高い場合にはその含有量は少なくてもよいが、色素の ϵ （イプシロン）が低い場合にはその含有量は多くなる。また上記色素がシアニン系染料やフタロシアニン系染料などの場合その含有量は、本発明の組成物の全固形分質量に対して、0.01質量%以上20質量%以下であることが好ましく、0.5質量%以上10質量%以下であることがより好ましい。

また、上記色素は2種以上を使用することが可能である。例えば、リフロー工程に耐え得る耐熱性の観点から、ピロロピロール色素及び銅錯体を組み合わせて使用することが好ましい。また2種以上の色素を使用する場合には、それらの色素は同一の層に含有させても、異なる層に含有させてもよい。

[0055] [2] 重合性化合物

本発明の硬化性樹脂組成物は、重合性化合物の少なくとも一種を含有することによって好適に構成することができる。

重合性化合物として、「分子内に２個以上のエポキシ基又はオキシタニル基を有する化合物」を使用することが好ましい。

(分子内に２個以上のエポキシ基(オキシラニル基)又はオキシタニル基を有する化合物)

重合性化合物としての分子内に２個以上のエポキシ基を有する化合物の具体例としては、ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂、ビスフェノールＦ型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、脂肪族エポキシ樹脂等を挙げることができる。

[0056] これらは市販品として入手できる。例えば、ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂としては、ＪＥＲ－８２７、ＪＥＲ－８２８、ＪＥＲ－８３４、ＪＥＲ－１００１、ＪＥＲ－１００２、ＪＥＲ－１００３、ＪＥＲ－１０５５、ＪＥＲ－１００７、ＪＥＲ－１００９、ＪＥＲ－１０１０（以上、三菱化学（株）製）、ＥＰＩＣＬＯＮ８６０、ＥＰＩＣＬＯＮ１０５０、ＥＰＩＣＬＯＮ１０５１、ＥＰＩＣＬＯＮ１０５５（以上、ＤＩＣ（株）製）等であり、ビスフェノールＦ型エポキシ樹脂としては、ＪＥＲ－８０６、ＪＥＲ－８０７、ＪＥＲ－４００４、ＪＥＲ－４００５、ＪＥＲ－４００７、ＪＥＲ－４０１０（以上、三菱化学（株）製）、ＥＰＩＣＬＯＮ８３０、ＥＰＩＣＬＯＮ８３５（以上、ＤＩＣ（株）製）、ＬＣＥ－２１、ＲＥ－６０２Ｓ（以上、日本化薬（株）製）等であり、フェノールノボラック型エポキシ樹脂としては、ＪＥＲ－１５２、ＪＥＲ－１５４、ＪＥＲ－１５７Ｓ７０、ＪＥＲ－１５７Ｓ６５、（以上、三菱化学（株）製）、ＥＰＩＣＬＯＮ Ｎ－７４０、ＥＰＩＣＬＯＮ Ｎ－７４０、ＥＰＩＣＬＯＮ Ｎ－７７０、ＥＰＩＣＬＯＮ Ｎ－７７５（以上、ＤＩＣ（株）製）等であり、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂としては、ＥＰＩＣＬＯＮ Ｎ－６６０、ＥＰＩＣＬＯＮ Ｎ－６６５、ＥＰＩＣＬＯＮ Ｎ－６７０、ＥＰＩＣＬＯＮ Ｎ－６７３、ＥＰＩＣＬＯＮ Ｎ－６８０、ＥＰＩＣＬＯＮ Ｎ－６９０、ＥＰＩＣＬＯＮ Ｎ－６９５（以上、ＤＩＣ（株）製）、ＥＯＣＮ－１０２０（以上、日本化薬（株）製）等であり、脂肪族エポキシ樹脂としては、ＡＤＥＫＡ

RESIN EP-4080S、同EP-4085S、同EP-4088S
(以上、(株)ADEKA製)セロキサイド2021P、セロキサイド2081、セロキサイド2083、セロキサイド2085、EHPE-3150、EPOLEAD PB 3600、同PB 4700 (以上、ダイセル化学工業(株)製)、デナコール EX-211L、EX-212L、EX-214L、EX-216L、EX-321L、EX-850L (以上、ナガセケムテックス(株)製)等である。その他にも、ADEKA RESIN EP-4000S、同EP-4003S、同EP-4010S、同EP-4011S (以上、(株)ADEKA製)、NC-2000、NC-3000、NC-7300、XD-1000、EPPN-501、EPPN-502 (以上、(株)ADEKA製)、JER-1031S (三菱化学(株)製)等が挙げられる。

これらは1種単独又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

[0057] 分子内に2個以上のオキセタニル基を有する化合物の具体例としては、アロンオキセタンOXT-121、OXT-221、OX-SQ、PNOX (以上、東亜合成(株)製)を用いることができる。

また、オキセタニル基を含む化合物は、単独で又はエポキシ基を含む化合物と混合して使用することが好ましい。

[0058] 上記重合性化合物として、末端エチレン性不飽和結合を少なくとも1個、好ましくは2個以上有する化合物から選ばれることも好ましい。本発明における重合性化合物は一種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。特に、上述の分子内に2個以上のエポキシ基又はオキセタニル基を有する化合物及び末端エチレン性不飽和結合を少なくとも1個、好ましくは2個以上有する化合物のいずれか単独で用いてもよいし、上述の分子内に2個以上のエポキシ基又はオキセタニル基を有する化合物と、末端エチレン性不飽和結合を少なくとも1個、好ましくは2個以上有する化合物とを併用してもよい。

末端エチレン性不飽和結合を少なくとも1個、好ましくは2個以上有する

化合物について、具体的には、モノマー及びそのプレポリマーの例としては、不飽和カルボン酸（例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸など）やそのエステル類、アミド類、並びにこれらの多量体が挙げられ、好ましくは、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アルコール化合物とのエステル、及び不飽和カルボン酸と脂肪族多価アミン化合物とのアミド類、並びにこれらの多量体である。

また、ヒドロキシル基やアミノ基、メルカプト基等の求核性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル或いはアミド類と、単官能若しくは多官能イソシアネート類或いはエポキシ類との付加反応物や、単官能若しくは多官能のカルボン酸との脱水縮合反応物等も好適に使用される。

また、イソシアネート基やエポキシ基等の親電子性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル或いはアミド類と、単官能若しくは多官能のアルコール類、アミン類、チオール類との付加反応物、更に、ハロゲン基やトシルオキシ基等の脱離性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル或いはアミド類と、単官能若しくは多官能のアルコール類、アミン類、チオール類との置換反応物も好適である。

また、別の例として、上記の不飽和カルボン酸の代わりに、不飽和ホスホン酸、スチレン等のビニルベンゼン誘導体、ビニルエーテル、アリルエーテル等に置き換えた化合物群を使用することも可能である。

これらの具体的な化合物としては、特開2009-288705号公報の段落番号0095～段落番号0108に記載されている化合物を本発明においても好適に用いることができる。

[0059] また、前記重合性化合物としては、重合性モノマーとして、少なくとも1個の付加重合可能なエチレン基を有する、常圧下で100℃以上の沸点を持つエチレン性不飽和基を持つ化合物も好ましい。その例としては、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、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 (アクリロイルオキシエチル) 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、特公昭48-41708号、特公昭50-6034号、特開昭51-37193号各公報に記載されているようなウレタン (メタ) アクリレート類、特開昭48-64183号、特公昭49-43191号、特公昭52-30490号各公報に記載されている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及びこれらの混合物を挙げることができる。

多官能カルボン酸にグリシジル (メタ) アクリレート等の環状エーテル基とエチレン性不飽和基を有する化合物を反応させ得られる多官能 (メタ) アクリレートなども挙げることができる。

また、その他の好ましい重合性化合物として、特開2010-160418、特開2010-129825、特許4364216等に記載される、フルオレン環を有し、エチレン性重合性基を2官能以上有する化合物、カルド樹脂も使用することが可能である。

[0060] また、常圧下で100℃以上の沸点を有し、少なくとも一つの付加重合可能なエチレン性不飽和基を持つ化合物としては、特開2008-292970号公報の段落番号[0254]～[0257]に記載の化合物も好適である。

[0061] 上記のほか、特開2012-215806号公報段落0297～0300に記載の一般式(MO-1)～(MO-5)で表される、ラジカル重合性モ

ノマーも好適に用いることができる。

上記一般式 (MO-1) ~ (MO-5) で表される、ラジカル重合性モノマーの具体例としては、特開 2007-269779 号公報の段落番号 0248 ~ 段落番号 0251 に記載されている化合物も本発明においても好適に用いることができる。

[0062] 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、重合性化合物として用いることができる。

[0063] 中でも、重合性化合物としては、ジペンタエリスリトールトリアクリレート (市販品としては KAYARAD D-330; 日本化薬株式会社製)、ジペンタエリスリトールテトラアクリレート (市販品としては KAYARAD D-320; 日本化薬株式会社製) ジペンタエリスリトールペンタ (メタ) アクリレート (市販品としては KAYARAD D-310; 日本化薬株式会社製)、ジペンタエリスリトールヘキサ (メタ) アクリレート (市販品としては KAYARAD DPHA; 日本化薬株式会社製)、及びこれらの (メタ) 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。

[0064] 重合性化合物としては、多官能モノマーであって、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基等の酸基を有していても良い。従って、エチレン性化合物が、上記のように混合物である場合のように未反応のカルボキシル基を有するものであれば、これをそのまま利用することができるが、必要において、上述のエチレン性化合物のヒドロキシル基に非芳香族カルボン酸無水物を反応させて酸基を導入しても良い。この場合、使用される非芳香族カルボン酸無水物の具体例としては、無水テトラヒドロフタル酸、アルキル化無水テトラヒドロフタル酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、アルキル化無水ヘキサヒドロフタル酸、無水コハク酸、無水マレイン酸が挙げられる。

[0065] 本発明において、酸基を有するモノマーとしては、脂肪族ポリヒドロキシ化合物と不飽和カルボン酸とのエステルであり、脂肪族ポリヒドロキシ化合物の未反応のヒドロキシル基に非芳香族カルボン酸無水物を反応させて酸基を持たせた多官能モノマーが好ましく、特に好ましくは、このエステルにおいて、脂肪族ポリヒドロキシ化合物がペンタエリスリトール及び／又はジペンタエリスリトールであるものである。市販品としては、例えば、東亜合成株式会社製の多塩基酸変性アクリルオリゴマーとして、アロニックスシリーズのM-305、M-510、M-520などが挙げられる。

[0066] これらのモノマーは1種を単独で用いても良いが、製造上、単一の化合物を用いることは難しいことから、2種以上を混合して用いても良い。また、必要に応じてモノマーとして酸基を有しない多官能モノマーと酸基を有する多官能モノマーを併用しても良い。酸基を有する多官能モノマーの好ましい酸価としては、0.1～40mg-KOH/gであり、特に好ましくは5～30mg-KOH/gである。多官能モノマーの酸価が低すぎると現像溶解特性が落ち、高すぎると製造や取扱いが困難になり光重合性能が落ち、画素の表面平滑性等の硬化性が劣るものとなる。従って、異なる酸基の多官能モノマーを2種以上併用する場合、或いは酸基を有しない多官能モノマーを併用する場合、全体の多官能モノマーとしての酸価が上記範囲に入るように調整することが必須である。

[0067] また、重合性モノマーとして、特開2012-215806号公報段落0306～0313に記載のカプロラクトン構造を有する多官能性単量体も用いることができる。

[0068] このようなカプロラクトン構造を有する多官能性単量体は、例えば、日本化薬(株)からKAYARAD DPCAシリーズとして市販されており、DPCA-20(上記式(1)～(3)において $m=1$ 、式(2)で表される基の数=2、 R^1 が全て水素原子である化合物)、DPCA-30(同式、 $m=1$ 、式(2)で表される基の数=3、 R^1 が全て水素原子である化合物)、DPCA-60(同式、 $m=1$ 、式(2)で表される基の数=6、 R^1 が全

て水素原子である化合物)、DPCA-120(同式において $m=2$ 、式(2)で表される基の数=6、 R^1 が全て水素原子である化合物)等を挙げることができる。

本発明において、カプロラクトン構造を有する多官能性単量体は、単独で又は2種以上を混合して使用することができる。

[0069] また、本発明における重合性化合物としては、特開2012-215806号公報段落0314~0324に記載の一般式(Z-4)又は(Z-5)で表される化合物も用いることができる。

一般式(Z-4)、(Z-5)で表される重合性化合物の市販品としては、例えばサトマー社製のエチレンオキシ鎖を4個有する4官能アクリレートであるSR-494、日本化薬株式会社製のペンチレンオキシ鎖を6個有する6官能アクリレートであるDPCA-60、イソブチレンオキシ鎖を3個有する3官能アクリレートであるTPA-330などが挙げられる。

[0070] また、重合性化合物としては、特公昭48-41708号、特開昭51-37193号、特公平2-32293号、特公平2-16765号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、特公昭62-39418号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、重合性化合物として、特開昭63-277653号、特開昭63-260909号、特開平1-105238号に記載される、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、非常に感光スピードに優れた硬化性組成物を得ることができる。

重合性化合物の市販品としては、ウレタンオリゴマーUAS-10、UAB-140(山陽国策パルプ社製)、UA-7200(新中村化学社製)、DPHA-40H(日本化薬社製)、UA-306H、UA-306T、UA-306I、AH-600、T-600、AI-600(共栄社製)などが挙げられる。

