

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7528127号
(P7528127)

(45)発行日 令和6年8月5日(2024.8.5)

(24)登録日 令和6年7月26日(2024.7.26)

(51)国際特許分類	F I
C 0 9 D 201/00 (2006.01)	C 0 9 D 201/00
C 0 9 D 5/32 (2006.01)	C 0 9 D 5/32
C 0 9 D 7/63 (2018.01)	C 0 9 D 7/63
C 0 9 D 201/06 (2006.01)	C 0 9 D 201/06
C 0 9 D 133/04 (2006.01)	C 0 9 D 133/04

請求項の数 35 (全38頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願2021-574051(P2021-574051)	(73)特許権者	306037311 富士フイルム株式会社 東京都港区西麻布2丁目26番30号
(86)(22)出願日	令和3年1月26日(2021.1.26)	(74)代理人	100152984 弁理士 伊東 秀明
(86)国際出願番号	PCT/JP2021/002640	(74)代理人	100148080 弁理士 三橋 史生
(87)国際公開番号	WO2021/153558	(72)発明者	横山 憲文 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内
(87)国際公開日	令和3年8月5日(2021.8.5)	(72)発明者	荒山 恭平 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内
審査請求日	令和4年7月21日(2022.7.21)	(72)発明者	宮田 哲志 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 最終頁に続く
(31)優先権主張番号	特願2020-13879(P2020-13879)		
(32)優先日	令和2年1月30日(2020.1.30)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		

(54)【発明の名称】 線遮蔽膜形成用組成物、線遮蔽膜、積層体、半導体装置

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

酸素原子の含有量が25質量%以上である樹脂と、溶媒と、硬化剤と、を含み、前記硬化剤が酸無水物であり、硬化膜を形成したときに膜厚10μmあたりの線遮蔽率が60%以上100%以下となる、線遮蔽膜形成用組成物。

【請求項2】

更に、架橋性化合物を含む、請求項1に記載の線遮蔽膜形成用組成物。

【請求項3】

前記架橋性化合物が、オキシラニル基を含む高分子化合物である、請求項2に記載の線遮蔽膜形成用組成物。

【請求項4】

前記架橋性化合物が、オキシラニル基を含む低分子化合物である、請求項2に記載の線遮蔽膜形成用組成物。

【請求項5】

酸素原子の含有量が25質量%以上である樹脂と、溶媒と、架橋性化合物と、を含み、前記架橋性化合物が、オキシラニル基を含む高分子化合物であり、硬化膜を形成したときに膜厚10μmあたりの線遮蔽率が60%以上100%以下となる、線遮蔽膜形成用組成物。

【請求項6】

更に、硬化剤を含む、請求項 5 に記載の 線遮蔽膜形成用組成物。

【請求項 7】

前記硬化剤が酸無水物である、請求項 6 に記載の 線遮蔽膜形成用組成物。

【請求項 8】

前記樹脂中の酸素原子の含有量が 30 質量%以上である、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の 線遮蔽膜形成用組成物。

【請求項 9】

前記樹脂中の酸素原子の含有量が 36 質量%以上である、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の 線遮蔽膜形成用組成物。

【請求項 10】

組成物中の固形分に含まれる酸素原子の含有量が、組成物の全固形分に対して、30 質量%以上である、請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の 線遮蔽膜形成用組成物。

【請求項 11】

前記樹脂の含有量が、組成物の全固形分に対して、70 質量%以上である、請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の 線遮蔽膜形成用組成物。

【請求項 12】

前記樹脂が硬化性基を有する、請求項 1 ~ 11 のいずれか 1 項に記載の 線遮蔽膜形成用組成物。

【請求項 13】

前記硬化性基が熱硬化性基である、請求項 12 に記載の 線遮蔽膜形成用組成物。

【請求項 14】

前記硬化性基が、オキシラニル基、オキセタニル基、カルボン酸基、及び酸無水物基からなる群から選ばれる、請求項 12 に記載の 線遮蔽膜形成用組成物。

【請求項 15】

前記樹脂の主鎖構造がポリ(メタ)アクリレート構造、ポリエステル構造、ポリエーテル構造、ポリアミド構造、ポリイミド構造、ポリビニルアルコール構造、ポリビニルエーテル構造、ポリアクリロニトリル構造、ポリスチレン構造、ポリウレタン構造、及びポリウレア構造からなる群から選ばれる構造である、請求項 1 ~ 14 のいずれか 1 項に記載の 線遮蔽膜形成用組成物。

【請求項 16】

前記樹脂の主鎖構造がポリ(メタ)アクリレート構造である、請求項 1 ~ 15 のいずれか 1 項に記載の 線遮蔽膜形成用組成物。

【請求項 17】

固形分の含有量が、組成物の全質量に対して、10 質量%以上 70 質量%未満である、請求項 1 ~ 16 のいずれか 1 項に記載の 線遮蔽膜形成用組成物。

【請求項 18】

粘度が 10 mPa・s 以上 5000 mPa・s 未満である、請求項 1 ~ 17 のいずれか 1 項に記載の 線遮蔽膜形成用組成物。

【請求項 19】

請求項 1 ~ 18 のいずれか 1 項に記載の 線遮蔽膜形成用組成物を用いて形成された 線遮蔽膜。

【請求項 20】

膜厚 10 μm あたりの 線遮蔽率が 60%以上 100%以下である、請求項 19 に記載の 線遮蔽膜。

【請求項 21】

可視光領域における最低透過率が 70%以上である、請求項 19 又は 20 に記載の 線遮蔽膜。

【請求項 22】

酸素原子の含有量が 25 質量%以上である樹脂と、溶媒と、を含む 線遮蔽膜形成用組成物を用いて形成された 線遮蔽膜であって、

10

20

30

40

50

膜厚 10 μm あたりの 線遮蔽率が 60%以上 100%以下であり、
可視光領域における最低透過率が 70%以上である、線遮蔽膜。

【請求項 23】

硬化膜である、請求項 19 ~ 22 のいずれか 1 項に記載の 線遮蔽膜。

【請求項 24】

膜厚が 30 μm 未満である、請求項 19 ~ 23 のいずれか 1 項に記載の 線遮蔽膜。

【請求項 25】

電子プローブマイクロアナライザにより求められる酸素原子の含有量が 25 質量%以上である、請求項 19 ~ 24 のいずれか 1 項に記載の 線遮蔽膜。

【請求項 26】

可視光に対して透明である基材と、前記基材上に配置された請求項 19 ~ 25 のいずれか 1 項に記載の 線遮蔽膜とを有する積層体。

10

【請求項 27】

線源である基材と、前記基材上に配置された請求項 19 ~ 25 のいずれか 1 項に記載の 線遮蔽膜とを有する積層体。

【請求項 28】

前記基材が、ガラス基材又は樹脂基材である、請求項 27 に記載の積層体。

【請求項 29】

前記基材が、色材を含む、請求項 26 又は 27 に記載の積層体。

【請求項 30】

請求項 19 ~ 25 のいずれか 1 項に記載の 線遮蔽膜又は請求項 26 ~ 29 のいずれか 1 項に記載の積層体を含む、半導体装置。

20

【請求項 31】

線源と、
請求項 19 ~ 25 のいずれか 1 項に記載の 線遮蔽膜と、
固体撮像素子と、を有し、
前記 線源と前記固体撮像素子との間に前記 線遮蔽膜が配置されている、半導体装置。

【請求項 32】

線源である基材と、前記基材上に配置された 線遮蔽膜とを有する積層体であり、
前記 線遮蔽膜は、酸素原子の含有量が 25 質量%以上である樹脂と、溶媒と、を含む
線遮蔽膜形成用組成物を用いて形成された 線遮蔽膜であって、膜厚 10 μm あたりの
線遮蔽率が 60%以上 100%以下であり、
前記基材が、色材を含む、積層体。

30

【請求項 33】

前記基材が、ガラス基材又は樹脂基材である、請求項 32 に記載の積層体。

【請求項 34】

請求項 32 又は 33 に記載の積層体を含む、半導体装置。

【請求項 35】

線源と、
線遮蔽膜と、
固体撮像素子と、を有し、
前記 線遮蔽膜は、酸素原子の含有量が 25 質量%以上である樹脂と、溶媒と、を含む
線遮蔽膜形成用組成物を用いて形成された 線遮蔽膜であって、膜厚 10 μm あたりの
線遮蔽率が 60%以上 100%以下であり、
前記 線源と前記固体撮像素子との間に前記 線遮蔽膜が配置されている、半導体装置。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、線遮蔽膜形成用組成物、線遮蔽膜、積層体、及び、半導体装置に関する。

【背景技術】

50

【 0 0 0 2 】

電子回路を含む装置は、種々の用途に適用されている。例えば、装置の一例として、固体撮像素子（電子回路に該当）を含む固体撮像装置が挙げられる。

一方で、電子回路を含む装置においては、装置中の線源から放出される線の影響を受けてソフトエラーを起こす場合がある。例えば、固体撮像装置においては、カバーガラスが線放出性原子を含む場合があり、電子回路である固体撮像素子が一過性の誤作動を引き起こす場合がある。

例えば、特許文献1では、ガラス基板（線源に該当）と、線遮蔽性能が所定数値範囲にある線遮蔽剤を含む有機層と、光電変換部を含む固体撮像素子とがこの順に配置された固体撮像装置を開示している。

【先行技術文献】

【特許文献】

【 0 0 0 3 】

【文献】国際公開第2019/093245号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 4 】

今般、本発明者らは、特許文献1に記載された有機層形成用組成物を参照して線遮蔽膜形成用組成物を調製して検討したところ、得られる線遮蔽膜の線遮蔽性能をより改善する余地があることを明らかとした。

【 0 0 0 5 】

そこで、本発明は、優れた線遮蔽性能を有する膜を形成可能な線遮蔽膜形成用組成物を提供することを課題とする。

また、本発明は、上記線遮蔽膜形成用組成物を用いて形成される線遮蔽膜、並びに、上記線遮蔽膜を含む積層体及び半導体装置を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 6 】

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、以下の構成により上記課題を解決できることを見出した。

【 0 0 0 7 】

〔1〕酸素原子の含有量が25質量%以上である樹脂と、溶媒と、を含む、線遮蔽膜形成用組成物。

〔2〕上記樹脂中の酸素原子の含有量が30質量%以上である、〔1〕に記載の線遮蔽膜形成用組成物。

〔3〕上記樹脂中の酸素原子の含有量が36質量%以上である、〔1〕又は〔2〕に記載の線遮蔽膜形成用組成物。

〔4〕組成物中の固形分に含まれる酸素原子の含有量が、組成物の全固形分に対して、30質量%以上である、〔1〕～〔3〕のいずれかに記載の線遮蔽膜形成用組成物。

〔5〕上記樹脂の含有量が、組成物の全固形分に対して、70質量%以上である、〔1〕～〔4〕のいずれかに記載の線遮蔽膜形成用組成物。

〔6〕上記樹脂が硬化性基を有する、〔1〕～〔5〕のいずれかに記載の線遮蔽膜形成用組成物。

〔7〕上記硬化性基が熱硬化性基である、〔6〕に記載の線遮蔽膜形成用組成物。

〔8〕上記硬化性基が、オキシラニル基、オキシタニル基、カルボン酸基、及び酸無水物基からなる群から選ばれる、〔6〕に記載の線遮蔽膜形成用組成物。

〔9〕上記樹脂の主鎖構造がポリ（メタ）アクリレート構造、ポリエステル構造、ポリエーテル構造、ポリアミド構造、ポリイミド構造、ポリビニルアルコール構造、ポリビニルエーテル構造、ポリアクリロニトリル構造、ポリスチレン構造、ポリウレタン構造、及びポリウレア構造からなる群から選ばれる構造である、〔1〕～〔8〕のいずれかに記載の線遮蔽膜形成用組成物。

10

20

30

40

50

〔 1 0 〕 上記樹脂の主鎖構造がポリ（メタ）アクリレート構造である、〔 1 〕～〔 9 〕のいずれかに記載の 線遮蔽膜形成用組成物。

〔 1 1 〕 更に、硬化剤を含む、〔 1 〕～〔 1 0 〕のいずれかに記載の 線遮蔽膜形成用組成物。

〔 1 2 〕 上記硬化剤が酸無水物である、〔 1 1 〕に記載の 線遮蔽膜形成用組成物。

〔 1 3 〕 更に、架橋性化合物を含む、〔 1 〕～〔 1 2 〕のいずれかに記載の 線遮蔽膜形成用組成物。

〔 1 4 〕 上記架橋性化合物が、オキシラニル基を含む高分子化合物である、〔 1 3 〕に記載の 線遮蔽膜形成用組成物。

〔 1 5 〕 上記架橋性化合物が、オキシラニル基を含む低分子化合物である、〔 1 3 〕に記載の 線遮蔽膜形成用組成物。

10

〔 1 6 〕 固相分の含有量が、組成物の全質量に対して、10質量%以上70質量%未満である、〔 1 〕～〔 1 5 〕のいずれかに記載の 線遮蔽膜形成用組成物。

〔 1 7 〕 粘度が10mPa・s以上5000mPa・s未満である、〔 1 〕～〔 1 6 〕のいずれか1項に記載の 線遮蔽膜形成用組成物。

〔 1 8 〕 硬化膜を形成したときに膜厚10μmあたりの 線遮蔽率が60%以上100%以下となる、〔 1 〕～〔 1 7 〕のいずれかに記載の 線遮蔽膜形成用組成物。