[0071] 重合性化合物としては、特開2012-150468号公報段落0216

～0220に記載の同一分子内に2個以上のメルカプト（SH）基を有する多官能チオール化合物も用いることができる。

[0072] これらの重合性化合物について、その構造、単独使用か併用か、添加量等の使用方法の詳細は、硬化性樹脂組成物の最終的な性能設計にあわせて任意に設定できる。例えば、感度の観点では、1分子あたりの不飽和基含量が多い構造が好ましく、多くの場合は2官能以上が好ましい。また、赤外線カットフィルタの強度を高める観点では、3官能以上のものがよく、更に、異なる官能数・異なる重合性基（例えばアクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、スチレン系化合物、ビニルエーテル系化合物）のものを併用することで、感度と強度の両方を調節する方法も有効である。また、硬化性樹脂組成物に含有される他の成分（例えば、色素、重合開始剤、バインダー等）との相溶性、分散性に対しても、重合性化合物の選択・使用法は重要な要因であり、例えば、低純度化合物の使用や2種以上の併用により相溶性を向上させることがある。また、支持体などの硬質表面との密着性を向上させる観点で特定の構造を選択することもあり得る。

[0073] 本発明の硬化性樹脂組成物における重合性化合物の含有量は、該硬化性樹脂組成物中の固形分に対して0.1質量%～90質量%が好ましく、1.0質量%～80質量%が更に好ましく、2.0質量%～70質量%が特に好ましい。

[0074] [3] 重合開始剤

本発明の硬化性樹脂組成物は、重合開始剤を含有しても良く、重合開始剤としては、光、熱のいずれか或いはその双方により重合性化合物の重合を開始する能力を有する限り、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、光重合性化合物であることが好ましい。光で重合を開始させる場合、紫外線領域から可視の光線に対して感光性を有するものが好ましい。

また、熱で重合を開始させる場合には、150℃～250℃で分解する開始剤が好ましい。

[0075] 本発明に用いる重合開始剤としては、少なくとも芳香族基を有する化合

物であることが好ましく、例えば、アシルホスフィン化合物、アセトフェノン系化合物、 α -アミノケトン化合物、ベンゾフェノン系化合物、ベンゾインエーテル系化合物、ケタール誘導体化合物、チオキサントン化合物、オキシム化合物、ヘキサアリールビイミダゾール化合物、トリハロメチル化合物、アゾ化合物、有機過酸化物、ジアゾニウム化合物、ヨードニウム化合物、スルホニウム化合物、アジニウム化合物、ベンゾインエーテル系化合物、ケタール誘導体化合物、メタロセン化合物等のオニウム塩化合物、有機硼素塩化合物、ジスルホン化合物などが挙げられる。

感度の観点から、オキシム化合物、アセトフェノン系化合物、 α -アミノケトン化合物、トリハロメチル化合物、ヘキサアリールビイミダゾール化合物、及び、チオール化合物が好ましい。

以下、本発明に好適な重合開始剤の例を挙げるが、本発明はこれらに制限されるものではない。

[0076] アセトフェノン系化合物としては、具体的には、例えば、2, 2-ジエトキシアセトフェノン、p-ジメチルアミノアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、p-ジメチルアミノアセトフェノン、4'-イソプロピル-2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)ブタノン-1、2-トリル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)ブタノン-1、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパノン-1、2-メチル-1-(4-メチルチオフェニル)-2-モルフォリノプロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)ブタノン-1、2-(ジメチルアミノ)-2-[(4-メチルフェニル)メチル]-1-[4-(4-モルホリニル)フェニル]-1-ブタノン、及び、2-メチル-1-(4-メチルチオフェニル)-2-モルフォリノプロパン-1-オンなどが挙げられる。

[0077] トリハロメチル化合物として、より好適には、すくなくとも一つのモノ、ジ、又はトリハロゲン置換メチル基が s-トリアジン環に結合した s-トリアジン誘導体、具体的には、例えば、2, 4, 6-トリス（モノクロロメチル）-s-トリアジン、2, 4, 6-トリス（ジクロロメチル）-s-トリアジン、2, 4, 6-トリス（トリクロロメチル）-s-トリアジン、2-メチル-4, 6-ビス（トリクロロメチル）-s-トリアジン、2-n-プロピル-4, 6-ビス（トリクロロメチル）-s-トリアジン、2-（ α , α , β -トリクロロエチル）-4, 6-ビス（トリクロロメチル）-s-トリアジン、2-フェニル-4, 6-ビス（トリクロロメチル）-s-トリアジン、2-（p-メトキシフェニル）-4, 6-ビス（トリクロロメチル）-s-トリアジン、2-（3, 4-エポキシフェニル）-4, 6-ビス（トリクロロメチル）-s-トリアジン、2-（p-クロロフェニル）-4, 6-ビス（トリクロロメチル）-s-トリアジン、2-〔1-（p-メトキシフェニル）-2, 4-ブタジエニル〕-4, 6-ビス（トリクロロメチル）-s-トリアジン、2-スチリル-4, 6-ビス（トリクロロメチル）-s-トリアジン、2-（p-メトキシスチリル）-4, 6-ビス（トリクロロメチル）-s-トリアジン、2-（p-i-プロピルオキシスチリル）-4, 6-ビス（トリクロロメチル）-s-トリアジン、2-（p-トリル）-4, 6-ビス（トリクロロメチル）-s-トリアジン、2-（4-ナトキシナフチル）-4, 6-ビス（トリクロロメチル）-s-トリアジン、2-フェニルチオ-4, 6-ビス（トリクロロメチル）-s-トリアジン、2-ベンジルチオ-4, 6-ビス（トリクロロメチル）-s-トリアジン、2, 4, 6-トリス（ジブロモメチル）-s-トリアジン、2, 4, 6-トリス（トリブロモメチル）-s-トリアジン、2-メチル-4, 6-ビス（トリブロモメチル）-s-トリアジン、2-メトキシ-4, 6-ビス（トリブロモメチル）-s-トリアジン等が挙げられる。

[0078] ヘキサアリールビイミダゾール化合物としては、例えば、特公平6-29285号公報、米国特許第3, 479, 185号、同第4, 311, 783

号、同第4, 622, 286号等の各明細書に記載の種々の化合物、具体的には、2, 2'-ビス(オ-クロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルビイミダゾール、2, 2'-ビス(オ-ブロモフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルビイミダゾール、2, 2'-ビス(オ, p-ジクロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルビイミダゾール、2, 2'-ビス(オ-クロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラ(m-メトキシフェニル)ビイミダゾール、2, 2'-ビス(オ, o'-ジクロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルビイミダゾール、2, 2'-ビス(オ-ニトロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルビイミダゾール、2, 2'-ビス(オ-メチルフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルビイミダゾール、2, 2'-ビス(オ-トリフルオロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルビイミダゾール等が挙げられる。

[0079] オキシム化合物としては、J. C. S. Perkin II (1979) 1653-1660、J. C. S. Perkin II (1979) 156-162、Journal of Photopolymer Science and Technology (1995) 202-232、特開2000-66385号公報記載の化合物、特開2000-80068号公報、特表2004-534797号公報記載の化合物、BASFジャパン社製 IRGACURE OXE 01 (1, 2-オクタンジオン, 1-[4-(フェニルチオ)-, 2-(O-ベンゾイルオキシム)])、IRGACURE OXE 02 (エタノン, 1-[9-エチル-6-(2-メチルベンゾイル)-9H-カルバゾール-3-イル]-, 1-(O-アセチルオキシム)), 2-(アセチルオキシイミノメチル)チオキサントエン-9-オン等が挙げられる。

好ましくは更に、特開2007-231000公報、及び、特開2007-322744公報に記載される環状オキシム化合物に対しても好適に用いることができる。

最も好ましくは、特開 2007-269779 公報に示される特定置換基を有するオキシム化合物や、特開 2009-191061 公報に示されるチオアリール基を有するオキシム化合物が挙げられる。

[0080] 光重合開始剤としては、オキシム化合物、アセトフェノン系化合物、及び、アシルホスフィン化合物からなる群より選択される化合物が更に好ましい。より具体的には、例えば、特開平 10-291969 号公報に記載のアミノアセトフェノン系開始剤、特許第 4225898 号公報に記載のアシルホスフィンオキシド系開始剤、及び、既述のオキシム系開始剤、更にオキシム系開始剤として、特開 2001-233842 号記載の化合物も用いることができる。

アセトフェノン系開始剤としては、市販品である IRGACURE-907、IRGACURE-369、及び、IRGACURE-379（商品名：いずれも BASF ジャパン社製）を用いることができる。またアシルホスフィン系開始剤としては市販品である IRGACURE-819 や DAROCUR-TPO（商品名：いずれも BASF ジャパン社製）を用いることができる。

[0081] 重合開始剤は、1 種単独で使用してもよく、2 種以上を併用してもよい。

本発明の重合性組成物の全固形分質量に対する重合開始剤の含有量は、0.01 質量%～30 質量%が好ましく、0.1 質量%～20 質量%がより好ましく、0.1 質量%～15 質量%が特に好ましい。

[0082] [4] バインダー

本発明の硬化性樹脂組成物は、バインダーを含有していてもよい。

バインダーは特に限定されないが、バインダーは、アルカリ可溶性樹脂であってもよい。

[0083] アルカリ可溶性樹脂としては、線状有機高分子重合体であって、分子（好ましくは、アクリル系共重合体、スチレン系共重合体を主鎖とする分子）中に少なくとも 1 つのアルカリ可溶性を促進する基を有するアルカリ可溶性樹脂の中から適宜選択することができる。耐熱性の観点からは、ポリヒドロキ

シスチレン系樹脂、ポリシロキサン系樹脂、アクリル系樹脂、アクリルアミド系樹脂、アクリル／アクリルアミド共重合体樹脂が好ましく、現像性制御の観点からは、アクリル系樹脂、アクリルアミド系樹脂、アクリル／アクリルアミド共重合体樹脂が好ましい。

[0084] アルカリ可溶性樹脂としては、特に、ベンジル（メタ）アクリレート／（メタ）アクリル酸共重合体やベンジル（メタ）アクリレート／（メタ）アクリル酸／他ノモノマーからなる多元共重合体が好適である。この他、2-ヒドロキシエチルメタクリレートを共重合したもの、特開平7-140654号公報に記載の、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート／ポリスチレンマクロモノマー／ベンジルメタクリレート／メタクリル酸共重合体、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート／ポリメチルメタクリレートマクロモノマー／ベンジルメタクリレート／メタクリル酸共重合体、2-ヒドロキシエチルメタクリレート／ポリスチレンマクロモノマー／メチルメタクリレート／メタクリル酸共重合体、2-ヒドロキシエチルメタクリレート／ポリスチレンマクロモノマー／ベンジルメタクリレート／メタクリル酸共重合体などが挙げられる。市販品としては、例えばアクリベースFF-187、FF-426（藤倉化成社製）などが挙げられる。

バインダーの硬化性樹脂組成物中における含有量としては、該組成物の全固形分に対して、1～20質量%が好ましく、より好ましくは、2～15質量%であり、特に好ましくは、3～12質量%である。

[0085] [5] フィラー

本発明の硬化性樹脂組成物は、更にフィラーを含んでもよい。本発明に用い得るフィラーとしては、シランカップリング剤で表面処理された球状のシリカが挙げられる。

本発明の重合性組成物がフィラーを含有することにより、耐久性の高い赤外線カットフィルタが得られる点で好ましい。

[0086] なお、球状フィラーにおける「球状」とは、粒子形状が、針状、柱状、不定形ではなく、丸みを帯びていればよく、必ずしも「真球状」である必要は

ないが、代表的な「球状」の携帯としては「真球状」が挙げられる。

前記フィラーが球状であることは、走査型電子顕微鏡（SEM）で観察することにより、確認することができる。

[0087] 前記フィラーの一次粒子の体積平均粒径には、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、 $0.05\mu\text{m}\sim 3\mu\text{m}$ が好ましく、 $0.1\mu\text{m}\sim 1\mu\text{m}$ がより好ましい。前記フィラーの一次粒子の体積平均粒径が上記範囲において、チクソトロピー性の発現による加工性の低下が抑制され、かつ、最大粒子径が大きくなることもないために、得られる赤外線カットフィルタにおける異物の付着や塗膜の不均一に起因する欠陥の発生が抑制されることから有利である。

前記フィラーの一次粒子の体積平均粒径は、動的光散乱法粒子径分布測定装置により測定することができる。

前記フィラーは前述の分散剤、バインダーを用いることにより分散することができる。前記したように、硬化性の観点から、側鎖に架橋性基を有するアルカリ可溶性バインダーポリマーが特に好ましい。

[0088] ー表面処理ー

次に、フィラーの表面処理について説明する。フィラーの表面処理としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、シランカップリング剤によりシリカを被覆する処理が好ましい。

[0089] ーシランカップリング剤ー

フィラーの表面処理に用いられるシランカップリング剤としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、アルコキシシリル基、クロロシリル基、及びアセトキシシリル基から選択される少なくとも1種の官能基（以下、「第1官能基」とも称する。）と、（メタ）アクリロイル基、アミノ基及びエポキシ基から選択される少なくとも1種の官能基（以下、「第2官能基」とも称する。）が好ましく、第2官能基が（メタ）アクリロイル基、又はアミノ基がより好ましく、第2官能基が（メタ）アクリロイル基がより好ましい。前記第2官能基が（メタ）アクリロイル基であると