〔 1 9 〕 〔 1 〕～〔 1 8 〕のいずれかに記載の 線遮蔽膜形成用組成物を用いて形成された 線遮蔽膜。

〔 2 0 〕 硬化膜である、〔 1 9 〕に記載の 線遮蔽膜。

20

〔 2 1 〕 膜厚10μmあたりの 線遮蔽率が60%以上100%以下である、〔 1 9 〕又は〔 2 0 〕に記載の 線遮蔽膜。

〔 2 2 〕 膜厚が30μm未満である、〔 1 9 〕～〔 2 1 〕のいずれかに記載の 線遮蔽膜。

〔 2 3 〕 可視光領域における最低透過率が70%以上である、〔 1 9 〕～〔 2 2 〕のいずれかに記載の 線遮蔽膜。

〔 2 4 〕 電子プローブマイクロアナライザにより求められる酸素原子の含有量が25質量%以上である、〔 1 9 〕～〔 2 3 〕のいずれかに記載の 線遮蔽膜。

〔 2 5 〕 可視光に対して透明である基材と、上記基材上に配置された〔 1 9 〕～〔 2 4 〕のいずれかに記載の 線遮蔽膜とを有する積層体。

30

〔 2 6 〕 線源である基材と、上記基材上に配置された〔 1 9 〕～〔 2 4 〕のいずれかに記載の 線遮蔽膜とを有する積層体。

〔 2 7 〕 上記基材が、ガラス基材又は樹脂基材である、〔 2 6 〕に記載の積層体。

〔 2 8 〕 上記基材が、色材を含む、〔 2 5 〕又は〔 2 6 〕に記載の積層体。

〔 2 9 〕 〔 1 9 〕～〔 2 4 〕のいずれかに記載の 線遮蔽膜又は〔 2 5 〕～〔 2 8 〕のいずれかに記載の積層体を含む、半導体装置。

〔 3 0 〕 線源と、

〔 1 9 〕～〔 2 4 〕のいずれかに記載の 線遮蔽膜と、

固体撮像素子と、を有し、

上記 線源と上記固体撮像素子との間に上記 線遮蔽膜が配置されている、半導体装置。

40

【発明の効果】

【 0 0 0 8 〕

本発明によれば、優れた 線遮蔽性能を有する膜を形成可能な 線遮蔽膜形成用組成物を提供できる。

また、本発明によれば、上記 線遮蔽膜形成用組成物を用いて形成される 線遮蔽膜、並びに、上記 線遮蔽膜を含む積層体及び半導体装置を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 0 9 〕

【 図 1 〕 半導体装置の一例（第 2 - 1 実施形態の半導体装置）を示す断面模式図である。

【 図 2 〕 半導体装置の一例（第 2 - 2 実施形態の半導体装置）を示す断面模式図である。

50

【発明を実施するための形態】

【0010】

以下、本発明について詳細に説明する。

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。

本明細書における基（原子団）の表記において、置換又は無置換を記していない表記は、置換基を有していない基と共に置換基を有する基をも含む。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）をも含む。

本明細書中における「有機基」とは、炭素原子を1つ以上含む基を意図する。

本明細書における、「ハロゲン原子」としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、及びヨウ素原子が挙げられる。

また、本明細書において、オキシラニル基は、エポキシ基とも呼ばれる官能基であり、例えば、飽和炭化水素環基の隣接する炭素原子2つがオキシ基（-O-）により結合してオキシラン環を形成している基等もオキシラニル基に含む。オキシラニル基は、可能な場合、置換基（メチル基等）を有していてもよい。

本明細書において「（メタ）アクリル」とは、アクリル及びメタクリルを含む総称であり、「アクリル及びメタクリルの少なくとも1種」を意味する。同様に「（メタ）アクリロイル」とは、「アクリロイル及びメタクリロイル少なくとも1種」を意味する。また同様に、「（メタ）アクリレート」とは、「アクリレート及びメタクリレートの少なくとも1種」を意味する。

本明細書において、重量平均分子量（Mw）は、例えば、測定装置としてHLC-8320（東ソー株式会社製）を用い、カラムとしてTSK Gel Super HZM-M（東ソー株式会社製、6.0mm ID（内径）×15.0cm）を用い、溶離液としてテトラヒドロフラン溶液を用いることによって求めることができる（なお、重量平均分子量（Mw）は、ポリスチレン換算量である）。

【0011】

〔線遮蔽膜形成用組成物〕

本発明の線遮蔽膜形成用組成物（以下「組成物」ともいう。）は、酸素原子の含有量が25質量%以上である樹脂（以下「特定酸素含有樹脂」ともいう。）と、溶媒と、を含む。上記構成を有する本発明の組成物によれば、優れた線遮蔽性を有する線遮蔽膜を形成できる。

上記構成と効果との作用機序は明らかではないが、以下のように推測される。

通常、線は原子中の電子と衝突して、これを弾き飛ばす（原子をイオン化させる）ことで減衰する。したがって、第1イオン化ポテンシャルが高い原子ほど、線遮蔽性が高いと推測される。今般、発明者らは上記知見に基づいて検討したところ、第1イオン化ポテンシャルが比較的高い酸素原子を含み、且つ、酸素原子含有量が樹脂の全質量に対して25質量%以上である樹脂（特定酸素含有樹脂）を使用することで、線遮蔽膜の線遮蔽性能がより一層向上することを明らかとした。すなわち、組成物が特定酸素含有樹脂を含むことで、上述した効果が発現したと推測される。

【0012】

以下において、本発明の組成物について説明する。

【0013】

〔特定酸素含有樹脂〕

本発明の組成物は、酸素原子の含有量が25質量%以上である樹脂（特定酸素含有樹脂）を含む。

特定酸素含有樹脂中の酸素原子の含有量としては、形成される線遮蔽膜の線遮蔽性能がより優れる（以下「本発明の効果がより優れる」ともいう。）点で、特定酸素含有樹

10

20

30

40

50

脂全質量に対して、30質量%以上が好ましく、35質量%以上がより好ましく、36質量%以上が更に好ましい。

特定酸素含有樹脂は、線遮蔽膜中において比較的多く含まれる成分である。このため、特定酸素含有樹脂中に含まれる酸素原子の含有量が多いほど、線遮蔽膜中に含まれる酸素原子含有量が多くなり、本発明の効果がより優れる傾向にある。

【0014】

特定酸素含有樹脂の重量平均分子量は特に制限されず、例えば、2,000以上であり、線遮蔽膜の線遮蔽性及び耐溶剤性がより優れる点で、5,000~100,000が好ましく、7,500~50,000がより好ましい。

【0015】

特定酸素含有樹脂の主鎖構造としては特に制限されず、例えば、ポリ(メタ)アクリレート構造、ポリエステル構造、ポリエーテル構造、ポリアミド構造、ポリイミド構造、ポリビニルアルコール構造、ポリビニルエーテル構造、ポリアクリロニトリル構造、ポリスチレン構造、ポリウレタン構造、及びポリウレア構造からなる群より選ばれる構造を含むのが好ましく、ポリ(メタ)アクリレート構造、ポリエステル構造、ポリエーテル構造、ポリアミド構造、ポリイミド構造、ポリビニルアルコール構造、ポリビニルエーテル構造、ポリアクリロニトリル構造、ポリスチレン構造、ポリウレタン構造、及びポリウレア構造からなる群より選ばれる構造であるのがより好ましく、製造容易性の観点で、ポリ(メタ)アクリレート構造であるのが更に好ましい。

【0016】

特定酸素含有樹脂は、分子中に硬化性基を含んでいるのが好ましく、形成される線遮蔽膜の耐溶剤性がより優れる点で、硬化性基を含む繰り返し単位を含んでいるのがより好ましい。

硬化性基としては特に制限されず、光硬化性基及び熱硬化性基のいずれであってもよいが、製造容易性の点で、熱硬化性基であるのが好ましい。

硬化性基としては、具体的には、エチレン不飽和重合性基、オキシラニル基、オキセタニル基、酸基(例えば、カルボン酸基、フェノール性ヒドロキシ基)、及び酸無水物基等が挙げられる。

なお、酸無水物基とは、 $*-CO-O-CO-*$ ($*$ は、結合位置を表す)を含む1個の置換基を意図する。

上記酸無水物基としては、例えば、 $R-CO-O-CO-R$ (上記式中、 R は有機基を表し、 R 同士が互いに結合して環を形成していてもよい。)から水素原子を1つ除くことにより形成される基が挙げられる。酸無水物基の一例としては、無水コハク酸及び無水フタル酸等の酸無水物から水素原子を1つ除くことにより形成される基が挙げられる。

【0017】

硬化性基としては、本発明の効果がより優れる点で、なかでも、オキシラニル基及びオキセタニル基等の環状エーテル基、カルボン酸基、又は酸無水物基が好ましく、オキシラニル基、オキセタニル基、カルボン酸基、又は酸無水物基がより好ましく、エポキシ基又はオキセタニル基が更に好ましい。なお、オキシラニル基及びオキセタニル基は、可能な場合、置換基(例えばアルキル基)を有していてもよい。

【0018】

特定酸素原子含有樹脂は、本発明の効果がより優れる点で、ハロゲン原子(フッ素原子、塩素原子、臭素原子、及びヨウ素原子)を含んでいるのが好ましい。ハロゲン原子も、第1イオン化ポテンシャルが高い原子であり、線遮蔽性が高いと推測される。ハロゲン原子としては、なかでもフッ素原子が好ましい。

【0019】

特定酸素原子含有樹脂としては、本発明の効果がより優れる点で、フッ素原子及び酸素原子の合計含有量が30質量%以上である繰り返し単位(以下「特定繰り返し単位FO」ともいう。)を樹脂中の全繰り返し単位に対して30質量%以上含むのが好ましく、酸素原子の合計含有量が30質量%以上である繰り返し単位(以下「特定繰り返し単位O」と

10

20

30

40

50

もいう。)を樹脂中の全繰返し単位に対して30質量%以上含むのがより好ましい。

特定繰返し単位F0の含有量としては、樹脂中の全繰返し単位に対して、40質量%以上であるのが好ましく、50質量%以上であるのがより好ましく、60質量%以上であるのが更に好ましい。なお、上限値としては特に制限されないが、例えば、100質量%以下である。

特定繰返し単位Oの含有量としては、樹脂中の全繰返し単位に対して、40質量%以上であるのが好ましく、50質量%以上であるのがより好ましく、60質量%以上であるのが更に好ましい。なお、上限値としては特に制限されないが、例えば、100質量%以下である。

【0020】

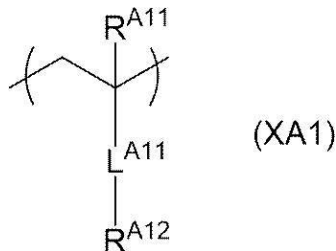
また、特定酸素含有樹脂中、フッ素原子及び酸素原子の合計含有量は、本発明の効果がより優れる点で、特定酸素含有樹脂全質量に対して30質量%以上であるのが好ましく、35質量%以上であるのがより好ましく、36質量%以上であるのが更に好ましい。なお、上限値としては特に制限されないが、例えば、100質量%以下であり、90質量%以下がより好ましく、80質量%以下が更に好ましい。

【0021】

特定酸素含有樹脂としては、本発明の効果がより優れる点、及び/又は、製造容易性の観点で、下記式(XA1)で表される繰返し単位、下記式(XA2)で表される繰返し単位、及び下記式(XA3)で表される繰返し単位からなる群から選ばれる1種以上の繰返し単位(以下「繰返し単位XA」ともいう。)を含むのが好ましい。

【0022】

【化1】



【0023】

上記一般式(XA1)中、R^{A11}は、水素原子、又は、置換基を有していてもよいアルキル基を表す。

R^{A11}で表されるアルキル基としては、直鎖状、分岐鎖状、及び、環状のいずれであってもよいが、直鎖状又は分岐鎖状が好ましい。

R^{A11}で表されるアルキル基の炭素数としては、例えば1~10であり、1~6が好ましく、1~3がより好ましい。

R^{A11}が有していてもよい置換基としては特に制限されないが、本発明の効果がより優れる点で、例えば、水酸基又はハロゲン原子が挙げられ、水酸基又はフッ素原子が好ましく、水酸基がより好ましい。

【0024】

L^{A11}は、単結合、又は、2価の連結基を表す。

2価の連結基としては、例えば、エーテル基(-O-)、カルボニル基(-CO-)、エステル基(-COO-)、アミド基(-CONH-)、チオエーテル基(-S-)、-SO₂-、-NR^T- (R^Tは、水素原子又はアルキル基を表す。)、2価の炭化水素基(例えば、アルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、及びアリーレン基)、及び、これらを組み合わせた基が挙げられる。

【0025】

上記2価の炭化水素基は、置換基を有していてもよい。上記置換基としては特に制限されないが、本発明の効果がより優れる点で、例えば、水酸基又はハロゲン原子が挙げられ

10

20

30

40

50

、水酸基又はフッ素原子が好ましく、水酸基がより好ましい。

上記 2 価の炭化水素基の炭素数としては特に制限されないが、例えば、1 ~ 10 であり、1 ~ 6 が好ましく、1 ~ 3 がより好ましい。

また、上記 2 価の炭化水素基としては、アルキレン基が好ましい。上記アルキレン基としては、直鎖状、分岐鎖状、及び、環状のいずれであってもよいが、直鎖状又は分岐鎖状が好ましい。

なお、 L^{A11} が 2 価の連結基を表す場合、 L^{A11} の R^{A12} との結合位置は、2 価の炭化水素基でないのが好ましい。

【0026】

L^{A11} としては、本発明の効果がより優れる点、及び/又は、製造容易性の点で、エステル基 (- COO -) がより好ましい。

10

【0027】

R^{A12} は、置換基を有していてもよい、アルキル基又はアラルキル基を表す。

【0028】

R^{A12} で表されるアルキル基としては、直鎖状、分岐鎖状、及び、環状のいずれであってもよい。また、 R^{A12} で表されるアルキル基中の - CH₂ - がヘテロ原子 (例えば、- O -、及び - CO - 等) で置換されていてもよい。