、保存安定性の点で、有利である。

[0090] また、特公平7-68256号公報に記載される、第1官能基として、アルコキシシリル基、クロロシリル基、及びアセトキシシリル基から選択される少なくとも1種と、第2官能基として、イミダゾール基、アルキルイミダゾール基、及びビニルイミダゾール基から選択される少なくとも1種とを有するものも同様に好ましく用いることができる。

[0091] 前記シランカップリング剤としては、特に制限はないが、例えば、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(β -アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(β -アミノエチル)- γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 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メチルジメトキシシラン、特公平7-68256号公報に記載される α -[[3-(トリメトキシシリル)プロポキシ]メチル]-イミダゾール-1-エタノール、2-エチル-4-メチル- α -[[3-(トリメトキシシリル)プロポキシ]メチル]-イミダゾール-1-エタノール、4-ビニル- α -[[3-(トリメトキシシリル)プロポキシ]メチル]-イミダゾール-1-エタノール、2-エチル-4-メチルイミダゾプロピルトリメトキシシラン、及びこれらの塩、分子内縮合物、分子間縮合物等が好適に挙げられる。これらは1種類を単独で用いてもよいし、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

[0092] 前記シランカップリング剤による球状のシリカの表面処理は、該球状のシリカのみに対して予め行なってもよいし（この場合を以下「前処理」とも称す。）、硬化性樹脂組成物に含まれる他のフィラーの一部又は全部と合わせて行ってもよい。

前処理を行う方法としては、特に制限はなく、例えば、乾式法、水溶液法、有機溶媒法、スプレー法等の方法が挙げられる。前処理を行なう温度は、特に制限はないが、常温～200℃が好ましい。

前処理を行なう際には触媒を加えることも好ましい。この触媒としては、

特に制限はなく、例えば、酸、塩基、金属化合物、有機金属化合物等が挙げられる。

[0093] 前処理を行なう場合のシランカップリング剤の添加量は、特に制限はないが、球状のシリカ100質量部に対し、0.01質量部～50質量部の範囲が好ましく、0.05質量部～50質量部の範囲がより好ましい。前記添加量が上記範囲において、効果を発現するに十分な表面処理が行われ、かつ、処理後の球状のシリカの凝集に起因する取り扱い性の低下が抑制される。

[0094] 前記シランカップリング剤は、前記第1官能基が、基材表面、球状のシリカ表面、及びバインダーの活性基と反応し、更に前記第2官能基が、バインダーのカルボキシル基及びエチレン性不飽和基と反応するために、基材と赤外線カットフィルタとの密着性を向上させる作用がある。一方、前記シランカップリング剤は反応性が高いため、そのものを重合性組成物中に添加した場合には、拡散作用により、保存中に主に第2官能基が反応乃至失活してしまい、シェルフライフやポットライフが短くなることがある。

[0095] しかし、上述したように前記球状のシリカをシランカップリング剤で前処理したものを用いれば、拡散作用が抑制されることにより、シェルフライフやポットライフの問題が大幅に改善され、一液型とすることも可能になる。更に、球状のシリカに対して前処理を施す場合には、攪拌条件、温度条件、及び触媒の使用といった条件が自由に選べるため、前処理を行わずに添加する場合に比べてシランカップリング剤の第1官能基と球状のシリカ中の活性基との反応率を著しく高めることができる。したがって、特に無電解金メッキ、無電解半田メッキ、耐湿負荷試験といった苛酷な要求特性において非常に良好な結果が得られる。また、前記前処理を行うことでシランカップリング剤の使用量を少なくすることができ、シェルフライフ及びポットライフを更に改善できる。

本発明で用いることができるシランカップリング剤で表面処理された球状のシリカとしては、例えば、電気化学工業：FB、SFPシリーズ、龍森：1-FX、東亜合成：HSPシリーズ、扶桑化学工業：SPシリーズなどが

挙げられる。

[0096] 硬化性樹脂組成物は、フィラーを含有してもしなくても良いが、含有する場合、硬化性樹脂組成物の全固形分質量に対するフィラーの含有量は、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、1質量%～60質量%が好ましい。添加量が上記範囲において、十分な線膨張係数の低下が達成され、かつ、形成された赤外線カットフィルタの脆化が抑制され、赤外線カットフィルタとしての機能が十分に発現される。

[0097] [6] 分散剤

本発明の硬化性樹脂組成物は、上記色素、上記フィラーの分散性、分散安定性向上を目的として、公知の分散剤により分散して用いてもよい。

[0098] 本発明に用いる分散剤としては、高分子分散剤〔例えば、ポリアミドアミンとその塩、ポリカルボン酸とその塩、高分子量不飽和酸エステル、変性ポリウレタン、変性ポリエステル、変性ポリ（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル系共重合体、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物〕、及び、ポリオキシエチレンアルキルリン酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、アルカノールアミン等の界面活性剤等を挙げることができる。

高分子分散剤は、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、ブロック型高分子に分類することができる。

[0099] 表面へのアンカー部位を有する末端変性型高分子としては、例えば、特開平3-112992号公報、特表2003-533455号公報等に記載の末端にりん酸基を有する高分子、特開2002-273191号公報等に記載の末端にスルホン酸基を有する高分子、特開平9-77994号公報等に記載の有機色素の部分骨格や複素環を有する高分子、特開2008-29901号公報等に記載の片末端に水酸基又はアミノ基を有するオリゴマー又はポリマーと酸無水物で変性して製造される高分子などが挙げられる。また、特開2007-277514号公報に記載の高分子末端に2個以上の赤外線遮蔽材表面へのアンカー部位（酸基、塩基性基、有機色素の部分骨格やヘテロ環等）を導入した高分子も分散安定性に優れ好ましい。

[0100] 表面へのアンカー部位を有するグラフト型高分子としては、例えば、特開昭54-37082号公報、特表平8-507960号公報、特開2009-258668号公報等に記載のポリ（低級アルキレンイミン）とポリエステルとの反応生成物、特開平9-169821号公報等に記載のポリアリルアミンとポリエステルの反応生成物、特開2009-203462号公報に記載の塩基性基と酸性基を有する両性分散樹脂、特開平10-339949号、特開2004-37986号公報等に記載のマクロモノマーと、窒素原子モノマーとの共重合体、特開2003-238837号公報、特開2008-9426号公報、特開2008-81732号公報等に記載の有機色素の部分骨格や複素環を有するグラフト型高分子、特開2010-106268号公報等に記載のマクロモノマーと酸基含有モノマーの共重合体等が挙げられる。

[0101] 表面へのアンカー部位を有するグラフト型高分子をラジカル重合で製造する際に用いるマクロモノマーとしては、公知のマクロモノマーを用いることができ、東亜合成（株）製のマクロモノマーAA-6（末端基がメタクリロイル基であるポリメタクリル酸メチル）、AS-6（末端基がメタクリロイル基であるポリスチレン）、AN-6S（末端基がメタクリロイル基であるスチレンとアクリロニトリルの共重合体）、AB-6（末端基がメタクリロイル基であるポリアクリル酸ブチル）、ダイセル化学工業（株）製のプラクセルFM5（メタクリル酸2-ヒドロキシエチルの ϵ -カプロラクトン5モル当量付加品）、FA10L（アクリル酸2-ヒドロキシエチルの ϵ -カプロラクトン10モル当量付加品）、及び特開平2-272009号公報に記載のポリエステル系マクロモノマー等が挙げられる。これらの中でも、特に柔軟性かつ親溶剤性に優れるポリエステル系マクロモノマーが、組成物における赤外線遮蔽材の分散性、及び分散安定性の観点から特に好ましく、更に、特開平2-272009号公報に記載のポリエステル系マクロモノマーで表されるポリエステル系マクロモノマーが最も好ましい。

表面へのアンカー部位を有するブロック型高分子としては、特開2003

－４９１１０号公報、特開２００９－５２０１０号公報等に記載のブロック型高分子が好ましい。

[0102] 分散剤としては、例えば、公知の分散剤や界面活性剤を適宜選択して用いることができる。

そのような具体例としては、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（酸基を含む共重合物）、130（ポリアミド）、161、162、163、164、165、166、170（高分子共重合物）」、「BYK-P104、P105（高分子量不飽和ポリカルボン酸）」、EFKA社製「EFKA4047、4050～4010～4165（ポリウレタン系）、EFKA4330～4340（ブロック共重合体）、4400～4402（変性ポリアクリレート）、5010（ポリエステルアミド）、5765（高分子量ポリカルボン酸塩）、6220（脂肪酸ポリエステル）、6745（フタロシアニン誘導体）」、味の素ファンテクノ社製「アジスパーPB821、PB822、PB880、PB881」、共栄社化学（株）製「フローレンTG-710（ウレタンオリゴマー）」、「ポリフロ-No. 50E、No. 300（アクリル系共重合体）」、楠本化成社製「ディスパロンKS-860、873SN、874、#2150（脂肪族多価カルボン酸）、#7004（ポリエーテルエステル）、DA-703-50、DA-705、DA-725」、花王社製「デモールRN、N（ナフタレンスルホン酸ホルマリン重縮合物）、MS、C、SN-B（芳香族スルホン酸ホルマリン重縮合物）」、「ホモゲノールL-18（高分子ポリカルボン酸）」、「エマルゲン920、930、935、985（ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル）」、「アセタミン86（ステアリルアミンアセテート）」、日本ルーブリゾール（株）製「ソルスパース5000（フタロシアニン誘導体）、13240（ポリエステルアミン）、3000、17000、27000（末端部に機能部を有する高分子）、24000、28000、32000、38500（グラフト型高分子）」、日光ケミカル者製「ニッコールT10

6（ポリオキシエチレンソルビタンモノオレート）、MYS-1EX（ポリオキシエチレンモノステアレート）」、川研ファインケミカル（株）製ヒノアクトT-8000E等、信越化学工業（株）製、オルガノシロキサンポリマーKP341、裕商（株）製「W001：カチオン系界面活性剤」、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレート、ソルビタン脂肪酸エステル等のノニオン系界面活性剤、「W004、W005、W017」等のアニオン系界面活性剤、森下産業（株）製「EFKA-46、EFKA-47、EFKA-47EA、EFKAポリマー100、EFKAポリマー400、EFKAポリマー401、EFKAポリマー450」、サンノプコ（株）製「ディスパースエイド6、ディスパースエイド8、ディスパースエイド15、ディスパースエイド9100」等の高分子分散剤、（株）ADEKA製「アデカプルロニックL31、F38、L42、L44、L61、L64、F68、L72、P95、F77、P84、F87、P94、L101、P103、F108、L121、P-123」、及び三洋化成（株）製「イオネット（商品名）S-20」等が挙げられる。

[0103] 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で使用してもよい。また、本発明の分散剤は、前記赤外線遮蔽材表面へのアンカー部位を有する末端変性型高分子、グラフト型高分子、ブロック型高分子と共に、アルカリ可溶性樹脂を併用して用いても良い。アルカリ可溶性樹脂としては、（メタ）アクリル酸共重合体、イタコン酸共重合体、クロトン酸共重合体、マレイン酸共重合体、部分エステル化マレイン酸共重合体等、並びに側鎖にカルボン酸を有する酸性セルロース誘導体、水酸基を有するポリマーに酸無水物を変性した樹脂が挙げられるが、特に（メタ）アクリル酸共重合体が好ましい。また、特開平10-300922号公報に記載のN位置換マレイミドモノマー共重合体、特開2004-300204号公報に記載のエ

ーテルダイマー共重合体、特開平 7-319161 号公報に記載の重合性基を含有するアルカリ可溶性樹脂も好ましい。

分散性及び沈降性の観点から、好ましくは、特開 2010-106268 号公報に記載の樹脂が好ましく、特に、分散性の観点から、側鎖にポリエステル鎖を有する高分子分散剤が好ましく、酸基とポリエステル鎖とを有する樹脂も好適に挙げることができる。分散剤における好ましい酸基としては、吸着性の観点から、 pK_a が 6 以下の酸基が好ましく、特にカルボン酸、スルホン酸、リン酸が好ましい。

前記樹脂の具体例としては、特開 2010-106268 号公報段落 0078~0111 に記載の具体例が挙げられる。

[0104] 本発明の硬化性樹脂組成物が、重合性化合物及び分散剤を含有する場合、まず、上記色素及び分散剤を、適切な溶剤により分散組成物を調製した後、重合性組成物を配合することが分散性向上の観点から好ましい。

硬化性樹脂組成物は、分散剤を含有してもしなくても良いが、含有する場合、組成物中における分散剤の含有量としては、組成物中の上記色素の質量に対して、1 質量%~90 質量%が好ましく、3 質量%~70 質量%がより好ましい。

[0105] [7] 増感剤

本発明の硬化性樹脂組成物は、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、増感剤を含有してもよい。本発明に用いることができる増感剤としては、前記した光重合開始剤に対し、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。本発明に用いることができる増感剤としては、以下に列挙する化合物類に属しており、かつ 300 nm~450 nm の波長領域に吸収波長を有するものが挙げられる。