R^{A12} で表されるアルキル基の炭素数としては、例えば、1 ~ 20 であり、1 ~ 12 が好ましく、1 ~ 6 がより好ましい。

R^{A12} で表されるアルキル基が有していてもよい置換基としては特に制限されず、本発明の効果がより優れる点で、水酸基又はハロゲン原子が好ましく、水酸基又はフッ素原子がより好ましく、水酸基が更に好ましい。なお、 R^{A12} がフッ素原子を有するアルキル基である場合、パーフルオロアルキル基であってもよい。

20

【0029】

R^{A12} で表される置換基を有していてもよいアルキル基としては、なかでも、水酸基を有していてもよい、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、又は、ヘキシル基が好ましい。

【0030】

R^{A12} で表されるアラルキル基の炭素数としては、例えば、7 ~ 20 であり、7 ~ 12 が好ましい。

30

R^{A12} で表されるアラルキル基としては、例えば、ベンジル基が挙げられる。

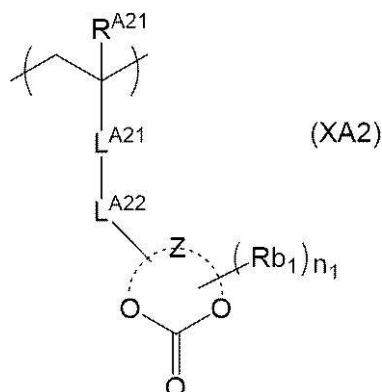
R^{A12} で表されるアラルキル基が有していてもよい置換基としては特に制限されず、本発明の効果がより優れる点で、水酸基又はハロゲン原子が好ましく、水酸基又はフッ素原子がより好ましく、水酸基が更に好ましい。

【0031】

R^{A12} で表される置換基を有していてもよいアラルキル基としては、なかでも、水酸基を有していてもよいベンジル基が好ましい。

【0032】

【化 2】



40

50

【0033】

上記一般式(XA2)中、 R^{A21} 及び L^{A21} は、一般式(XA1)中の R^{A11} 及び L^{A11} と同義であり、好適態様も同じである。

【0034】

なお、 L^{A21} が2価の連結基を表す場合、 L^{A21} の L^{A22} との結合位置は、2価の炭化水素基でないのが好ましい。

【0035】

L^{A21} としては、本発明の効果がより優れる点、及び/又は、製造容易性の点で、エステル基(-COO-)がより好ましい。

【0036】

L^{A22} は、単結合、又は、置換基を有していてもよいアルキレン基を表す。

L^{A22} で表されるアルキレン基としては、直鎖状、分岐鎖状、及び、環状のいずれであってもよいが、直鎖状又は分岐鎖状が好ましい。

L^{A22} で表されるアルキレン基の炭素数としては、例えば、1~10であり、1~6が好ましく、1~3がより好ましい。

L^{A22} が有していてもよい置換基としては特に制限されないが、本発明の効果がより優れる点で、例えば、水酸基又はハロゲン原子が挙げられ、水酸基又はフッ素原子が好ましく、水酸基がより好ましい。

【0037】

Zは、式中の-O-C(=O)-O-で表される基と共に単環構造又は多環構造を形成する原子団を表す。

Zとしては、式中の-O-C(=O)-O-で表される基と共に単環構造を形成する原子団であるのが好ましく、式中の-O-C(=O)-O-で表される基と共に5員又は6員の単環構造を形成する原子団であるのがより好ましい。

【0038】

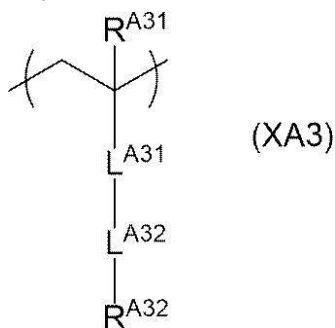
n_1 は、0以上の整数を表す。

R_{b1} は、置換基を表す。 n_1 が2以上の場合、複数存在する R_{b1} は、各々同一であってもよいし、異なってもよい。

R_{b1} で表される置換基としては特に制限されないが、例えば、水酸基又はハロゲン原子が好ましく、水酸基又はフッ素原子がより好ましく、水酸基が更に好ましい。

【0039】

【化3】



【0040】

上記一般式(XA3)中、 R^{A31} 及び L^{A31} は、一般式(XA1)中の R^{A11} 及び L^{A11} と同義であり、好適態様も同じである。

【0041】

なお、 L^{A31} が2価の連結基を表す場合、 L^{A31} の L^{A32} との結合位置は、2価の炭化水素基でないのが好ましい。

【0042】

L^{A31} としては、本発明の効果がより優れる点、及び/又は、製造容易性の点で、エステル基(-COO-)がより好ましい。

10

20

30

40

50

【0043】

上記一般式(XA3)中、 L^{A32} は、一般式(XA2)中の L^{A22} と同義であり、好適態様も同じである。

【0044】

R^{A32} は、ラクトン構造を含む基を表す。

ラクトン構造を含む基としては、ラクトン構造を含みさえすればよい。ラクトン構造を含む基としては、例えば、以下に示すLC-1又はLC-2であるのが好ましい。

LC-1又はLC-2中、*は、 L^{A32} との結合位置を表す。

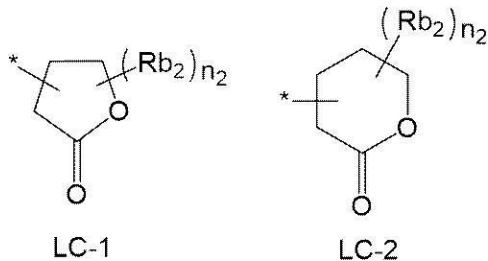
n_2 は、0以上の整数を表す。なお、LC-1の場合、 n_2 の上限値は2であり、LC-2の場合、 n_2 の上限値は3である。

Rb_2 は、置換基を表す。 n_2 が2以上の場合、複数存在する Rb_2 は、各々同一であってもよいし、異なってもよい。

Rb_2 で表される置換基としては特に制限されないが、例えば、水酸基又はハロゲン原子が好ましく、水酸基又はフッ素原子がより好ましく、水酸基が更に好ましい。

【0045】

【化4】



【0046】

特定酸素含有樹脂としては、繰り返し単位XAからなる単独重合体であってもよいし、繰り返し単位XAと、繰り返し単位XA以外のその他の繰り返し単位(後述する「繰り返し単位XB」が該当する。)との共重合体であってもよい。

特定酸素含有樹脂中、繰り返し単位XAの含有量の下限值としては特に制限されず、例えば、5質量%以上であり、上限値としては特に制限されず、例えば、100質量%以下である。

特定酸素含有樹脂が共重合体である場合、繰り返し単位XAの含有量としては、全繰り返し単位に対して、30~95質量%であるのが好ましく、50~95質量%であるのがより好ましく、50~90質量%であるのが更に好ましい。

なお、特定酸素含有樹脂中、繰り返し単位XAは、1種単独で含まれていても、2種以上を併用して含まれていてもよい。

【0047】

特定酸素含有樹脂としては、形成される線遮蔽膜の性能向上(例えば、耐溶剤性向上等)のため、上記繰り返し単位XA以外のその他の繰り返し単位XB(以下「繰り返し単位XB」ともいう。)を含んでいてもよい。

上記繰り返し単位XBの構造は特に制限されず、例えば、下記一般式(XB1)で表される繰り返し単位(以下「繰り返し単位XB1」ともいう。)、及び(メタ)アクリル酸を由来とする繰り返し単位等が挙げられる。

【0048】

10

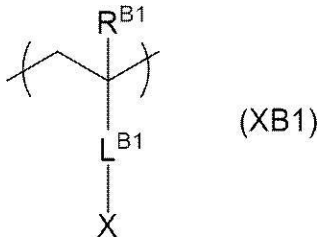
20

30

40

50

【化5】



【0049】

上記一般式(XB1)中、 R^{B1} は、一般式(XA1)中の R^{A1} と同義であり、好適態様も同じである。

10

【0050】

L^{B1} は、単結合又は2価の連結基を表す。2価の連結基としては、例えば、エーテル基(-O-)、カルボニル基(-CO-)、エステル基(-COO-)、アミド基(-CONH-)、チオエーテル基(-S-)、 $-SO_2-$ 、 $-NR^T-$ (R^T は、水素原子又はアルキル基を表す。)、2価の炭化水素基(例えば、アルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、及び、アリーレン基)、及び、これらを組み合わせた基が挙げられる。なお、上記2価の炭化水素基の具体例としては、 L^{A1} で表される2価の炭化水素基として例示したものが挙げられる。

L^{B1} としては、本発明の効果がより優れる点で、 $-COO-$ 、又は、 $*1-COO-$ 2価の炭化水素基 $-*2$ であるのが好ましく、 $-COO-$ 、又は、 $*1-COO-CH_2-*2$ であるのがより好ましく、 $*1-COO-CH_2-*2$ であるのが更に好ましい。なお、 $*1$ は、主鎖との結合位置を表し、 $*2$ は、Xとの結合位置を表す。

20

なお、2価の炭化水素基は、置換基を有していてもよい。置換基としては特に制限されないが、本発明の効果がより優れる点で、水酸基又はハロゲン原子が好ましく、水酸基が好ましい。

【0051】

Xは、硬化性基を表す。硬化性基としては既述のとおりである。

【0052】

特定酸素含有樹脂中、繰り返し単位XBの含有量の下限值としては特に制限されないが、例えば、5質量%以上であり、上限値としては特に制限されないが、例えば、95質量%以下である。

30

特定酸素含有樹脂中、繰り返し単位XBの含有量の一態様としては、形成される線遮蔽膜の耐溶剤性がより優れる点で、全繰り返し単位に対して、5~70質量%であるのが好ましく、50~95質量%であるのがより好ましく、50~90質量%であるのが更に好ましい。

特定酸素含有樹脂中、繰り返し単位XBの含有量の他の一態様としては、全繰り返し単位に対して、5~70質量%であるのが好ましく、5~50質量%であるのがより好ましく、5~30質量%であるのが更に好ましい。

なお、特定酸素含有樹脂中、繰り返し単位XBは、1種単独で含まれていても、2種以上を併用して含まれていてもよい。

40

【0053】

特定酸素含有樹脂としては、本発明の効果がより優れる点、及び、合成が容易である点で、特定酸素含有樹脂の繰り返し単位のすべてが、(メタ)アクリロイル系繰り返し単位であるのが好ましい。

【0054】

特定酸素含有樹脂としては、合成が容易である点で、(メタ)アクリル酸メチルと(メタ)アクリル酸グリジルの共重合体であるのも好ましい。

【0055】

組成物中、特定酸素含有樹脂の含有量の下限值としては、全固形分に対して、本発明の

50

効果がより優れる点で、60質量%以上が好ましく、65質量%以上がより好ましく、70質量%以上が更に好ましい。特定酸素含有樹脂の含有量の上限値としては、全固形分に対して、例えば、100質量%以下が好ましく、98質量%以下がより好ましい。

なお、本明細書において、「固形分」とは、組成物中の溶媒を除いた成分を意図し、溶媒以外の成分であれば液状成分であっても固形分とみなす。

また、組成物中、特定酸素含有樹脂は、1種単独で含まれていても、2種以上を併用して含まれていてもよい。

【0056】

〔溶媒〕

溶媒としては、公知の溶媒が挙げられ、有機溶媒が好ましい。

有機溶媒としては、例えば、エステル類、エーテル類、ケトン類、及び、芳香族炭化水素類が挙げられる。

有機溶媒の具体的な形態としては、国際公開第2016/186050号パンフレットの段落0190~0191を参酌でき、この内容は本明細書に組み込まれる。

なお、溶媒としては、金属含有量の少ない溶媒が好ましく、溶媒の金属含有量は、例えば10質量ppb(parts per billion)以下であるのが好ましい。必要に応じて質量ppt(parts per trillion)レベルの溶媒を用いてもよく、そのような高純度溶媒は例えば東洋合成社が提供している(化学工業日報、2015年11月13日)。

【0057】

有機溶媒としては、プロピレングリコールモノアルキルエーテルカルボキシレート、又はプロピレングリコールモノアルキルエーテルが好ましい。

【0058】

プロピレングリコールモノアルキルエーテルカルボキシレートとしては、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)、プロピレングリコールモノメチルエーテルプロピオネート、及びプロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート等が挙げられる。

【0059】

プロピレングリコールモノアルキルエーテルとしては、プロピレングリコールモノメチルエーテル(PGME)、及びプロピレングリコールモノエチルエーテル(PGEE)等が挙げられる。

【0060】

プロピレングリコールモノアルキルエーテルカルボキシレートとプロピレングリコールモノアルキルエーテルとの混合溶媒とする場合、混合比(「プロピレングリコールモノアルキルエーテルカルボキシレート/プロピレングリコールモノアルキルエーテル」：質量基準)としては、60/40~85/15の範囲が好ましい。

【0061】

〔架橋性化合物〕

本発明の組成物は、架橋性化合物を含むのが好ましい。

架橋性化合物は、分子中に架橋性基を1個以上含む化合物であり、低分子化合物(以下「低分子型架橋性化合物」ともいう。)であっても、高分子化合物(以下「高分子型架橋性化合物」ともいう。)であってもよい。

なお、架橋性化合物が高分子型架橋性化合物である場合、高分子型架橋性化合物中に含まれる酸素原子の含有量は、化合物の全質量に対して25質量%未満である。

【0062】

架橋性化合物が含む架橋性基としては、なかでも、熱架橋性基であるのが好ましく、オキシラニル基及びオキセタニル基等の環状エーテル基が好ましく、オキシラニル基がより好ましい。なお、オキシラニル基及びオキセタニル基は、可能な場合、置換基(例えばアルキル基)を有していてもよい。

【0063】

10

20

30

40

50

< 低分子型架橋性化合物 >

以下において、低分子型架橋性化合物について説明する。

低分子型架橋性化合物の分子量としては、1,000以下が好ましく、750以下がより好ましく、100~600が更に好ましい。

低分子型架橋性化合物は、分子中に架橋性基を1個含んでいればよいが、本発明の効果がより優れる点で、分子中に架橋性基を2個以上含んでいることが好ましい。

【0064】

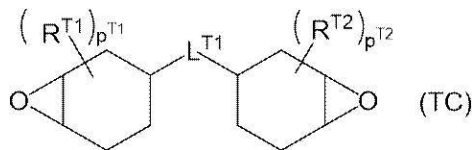
低分子型架橋性化合物の構造としては特に制限されないが、熱架橋性基を有する脂環式化合物（すなわち、熱架橋性基を有し、且つ分子内に脂環構造を有する化合物。以下「特定熱硬化性脂環式化合物」ともいう。）であるのが好ましく、オキシラニル基を有する化合物であるのがより好ましく、エポキシシクロヘキシル基を有する化合物であるのが更に好ましい。

10

特定熱硬化性脂環式化合物としては、なかでも、下記一般式(TC)で表される化合物が好ましい。

【0065】

【化6】



20

【0066】

一般式中、 L^{T1} は、2価の連結基を表す。

L^{T1} で表される2価の連結基としては、上述した一般式(XA1)中の L^{A11} と同義である。 L^{T1} としては、本発明の効果がより優れる点で、エステル基(-COO-)、エーテル基(-O-)、及び、アルキレン基(直鎖状、分岐鎖状、及び環状のいずれであってもよい。)からなる群より選ばれる1種又は2種以上を組み合わせる基が好ましい。なお、アルキレン基の炭素数としては、例えば、1~100であり、1~60が好ましく、1~20がより好ましい。また、アルキレン基は、置換基を有していてもよい。置換基としては特に制限されないが、本発明の効果がより優れる点で、水酸基又はハロゲン原子が好ましく、水酸基又はフッ素原子がより好ましい。

30

【0067】

R^{T1} 及び R^{T2} は、各々独立に、炭素数1~4のアルキル基を表し、メチル基が好ましい。

P^{T1} 及び P^{T2} は、各々独立に、0~3の整数を表し、0又は1が好ましい。

【0068】

特定熱硬化性脂環式化合物としては、下記一般式(MC-1)~(MC-8)で表される化合物、ビス(3,4-エポキシシクロヘキシルメチル)エーテル、1,2-ビス(3,4-エポキシシクロヘキサン-1-イル)エタン、1,2-エポキシ-1,2-ビス(3,4-エポキシシクロヘキサン-1-イル)エタン、及び、2,2-ビス(3,4-エポキシシクロヘキサン-1-イル)プロパン等が挙げられる。

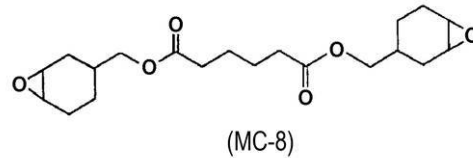
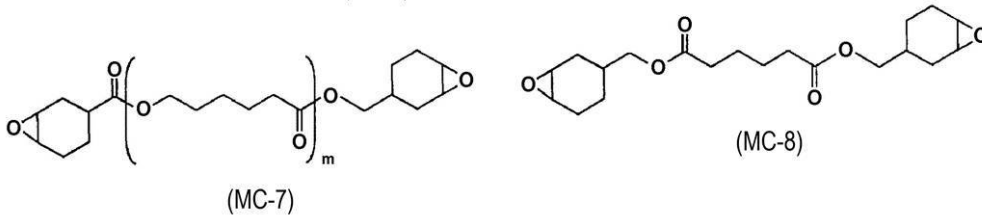
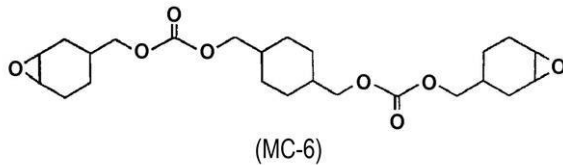
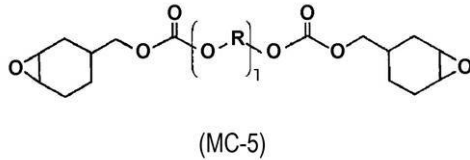
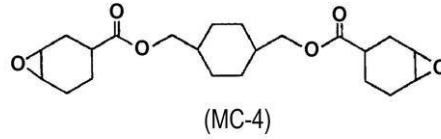
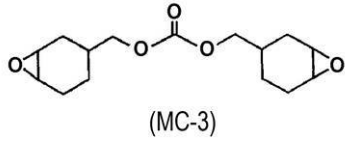
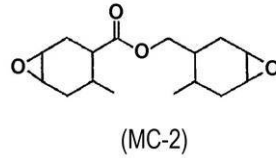
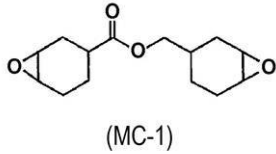
40

なお、下記一般式(MC-5)中の l 及び(MC-7)中の m は、各々、1~10の整数を表す。下記一般式(MC-5)中の R は、炭素数1~8のアルキレン基を表す。

【0069】

50

【化 7】



【 0 0 7 0 】

低分子型架橋性化合物のその他の例としては、例えば、ビスフェノール A、F、S、A D 等のグリシジルエーテルであるビスフェノール A 型エポキシ化合物、ビスフェノール F 型エポキシ化合物、ビスフェノール S 型エポキシ化合物、ビスフェノール A D 型エポキシ化合物等；水素添加したビスフェノール A 型エポキシ化合物、水素添加したビスフェノール A D 型エポキシ化合物等；ジシクロペンタジエン型のグリシジルエーテル（ジシクロペンタジエン型エポキシ化合物）；ジヒドロキシペンタジエン型のグリシジルエーテル（ジヒドロキシペンタジエン型エポキシ化合物）；ポリヒドロキシベンゼン型のグリシジルエーテル（ポリヒドロキシベンゼン型エポキシ化合物）；ベンゼンポリカルボン酸型のグリシジルエステル（ベンゼンポリカルボン酸型エポキシ化合物）；トリスフェノールメタン型エポキシ化合物；及び、レゾルシノールジグリシジルエーテル等が挙げられる。

また、低分子型架橋性化合物としては、カルド骨格を含むグリシジル基含有化合物であるのも好ましい。カルド骨格を含むグリシジル基含有化合物としては、9,9-ビスアリールフルオレン骨格を含むのが好ましく、例えば、9,9-ビス(4-グリシジルオキシ-3-メチルフェニル)フルオレン等が挙げられる。

また、低分子型架橋性化合物としては、1,4-ビス(2',3'-エポキシプロピル)-パーフルオロ-n-ブタン等のフッ素原子で置換されていてもよい脂肪族アルキルグリシジルエーテルも好ましい。

【 0 0 7 1 】

< 高分子型架橋性化合物 >

以下において、高分子型架橋性化合物について説明する。

高分子型架橋性化合物の重量平均分子量としては、本発明の効果がより優れる点、及び/又は、耐溶剤性がより優れる点で、1,000超が好ましく、5,000~100,0

10

20

30

40

50

00が好ましく、7,500~50,000がより好ましい。

【0072】

高分子型架橋性化合物としては特に制限されないが、例えば、フェノールノボラック型のグリシジルエーテル（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のグリシジルエーテル（クレゾールノボラック型エポキシ化合物）、ビスフェノールAノボラック型のグリシジルエーテル等が挙げられる。

【0073】

組成物中、架橋性化合物の含有量の下限值としては、全固形分に対して、本発明の効果がより優れる点で、3質量%以上が好ましく、5質量%以上がより好ましい。架橋性化合物の含有量の上限值としては、全固形分に対して、例えば、30質量%以下が好ましく、20質量%以下がより好ましい。

10

なお、組成物中、架橋性化合物は、1種単独で含まれていても、2種以上を併用して含まれていてもよい。

【0074】

架橋性化合物としては、低分子型架橋性化合物が好ましく、本発明の効果がより優れる点で、分子中の酸素原子含有量が15質量%以上（好ましくは25質量%以上）の低分子型架橋性化合物がより好ましい。

【0075】

〔硬化剤〕

本発明の組成物は、硬化剤を含むのが好ましい。

20

硬化剤としては、例えば、酸無水物基を含む化合物（以下「特定酸無水物」ともいう。）、フェノール化合物、アミン化合物、及びチオール化合物等が挙げられ、なかでも、特定酸無水物が好ましい。

なお、酸無水物基とは、 $*-CO-O-CO-*$ （*は、結合位置を表す）を含む1価の置換基を意図する。

上記酸無水物基としては、例えば、 $R-CO-O-CO-R$ （上記式中、Rは有機基を表し、R同士が互いに結合して環を形成していてもよい。）から水素原子を1つ除くことにより形成される基が挙げられる。酸無水物基の一例としては、無水コハク酸及び無水フタル酸等の酸無水物から水素原子を1つ除くことにより形成される基が挙げられる。

特定酸無水物としては、分子中に酸無水物基を1個含んでいればよいが、本発明の効果がより優れる点、及び/又は、耐溶剤性により優れる点で、分子中に酸無水物基を2個以上含んでいることが好ましい。

30

特定酸無水物の融点は、本発明の効果がより優れる点で、45以下が好ましく、10以下がより好ましい。下限は特に制限されないが、-100以上が好ましい。

【0076】

特定酸無水物は、酸無水物基を含む低分子化合物（低分子型酸無水物）であっても、酸無水物基を含む高分子化合物（以下「高分子型酸無水物」ともいう。）であってもよい。

なお、特定酸無水物が高分子型酸無水物である場合、高分子型酸無水物中に含まれる酸素原子の含有量は、化合物の全質量に対して25質量%未満である。

【0077】

<低分子型酸無水物>

以下において、低分子型酸無水物について詳述する。

低分子型酸無水物の分子量としては、例えば、2000以下が好ましい。

低分子型酸無水物は、分子中に酸無水物基を1個含んでいればよいが、本発明の効果がより優れる点で、分子中に酸無水物基を2個以上含んでいることが好ましい。

低分子型酸無水物としては特に制限されず、例えば、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、無水メチルハイミック酸、トリアルキルメチルテトラヒドロ無水フタル酸、無水ピロメリット酸、ピフェニルテトラカルボン酸無水物、ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物、下記一般式（YA1）～（YA4）で表される化合物等が挙げられる。

低分子型酸無水物としては、なかでも、本発明の効果がより優れる点で、下記一般式（

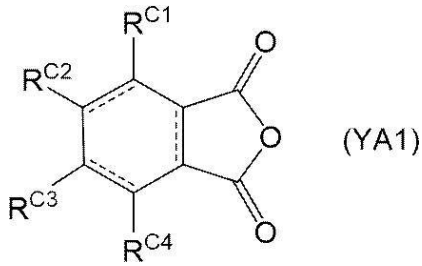
40

50

YA1) ~ (YA4) で表される化合物が好ましく、下記一般式 (YA4 - 1) で表される化合物がより好ましく、下記一般式 (YA5) で表される化合物が更に好ましい。

【0078】

【化8】



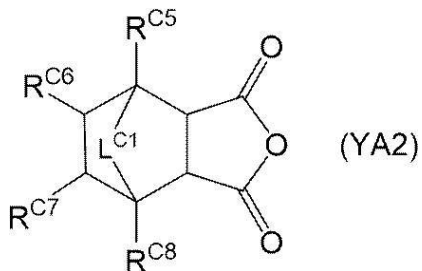
10

【0079】

上記一般式中、 $R^{C1} \sim R^{C4}$ は、各々独立に、水素原子、メチル基、カルボキシ基、又は、水酸基を表す。実線と破線からなる二重線は、単結合又は二重結合を表す。

【0080】

【化9】



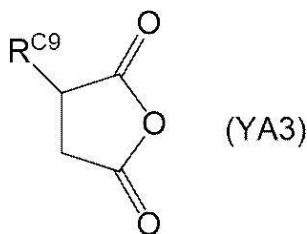
20

【0081】

上記一般式中、 $R^{C5} \sim R^{C8}$ は、各々独立に、水素原子、メチル基、カルボキシ基、又は、水酸基を表す。 $R^{C5} \sim R^{C8}$ としては、水素原子が好ましい。 L^{C1} は、炭素数 1 ~ 3 の鎖状又は分岐鎖状のアルキレン基を表す。

【0082】

【化10】



30

【0083】

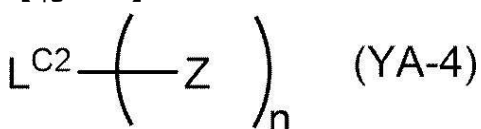
上記一般式中、 R^{C9} は、炭素数 1 ~ 20 の脂肪族炭化水素基を表す。

40

R^{C9} で表される炭素数 1 ~ 20 の脂肪族炭化水素基としては、炭素数が 1 ~ 12 の脂肪族炭化水素基であるのが好ましい。上記脂肪族炭化水素基としては、なかでも、直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基又はアルケニル基であるのが好ましい。