好ましい増感剤の例としては、以下の化合物類に属しており、かつ 330 nm から 450 nm 域に吸収波長を有するものを挙げることができる。

例えば、多核芳香族類（例えば、フェナントレン、アントラセン、ピレン、ペリレン、トリフェニレン、9,10-ジアルコキシアントラセン）、キ

サンテン類（例えば、フルオレッセイン、エオシン、エリスロシン、ローダミンB、ローズベンガル）、チオキサントン類（2，4－ジエチルチオキサントン、イソプロピルチオキサントン、ジエチルチオキサントン、クロロチオキサントン）、シアニン類（例えばチアカルボシアニン、オキサカルボシアニン）、メロシアニン類（例えば、メロシアニン、カルボメロシアニン）、フタロシアニン類、チアジン類（例えば、チオニン、メチレンブルー、トルイジンブルー）、アクリジン類（例えば、アクリジンオレンジ、クロロフラビン、アクリフラビン）、アントラキノン類（例えば、アントラキノン）、スクアリウム類（例えば、スクアリウム）、アクリジンオレンジ、クマリン類（例えば、7－ジエチルアミノ－4－メチルクマリン）、ケトクマリン、フェノチアジン類、フェナジン類、スチリルベンゼン類、アゾ化合物、ジフェニルメタン、トリフェニルメタン、ジスチリルベンゼン類、カルバゾール類、ポルフィリン、スピロ化合物、キナクリドン、インジゴ、スチリル、ピリリウム化合物、ピロメテン化合物、ピラゾロトリアゾール化合物、ベンゾチアゾール化合物、バルビツール酸誘導体、チオバルビツール酸誘導体、アセトフェノン、ベンゾフェノン、チオキサントン、ミヒラーズケトンなどの芳香族ケトン化合物、N－アリールオキサゾリジノンなどのヘテロ環化合物などが挙げられる。

更に欧州特許第568，993号明細書、米国特許第4，508，811号明細書、同5，227，227号明細書、特開2001－125255号公報、特開平11－271969号公報等に記載の化合物等などが挙げられる。

硬化性樹脂組成物は、増感剤を含んでも含まなくてもよいが、含む場合、増感剤の含有量は、本発明の硬化性樹脂組成物の全固形分質量に対して、0.01質量%以上10質量%以下であることが好ましく、0.1質量%以上2質量%以下であることがより好ましい。

[0106] [8] 架橋剤

本発明の硬化性樹脂組成物は、色素含有層の強度を向上させる目的で、更

に、架橋剤を含有していても良い。

架橋剤は、架橋性基を有する化合物であることが好ましく、架橋性基を2個以上で有する化合物であることがより好ましい。架橋性基の具体例としては、オキシタン基、シアネート基を好適に挙げることができ、中でも、エポキシ基、オキシタン基又はシアネート基であることが好ましい。すなわち、架橋剤は、特にエポキシ化合物、オキシタン化合物又はシアネート化合物が好ましい。

本発明において架橋剤として好適に用いるエポキシ化合物としては、例えば、1分子中に少なくとも2つのオキシラン基を有するエポキシ化合物、 β 位にアルキル基を有するエポキシ基を少なくとも1分子中に2つ含むエポキシ化合物などが挙げられる。

[0107] 前記1分子中に少なくとも2つのオキシラン基を有するエポキシ化合物としては、例えば、ビキシレノール型若しくはビフェノール型エポキシ化合物（「YX4000ジャパンエポキシレジン社製」等）又はこれらの混合物、イソシアヌレート骨格等を有する複素環式エポキシ化合物（「TEPIC；日産化学工業株式会社製」、「アラルダイトPT810；BASFジャパン社製」等）、ビスフェノールA型エポキシ化合物、ノボラック型エポキシ化合物、ビスフェノールF型エポキシ化合物、水添ビスフェノールA型エポキシ化合物、ビスフェノールS型エポキシ化合物、フェノールノボラック型エポキシ化合物、クレゾールノボラック型エポキシ化合物、ハロゲン化エポキシ化合物（例えば低臭素化エポキシ化合物、高ハロゲン化エポキシ化合物、臭素化フェノールノボラック型エポキシ化合物など）、アリル基含有ビスフェノールA型エポキシ化合物、トリスフェノールメタン型エポキシ化合物、ジフェニルジメタノール型エポキシ化合物、フェノールビフェニレン型エポキシ化合物、ジシクロペンタジエン型エポキシ化合物（「HP-7200，HP-7200H；DIC株式会社製」等）、グリシジルアミン型エポキシ化合物（ジアミノジフェニルメタン型エポキシ化合物、ジグリシジルアニリン、トリグリシジルアミノフェノール等）、グリジジルエステル型エポキシ

化合物（フタル酸ジグリシジルエステル、アジピン酸ジグリシジルエステル、ヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、ダイマー酸ジグリシジルエステル等）ヒダントイン型エポキシ化合物、脂環式エポキシ化合物（3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3', 4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、ビス（3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル）アジペート、ジシクロペンタジエンジエポキシド、「GT-300, GT-400, ZEHPE3150；ダイセル化学工業株式会社製」等）、イミド型脂環式エポキシ化合物、トリヒドロキシフェニルメタン型エポキシ化合物、ビスフェノールAノボラック型エポキシ化合物、テトラフェニロールエタン型エポキシ化合物、グリシジルフタレート化合物、テトラグリシジルキシレノイルエタン化合物、ナフタレン基含有エポキシ化合物（ナフトールアラルキル型エポキシ化合物、ナフトールノボラック型エポキシ化合物、4官能ナフタレン型エポキシ化合物、市販品としては「ESN-190, ESN-360；新日鉄化学株式会社製」、「HP-4032, EXA-4750, EXA-4700；DIC株式会社製」等）、フェノール化合物とジビニルベンゼンやジシクロペンタジエン等のジオレフィン化合物との付加反応によって得られるポリフェノール化合物と、エピクロルヒドリンとの反応物、4-ビニルシクロヘキセン-1-オキサイドの開環重合物を過酢酸等でエポキシ化したもの、線状含リン構造を有するエポキシ化合物、環状含リン構造を有するエポキシ化合物、 α -メチルスチルベン型液晶エポキシ化合物、ジベンゾイルオキシベンゼン型液晶エポキシ化合物、アゾフェニル型液晶エポキシ化合物、アゾメチンフェニル型液晶エポキシ化合物、ビナフチル型液晶エポキシ化合物、アジン型エポキシ化合物、グリシジルメタアクリレート共重合系エポキシ化合物（「CP-50S, CP-50M；日本油脂株式会社製」等）、シクロヘキシルマレイミドとグリシジルメタアクリレートとの共重合エポキシ化合物、ビス（グリシジルオキシフェニル）フルオレン型エポキシ化合物、ビス（グリシジルオキシフェニル）アダマンタン型エポキシ化合物などが挙げられるが、これらに限られるものではない。これらのエポキシ樹脂は

、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0108] また、1分子中に少なくとも2つのオキシラン基を有する前記エポキシ化合物以外に、 β 位にアルキル基を有するエポキシ基を少なくとも1分子中に2つ含むエポキシ化合物を用いることができ、 β 位がアルキル基で置換されたエポキシ基（より具体的には、 β -アルキル置換グリシジル基など）を含む化合物が特に好ましい。

前記 β 位にアルキル基を有するエポキシ基を少なくとも含むエポキシ化合物は、1分子中に含まれる2個以上のエポキシ基のすべてが β -アルキル置換グリシジル基であってもよく、少なくとも1個のエポキシ基が β -アルキル置換グリシジル基であってもよい。

[0109] 前記オキセタン化合物としては、例えば、1分子内に少なくとも2つのオキセタニル基を有するオキセタン樹脂が挙げられる。

具体的には、例えば、ビス〔（3-メチルー3-オキセタニルメトキシ）メチル〕エーテル、ビス〔（3-エチルー3-オキセタニルメトキシ）メチル〕エーテル、1,4-ビス〔（3-メチルー3-オキセタニルメトキシ）メチル〕ベンゼン、1,4-ビス〔（3-エチルー3-オキセタニルメトキシ）メチル〕ベンゼン、（3-メチルー3-オキセタニル）メチルアクリレート、（3-エチルー3-オキセタニル）メチルアクリレート、（3-メチルー3-オキセタニル）メチルメタクリレート、（3-エチルー3-オキセタニル）メチルメタクリレート又はこれらのオリゴマーあるいは共重合体等の多官能オキセタン類の他、オキセタン基を有する化合物と、ノボラック樹脂、ポリ（*p*-ヒドロキシスチレン）、カルド型ビスフェノール類、カリックスアレーン類、カリックスレゾルシンアレーン類、シルセスキオキサン等の水酸基を有する化合物など、とのエーテル化合物が挙げられ、この他、オキセタン環を有する不飽和モノマーとアルキル（メタ）アクリレートとの共重合体なども挙げられる。

[0110] 前記シアネート化合物としては、例えば、ビスA型シアネート化合物、ビスF型シアネート化合物、クレゾールノボラック型シアネート化合物、フェ

ノールノボラック型シアネート化合物、などが挙げられる。

[0111] また、前記架橋剤として、メラミン又はメラミン誘導体を用いることができる。

該メラミン誘導体としては、例えば、メチロールメラミン、アルキル化メチロールメラミン（メチロール基を、メチル、エチル、ブチルなどでエーテル化した化合物）などが挙げられる。

架橋剤は1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。架橋剤は、保存安定性が良好で、硬化膜（光ないしは熱等のエネルギーによって架橋剤による架橋反応が実施された後における膜）の表面硬度あるいは膜強度自体の向上に有効である点で、メラミン若しくはアルキル化メチロールメラミンが好ましく、ヘキサメチル化メチロールメラミンが特に好ましい。

[0112] 硬化性樹脂組成物は、架橋剤を含んでも含まなくてもよいが、含む場合、架橋剤の含有量は、本発明の硬化性樹脂組成物の全固形分質量に対して、1質量%以上40質量%以下であることが好ましく、3質量%以上20質量%以下であることがより好ましい。

[0113] [9] 硬化促進剤

本発明の硬化性樹脂組成物は、前記エポキシ化合物や前記オキセタン化合物等の架橋剤の熱硬化を促進することを目的に、更に、硬化促進剤を含有してもよい。

硬化促進剤としては、例えば、アミン化合物（例えば、ジシアンジアミド、ベンジルジメチルアミン、4-（ジメチルアミノ）-N,N-ジメチルベンジルアミン、4-メトキシ-N,N-ジメチルベンジルアミン、4-メチル-N,N-ジメチルベンジルアミン等）、4級アンモニウム塩化合物（例えば、トリエチルベンジルアンモニウムクロリド等）、ブロックイソシアネート化合物（例えば、ジメチルアミン等）、イミダゾール誘導体二環式アミン化合物及びその塩（例えば、イミダゾール、2-メチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、4-フェニルイミダゾール、1-シアノエチル-2-フ

エニルイミダゾール、１－（２－シアノエチル）－２－エチル－４－メチルイミダゾール等）、リン化合物（例えば、トリフェニルホスフィン等）、グアナミン化合物（例えば、メラミン、グアナミン、アセトグアナミン、ベンゾグアナミン等）、Ｓ－トリアジン誘導体（例えば、２，４－ジアミノ－６－メタクリロイルオキシエチル－Ｓ－トリアジン、２－ビニル－２，４－ジアミノ－Ｓ－トリアジン、２－ビニル－４，６－ジアミノ－Ｓ－トリアジン・イソシアヌル酸付加物、２，４－ジアミノ－６－メタクリロイルオキシエチル－Ｓ－トリアジン・イソシアヌル酸付加物等）などを用いることができる。硬化促進剤は、メラミン又はジシアンジアミドであることが好ましい。

硬化促進剤は、１種単独で使用してもよく、２種以上を併用してもよい。

硬化性樹脂組成物は、硬化促進剤を含有してもしなくても良いが、含有する場合、硬化促進剤の前記組成物の全固形分に対する含有量は、通常０．０１～１５質量％である。

[0114] [１０] エラストマー

本発明の硬化性樹脂組成物には、更に、エラストマーを含んでいてもよい。

エラストマーを含有させることにより、基材と赤外線カットフィルタとの密着性をより向上させることができるとともに、赤外線カットフィルタの耐熱性、耐熱衝撃性、柔軟性及び強靱性をより向上させることができる。

[0115] 本発明に用いるエラストマーとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、スチレン系エラストマー、オレフィン系エラストマー、ウレタン系エラストマー、ポリエステル系エラストマー、ポリアミド系エラストマー、アクリル系エラストマー、シリコーン系エラストマー等が挙げられる。これらのエラストマーは、ハードセグメント成分とソフトセグメント成分から成り立っており、一般に前者が耐熱性、強度に、後者が柔軟性、強靱性に寄与している。これらの中でも、ポリエステル系エラストマーが、その他素材との相溶性の点で、有利である。

[0116] スチレン系エラストマーとしては、具体的には、タフプレン、ソルプレン

Ｔ、アサヰレンＴ、タフテック（以上、旭化成工業（株）製）、エラストマー（アロン化成製）、クレイトング、過リフレックス（以上、シェルジヤパン社製）、ＪＳＲ－ＴＲ、ＴＳＲ－ＳＩＳ、ダイナロン（以上、日本合成ゴム（株）製）、デソカＳＴＲ（電気化学社製）、クイソタック（日本ゼオン社製）、ＴＰＥ－ＳＢシリーズ（住友化学（株）製）、ラバロン（三菱化学（株）製）、セプトン、ハイアラ（以上、クラレ社製）、スミフレックス（住友ベークライト（株）製）、レオアストマー、アクテイマー（以上、理研ビニル工業社製）等が挙げられる。

[0117] オレフィン系エラストマーの具体例としては、ミラストマー（三井石油化学社製）、ＥＸＡＣＴ（エクソン化学社製）、ＥＮＧＡＧＥ（ダウケミカル社製）、水添アチレン－ブタジエンラバー“ＤＹＮＡＢＯＮ ＨＳＢＲ”（日本合成ゴム社製）、ブタジエン－アクリロニトリル共重合体“ＮＢＲシリーズ”（日本合成ゴム社製）、架橋点を有する両末端カルボキシル基変性ブタジエン－アクリロニトリル共重合体の“ＸＥＲシリーズ”（日本合成ゴム社製）、ポリブタジエンを部分的にエポキシ化したエポキシ化ポリブタジエンの“ＢＦ－１０００”（日本曹達社製）等が挙げられる。