【0084】

【化11】



【0085】

50

上記一般式中、Zは、酸無水物基を表す。L^{C2}は、炭素原子を2個以上含むn個の連結基を表す。nは、2～4の整数を表す。

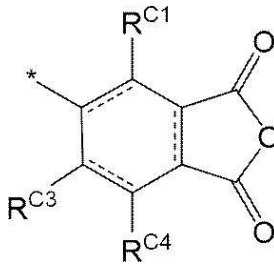
【0086】

Zで表される酸無水物基としては、例えば、無水フタル酸基、無水コハク酸基、無水マレイン酸基、無水シトラコン酸基、無水クエン酸基、及び、上述した一般式(YA1)又は(YA2)で表される化合物から誘導される基を表す。一般式(YA1)で表される化合物から誘導される基とは、一般式(YA1)で表される化合物中のR^{C1}～R^{C4}のうちの一つが結合手を表す基である。また、一般式(YA2)で表される化合物から誘導される基とは、一般式(YA2)で表される化合物中のR^{C5}～R^{C8}のうちの一つが結合手を表す基である。つまり、例えば、一般式(YA1)で表される化合物中のR^{C2}が結合手

10

【0087】

【化12】



20

【0088】

L^{C2}は、炭素原子を2個以上含むn個の連結基を表す。

上記n個の連結基としては、例えば、-O-、-CO-、-COO-、-CONH-、-S-、-SO₂-、-NR^T- (R^Tは、水素原子又はアルキル基を表す。)、脂肪族炭化水素基(アルキレン基、アルケニレン基、又は、アルキニレン基)、芳香族炭化水素基、及びこれらを組み合わせた基等が挙げられる。

上記脂肪族炭化水素基及び上記芳香族炭化水素基は、更に置換基を有していてもよい。置換基としては、例えば、上述した酸無水物基等が挙げられる。

30

【0089】

【化13】



【0090】

上記一般式中、Z^{C1}及びZ^{C2}は、各々独立して、酸無水物基を表す。L^{C2}は、炭素原子を2個以上含む2個の連結基を表す。

【0091】

Z^{C1}及びZ^{C2}としては、上述した一般式(YA4)中のZと同義であり、好適態様も同じである。

40

【0092】

L^{C2}は、炭素原子を2個以上含む2個の連結基を表す。

上記2個の連結基としては、例えば、-O-、-CO-、-COO-、-CONH-、-S-、-SO₂-、-NR^T- (R^Tは、水素原子又はアルキル基を表す。)、2個の脂肪族炭化水素基(アルキレン基、アルケニレン基、又は、アルキニレン基)、及び、これらを組み合わせた基が挙げられる。

上記2個の脂肪族炭化水素基は、更に置換基を有していてもよい。置換基としては、例えば、上述した酸無水物基、及びハロゲン原子(好ましくはフッ素原子)等が挙げられる。

上記2個の連結基としては、硬化性がより優れる点で、-O-、-CO-、又は、-COO-を含んでいてもよい、直鎖状又は分岐鎖状の総炭素数2～12のアルキレン基が好

50

ましく、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、又は、 $-COO-$ を含んでいてもよい、直鎖状又は分岐鎖状の総炭素数3～12のアルキレン基がより好ましい。

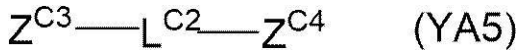
なお、 L^{C2} で表される2価の連結基は、炭素原子を2個以上含むことで、炭素原子を1個の場合と比較してより自由度が高い。この結果として、形成される線遮蔽膜の線遮蔽性能がより優れる。

【0093】

なかでも、本発明の効果がより優れる点で、上記一般式(YA4-1)で表される化合物は、下記一般式(YA5)で表される化合物であるのが好ましい。

【0094】

【化14】



10

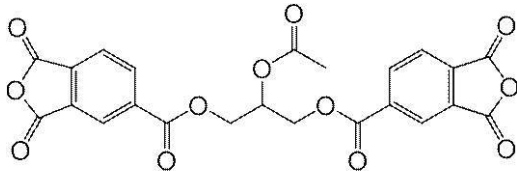
【0095】

上記一般式中、 Z^{C3} 及び Z^{C4} は、各々独立に、上述した一般式(YA1)又は(YA2)で表される化合物から誘導される基を表す。

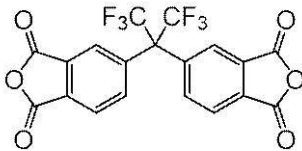
上記一般式(YA5)で表される化合物としては、例えば、エチレングリコールビス無水トリメリット酸、グリセロールトリス無水トリメリット酸、及び、下記構造の化合物等が挙げられる。

【0096】

【化15】



20



30

【0097】

<高分子型酸無水物>

以下において、高分子型酸無水物について詳述する。

高分子型酸無水物の重量平均分子量は特に制限されず、例えば、2,000超であり、線遮蔽膜の線遮蔽性及び耐溶剤性がより優れる点で、5,000～100,000が好ましく、7,500～50,000がより好ましい。

【0098】

高分子型酸無水物としては、酸無水物基を含む繰り返し単位(以下「繰り返し単位YB」ともいう。)を含むのが好ましい。

40

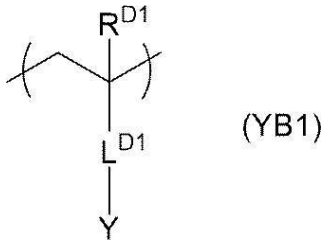
樹脂中、酸無水物基は、側鎖に含まれていても、主鎖に含まれていてもよい。

繰り返し単位YBとしては、例えば、下記一般式(YB1)で表される繰り返し単位(以下「繰り返し単位YB1」ともいう。)、及び、イタコン酸無水物から誘導される繰り返し単位(下記一般式(YB2)で表される構造が該当する。)が挙げられる。

【0099】

50

【化 1 6】



【0 1 0 0】

上記一般式中、 R^{D1} 及び L^{D1} は、各々、一般式 (X A 1) 中の R^{A11} 及び L^{A11} と同義であり、好適態様も同じである。

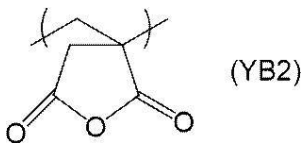
10

Y は、酸無水物基を表す。

Y で表される酸無水物基としては、上述した一般式 (Y A 4 - 1) 中の Z^{C1} 及び Z^{C2} で表される酸無水物基と同義であり、好適態様も同じである。

【0 1 0 1】

【化 1 7】



20

【0 1 0 2】

高分子型酸無水物中、繰り返し単位 Y B の含有量の下限值としては特に制限されないが、例えば、5 質量% 以上であり、上限値としては特に制限されないが、例えば、95 質量% 以下である。

高分子型酸無水物中、繰り返し単位 Y B の含有量としては、形成される線遮蔽膜の耐溶剤性がより優れる点で、全繰り返し単位に対して、5 ~ 70 質量% であるのが好ましく、10 ~ 40 質量% であるのがより好ましい。

なお、高分子型酸無水物中、繰り返し単位 Y B は、1 種単独で含まれていても、2 種以上を併用して含まれていてもよい。

30

【0 1 0 3】

また、高分子型酸無水物は、酸無水物基を含む繰り返し単位以外のその他の繰り返し単位 (以下「繰り返し単位 Y C」ともいう。) を含んでいてもよい。

上記その他の繰り返し単位 Y C の構造は特に制限されず、例えば、上述した繰り返し単位 X A と同様のものが挙げられる。

高分子型酸無水物中、繰り返し単位 Y C の含有量の下限值としては特に制限されず、例えば、5 質量% 以上であり、上限値としては特に制限されず、例えば、95 質量% 以下である。

高分子型酸無水物中、繰り返し単位 Y C の含有量としては、全繰り返し単位に対して、30 ~ 95 質量% であるのが好ましく、60 ~ 95 質量% であるのがより好ましく、60 ~ 90 質量% であるのが更に好ましい。

40

なお、高分子型酸無水物中、繰り返し単位 Y C は、1 種単独で含まれていても、2 種以上を併用して含まれていてもよい。

【0 1 0 4】

なお、特定酸無水物としては、特許公報 3 - 0 0 8 6 5 2 号に記載された酸無水物も使用できる。

【0 1 0 5】

組成物中、硬化剤の含有量の下限值としては、本発明の効果がより優れる点で、全固形分に対して、3 質量% 以上が好ましく、5 質量% 以上がより好ましく、8 質量% 以上が更に好ましい。硬化剤の含有量の上限値としては、全固形分に対して、例えば、30 質量%

50

以下が好ましく、20質量%以下がより好ましい。

また、組成物中、硬化剤は、1種単独で含まれていても、2種以上を併用して含まれていてもよい。なかでも、本発明の効果がより優れる点で、2種以上を併用するのが好ましい。

【0106】

硬化剤としては、低分子型硬化剤が好ましく、線遮蔽膜の線遮蔽性がより優れる点で、分子中の酸素原子含有量が20質量%以上（好ましくは25質量%以上）の低分子型硬化剤がより好ましい。

【0107】

〔好適態様〕

以下において、本発明の組成物の好適態様について述べる。

<態様A> 上述の硬化性基を実質的に含まない特定酸素含有樹脂と、上述の硬化剤と、上述の架橋性化合物とを含む組成物。なお、硬化性基を含まない特定酸素含有樹脂としては、例えば、上述した繰り返し単位XAのみから構成される樹脂が該当する。

なお、各成分の含有量については、既述のとおりである。

態様Aの組成物中、硬化剤と架橋性化合物との当量比（硬化剤中の硬化性基の数/架橋性化合物中の架橋性基の数）は、1/10～10/1であるのが好ましく、1/7.5～5/1であるのがより好ましい。

【0108】

<態様B> 硬化性基としてオキシラニル基を含む特定酸素含有樹脂と、上述の硬化剤と、を含む組成物。なお、硬化性基としてオキシラニル基を含む特定酸素含有樹脂としては、例えば、上述した繰り返し単位XAと上述した繰り返し単位XB1（但し、Xで表される硬化性基がオキシラニル基）を含む樹脂が該当する。上記態様Bの組成物は、更に架橋性化合物を含むのも好ましい。

態様Bの組成物中、硬化剤と、特定酸素含有樹脂及び架橋性化合物の合計含有量との当量比（硬化剤中の硬化性基の数/特定酸素含有樹脂中の硬化性基の数と架橋性化合物の架橋性基の数の合計量）は、1/10～10/1であるのが好ましく、1/7.5～5/1であるのがより好ましい。

【0109】

<態様C> 硬化性基として酸基又は酸無水物基を含む特定酸素含有樹脂と、上述の架橋性化合物と、を含む組成物。なお、硬化性基として酸基又は酸無水物基を含む特定酸素含有樹脂としては、例えば、上述した繰り返し単位XAと上述した繰り返し単位XB1（但し、Xで表される硬化性基が酸基又は酸無水物基）を含む樹脂が該当する。上記態様Cの組成物は、更に硬化剤を含むのも好ましい。

態様Cの組成物中、硬化剤及び特定酸素含有樹脂の合計含有量と、架橋性化合物との当量比（硬化剤中の硬化性基の数と特定酸素含有樹脂中の硬化性基の数の合計量/架橋性化合物の架橋性基の数）は、1/10～10/1であるのが好ましく、1/7.5～5/1であるのがより好ましい。

【0110】

〔その他の成分〕

本発明の組成物は、その他の成分を含んでもよい。

その他の成分としては、酸素原子の含有量が25質量%未満であり硬化性基を含まないその他の樹脂、界面活性剤、着色剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、充填剤、及び基板密着材等が挙げられる。

本発明の組成物は、可視光領域（波長400～700nm）における最低透過率がより優れる点で、着色剤及び紫外線吸収剤を実質的に含まないのが好ましい。なお、上記可視光領域における最低透過率とは、可視光領域（波長400～700nm）における透過率の最低値（%）を意図し、70%以上であるのが好ましい。ここで、「実質的に含まない」とは、着色剤及び紫外線吸収剤の各含有量が、組成物の全固形分量に対して、5質量%以下であることを意図し、3質量%以下であるのが好ましく、1質量%以下であるのがよ

10

20

30

40

50

り好ましく、0.5質量%以下であるのが更に好ましい。なお、下限値は0質量%である。

【0111】

<その他の樹脂>

上記その他の樹脂としては、酸素原子の含有量が25質量%未満であり硬化性基を含まない樹脂であれば特に制限されず、公知の樹脂が挙げられる。

上記その他の樹脂としては、アルカリ可溶性樹脂であってもよい。アルカリ可溶性樹脂とは、アルカリ溶液に溶解する樹脂を意図する。

上記その他の樹脂の具体的な形態としては、国際公開2016/190162号パンフレットの段落0146~0162を参酌でき、この内容は本明細書に組み込まれる。

【0112】

上記その他の樹脂の重量平均分子量としては特に制限されないが、線遮蔽膜の線遮蔽性及び耐溶剤性がより優れる点で、5,000~100,000が好ましく、7,500~50,000がより好ましい。

【0113】

本発明の組成物が上記その他の樹脂を含む場合、上記その他の樹脂の含有量は、組成物の全固形分に対して、例えば、1~20質量%であり、1~10質量%が好ましい。

【0114】

<界面活性剤>

界面活性剤としては、公知の界面活性剤が挙げられ、例えば、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が挙げられ、形成される線遮蔽膜の面内均一性がより優れる点で、フッ素系界面活性剤が好ましい。

フッ素系界面活性剤中のフッ素含有率は、3~40質量%が好ましく、5~30質量%がより好ましい。

界面活性剤の具体的な形態としては、国際公開第2016/190162号パンフレットの段落0261~0265を参酌でき、この内容は本明細書に組み込まれる。

【0115】

本発明の組成物が界面活性剤を含む場合、形成される線遮蔽膜の面内均一性がより優れる点で、界面活性剤の含有量は、組成物の全質量に対して、0.0001~0.0010質量%が好ましく、0.0003~0.0005質量%がより好ましい。

【0116】

<着色剤>

着色剤としては、公知の着色剤が挙げられ、例えば、白色着色剤、黒色着色剤、及び、有彩色着色剤が挙げられる。なお、有彩色着色剤とは、白色着色剤及び黒色着色剤以外の着色剤を意味する。

着色剤は、顔料であっても、染料であってもよい。

白色着色剤としては、酸化チタンが挙げられる。

黒色着色剤としては、カーボンブラック及びチタンブラックが挙げられる。

有彩色着色剤の具体的な形態としては、国際公開第2016/186050号パンフレットの段落0062~0067を参酌でき、この内容は本明細書に組み込まれる。

【0117】

<紫外線吸収剤>

紫外線吸収剤としては、公知の紫外線吸収剤が挙げられ、例えば、共役ジエン系化合物が好ましい。

紫外線吸収剤の具体的な形態としては、国際公開第2016/186050号パンフレットの段落0222~0225を参酌でき、この内容は本明細書に組み込まれる。

【0118】

<酸化防止剤>

酸化防止剤としては、公知の酸化防止剤が挙げられ、例えば、フェノール化合物、亜リン酸エステル化合物、チオエーテル化合物、及び、ヒンダードアミン化合物が挙げられる。

10

20

30

40

50

酸化防止剤の具体的な形態としては、国際公開第2016/186050号パンフレットの段落0228～0235を参酌でき、この内容は本明細書に組み込まれる。

【0119】

<充填剤>

充填剤の具体的な形態としては、国際公開第2016/186050号パンフレットの段落0227を参酌でき、この内容は本明細書に組み込まれる。

【0120】

<基板密着剤>

基板密着剤としては、公知の基板密着剤が挙げられ、例えば、シラン系カップリング剤、チタネート系カップリング剤、及び、アルミニウム系カップリング剤が好ましい。

10

基板密着剤の具体的な形態としては、国際公開第2016/186050号パンフレットの段落0199～0208を参酌でき、この内容は本明細書に組み込まれる。

【0121】

[組成物の調製]

<固形分濃度>

組成物における固形分の含有量の下限值としては、形成される線遮蔽膜の面内均一性がより優れる点で、10質量%以上が好ましく、20質量%以上がより好ましく、30質量%以上が更に好ましく、40質量%以上が特に好ましい。上限値としては、形成される線遮蔽膜の面内均一性がより優れる点で、70質量%未満が好ましく、80質量%以下がより好ましく、60質量%以下が更に好ましい。

20

組成物の調製方法は特に制限されず、上述した成分を一括で混合してもよいし、分割して混合してもよい。

なお、上記組成物の調製にあたり、異物の除去及び線遮蔽膜中の欠陥の低減等の目的で、組成物をフィルタでろ過することが好ましい。フィルタの種類及びろ過方法としては、国際公開第2019/093245号パンフレットの段落0052～0053を参酌でき、この内容は本明細書に組み込まれる。

【0122】

<粘度>

組成物の粘度の下限值としては、遮蔽に必要な膜厚で製膜可能となる点で、10 mPa・s以上が好ましく、30 mPa・s以上がより好ましく、50 mPa・s以上が更に好ましい。上限値としては、遮蔽に必要な膜厚で製膜可能となる点で、5000 mPa・s未満が好ましく、1000 mPa・s以下がより好ましく、300 mPa・s以下が更に好ましい。

30

組成物の粘度は、25にて、E型粘度計(RE85L：東機産業(株)製)により測定される。

【0123】

<酸素原子の含有量>

組成物中、固形分に含まれる酸素原子の含有量は、本発明の効果がより優れる点で、組成物の全固形分に対して、25質量%以上であるのが好ましく、26質量%以上であるのがより好ましく、30質量%以上であるのが更に好ましく、36質量%以上であるのが特に好ましい。なお、上限値としては特に制限されないが、例えば、100質量%以下である。

40

【0124】

[線遮蔽膜]

本発明の線遮蔽膜は、本発明の組成物を用いて形成される膜であり、硬化膜であるのが好ましい。以下において、本発明の組成物を用いて基材上に線遮蔽膜を形成する方法について述べる。

【0125】

本発明の組成物と接触する基材としては特に制限されず、例えば、ガラス基材及び樹脂基材等が挙げられる。

50

なお、基材としていわゆる剥離基材を用いてもよい。

【0126】

本発明の組成物と基材との接触方法は特に制限されず、例えば、基材上に本発明の組成物を塗布する方法、及び、本発明の組成物中に基材を浸漬する方法が挙げられる。

【0127】

本発明の組成物と基材とを接触させた後、基材上に形成された塗膜に対して、硬化処理（熱硬化処理）を施すのが好ましい。

硬化処理の条件は、使用される組成物中の成分の種類に応じて最適な条件が選択すればよい。また、本発明の組成物と基材とを接触させた後、又は、硬化処理の後、必要に応じて、塗膜を乾燥する乾燥処理を実施してもよい。また、硬化処理は複数回に分けて実施してもよい。硬化処理温度としては、例えば、150～260が好ましく、200～230がより好ましい。硬化処理時間としては、例えば、360～900秒が好ましく、480～720秒がより好ましい。

10

【0128】

線遮蔽膜の厚みは特に制限されないが、線遮蔽性がより優れる点から、3 μ m以上が好ましく、5 μ m以上がより好ましい。厚みの上限に関しては、装置の低背化の点で、30 μ m未満が好ましく、20 μ m以下がより好ましい。

線遮蔽膜の可視光領域における最低透過率は特に制限されないが、例えば、装置中の光電変換部への光の入射しやすさの点から、70%以上が好ましく、80%以上がより好ましく、85%以上が更に好ましく、90%以上が特に好ましく、95%以上が最も好ましい。上限は特に制限されないが、100%が挙げられる。

20

なお、上記可視光領域における最低透過率とは、可視光領域（波長400～700nm）における透過率の最低値（%）を意図する。

【0129】

電子プローブマイクロアナライザにより測定される線遮蔽膜中の酸素原子の含有量（質量%）としては、本発明の効果がより優れる点で、25質量%以上であるのが好ましく、26質量%以上であるのがより好ましく、30質量%以上であるのが更に好ましく、36質量%以上であるのが特に好ましい。なお、上限値としては特に制限されないが、例えば、100質量%以下であり、80質量%以下が好ましい。

上記線遮蔽膜中の酸素原子の含有量（質量%）は、加速電圧2kV、電流5nA、スポット径50 μ mの条件で、電子プローブマイクロアナライザ（EPMA）にて元素分析を実施し、次いで、検出した元素の強度からバックグラウンドの強度を差し引いた後、各元素の強度比を算出することにより得られる。

30

電子プローブマイクロアナライザとしては、日本電子社製EPMA JXA-iHP200Fを使用できる。

なお、電子プローブマイクロアナライザ（EPMA）により検出される酸素原子の含有量（atm%）は、例えば、他の樹脂膜を用いて導出された測定値（atm%）と酸素含有量（質量%）との検量線に基づいて質量%へ変換できる。

【0130】

線遮蔽膜の膜厚10 μ mあたりの線遮蔽率は、60%以上100%以下であるのが好ましい。線遮蔽膜の膜厚10 μ mあたりの線遮蔽率が60%以上である場合、本発明の効果がより優れる。

40

また、線遮蔽膜の膜厚1 μ mあたりの線遮蔽率は、6%以上20%未満であるのが好ましく、6%以上10%以下であるのがより好ましい。線遮蔽膜の膜厚1 μ mあたりの線遮蔽率が6%以上である場合、本発明の効果がより優れる。

線遮蔽率は、低レベル線測定装置（LACS-4000M：住友化学（株）製）により測定できる。

【0131】

[積層体]

本発明の積層体は、基材と、上記基材上に配置された線遮蔽膜とを有する。以下にお

50

いて、本発明の積層体について、実施形態を例に挙げて説明する。

【0132】

〔第1実施形態の積層体〕

本発明の第1実施形態の積層体は、可視光に対して透明である基材と、上記基材上に配置された線遮蔽膜とを有する。

【0133】

「可視光に対して透明である」とは、可視光領域（波長400～700nm）における最低透過率が70%以上であることを意図する。最低透過率としては、例えば、装置中の光電変換部への光の入射しやすさの点から、80%以上が好ましく、85%以上がより好ましく、90%以上が更に好ましく、95%以上が特に好ましい。上限は特に制限されないが、100%が挙げられる。

10

なお、上記可視光領域における最低透過率とは、可視光領域（波長400～700nm）における透過率の最低値（%）を意図する。

【0134】

上記基材としては、可視光に対して透明であれば特に制限されず、例えば、ガラス基材及び樹脂基材等が挙げられる。

【0135】

積層体に含まれる線遮蔽膜の厚み及び線遮蔽膜の可視光領域における最低透過率としては、既述のとおりであり、好適態様も同じである。

【0136】

20

〔第2実施形態の積層体〕

本発明の第2実施形態の積層体は、線源である基材と、上記基材上に配置された線遮蔽膜とを有する。

線源である基材としては、ガラス基材又は樹脂基材が挙げられる。

樹脂基材としては、フィラーを含んでもよい。フィラーとしては、例えば、シリカ、酸化チタン、及びジルコニア等が挙げられる。

【0137】

また、基材は、色材を含んでもよい。基材が色材を含んでいる場合、第2実施形態の積層体は、線遮蔽膜付きカットフィルタ及び線遮蔽膜付きカラーフィルタとして、半導体装置に好適に適用し得る。

30

なお、線源である基材がガラス基材である場合、本発明の積層体は、線遮蔽膜付きカバーガラスとして、半導体装置に好適に適用し得る。

【0138】

〔半導体装置〕

本発明の半導体装置は、上述した積層体又は上述した線遮蔽膜を有する。以下、上述した線遮蔽膜を含む本発明の半導体装置について、実施形態を例に挙げて説明する。

【0139】

〔第1実施形態の半導体装置〕

第1実施形態の半導体装置は、線遮蔽膜付きカットフィルタ、線遮蔽膜付きカラーフィルタ、又は、線遮蔽膜付きカバーガラスとして、上述した積層体を有する。

40

なお、上記積層体を半導体装置に適用する場合、線源（例えば、カバーガラス）と線源の影響を受ける電子回路との間に線遮蔽膜が位置するように上記積層体を配置するのが好ましい。線源からの線放出量が所定値より大きい場合、電子回路の誤動作の可能性があるので、線放出量を低減する必要がある。そこで、線源と電子回路との間に線遮蔽膜が位置するように上述の積層体を配置することで、電子回路への線放出量が低減され得る。

なお、半導体装置としては、例えば、固体撮像素子、カメラモジュール、又は光電変換素子等の素子を搭載したものが挙げられる。

【0140】

〔第2実施形態の半導体装置〕

50

第2実施形態の半導体装置は、線源と、線遮蔽膜と、固体撮像素子と、を有し、線源と固体撮像素子との間に線遮蔽膜が配置されている。

以下において、図面を参照して、第2実施形態の半導体装置の具体的な一例（第2 - 1実施形態の半導体装置及び第2 - 2実施形態の半導体装置）について説明する。

【0141】

<第2 - 1実施形態の半導体装置>

図1は、第2 - 1実施形態の半導体装置の断面模式図である。

図1に示す半導体装置は、画素領域を備えた撮像素子チップ1、撮像素子チップ1に固定部材3を介して固定された透光性カバー部材2を有する。撮像素子チップ1は、例えば、CMOS (Complementary Metal Oxide Semiconductor) イメージセンサ、及び、CCD (Charge Coupled Device) イメージセンサ等であり、画素領域は、入射光を電荷に変換する複数の変換素子、及び、複数のトランジスタ等を有する。

10

【0142】

撮像素子チップ1上（詳細には、撮像素子チップ1の半導体基板11上）には、マイクロレンズ12とカラーフィルタ13が配置されている。半導体基板11の下側（光入射側とは反対側）には、導電膜16、絶縁膜18、及び絶縁部材19が配置されている。導電膜16には、Al（アルミニウム）及びCu（銅）等が用いられ、絶縁膜18には、酸化膜及び窒化膜等が用いられ、絶縁部材19には、ソルダーレジスト等が用いられる。

【0143】

撮像素子チップ1は、半導体基板11の光入射側である透光性カバー部材側の第1主面と、第1主面とは反対側の第2主面とを貫通する貫通電極15を有する。貫通電極15は導電膜16の一部によって構成されている。貫通電極15は配線構造内の表面電極14に電氣的に接続されている。また、不図示の回路基板と電氣的に接続するために撮像素子チップ1は、導電膜16の一部によって構成されている配線17を有する。

20

【0144】

更に、透光性カバー部材2とは反対側に配置された配線17と電氣的に接続された、外部回路との接続のための接続端子20を有する。接続端子20は半田ボールを用いたが、ACP（異方性導電ペースト）及びACF（異方性導電フィルム）等の異方性導電性部材も使用できる。撮像素子チップ1としてのCMOSイメージセンサは、シリコン基板が用いられている。

30

【0145】

透光性カバー部材2は、カバーガラス31と、線遮蔽膜32とを有する。透光性カバー部材2からの線放出量が所定値より大きい場合、撮像素子チップ1の誤動作や画質低下の可能性があるため、線放出量を低減する必要がある。そこで、透光性カバー部材2として、カバーガラス31と、撮像素子チップ1への線の照射を低減するための線遮蔽膜32とを組み合わせている。

なお、線遮蔽膜32は、カバーガラス31上の全領域に配置されていてもよいし、一部の領域に配置されていてもよい。

【0146】

<第2 - 2実施形態の半導体装置>

図2は、第2 - 2実施形態の半導体装置の断面模式図である。

第2 - 2実施形態の半導体装置において、透光性カバー部材2は、カバーガラス31のみから構成されている。また、撮像素子チップ1上（詳細には、撮像素子チップ1の半導体基板11上）には、半導体基板11に対向して配置された遮蔽膜32'と、カラーフィルタ13と、マイクロレンズ12とをこの順に有する。つまり、図2に示す半導体装置は、図1で示した半導体装置とは、透光性カバー部材2が線遮蔽膜32を備えない点、及びカラーフィルタ13と撮像素子チップ1との間に遮蔽膜32'を備えた点で異なる。