ウレタン系エラストマーの具体例としては、ＰＡＮＤＥＸ Ｔ－２１８５、Ｔ－２９８３Ｎ（以上、ＤＩＣ株式会社製）、シラクトラソフＥ７９０等が挙げられる。

ポリエスチル系エラストマーの具体例としては、ハイトレル（デュボソー東社製）、ペルゾレン（東洋紡績社製）、エスベル（日立化成工業社製）等が挙げられる。

[0118] ポリアミド系エラストマーとして具体的には、ＵＢＥポリアミドエラストマー（宇部興産社製）、ダイアミド（ダイセルケムル社製）、ＰＥＢＡＸ（東社製）、グリロソＥＬＹ（エムスジャパン社製）、ノバミッド（三菱化学社製）、グリラックス（ＤＩＣ株式会社製）等が挙げられる。

[0119] アクリル系エラストマーは、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、メトキシエチルアクリレート、エトキシエチルアクリレート等のアクリル酸

エステルと、グリシジルメタクリレート、アリルグリシジルエーテル等のエポキシ基を有する単量体及び／又はアクリロニトリルやエチレン等のビニル系単量体とを共重合して得られるものである。アクリル系エラストマーとしては、アクリロニトリル－ブチルアクリレート共重合体、アクリロニトリル－ブチルアクリレート－エチルアクリレート共重合体、アクリロニトリル－ブチルアクリレート－グリシジルメタクリレート共重合体等が挙げられる。

[0120] シリコン系エラストマーの具体例としては、KEシリーズ（信越化学社製）、SEシリーズ、CYシリーズ、SHシリーズ（以上、東レダウコーニングシリコン社製）等が挙げられる。

[0121] また、上記のエラストマー以外に、ゴム変性したエポキシ樹脂を用いることができる。ゴム変性したエポキシ樹脂は、例えば、上述のビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、サリチルアルデヒド型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、又はクレゾールノボラック型エポキシ樹脂等の一部又は全部のエポキシ基を、両末端カルボン酸変性型ブタジエン－アクリロニトリルゴム、末端アミノ変性シリコンゴム等で変性することによって得られるものである。

[0122] エラストマーの中でも、せん断密着性及び耐熱衝撃性の観点から、両末端カルボキシル基変性ブタジエン－アクリロニトリル共重合体、ポリエステル系エラストマーである水酸基を有するエスペル（エスペル1612、1620、日立化成工業社製）、エポキシ化ポリブタジエンが好ましい。

[0123] 本発明の硬化性樹脂組成物は、エラストマーを含有してもしなくてもよいが、含有する場合、硬化性樹脂組成物の全固形分質量に対するエラストマーの含有量は、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、固形分中の0.5質量％～30質量％が好ましく、1質量％～10質量％がより好ましく、3質量％～8質量％が特に好ましい。前記含有量が好ましい範囲内であると、せん断接着性及び耐熱衝撃性を更に向上させることが可能となる点で、有利である。

[0124] [11] 界面活性剤

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

[0125] 特に、本発明の硬化性樹脂組成物は、フッ素系界面活性剤を含有することで、塗布液として調製したときの液特性（特に、流動性）がより向上することから、塗布厚の均一性や省液性をより改善することができる。

即ち、フッ素系界面活性剤を含有する硬化性樹脂組成物を適用した塗布液を用いて膜形成する場合においては、被塗布面と塗布液との界面張力を低下させることにより、被塗布面への濡れ性が改善され、被塗布面への塗布性が向上する。このため、少量の液量で数 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点で有効である。

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、硬化性樹脂組成物における溶解性も良好である。

フッ素系界面活性剤としては、例えば、メガファックF-171、同F-172、同F-173、同F-176、同F-177、同F-141、同F-142、同F-143、同F-144、同R-30、同F-437、同F-475、同F-479、同F-482、同F-554、同F-780、同F-781（以上、DIC（株）製）、フロラードFC430、同FC431、同FC171（以上、住友スリーエム（株）製）、サーフロンS-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（以上、旭硝子（株）製）等が挙げられる。

ノニオン系界面活性剤として具体的には、ポリオキシエチレンラウリルエ

ーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレート、ソルビタン脂肪酸エステル（BASF社製のプルロニックL10、L31、L61、L62、10R5、17R2、25R2、テトロニック304、701、704、901、904、150R1、ソルスパス20000（ゼネカ社製）等が挙げられる。

カチオン系界面活性剤として具体的には、フタロシアニン誘導体（商品名：EFKA-745、森下産業（株）製）、オルガノシロキサンポリマーKP341（信越化学工業（株）製）、（メタ）アクリル酸系（共）重合体ポリフロノ.75、No.90、No.95（共栄社油脂化学工業（株）製）、W001（裕商（株）製）等が挙げられる。

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

シリコーン系界面活性剤としては、例えば、東レ・ダウコーニング（株）製「トーレシリコーンDC3PA」、「トーレシリコーンSH7PA」、「トーレシリコーンDC11PA」、「トーレシリコーン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」、「トーレシリコーンSH8400」、モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ社製「TSF-4440」、「TSF-4300」、「TSF-4445」、「TSF-4460」、「TSF-4452」、信越シリコーン株式会社製「KP341」、「KF6001」、「KF6002」、ビックケミー社製「BYK323」、「BYK330」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。

硬化性樹脂組成物は、界面活性剤を含んでも含まなくてもよいが、含む場合、界面活性剤の含有量は、本発明の硬化性樹脂組成物の全固形分質量に対

して、0.001質量%以上1質量%以下であることが好ましく、0.01質量%以上0.1質量%以下であることがより好ましい。

[0126] [12] その他の成分

本発明の硬化性樹脂組成物には、前記必須成分や前記好ましい添加剤に加え、本発明の効果を損なわない限りにおいて、目的に応じてその他の成分を適宜選択して用いてもよい。

併用可能なその他の成分としては、例えば、熱硬化促進剤、熱重合禁止剤、可塑剤などが挙げられ、更に基材表面への密着促進剤及びその他の助剤類（例えば、導電性粒子、充填剤、消泡剤、難燃剤、レベリング剤、剥離促進剤、酸化防止剤、香料、表面張力調整剤、連鎖移動剤など）を併用してもよい。

これらの成分を適宜含有させることにより、目的とする赤外線吸収フィルタの安定性、膜物性などの性質を調整することができる。

前記熱重合禁止剤については、例えば特開2008-250074号公報の段落〔0101〕～〔0102〕に詳細に記載されている。

前記可塑剤については、例えば特開2008-250074号公報の段落〔0103〕～〔0104〕に詳細に記載されている。

前記密着促進剤については、例えば特開2008-250074号公報の段落〔0107〕～〔0109〕に詳細に記載されている。

これら公報に記載の添加剤は、いずれも本発明の硬化性樹脂組成物に使用可能である。

[0127] [13] 溶剤

本発明の硬化性樹脂組成物は溶剤を含有することが好ましい。

溶剤は、特に制限はなく、前記本発明の硬化性樹脂組成物の各成分を均一に溶解或いは分散しうるものであれば、目的に応じて適宜選択することができる。例えば、メタノール、エタノール、ノルマルプロパノール、イソプロパノール、ノルマルブタノール、セカンダリーブタノール、ノルマルヘキサノール等のアルコール類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソ

ブチルケトン、シクロヘキサノン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン等のケトン類；酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸ノルマルアミル、硫酸メチル、プロピオン酸エチル、フタル酸ジメチル、安息香酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、及びメトキシプロピルアセテート等のエステル類；トルエン、キシレン、ベンゼン、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素類；四塩化炭素、トリクロロエチレン、クロロホルム、1, 1, 1-トリクロロエタン、塩化メチレン、モノクロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類；テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、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、1-メトキシ-2-プロパノール、プロピレングリコールモノメチルエーテル等のエーテル類；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホオキサイド、スルホラン等が挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。また、公知の界面活性剤を添加してもよい。

[0128] このようにして得られた本発明の硬化性樹脂組成物は、イメージセンサチップに好適に適用し得る膜厚20 μm 以上の色素含有層を形成し得る観点から、固形分濃度は10～90質量%であることが好ましく、より好ましくは15～90質量%、最も好ましくは20～80質量%である。

[0129] 本発明の硬化性樹脂組成物の用途は、固体撮像素子基板の受光側における近赤外線遮光膜としての色素含有層用（例えば、ウエハーレベルレンズに対する近赤外線遮光膜としての色素含有層用など）、固体撮像素子基板の裏面側（受光側とは反対側）における近赤外線遮光膜としての色素含有層用、赤外線カットフィルタにおける近赤外線遮光膜としての色素含有層用などを挙げることができ、固体撮像素子基板の受光側における近赤外線遮光膜としての色素含有層用であることが好ましい。

本発明の硬化性樹脂組成物は、イメージセンサチップ用途で膜厚20 μm 以上の色素含有層を形成し得る厚膜形成性と均一塗布性の観点から、組成物の粘度は1 $\text{mPa} \cdot \text{s}$ 以上1000 $\text{Pa} \cdot \text{s}$ 以下が好ましく、10 $\text{mPa} \cdot$

s以上1000Pa・s以下が好ましい。塗布方法がスピンコート、あるいはスリットコートの場合は、組成物の粘度は1mPa・s以上500mPa・s以下が好ましく、10mPa・s以上500mPa・s以下がより好ましく、20mPa・s以上100mPa・s以下が最も好ましい。塗布方法がスクリーン印刷の場合は、組成物の粘度は1Pa・s以上1000Pa・s以下が好ましく、5Pa・s以上200Pa・s以下が最も好ましい。更に、アプリケーション塗布の場合は、組成物の粘度は10mPa・s以上1Pa・s以下が好ましく、300mPa・s以上700mPa・s以下が最も好ましい。

[0130] 前記色素含有層の形成方法としては、支持体上に、本発明の硬化性樹脂組成物（組成物における固形分が上記溶剤に溶解、乳化又は分散させてなる塗布液）を直接塗布し、乾燥させることにより形成する方法が挙げられる。

硬化性樹脂組成物（塗布液）を支持体上に塗布する方法は、例えば、アプリケーション、スピンコーター、スリットスピンコーター、スリットコーター、スクリーン印刷等を用いることにより実施できる。なお、アプリケーション塗布とは、基板に塗布液を滴下したのち、アプリケーションと呼ばれる棒状の器具（基板と棒の間に数百 μ mの隙間がある）で塗布液を基板上に塗り広げる塗布方法を意味する。

また、塗膜の乾燥条件としては、各成分、溶媒の種類、使用割合等によっても異なるが、通常60℃～150℃の温度で30秒間～15分間程度である。

[0131] 支持体は、固体撮像素子基板であっても、固体撮像素子基板の受光側に設けられた別の基板（例えば後述のガラス基板30）であっても、固体撮像素子基板における受光側に設けられた低屈折率層等の層であっても良い。

特に、前記色素含有層と支持体との間の密着性の観点から、色素含有層を形成する工程の前に、前記色素含有層と接する表面（例えば、ガラス基板及び固体撮像素子基板等の支持体の表面）を親水化処理する工程を含むことが好ましい。

前記親水化処理としては特に制限はないが、下記方法 1 及び 2 等が挙げられ、下記方法 1 であることが好ましい。

方法 1 : U-621 (日立ハイテクノロジーズ社製) を用いて、プラズマアッシング処理することが好ましい。この場合、Ar 流量 500~2000 ml/分、O₂ 流量 1~50 ml/分、圧力 0.1~50 Pa の条件で実施することが好ましい。時間は 3~300 秒間が好ましい。

方法 2 : 200W の低圧水銀ランプで 3 分間の UV オゾン処理を行う。

[0132] 前記色素含有層の膜厚としては、イメージセンサチップに好適に適用し得る観点から、20 μ m 以上が好ましく、20 μ m~300 μ m がより好ましく、20 μ m~200 μ m が更に好ましく、30 μ m~150 μ m が特に好ましく、40 μ m~120 μ m が最も好ましい。膜厚は使用する色素によって適宜調整されるが、このように厚く塗布することで、使用する色素の種類が限定されずに所望の赤外線カット機能を達成することができる。

また、色素含有層は多層から構成されていてもよい。例えば、第 1 の色素含有層には銅錯体を含むさせ (銅錯体含有層)、第 2 の色素含有層には銅錯体と異なる色素 (好ましくはピロロピロール色素) を含むさせる。このときの銅錯体含有層の膜厚は上述した厚膜の構成とすることが好ましく、50 μ m 以上とすることがより好ましい。また第 2 の色素含有層の膜厚は、10 μ m 以下が好ましく、5 μ m 以下がより好ましく、3 μ m 以下が特に好ましい。異なる 2 種類の色素を併用することで、所望の波長の光を遮光することができ、また第 2 の色素含有層を銅錯体含有層で覆うことで、第 2 の色素含有層の色素の耐熱性が不十分であって、リフロー工程に耐えることができる。

[0133] 本発明の硬化性樹脂組成物を用いて色素含有層を形成する方法は、その他の工程を含んでも良い。

前記その他の工程としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、基材の表面処理工程、前加熱工程 (プリバーク工程)、硬化処理工程、後加熱工程 (ポストバーク工程) などが挙げられる。