40

カバーガラス31からの線放出量が所定値より大きい場合、撮像素子チップ1の誤動作や画質低下の可能性があるため、線放出量を低減する必要がある。そこで、カラーフィルタ13と撮像素子チップ1との間に、撮像素子チップ1への線の照射を低減するた

50

めの線遮蔽膜32'を配置している。

なお、線遮蔽膜32'は、カラーフィルタ13上の全領域に配置されていてもよいし、一部の領域に配置されていてもよい。

【0147】

なお、第2実施形態の半導体装置について、第2-1実施形態の半導体装置及び第2-2実施形態の半導体装置を例に挙げて説明したが、第2実施形態の半導体装置はこれに制限されない。線遮蔽膜を線源と固体撮像素子との間に配置することで、固体撮像素子への線の照射を低減できる。

【実施例】

【0148】

以下に実施例に基づいて本発明を更に詳細に説明する。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、及び処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り適宜変更することができる。したがって、本発明の範囲は以下に示す実施例により限定的に解釈されるべきものではない。

【0149】

[実施例1~26、比較例1~5]

[各種成分]

<樹脂>

表1に、表4で使用される樹脂(樹脂A-1~A-20)の構造、組成比(質量比)、及び重量平均分子量を示す。なお、樹脂A-1~A-20は、いずれも以下に示す樹脂A-1の合成方法に準じて合成したものを用いた。また、樹脂A-1~A-20の重量平均分子量(Mw)は、GPC(キャリア:テトラヒドロフラン)により測定した(ポリスチレン換算量である)。

表1に示す樹脂A-21は、KF-968(信越シリコーン(株)製、ジメチルシリコーン)である。なお、樹脂A-21は、樹脂中の酸素原子含有量は、25質量%未満である。

【0150】

(樹脂A-1の合成)

表1の「共重合成成分種」欄に記載の各繰り返し単位を構成し得る各原料モノマーを、表1の共重合成成分比(質量%)で混合し、原料モノマー溶液を調製した。また、上記原料モノマーの合計質量に対して2mol%の熱重合開始剤(和光純薬工業(株)製V-601)と、上記原料モノマーの合計質量に対して122質量%のPGMEA又はPGME(表1中の「重合溶媒」欄参照)とを混合した混合液を調製して80℃に加熱した。この混合液中に、80℃に加熱した上記原料モノマー溶液を2時間かけて滴下したのち(滴下重合)、80℃で2時間、更に90℃で3時間加熱することで、樹脂A-1を合成した。

【0151】

以下において、表1を示す。

表1中、「各繰り返し単位中の酸素原子含有量」欄の単位は、質量%である。

なお、樹脂A-15の酸素原子とフッ素原子の合計含有量は、樹脂の全質量に対して、43質量%である。

【0152】

10

20

30

40

50

【表 1】

表 1	共重合成分種			共重合成分比 [質量%]			重合 溶媒	重量平均 分子量	備考			
	第一 成分	第二 成分	第三 成分	第一 成分	第二 成分	第三 成分			各繰り返し単位中の 酸素原子含有量			樹脂中の 酸素原子 含有量 [質量%]
									第一 成分	第二 成分	第三 成分	
A-1			-	80	20	-	PGMEA	20800	43	34		41
A-2			-	70	30	-	PGMEA	23700	43	34		40
A-3				60	20	20	PGMEA	21200	43	32	34	39
A-4			-	75	25	-	PGMEA	19800	43	32		40
A-5			-	70	30	-	PGME	26800	41	34		39
A-6			-	70	30	-	PGME	25700	41	26		37
A-7			-	70	30	-	PGME	21900	41	32		39
A-8			-	80	20	-	PGMEA	31500	38	34		37
A-9			-	80	20	-	PGME	26100	40	34		39
A-10				70	10	20	PGME	27500	40	32	34	38
A-11			-	80	20	-	PGME	19100	37	26		35
A-12			-	75	25	-	PGME	20900	32	37		33
A-13			-	80	20	-	PGMEA	22400	32	34		32
A-14			-	50	50		PGME	19400	40	18		29
A-15				50	25	25	PGMEA	27500	19	32	34	26
A-16			-	50	50	-	PGMEA	45700	35	18		27
A-17				75	15	10	PGME	17100	18	37	37	23

【 0 1 5 3 】

10

20

30

40

50

【表 2】

表1続き	共重合成分種			共重合成分比 [質量%]			重合 溶媒	重量平均 分子量	備考			
	第一 成分	第二 成分	第三 成分	第一 成分	第二 成分	第三 成分			各繰り返し単位中の 酸素原子含有量			樹脂中の 酸素原子 含有量 [質量%]
									第一 成分	第二 成分	第三 成分	
A-18			-	75	25	-	PGMEA	19800	-	-	-	20
A-19			-	60	40	-	PGMEA	31700	-	-	-	12
A-20			-	70	30	-	PGMEA	24600	-	-	-	9

10

【0154】

< 架橋性化合物 >

表 2 に、表 4 で使用される架橋性化合物（化合物 B - 1 ~ B - 4）を示す。

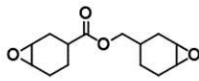
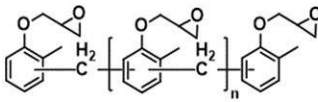

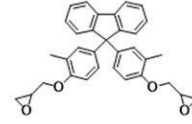
20

以下に表 2 を示す。

なお、表 2 中「酸素原子含有量 [質量%] 」とは、架橋性化合物の分子中における酸素原子の含有量 [質量%] を表す。

【0155】

【表 3】

表2	商品名 (製造元)	構造	酸素原子 含有量 [質量%]
B-1	セロキサイド2021P (ダイセル化学工業社製)		25
B-2	EOCN-1020 (日本化薬社製)		18
B-3	1,4-ビス(2',3'-エポキシプロピル)-パーフルオロ-n-ブタン (ダイキン工業社製)		10
B-4	9,9-ビス(4-グリシジルオキシ-3-メチルフェニル)フルオレン (東京化成工業社製)		13

30

40

【0156】

< 硬化剤 >

表 3 に、表 4 で使用される架橋性化合物（化合物 C - 1 ~ C - 5）を示す。

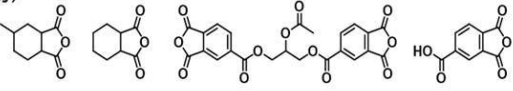

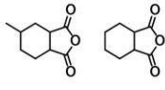
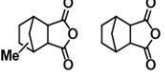
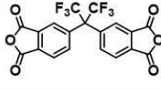
以下に表 3 を示す。

なお、表 3 中「酸素原子含有量 [質量%] 」とは、硬化剤の分子中における酸素原子の含有量 [質量%] を表す。

【0157】

50

【表 4】

表3	商品名 (製造元)	構造	酸素原子 含有量 [質量%]
C-1	リカシッド MTA-15 (株)新日本理化製	(混合物) 	32
C-2	リカシッド MH-T (株)新日本理化製		29
C-3	リカシッド MH-700G (株)新日本理化製	(混合物) 	29
C-4	リカシッド HNA-100 (株)新日本理化製	(混合物) 	27
C-5	4,4'-(ヘキサフルオロイソ プロピリデン)ジフタル酸無 水物 (ダイキン工業社製)		22

10

【 0 1 5 8 】

< 添加剤 >

以下に、表 4 で使用される添加剤 (界面活性剤 S u r - 1 ~ S u r - 2) を示す。

S u r - 1 : F - 7 8 1 F (大日本インキ化学工業 (株) 製)

S u r - 2 : K F 6 0 0 1 (信越化学工業 (株) 製)

【 0 1 5 9 】

< 溶媒 >

以下に、表 4 で使用される溶媒 (S - 1、 S - 2) を示す。

S - 1 : 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)

S - 2 : プロピレングリコールモノメチルエーテル (P G M E)

【 0 1 6 0 】

〔 線遮蔽膜形成用組成物の調製 〕

上述した各成分を表 4 に示す配合で混合した後、孔径 0 . 4 5 μ m のナイロン製フィルタ (日本ポール (株) 製) でろ過して、実施例及び比較例の 線遮蔽膜形成用組成物 (以下「組成物」と略称する。) をそれぞれ作製した。

【 0 1 6 1 】

< 各種評価 >

実施例及び比較例の組成物を用いて、以下に示す評価を実施した。

<< 評価項目 1 : 線遮蔽率の評価 >>

(測定サンプルの作製)

組成物を、塗布現像装置 (A c t - 8 : 東京エレクトロン (株) 製) を用いて、下塗り層 (富士フィルムエレクトロニクスマテリアルズ (株) 製、 C T - 4 0 0 0 L、厚さ 0 . 1 μ m) 付き直径 8 インチのガラスウェハ上に、塗布後の膜厚が 1 0 μ m になるように、スピンコート法で塗布した。その後、 1 0 0 ° C で 2 分間加熱したのち、 2 3 0 ° C で 1 0 分間加熱して、 線遮蔽膜付きガラスウェハを製造した。

40

続いて、得られた 線遮蔽膜付きウェハから、 1 4 c m × 1 4 c m の測定基板を切り出した。

【 0 1 6 2 】

(参照サンプルの作製)

同一 L o t の下塗り層 (富士フィルムエレクトロニクスマテリアルズ (株) 製、 C T - 4 0 0 0 L、厚さ 0 . 1 μ m) 付き未塗布ガラス基板を 1 4 c m × 1 4 c m にカットした

50

参照基板を作製した。

【0163】

(線遮蔽率評価)

得られた測定基板及び参照基板を用いて、以下に示す線遮蔽率評価を行った。

線遮蔽率評価は、低レベル線測定装置(LACS-4000M:住友化学(株)製)を用いて実施した。なお、測定基板に関しては、線遮蔽膜と対向する位置に検出器を配置して線量を測定した。つまり、ガラス基板より放出される線が線遮蔽膜を透過した際の線量を測定した。なお、測定期間は、各サンプルで測定感度が十分に稼ぐことのできる1日とした。

得られた測定結果から、下記式(A1)で表される線遮蔽率を導出し、線遮蔽率を評価した。

式(A1): 線遮蔽率 = $\{1 - (\text{測定基板からの単位時間・面積あたりのカウント数} / \text{参照基板からの単位時間・面積あたりのカウント数})\} \times 100$

【0164】

判定基準

- 5 : 線遮蔽率 75%
- 4 : 75% > 線遮蔽率 70%
- 3 : 70% > 線遮蔽率 60%
- 2 : 60% > 線遮蔽率 50%
- 1 : 50% > 線遮蔽率

結果を表4に示す。

【0165】

<<評価項目2:耐熱性の評価>>

組成物を、塗布現像装置(Act-8:東京エレクトロン(株)製)を用いて、下塗り層(富士フィルムエレクトロニクスマテリアルズ(株)製、CT-4000L、厚さ0.1μm)付き直径8インチのガラスウェハ上に、塗布後の膜厚が10μmになるように、スピコート法で塗布した。その後、100で2分間加熱したのち、230で10分間加熱して、線遮蔽膜付きガラスウェハを製造した。

得られた線遮蔽膜付きガラスウェハについて、大塚電子(株)製のMCPD-3000を用い、400~700nmの範囲の光透過率(透過率)を測定した。

次に、上記線遮蔽膜付きガラスウェハを、265のホットプレートで5分間加熱した。上述の方法により、加熱後の線遮蔽膜付きガラスウェハの透過率を測定した。

得られた測定結果から、加熱前後の透過率の変化量の最大値を求め、以下の評価基準により耐熱性を評価した。

【0166】

判定基準

- 2 : 透過率の変化量の最大値が10%以下である。
- 1 : 透過率の変化量の最大値が10%を超えている。

結果を表4に示す。

【0167】

<<評価項目3:ハジキ性の評価>>

組成物を、クラス1000のクリーンルーム内にて、塗布現像装置(Act-8:東京エレクトロン(株)製)を用いて、塗布後の膜厚が10μmになるように、直径8インチのシリコンウェハ上にスピコート法で塗布した。その後、100で2分間加熱したのち、230で10分間加熱して、線遮蔽膜付きシリコンウェハを製造した。

得られた線遮蔽膜付きシリコンウェハの線遮蔽膜上に、上塗り層形成用組成物としてCT-4000L(富士フィルムエレクトロニクスマテリアルズ(株)製)をポストベーク後の膜厚が0.1μmになるように塗布した後、形成した塗膜を220のホットプレートで5分間加熱(ポストベーク)することにより、上塗り層を形成した。

上塗り層を目視で観察し、以下の評価基準により、上塗り層形成用組成物の塗布性を評

10

20

30

40

50

価した。

【0168】

判定基準

2：ハジキのない上塗り層を形成できた。

1：上塗り層にハジキがあった。または、上塗り層を形成できなかった。

結果を表4に示す。

【0169】

以下に、表4を示す。

表4中の「固形分に含まれる酸素原子の含有量〔質量%〕」欄は、全固形分に対する、固形分に含まれる酸素原子の含有量（質量%）を意味する。

10

表4の比較例5の「ハジキ性」欄の「-」は、測定しなかったこと表す。

表4中の実施例1～26の各組成物における粘度は、いずれも、10 mPa・s以上5000 mPa・s未満であった。なお、粘度測定は、25℃において、E型粘度計（RE85L：東機産業（株）製）により実施した。

表4中の実施例1～26の各組成物を硬化して形成される線遮蔽膜は、いずれも膜厚1 μmあたりの線遮蔽率が6%以上20%未満であった。なお、線遮蔽率測定は、低レベル線測定装置（LACS-4000M：住友化学（株）製）により実施した。