<前加熱工程・後加熱工程>

前加熱工程及び後加熱工程における加熱温度は、通常、 $80^{\circ}\text{C}\sim 200^{\circ}\text{C}$ であり、 $90^{\circ}\text{C}\sim 150^{\circ}\text{C}$ であることが好ましい。

前加熱工程及び後加熱工程における加熱時間は、通常、 $30\text{秒}\sim 240\text{秒}$ であり、 $60\text{秒}\sim 180\text{秒}$ であることが好ましい。

<硬化処理工程>

硬化処理工程は、必要に応じ、形成された前記膜に対して硬化処理を行う工程であり、この処理を行うことにより、色素含有層の機械的強度が向上する。

前記硬化処理工程としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、全面露光処理、全面加熱処理などが好適に挙げられる。ここで、本発明において「露光」とは、各種波長の光のみならず、電子線、X線などの放射線照射をも包含する意味で用いられる。

露光は放射線の照射により行うことが好ましく、露光に際して用いることができる放射線としては、特に、電子線、KrF、ArF、g線、h線、i線等の紫外線や可視光が好ましく用いられる。好ましくは、KrF、g線、h線、i線が好ましい。

露光方式としては、ステッパ露光や、高圧水銀灯による露光などが挙げられる。

露光量は $5\text{mJ}/\text{cm}^2\sim 3000\text{mJ}/\text{cm}^2$ が好ましく $10\text{mJ}/\text{cm}^2\sim 2000\text{mJ}/\text{cm}^2$ がより好ましく、 $50\text{mJ}/\text{cm}^2\sim 1000\text{mJ}/\text{cm}^2$ が最も好ましい。

[0134] 全面露光処理の方法としては、例えば、形成された前記膜の全面を露光する方法が挙げられる。硬化性樹脂組成物が重合性化合物を含有する場合、全面露光により、上記組成物より形成される膜中の重合成分の硬化が促進され、前記膜の硬化が更に進行し、機械的強度、耐久性が改良される。

前記全面露光を行う装置としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、超高圧水銀灯などのUV露光機が好適に挙げられる。

[0135] また、全面加熱処理の方法としては、形成された前記膜の全面を加熱する方法が挙げられる。全面加熱により、パターンの膜強度が高められる。

全面加熱における加熱温度は、 $120^{\circ}\text{C} \sim 250^{\circ}\text{C}$ が好ましく、 $120^{\circ}\text{C} \sim 250^{\circ}\text{C}$ がより好ましい。該加熱温度が 120°C 以上であれば、加熱処理によって膜強度が向上し、 250°C 以下であれば、前記膜中の成分の分解が生じ、膜質が弱く脆くなることを防止できる。

全面加熱における加熱時間は、3分～180分が好ましく、5分～120分がより好ましい。

全面加熱を行う装置としては、特に制限はなく、公知の装置の中から、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ドライオーブン、ホットプレート、IRヒーターなどが挙げられる。

上記した本発明の硬化性樹脂組成物を用いて得られる色素含有層は、本発明の硬化性樹脂組成物より形成されているので、波長 700nm 付近の近赤外領域における遮光性（近赤外線遮蔽性）が高く、可視光領域における透光性（可視光線透過性）が高い。

イメージセンサチップに色素含有層を形成する際には、更に、イメージセンサ上の表面を親水処理してもよい。これにより、色素含有層の密着力が向上する。

親水処理は、U-621（日立ハイテクノロジーズ社製）を用いてプラズマアッシング処理することが好ましい。この場合、Ar流量 $500 \sim 2000\text{ml}/\text{分}$ 、 O_2 流量 $1 \sim 50\text{ml}/\text{分}$ 、圧力 $0.1 \sim 50\text{Pa}$ の条件で実施することが好ましい。時間は3～300秒間が好ましい。

[0136] <カメラモジュール>

本発明は、固体撮像素子基板と、前記固体撮像素子基板の受光側に配置された色素含有層とを有するカメラモジュールにも関する。

[0137] 以下、本発明の好ましい実施形態の1つに係るカメラモジュールを、図1及び図2を参照しながら説明するが、本発明は以下の具体例によって限定されることはない。

なお、図 1 及び図 2 にわたり、共通する部分には共通する符号を付す。

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

[0138] 図 1 は、イメージセンサチップを備えたカメラモジュールの構成を示す概略断面図である。

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

詳細には、カメラモジュール 200 は、シリコン基板の第 1 の主面に撮像素子部を備えた固体撮像素子基板 100 と、固体撮像素子基板 100 の上に設けられた色素含有層 42 と、色素含有層 42 の上方に配置されるガラス基板 30（光透過性基板）と、ガラス基板 30 の上方に配置される赤外線反射膜 35 と、ガラス基板 30 の上方に配置され内部空間に撮像レンズ 40 を有するレンズホルダー 50 と、固体撮像素子基板 100 及びガラス基板 30 の周囲を囲うように配置された遮光兼電磁シールド 44 と、を備えて構成されている。各部材は、接着剤 20（図 1 には不図示）、45 により接着されている。

カメラモジュール 200 では、外部からの入射光 100 が、撮像レンズ 40、赤外線反射膜 35、ガラス基板 30、色素含有層 42 を順次透過した後、固体撮像素子基板 100 の撮像素子部に到達するようになっている。

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

[0139] 図 2 は、図 1 中の固体撮像素子基板 100 を拡大した断面図である。

固体撮像素子基板 100 は、基体であるシリコン基板 10、撮像素子 12、層間絶縁膜 13、ベース層 14、赤色のカラーフィルタ 15 R、緑色のカラーフィルタ 15 G、青色のカラーフィルタ 15 B、オーバーコート 16、高屈折率層（マイクロレンズ）17、低屈折率層 46、遮光膜 18、絶縁膜

２２、金属電極２３、ソルダレジスト層２４、内部電極２６、及び素子面電極２７を備えて構成されている。

但し、ソルダレジスト層２４は省略されていてもよい。

[0140] まず、固体撮像素子基板１００の第１の主面側（受光側）の構成を中心に説明する。

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

撮像素子部における撮像素子１２上には層間絶縁膜１３が形成されており、層間絶縁膜１３上にはベース層１４が形成されている。更にベース層１４上には、撮像素子１２に対応するように、赤色のカラーフィルタ１５Ｒ、緑色のカラーフィルタ１５Ｇ、青色のカラーフィルタ１５Ｂ（以下、これらをまとめて「カラーフィルタ１５」ということがある）がそれぞれ配置されている。

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

カラーフィルタ１５上にはオーバーコート１６が形成され、オーバーコート１６上には撮像素子１２（カラーフィルタ１５）に対応するように高屈折率層１７が形成されている。

そして、高屈折率層１７の上には、前記低屈折率層４６が設けられている。

[0141] また、第１の主面側の撮像素子部の周辺は、周辺回路（不図示）及び内部電極２６が設けられており、内部電極２６は、周辺回路を介して撮像素子１２と電氣的に接続されている。

更に、内部電極２６上には、層間絶縁膜１３を介して素子面電極２７が形成されている。内部電極２６と素子面電極２７間の層間絶縁膜１３内には、

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

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

[0142] 固体撮像素子基板 100 の第 1 の主面側において、撮像素子部の周辺には接着剤 20 が設けられ、この接着剤 20 を介し、固体撮像素子基板 100 とガラス基板 30 とが接着される。

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

次に、固体撮像素子基板 100 の第 2 の主面側の構成を中心に説明する。

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

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

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

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

更に、第 2 の主面側には、ソルダレジスト層 24 が形成された第 2 の主面

上を覆い、かつ、該金属電極 23 上の 1 部が露出する開口部を有する遮光膜 18 が設けられている。

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

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

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

[0143] 以上、固体撮像素子基板 100 の構成について説明したが、特開 2009-158863 号公報中段落 0033～0068 に記載の方法や、特開 2009-99591 号公報中段落 0036～0065 に記載の方法など、公知の方法により形成できる。

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

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

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

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

ソルダレジスト層 24 は、例えばフェノール系樹脂、あるいはポリイミド系樹脂、アミン系樹脂を含む公知のソルダレジストを用い、フォトリソグラフィーにより形成されることが好ましい。

ハンダボール 60 は、例えば、直径 100 μm～1000 μm（好ましく

は直径 $150\mu\text{m}\sim700\mu\text{m}$ の球状に形成する。

内部電極26及び素子面電極27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23は、Cu、Au、Al、Ni、W、Pt、Mo、Cu化合物、W化合物、Mo化合物等の金属電極として形成する。金属電極23は、単層構成でも2層以上からなる積層構成であってもよい。金属電極23の膜厚は、例えば、 $0.1\mu\text{m}\sim20\mu\text{m}$ (好ましくは $0.1\mu\text{m}\sim10\mu\text{m}$) とする。シリコン基板10としては特に限定されないが、基板裏面を削ることによって薄くしたシリコン基板を用いることができる。基板の厚さは限定されないが、例えば、厚み $20\mu\text{m}\sim200\mu\text{m}$ (好ましくは $30\sim150\mu\text{m}$) のシリコンウエハーを用いる。

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

[0144] 以上、カメラモジュールの一実施形態について図1及び図2を参照して説明したが、前記一実施形態は図1及び図2の形態に限られるものではない。

また本発明は、ガラス基板等の光透過性基板上に近赤外線遮光膜としての前記色素含有層を有してなる赤外線カットフィルタにも関する。

本発明の赤外線カットフィルタは、光透過性基板上に近赤外線遮光膜として2層以上の色素含有層を有してなる赤外線カットフィルタであってもよい。

例えば、銅錯体を含有する第1の色素含有層と、ピロロピロール色素を含有する第2の色素含有層とを有する赤外線カットフィルタは、リフロー工程における耐熱性の観点から好ましい。

2層以上の色素含有層を有してなる赤外線カットフィルタは、波長 $600\sim850\text{nm}$ の範囲内に極大吸収波長を有する色素を含有する硬化性樹脂組成物を用いて塗布・乾燥、後記の硬化を行って色素含有層を形成した後、前記色素とは異なるが波長 $600\sim850\text{nm}$ の範囲内に極大吸収波長を有し

ていてもよい色素を含有する硬化性樹脂組成物を用いて形成することができる。

本発明の赤外線カットフィルタは、半田リフロー工程に供することができる。

半田リフロー工程によりカメラモジュールを製造することによって、半田付けを行うことが必要な電子部品実装基板等の自動実装化が可能となり、半田リフロー工程を用いない場合と比較して、生産性を格段に向上することができる。更に、自動で行うことができるため、低コスト化を図ることもできる。半田リフロー工程に供される場合、250～270℃程度の温度にさらされることとなるため、赤外線カットフィルタは、半田リフロー工程に耐え得る耐熱性（以下、「耐半田リフロー性」ともいう。）を有することが好ましい。

本明細書中で、「耐半田リフロー性を有する」とは、250℃で5分間の加熱を行う前後で赤外線カットフィルタとしての特性を保持することをいう。より好ましくは、260℃で5分間の加熱を行う前後で特性を保持することである。更に好ましくは、270℃で3分間の加熱を行う前後で特性を保持することである。耐半田リフロー性を有しない場合には、上記条件で保持した場合に、赤外線カットフィルタの赤外線吸収能が低下したり、膜としての機能が不十分となる場合がある。

また本発明は、リフロー処理する工程を含む、カメラモジュールの製造方法にも関する。

本発明の赤外線カットフィルタは、リフロー工程があっても、近赤外線吸収能が維持されるので、小型軽量・高性能化されたカメラモジュールの特性を損なうことがない。

上述したように半田リフロー工程による場合、リフロー炉は熱風や遠赤外線等によって加熱されることから、赤外線カットフィルタには、リフロー温度に対応できる耐熱性が要求されることになる。

[0145] <イメージセンサチップとその製造方法>

本発明は、上記カメラモジュールに好適に使用され得るイメージセンサチップとその製造方法にも関する。

図3（a）及び（b）はいずれも、本発明のイメージセンサチップの製造方法の態様を示す概略断面図である。

図3（a）及び（b）に示すように、本発明のイメージセンサチップの製造方法は、前述の硬化性樹脂組成物を固体撮像素子基板100（図3においては該基板中の平坦化膜46）上に塗布し色素含有層42を形成する工程と、該色素含有層42上に、赤外線反射膜35を有するガラス基板30を接着する工程とを有する。

特に本発明のイメージセンサチップの製造方法において、前記色素含有層42と固体撮像素子基板100との間の密着性の観点から、前述の固体撮像素子基板100上に色素含有層42を形成する工程の前に、固体撮像素子基板100の表面（図3においては該基板中の平坦化膜46の表面）を親水化処理する工程を含むことが好ましい。

前記親水化処理としては特に制限はないが、前記方法1及び2等が挙げられる。

上記本発明のイメージセンサチップの製造方法によれば、固体撮像素子基板100（図3においては該基板中の低屈折率層46）、色素含有層42、及び赤外線反射膜35を有するガラス基板30を具備し、それらが間に空気層を挟まずに密着しているイメージセンサチップを製造することができる。

本発明のイメージセンサチップの製造方法において、図3（a）に示した態様のように、ガラス基板30の赤外線反射膜35が形成されていない面を色素含有層42上に接着してもよいし、図3（b）に示した態様のように、ガラス基板30の赤外線反射膜35が形成された面を色素含有層42上に接着してもよい。

図3（a）に示した本発明のイメージセンサチップの製造方法の態様によれば、色素含有層42とは反対側のガラス基板30の面上に赤外線反射膜35を有するイメージセンサチップを製造することができる。

図3（b）に示した本発明のイメージセンサチップの製造方法の態様によれば、色素含有層42とガラス基板30との間に赤外線反射膜35を有するイメージセンサチップを製造することができる。

[0146] 本発明において、近赤外線遮光膜としての色素含有層42、ガラス基板30及び赤外線反射膜35を含有する積層体が赤外線カットフィルタとして機能し得る。

本発明において、前記赤外線反射膜35としては、特に制限はないが、誘電体多層膜であることが好ましい。本発明に用いられる誘電体多層膜は、近赤外線を反射及び／又は吸収する能力を有する膜である。

本発明において、図3（a）に示した態様のように、固体撮像素子基板100（図3においては該基板中の低屈折率層46）上に、前述の硬化性樹脂組成物から形成される色素含有層42、ガラス基板30、赤外線反射膜35としての誘電体多層膜が該順に連続して設けられ積層体を形成していてもよい、図3（b）に示した態様のように、色素含有層42、赤外線反射膜35としての誘電体多層膜、ガラス基板30が該順に連続して設けられ積層体を形成していてもよい。

[0147] 誘電体多層膜の材料としては、例えばセラミックを用いることができる。光の干渉の効果を利用した近赤外線カットフィルタを形成するためには、屈折率の異なるセラミックを2種以上用いることが好ましい。

あるいは、近赤外域に吸収を有する貴金属膜を近赤外線カットフィルタの可視光の透過率に影響のないよう、厚みと層数を考慮して用いることも好ましい。

誘電体多層膜としては具体的には、高屈折率材料層と低屈折率材料層とを交互に積層した構成を好適に用いることができる。

高屈折率材料層を構成する材料としては、屈折率が1.7以上の材料を用いることができ、屈折率の範囲が通常は1.7～2.5の材料が選択される。

この材料としては、例えば、酸化チタン（チタニア）、酸化ジルコニウム

、五酸化タンタル、五酸化ニオブ、酸化ランタン、酸化イットリウム、酸化亜鉛、硫化亜鉛、酸化インジウムや、これら酸化物を主成分とし酸化チタン、酸化錫及び／又は酸化セリウムなどを少量含有させたものが挙げられる。これらの中でも、酸化チタン（チタニア）が好ましい。

低屈折率材料層を構成する材料としては、屈折率が1.6以下の材料を用いることができ、屈折率の範囲が通常は1.2～1.6の材料が選択される。

この材料としては、例えば、シリカ、アルミナ、フッ化ランタン、フッ化マグネシウム及び六フッ化アルミニウムナトリウムが挙げられる。これらの中でも、シリカが好ましい。

これら高屈折率材料層及び低屈折率材料層の各層の厚みは、通常、遮断しようとする赤外線波長 λ （nm）の $0.1\lambda \sim 0.5\lambda$ の厚みである。厚みが上記範囲外になると、屈折率（ n ）と膜厚（ d ）との積（ $n \times d$ ）が $\lambda/4$ で算出される光学的膜厚と大きく異なって反射・屈折の光学的特性の関係が崩れてしまい、特定波長の遮断・透過をコントロールしにくい傾向にある。

また、誘電体多層膜における積層数は、好ましくは5～50層であり、より好ましくは10～45層である。

誘電体多層膜の形成方法としては、特に制限はないが、例えば、CVD法、スパッタ法、真空蒸着法などにより、高屈折率材料層と低屈折率材料層とを交互に積層した誘電体多層膜を形成し、これを前記膜に接着剤で張り合わせる方法、前記膜上に、直接、CVD法、スパッタ法、真空蒸着法などにより、高屈折率材料層と低屈折率材料層とを交互に積層した誘電体多層膜を形成する方法を挙げることができる。

更に、誘電体多層膜を蒸着した際に基板にソリが生じてしまう場合には、これを解消するために、基板両面へ誘電体多層膜を蒸着する、基板の誘電体多層膜を蒸着した面に紫外線等の放射線を照射する等の方法をとることができる。なお、放射線を照射する場合、誘電体多層膜の蒸着を行いながら照射し

てもよいし、蒸着後別途照射してもよい。

[0148] 本発明のイメージセンサチップの製造方法において、ガラス基板 30 が更に反射防止膜を有していてもよい（図 3 において図示せず）。

例えば、ガラス基板 30 の一方の面上に赤外線反射膜 35 を存在させ、他方の面上に反射防止膜を存在させることができる。

ガラス基板 30 に更に反射防止膜を有させることにより、固体撮像素子基板 100、色素含有層 42、及び赤外線反射膜 35 を有するガラス基板 30 を具備するイメージセンサチップの最表面に反射防止膜を更に有させることができる。

[0149] 本発明に用いられる反射防止膜は、可視光の反射を防止、又は低減させるものであれば、特に限定されるものではない。

反射防止膜は、例えば、前記誘電体多層膜で説明した高屈折率材料と低屈折率材料とを、CVD法、スパッタ法、真空蒸着法などで積層数 1～5 層に積層することで形成することができる。ほかに、ガラス基板 30 の表面に熱及び／又はUV硬化性材料を塗布した後、金型等を用いて、この材料に数十～数百 nm オーダーの円錐形等の微細形状を転写し、更に熱及び／又はUVによりこの材料を硬化させ、反射防止膜を形成する方法、又は、屈折率の異なるゾルゲル材料（アルコキシド等を加水分解、重合させ、コロイド状にしたものを溶液中に分散させた材料）を塗布し、積層して反射防止膜を形成する方法（ウェット塗布）を用いることができる。なお、ゾルゲル材料を用いる場合、通常、熱を用いて硬化させるが、エネルギー線（例えば紫外線等）を用いて、縮合触媒となる酸等を発生させ硬化させる、いわゆる光硬化によって反射防止膜を形成させてもよい（特開 2000-109560 号公報、特開 2000-1648 号公報）。

なかでも、誘電体多層膜を形成する際に用いる材料、設備をそのまま使用できる点から、前記誘電体多層膜を形成するのと同様の方法で反射防止膜を形成する方法、又は、生産性の向上の点から、前記のウェット塗布により反射防止膜を形成する方法を好適に用いることができる。

反射防止膜の厚みは、本発明の効果を損なわない限り特に制限されないが、好ましくは $0.01 \sim 1.0 \mu\text{m}$ 、更に好ましくは $0.05 \sim 0.5 \mu\text{m}$ である。

また、上述した前記赤外線反射膜35や反射防止膜としては、特開2013-68688の0083欄以降の実施例で使用されている誘電体多層膜や反射防止膜も使用することができる。

実施例

[0150] 以下、本発明の実施例を説明するが、本発明は、これらの実施例に何ら限定されるものではない。なお、特に断りのない限り、「部」、「%」は質量基準である。

また、以下の実施例における粘度の測定は、粘度測定装置：RE85L形粘度計（東機産業株式会社）を用い、下記条件で行った。

ロータ：RE85L形粘度計用標準コーンロータ $1^{\circ}34' \times R24$

回転数：被測定物の粘度により $0.5 \sim 100 \text{ rpm}$ に任意設定

測定温度： 25°C

[0151] <硬化性樹脂組成物の調製>

（実施例1）

下記組成成分を攪拌機で混合し、実施例1の硬化性樹脂組成物を調製した。

[0152] ・フタロシアニン系色素A（日本触媒製 Excolor TX-EX 720；極大吸収波長（ λ_{max} ）= 720 nm （膜））

0.5質量部

・下記重合性化合物1 2.5質量部

・下記重合性化合物2 2.5質量部

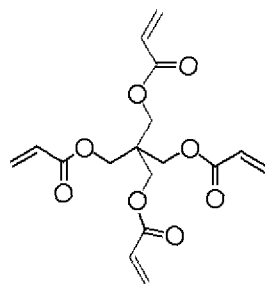
・プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）

49.5質量部

重合性化合物1

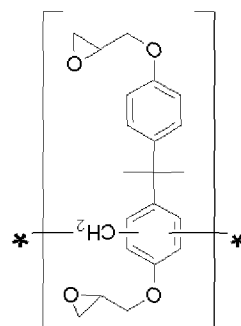
[0153]

[化11]



[0154] 重合性化合物 2

[0155] [化12]



[0156] (実施例 2)

0.5質量部のフタロシアニン系色素Aに代えて、0.25質量部の上記フタロシアニン系色素Aと、0.25質量部のフタロシアニン系色素B（日本触媒製 EXCOLOR TX-EX 708K；極大吸収波長（ λ_{max} ）=755nm（膜））とを用いた以外は、実施例1と同様とすることにより、実施例2の硬化性樹脂組成物を調製した。

(実施例 3)

0.5質量部のフタロシアニン系色素Aに代えて、0.25質量部の上記フタロシアニン系色素Aと、0.25質量部のシアニン系色素（ダイトークミックス社製 Daito Chromix 1371F；極大吸収波長（ λ_{max} ）=805nm（膜））とを用いた以外は、実施例1と同様とすることにより、実施例3の硬化性樹脂組成物を調製した。

(実施例 4)

0.5質量部のフタロシアニン系色素Aに代えて、0.25質量部の上記フタロシアニン系色素Aと、0.05質量部のクアテリル系色素（BAS

F社製 Lumogen IR765；極大吸収波長 (λ_{max}) = 705 nm (膜)) とを用いた以外は、実施例1と同様とすることにより、実施例4の硬化性樹脂組成物を調製した。

(実施例5)

0.5質量部のフタロシアニン系色素Aに代えて、0.5質量部のフタロシアニン系色素B (日本触媒製 Excolor TX-EX 708K；極大吸収波長 (λ_{max}) = 755 nm (膜)) とを用いた以外は、実施例1と同様とすることにより、実施例5の硬化性樹脂組成物を調製した。

[0157] (実施例6)

0.5質量部のフタロシアニン系色素Aに代えて、0.25質量部のフタロシアニン系色素B (日本触媒製 Excolor TX-EX 708K；極大吸収波長 (λ_{max}) = 755 nm (膜)) と0.25質量部のシアニン系色素 (ダイトケミックス社製 Daito chmix 1371F；極大吸収波長 (λ_{max}) = 805 nm (膜)) とを用いた以外は、実施例1と同様とすることにより、実施例6の硬化性樹脂組成物を調製した。

(実施例7)

0.5質量部のフタロシアニン系色素Aに代えて、0.25質量部のフタロシアニン系色素B (日本触媒製 Excolor TX-EX 708K；極大吸収波長 (λ_{max}) = 755 nm (膜)) と0.25質量部のクアテリレン系色素 (BASF社製 Lumogen IR765；極大吸収波長 (λ_{max}) = 705 nm (膜)) とを用いた以外は、実施例1と同様とすることにより、実施例7の硬化性樹脂組成物を調製した。

(実施例8)

0.5質量部のフタロシアニン系色素Aに代えて、0.5質量部のシアニン系色素 (ダイトケミックス社製 Daito chmix 1371F；極大吸収波長 (λ_{max}) = 805 nm (膜)) とを用いた以外は、実施例1と同様とすることにより、実施例8の硬化性樹脂組成物を調製した。

(実施例9)

0.5質量部のフタロシアニン系色素Aに代えて、0.25質量部のシアニン系色素（ダイトケミックス社製 Daito chemix 1371 F；極大吸収波長（ λ_{max} ）＝805nm（膜））と0.25質量部のクアテリレン系色素（BASF社製 Lumogen IR765；極大吸収波長（ λ_{max} ）＝705nm（膜））とを用いた以外は、実施例1と同様とすることにより、実施例9の硬化性樹脂組成物を調製した。

（実施例10）

0.5質量部のフタロシアニン系色素Aに代えて、0.5質量部のクアテリレン系色素（BASF社製 Lumogen IR765；極大吸収波長（ λ_{max} ）＝705nm（膜））を用いた以外は、実施例1と同様とすることにより、実施例10の硬化性樹脂組成物を調製した。

[0158]（実施例11）

2.5質量部の重合性化合物1に代えて、2.5質量部のアロニックスM-305（東亜合成株式会社製）を用いた以外は、実施例1と同様とすることにより、実施例11の硬化性樹脂組成物を調製した。

（実施例12）

2.5質量部の重合性化合物2に代えて、2.5質量部のサイクロマーPACA230AA（ダイセル化学工業株式会社製）を用いた以外は、実施例1と同様とすることにより、実施例12の硬化性樹脂組成物を調製した。

（実施例13）

2.5質量部の重合性化合物1及び2.5質量部の重合性化合物2に代えて、それぞれ、2.5質量部のアロニックスM-305（東亜合成株式会社製）及び2.5質量部のサイクロマーPACA230AA（ダイセル化学工業株式会社製）を用いた以外は、実施例1と同様とすることにより、実施例13の硬化性樹脂組成物を調製した。

（実施例14）

49.5質量部のPGMEAに代えて、49.5質量部のプロピレングリ

コールモノメチルエーテル（PGME）を用いた以外は、実施例１と同様とすることにより、実施例１４の硬化性樹脂組成物を調製した。

[0159] ＜イメージセンサチップの製造＞

まず、画素受光部ピッチ $2.0\mu\text{m}$ 、画素数 2592 個（ X 軸方向） $\times 1944$ 個（ Y 軸方向）のフォトダイオード（受光部サイズ $1.0\mu\text{m} \times 1.0\mu\text{m}$ ）からなり、基板に一定の配置ピッチで２次元配置された複数の受光素子と、 $A1$ からなる配線層と遮光層を有する絶縁層（酸化珪素）と、パッシベーション層（窒化珪素）と、導波路（窒化珪素）とを備えたCMOSセンサーを形成したウェハを用意した。このCMOSセンサーでは、パッシベーション層の厚みを $0.3\mu\text{m}$ 、パッシベーション層と導波路との間に介在する絶縁層の厚みを $0.3\mu\text{m}$ 、導波路の厚みが $2.1\mu\text{m}$ とした。導波路の入口平面寸法は $1.5\mu\text{m} \times 1.5\mu\text{m}$ 、出口平面寸法はフォトダイオード寸法と同じく $1.0\mu\text{m} \times 1.0\mu\text{m}$ とした。また、パッシベーション層、絶縁層、導波路の屈折率を分光エリプソメータにより測定した結果、パッシベーション層の屈折率は 2.0 、絶縁層の屈折率は 1.46 、導波路の屈折率は 1.88 、導波路の外側の絶縁層の屈折率は 1.46 であった。なお、屈折率の値は、以降も含めて、特に波長に指定のない限り、波長 550nm での値である。

[0160] （下平坦化層の形成）

パッシベーション層上に、光硬化型アクリル系透明樹脂材料（富士フイルムエレクトロニクスマテリアルズ（株）製CT-2020L）をスピン塗布し、次いで、プリベーク、紫外線全面露光、ポストベークを行って下平坦化層（厚み $0.3\mu\text{m}$ ）を形成した。この下平坦化層について、上記と同様に屈折率を測定した結果、 1.56 であった。

[0161] （カラーフィルタの形成）

ネガ型感光性の赤色材料（R用材料）、緑色材料（G用材料）、青色材料（B用材料）として以下の材料を用意した。

R用材料：富士フイルムエレクトロマテリアルズ（株）製SR-40

00L

G用材料：富士フイルムエレクトロマテリアルズ（株）製SG-40

00L

B用材料：富士フイルムエレクトロマテリアルズ（株）製SB-40

00L

G、R、Bの形成順序に、上記材料をスピン塗布し、プリベーク、1/5縮小型のi線ステッパーによる露光、現像、ポストベークを行って、カラーフィルタ（膜厚0.8 μ m）を形成した。すなわち、まず、下平坦化層上にG用材料を塗布し、露光、現像した後、ポストベーク（220℃、10分間）を行って、市松模様状に緑色フィルタを形成した。次に、この緑色フィルタを被覆するようにR用材料を塗布し、フォトリソを用いて露光、現像した後、ポストベーク（220℃、10分間）を行って赤色フィルタを形成した。次いで、赤色フィルタ、緑色フィルタを被覆するようにB用材料を塗布し、フォトリソを用いて露光、現像した後、ポストベーク（220℃、10分間）を行って、青色フィルタを形成した。

なお、現像液として、富士フイルムエレクトロマテリアルズ（株）製CD-2000の50%希釈液を使用した。

形成したカラーフィルタの各色フィルタについて、上記と同様に屈折率を測定した結果、赤色フィルタの屈折率は1.59（波長620nm）、緑色フィルタの屈折率は1.60（波長550nm）、青色フィルタの屈折率は1.61（波長450nm）であった。

[0162]（上平坦化層の形成）

カラーフィルタ上に、光硬化型アクリル系透明樹脂材料（富士フイルムエレクトロマテリアルズ（株）製CT-2020L）をスピン塗布し、次いで、プリベーク、紫外線全面露光、ポストベークを行って上平坦化層を形成した。形成した上平坦化層の厚みは0.3 μ mであり、上記と同様に測定した屈折率は1.56であった。

[0163]（マイクロレンズの形成）

上平坦化層に、マイクロレンズ材料としてJSR（株）製MFR401Lをスピン塗布し、プリベーク、1/5縮小型のi線ステッパーによる露光、現像、後露光、ポストベークによるメルトフローを行って、マイクロレンズ（高さ0.675 μ m）を形成した。形成したマイクロレンズの屈折率を上記と同様に測定した結果、1.61であった。なお、現像液として、TMAH（テトラメチルアンモニウムヒドロキシド）の1.19質量%液を使用した。

[0164] 次に、ボンディングパッド部の窓開けを行った。すなわち、ポジレジスト（住友化学（株）製i線用ポジレジストPF1-27）をスピン塗布し、次いで、プリベーク後、ボンディングパッド部及びスクライブ部に対応するパターンを有するフォトマスクを用いて露光、現像を行った。これにより、ボンディングパッド部及びスクライブ部に開口を有するレジストパターンが形成され、このレジストパターンをマスクとして酸素アッシングを行って、当該箇所上の平坦化層をエッチング除去した。次いで、レジスト剥離液を用いてポジレジストを除去した。

[0165] <色素含有層の作成>

得られた固体撮像素子上に、実施例1～14の硬化性樹脂組成物の各々を用いて、スリットコート法（YOSHIMITSU SEIKI ベーカー アプリケーター YBA-3型、スリット幅250 μ mに調整）を用いて塗布膜を形成し、次いで、100℃2分の前加熱を行った後、140℃10分の後加熱を行った。膜厚約100 μ mの色素含有層を得た。

またガラス基板上に、蒸着温度200℃で近赤外線を反射する誘電体多層膜〔シリカ（SiO₂：膜厚20～250nm）層とチタニア（TiO₂：膜厚70～130nm）層とが交互に積層されてなるもの、積層数44〕を形成した誘電体多層膜付きガラス基板を得た。多層蒸着膜の総厚はいずれも約5.5 μ mであった。

そのガラス基板を色素含有層上に接着剤を用いて貼り付けた。

次いで、ウェハのダイシングを行い、パッケージ組立を行って、本発明の

固体撮像素子を作製した。

[0166] <イメージセンサチップの評価>

(入射角依存性の測定及び評価)

このように作製した固体撮像素子にカメラレンズを組み合わせ、有効撮像領域の中（主光線入射角度 0° ）での感度を100%としたときの、主光線入射角度が 5° 、 10° 、 15° 、 20° 、 25° 、 30° の各グリーン画素での相対感度を測定した。その結果から、シェーディングが抑制されていることが確認された。

[0167] (実施例21)

上記レジスト剥離液を用いてポジレジストを除去して得られた固体撮像素子の表面を下記方法1で表面親水化処理した以外は実施例1の硬化性樹脂組成物の<色素含有層の作成>と同様の方法で塗布膜を形成し、膜厚約100 μm の色素含有層を得た。

方法1：U-621（日立ハイテクノロジーズ社製）を用いて、Ar流量1000ml/分、O₂流量10ml/分、圧力1Pa、800Wの条件で、10秒間のプラズマアッシング処理を行った。

固体撮像素子の表面と色素含有層との密着性を以下に示すクロスカット法にて評価した。

試験面にカッターナイフを用いて、素地に達する11本の切り傷を縦横につけ100個の碁盤目を作った。切り傷の間隔は2mmとした。次に、碁盤目部分にセロハンテープを強く圧着させ、テープの端を 45° の角度で一気に引き剥がし、膜が残っている碁盤目の数を以下のように評価した。

5点：はがれが全く生じていない。

4点：はがれが生じている。はがれが生じた碁盤目の数が全体の5%未満。

3点：はがれが生じている。はがれが生じた碁盤目の数が全体の5%以上25%未満。

2点：はがれが生じている。はがれが生じた碁盤目の数が全体の25%以

上 60%未満。

1点：はがれが生じている。はがれが生じた基盤目の数が全体の60%以上。

[0168] (実施例 22)

上記レジスト剥離液を用いてポジレジストを除去して得られた固体撮像素子の表面を上記方法1で表面親水化処理した以外は実施例2の硬化性樹脂組成物の＜色素含有層の作成＞と同様の方法で塗布膜を形成し、膜厚約100 μm の色素含有層を得た。

(実施例 23)

上記レジスト剥離液を用いてポジレジストを除去して得られた固体撮像素子の表面を上記方法1で表面親水化処理した以外は実施例3の硬化性樹脂組成物の＜色素含有層の作成＞と同様の方法で塗布膜を形成し、膜厚約100 μm の色素含有層を得た。

親水化処理した実施例21、22、23、及び親水化処理していない実施例1、2、3の密着性評価結果を下記表に示す。

[0169] [表2]

実施例	親水化処理	評価
1	無し	3
2	無し	3
3	無し	3
21	有り	5
22	有り	5
23	有り	5

[0170] 上記表から明らかなように親水化処理をしていない実施例1～3の色素含有層の固体撮像素子表面に対する密着性は評価3にとどまる。

一方、親水化処理をした実施例21～23の色素含有層の固体撮像素子表面に対する密着性は評価5に向上し、色素含有層と固体撮像素子基板の表面

とが空間を挟まずに密着しているイメージセンサチップの製造に好適であることがわかる。

産業上の利用可能性

[0171] 本発明によれば、カラーシェーディングが抑制されたイメージセンサチップを作製可能な硬化性樹脂組成物を提供することができる。

また、色素含有層、赤外線反射膜等を有する赤外線カットフィルタとして機能する積層体と、固体撮像素子基板の表面とが空間を挟まずに密着しているイメージセンサチップを製造することができ、それにより受光された光の入射角依存性を抑えることができる硬化性樹脂組成物、これを用いたイメージセンサチップの製造方法及びイメージセンサチップを提供することができる。

[0172] 本発明を詳細にまた特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。

本出願は、2012年11月30日出願の日本特許出願（特願2012-263643）に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

符号の説明

- [0173] 10 シリコン基板
12 撮像素子
13 層間絶縁膜
14 ベース層
15 カラーフィルタ
16 オーバーコート
17 高屈折率層
18 遮光膜
20 接着剤
22 絶縁膜

- 2 3 金属電極
- 2 4 ソルダレジスト層
- 2 6 内部電極
- 2 7 素子面電極
- 3 0 ガラス基板
- 3 5 赤外線反射膜
- 4 0 撮像レンズ
- 4 2 色素含有層
- 4 4 遮光兼電磁シールド
- 4 5 接着剤
- 4 6 低屈折率層
- 5 0 レンズホルダー
- 6 0 ハンダボール
- 7 0 回路基板
- 1 0 0 固体撮像素子基板
- 2 0 0 カメラモジュール

請求の範囲

- [請求項1] 固体撮像素子基板上に塗布し得る波長600～850nmの範囲内に極大吸収波長を有する色素を含有する硬化性樹脂組成物。
- [請求項2] 前記色素が、ピロロピロール色素、銅錯体、シアニン系染料、フタロシアニン系染料、クアテリレン系色素、アミニウム系染料、イミニウム系色素、アゾ系色素、アンスラキノン系色素、ジイミニウム系色素、スクアリリウム系色素及びポルフィリン系色素からなる群から選択される少なくとも1種である、請求項1に記載の硬化性樹脂組成物。
- [請求項3] 前記色素がピロロピロール色素又は銅錯体である、請求項1に記載の硬化性樹脂組成物。
- [請求項4] 更に重合性化合物を含有する、請求項1～3のいずれか1項に記載の硬化性樹脂組成物。
- [請求項5] 請求項1～4のいずれか1項に記載の硬化性樹脂組成物を固体撮像素子基板上に塗布し色素含有層を形成する工程と、該色素含有層上に、赤外線反射膜を有するガラス基板を接着する工程とを有するイメージセンサチップの製造方法。
- [請求項6] 前記色素含有層を形成する工程の前に、前記固体撮像素子基板表面を親水化処理する工程を含み、親水化処理がプラズマアッシング処理であり、Ar流量500～2000ml/分、O₂流量1～50ml/分、圧力0.1～50Paの条件で実施する、請求項5に記載のイメージセンサチップの製造方法。
- [請求項7] 前記ガラス基板の前記赤外線反射膜が形成された面を該色素含有層上に接着する、請求項5又は6に記載のイメージセンサチップの製造方法。
- [請求項8] 前記ガラス基板の前記赤外線反射膜が形成されていない面を該色素含有層上に接着する、請求項5又は6に記載のイメージセンサチップの製造方法。

- [請求項9] 前記ガラス基板が更に反射防止膜を有する、請求項5～8のいずれか1項に記載のイメージセンサチップの製造方法。
- [請求項10] 前記ガラス基板の一方の面上に赤外線反射膜が存在し、他方の面上に反射防止膜が存在する、請求項9に記載のイメージセンサチップの製造方法。
- [請求項11] 前記赤外線反射膜が誘電体多層膜である、請求項5～10のいずれか1項に記載のイメージセンサチップの製造方法。
- [請求項12] 前記固体撮像素子基板がカラーフィルタ層、高屈折率層及び低屈折率層を有する、請求項5～11のいずれか1項に記載のイメージセンサチップの製造方法。
- [請求項13] 固体撮像素子基板と、請求項1～4のいずれか1項に記載の硬化性樹脂組成物からなる色素含有層とを有するイメージセンサチップ。
- [請求項14] 固体撮像素子基板、請求項1～4のいずれか1項に記載の硬化性樹脂組成物からなる色素含有層、及び赤外線反射膜を有するガラス基板を具備し、それらが間に空気層を挟まずに密着しているイメージセンサチップ。
- [請求項15] 前記硬化性樹脂組成物からなる色素含有層とは反対側の前記ガラス基板の面上に前記赤外線反射膜を有する請求項14に記載のイメージセンサチップ。
- [請求項16] 前記硬化性樹脂組成物からなる色素含有層と前記ガラス基板との間に前記赤外線反射膜を有する請求項14に記載のイメージセンサチップ。
- [請求項17] 前記固体撮像素子基板、前記色素含有層、及び前記赤外線反射膜を有する前記ガラス基板を具備するイメージセンサチップの最表面に反射防止膜を更に有する、請求項14～16のいずれか1項に記載のイメージセンサチップ。