表4中の実施例1～26の各組成物を硬化して形成される線遮蔽膜の可視光領域（波長400-700 nm）における最低透過率は、いずれも70%以上であった。なお、可視光領域の透過率測定には、大塚電子（株）製のMCPD-3000を用いた。

20

【0170】

30

40

50

【表 5】

表4	組成物の組成										固形分に 含まれる 酸素原子 の含有量 [質量%]	評価		
	樹脂		架橋性化合物		硬化剤		界面活性剤		溶媒			α線 遮蔽率	耐熱 性	ハジキ 性
	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部				
実施例1	A-1	30	-	-	C-1	5	Sur-1	0.0004	S-1	65	40	5	2	2
実施例2	A-1	30	-	-	C-1	2	Sur-1	0.0004	S-1	68	40	5	2	2
実施例3	A-1	30	-	-	C-1	10	Sur-1	0.0004	S-1	60	39	5	2	2
実施例4	A-1	30	-	-	-	-	Sur-1	0.0004	S-1	70	41	5	2	2
実施例5	A-2	30	-	-	C-2	5	Sur-1	0.0004	S-1	65	38	5	2	2
実施例6	A-3	30	-	-	C-3	5	Sur-2	0.0004	S-1	65	38	5	2	2
実施例7	A-4	25	B-1	5	C-1	5	Sur-1	0.0004	S-1	65	37	5	2	2
実施例8	A-5	30	-	-	C-4	5	Sur-1	0.0004	S-2	65	37	5	2	2
実施例9	A-6	30	-	-	C-1	5	Sur-1	0.0004	S-2	65	36	5	2	2
実施例10	A-7	25	B-1	5	-	-	Sur-1	0.0004	S-2	70	37	5	2	2
実施例11	A-8	30	-	-	C-1	5	Sur-1	0.0004	S-1	65	36	5	2	2
実施例12	A-9	30	-	-	C-3	5	Sur-1	0.0004	S-2	65	38	5	2	2
実施例13	A-10	30	-	-	C-1	5	Sur-1	0.0004	S-2	65	37	5	2	2
実施例14	A-11	30	-	-	C-1	5	Sur-1	0.0004	S-2	65	35	4	2	2
実施例15	A-12	24	B-4	6	C-1	5	Sur-1	0.0004	S-2	65	29	3	2	2
実施例16	A-12	23	B-4	7	-	-	Sur-1	0.0004	S-2	70	28	3	2	2
実施例17	A-13	30	-	-	C-1	5	Sur-1	0.0004	S-1	65	32	4	2	2
実施例18	A-14	25	B-2	5	C-1	5	Sur-1	0.0004	S-2	65	28	3	2	2
実施例19	A-15	30	-	-	C-1	5	Sur-2	0.0004	S-1	65	27	3	2	2
実施例20	A-16	25	B-1	5	C-1	5	Sur-1	0.0004	S-1	65	27	3	1	2
実施例21	A-1/A-5	15/15	-	-	C-1	5	Sur-1	0.0004	S-1	65	39	5	2	2
実施例22	A-5	30	-	-	C-1/C-2	2.5/2.5	Sur-1	0.0004	S-1	65	38	5	2	2
実施例23	A-4	25	B-1/B-2	4/1	C-1	5	Sur-1	0.0004	S-1	65	37	5	2	2
実施例24	A-1	30	-	-	C-1	5	Sur-1	0.0004	S-1/S-2	50/15	40	5	2	2
実施例25	A-4	25	B-3	5	C-1	5	Sur-1	0.0004	S-2	65	35	4	2	2
実施例26	A-1	30	-	-	C-5	5	Sur-1	0.0004	S-1	65	38	5	2	2
比較例1	A-17	25	B-1	5	C-1	5	Sur-1	0.0004	S-2	65	-	1	2	2
比較例2	A-18	25	B-2	5	C-1	5	Sur-1	0.0004	S-1	65	-	1	1	2
比較例3	A-19	25	B-1	5	C-1	5	Sur-1	0.0004	S-1	65	-	2	2	1
比較例4	A-20	25	B-1	5	C-1	5	Sur-1	0.0004	S-1	65	-	1	2	2
比較例5	A-21	25	B-1	5	C-1	5	Sur-1	0.0004	S-1	65	-	1	2	-

10

20

30

【0171】

<< 評価項目4：腐食性の評価 >>

特開2008-147245号公報の実施例4に記載の、劣化判断回路を有する半導体集積回路について、封止材として実施例及び比較例で使用した樹脂を用いて銅配線の腐食を調べ、以下の評価基準により腐食性を評価した。

40

【0172】

判定基準

2：腐食が生じなかった。

1：腐食が生じた。

結果を表5に示す。

【0173】

50

【表 6】

表5

樹脂	腐食性
A-1	2
A-1	2
A-1	2
A-2	2
A-3	2
A-4	2
A-5	2
A-6	2
A-7	2
A-8	2
A-9	2
A-10	2
A-11	2
A-12	2
A-13	2
A-14	2
A-15	2
A-16	2
A-17	2
A-18	2
A-19	2
A-20	1
A-21	2

10

20

【 0 1 7 4 】

実施例の線遮蔽膜形成用組成物によれば、線遮蔽性能に優れた（つまり、線遮蔽率の高い）線遮蔽膜を形成できることが明らかである。また、実施例の線遮蔽膜形成用組成物は、耐熱性及びハジキ性にも優れており、特定酸素含有樹脂は、銅配線に対する腐食が抑制されていることが明らかである。すなわち、実施例の線遮蔽膜形成用組成物は、半導体装置の製造プロセスにおいて硬化膜に要求される性能も備えていることが分かる。

30

また、実施例の結果から、特定酸素含有樹脂中の酸素原子の含有量が36質量%以上である場合、形成される線遮蔽膜は線遮蔽性能により優れることが確認できる。

また、実施例の結果から、組成物中の固形分に含まれる酸素原子の含有量が、全固形分に対して、30質量%以上である場合（好ましくは、36質量%以上である場合）、形成される線遮蔽膜は線遮蔽性能により優れることが確認できる。

【 0 1 7 5 】

[実施例 1 0 0 ~ 1 0 1]

〔樹脂 A - 2 2 の合成〕

上述した樹脂 A - 1 の合成方法に準じて、下記構造の樹脂 A - 2 2 を合成した。なお、樹脂 A - 2 2 の重量平均分子量（Mw）は、GPC（キャリア：テトラヒドロフラン）により測定した（ポリスチレン換算量である）。

40

【 0 1 7 6 】

50

【表 7】

表6	共重合成分種			共重合成分比 [質量%]			重合 溶媒	重量平 均分子 量	備考			
	第一 成分	第二 成分	第三 成分	第一 成分	第二 成分	第三 成分			各繰り返し単位中の 酸素原子含有量			樹脂中の 酸素原子 含有量 [質量%]
									第一 成分	第二 成分	第三 成分	
A-22			-	70	30	-	PGMEA	23600	32	34		33

10

【0177】

〔線遮蔽膜形成用組成物の調製〕

上述した成分を表7に示す配合で混合した後、孔径0.45 μmのナイロン製フィルタ（日本ポール（株）製）でろ過して、線遮蔽膜形成用組成物（以下「組成物」と略称する。）をそれぞれ作製した。

【0178】

〔線遮蔽膜の作製〕

組成物を、塗布現像装置（Act-8：東京エレクトロン（株）製）を用いて、下塗り層（富士フィルムエレクトロニクスマテリアルズ（株）製、CT-4000L、厚さ0.1 μm）付き直径8インチのガラスウェハ上に、塗布後の膜厚が10 μmになるように、スピコート法で塗布した。その後、100 で2分間加熱したのち、230 で10分間加熱して、線遮蔽膜付きガラスウェハを製造した。

20

【0179】

〔線遮蔽膜中の酸素原子含有量（質量%）の測定〕

得られた線遮蔽膜付きガラスウェハを用いて、線遮蔽膜中の酸素原子の含有量（質量%）の測定を行った。

具体的には、加速電圧2 kV、電流5 nA、スポット径50 μmの条件で、電子プローブマイクロアナライザ（EPMA）にて元素分析を実施し、次いで、検出した元素の強度からバックグラウンドの強度を差し引いた後、各元素の強度比を算出した。

30

なお、電子プローブマイクロアナライザとしては、日本電子社製EPMA JXA-iHP200Fを使用した。結果を表7に示す。

【0180】

<線遮蔽率の評価>

〔測定サンプルの作製〕

組成物を、塗布現像装置（Act-8：東京エレクトロン（株）製）を用いて、下塗り層（富士フィルムエレクトロニクスマテリアルズ（株）製、CT-4000L、厚さ0.1 μm）付き直径8インチのガラスウェハ上に、塗布後の膜厚が10 μmになるように、スピコート法で塗布した。その後、100 で2分間加熱したのち、230 で10分間加熱して、線遮蔽膜付きガラスウェハを製造した。

40

続いて、得られた線遮蔽膜付きウェハから、14 cm × 14 cmの測定基板を切り出した。

【0181】

〔参照サンプルの作製〕

同一Lotの下塗り層（富士フィルムエレクトロニクスマテリアルズ（株）製、CT-4000L、厚さ0.1 μm）付き未塗布ガラス基板を14 cm × 14 cmにカットした参照基板を作製した。

【0182】

〔線遮蔽率評価〕

得られた測定基板及び参照基板を用いて、以下に示す線遮蔽率評価を行った。

50

線遮蔽率評価は、低レベル線測定装置（LACS-4000M：住友化学（株）製）を用いて実施した。なお、測定基板に関しては、線遮蔽膜と対向する位置に検出器を配置して線量を測定した。つまり、ガラス基板より放出される線が線遮蔽膜を透過した際の線量を測定した。なお、測定期間は、各サンプルで測定感度が十分に稼ぐことのできる1日とした。

得られた測定結果から、下記式（A1）で表される線遮蔽率を導出し、線遮蔽率を評価した。

式（A1）：線遮蔽率 = { 1 - (測定基板からの単位時間・面積あたりのカウント数 / 参照基板からの単位時間・面積あたりのカウント数) } × 100

【0183】

判定基準

- 5：線遮蔽率 75%
- 4：75% > 線遮蔽率 70%
- 3：70% > 線遮蔽率 60%
- 2：60% > 線遮蔽率 50%
- 1：50% > 線遮蔽率

結果を表7に示す。

【0184】

以下において、表7を示す。

表7中の「酸素原子含有量」欄において、「固形分中[質量%]」とは、組成物中の全固形分に対する、固形分に含まれる酸素原子の含有量(質量%)を意味する。また、「線遮蔽膜[質量%]」とは、電子プローブマイクロアナライザにより測定される線遮蔽膜中の酸素原子の含有量[質量%]を意味する。

【0185】

【表8】

表7	組成物の組成								評価		
	樹脂		硬化剤		界面活性剤		溶媒		酸素原子含有量		α線遮蔽率
	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	固形分中[質量%]	α線遮蔽膜[質量%]	
実施例101	A-13	26	C-1	2	Sur-1	0.0004	S-1	62	32	31	4
実施例102	A-22	26	C-1	3	Sur-1	0.0004	S-1	61	33	34	4

【0186】

上記表7の結果から、電子プローブマイクロアナライザにより測定される線遮蔽膜中の酸素原子の含有量が30質量%以上である場合、線遮蔽性能により優れることが確認できる。

【符号の説明】

【0187】

- 1 撮像素子チップ
- 2 透光性カバー部材
- 3 固定部材
- 11 半導体基板
- 12 マイクロレンズ
- 13 カラーフィルタ
- 14 表面電極
- 15 貫通電極
- 16 導電膜
- 17 配線
- 18 絶縁膜
- 19 絶縁部材

10

20

30

40

50

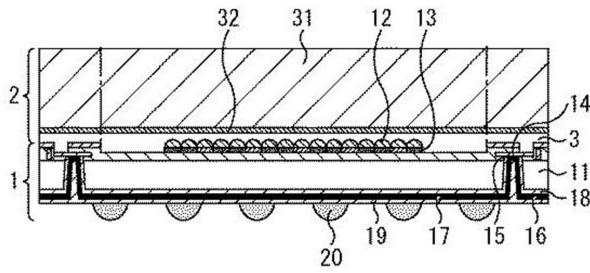
20 接続端

31 カバーガラス

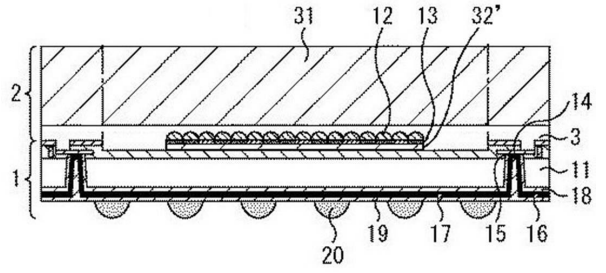
32、32' 線遮蔽膜

【図面】

【図1】



【図2】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類		F I		
B 3 2 B	7/023(2019.01)	B 3 2 B	7/023	
B 3 2 B	17/10 (2006.01)	B 3 2 B	17/10	
B 3 2 B	27/00 (2006.01)	B 3 2 B	27/00	Z

富士フイルム株式会社内

審査官 藤田 雅也

(56)参考文献

国際公開第 2 0 1 7 / 0 1 8 4 5 9 (W O , A 1)
 特開平 0 7 - 2 1 9 2 2 5 (J P , A)
 国際公開第 2 0 1 9 / 0 9 3 2 4 5 (W O , A 1)
 特開平 0 1 - 2 6 6 7 2 5 (J P , A)
 特開昭 6 2 - 1 0 8 5 5 5 (J P , A)
 特開平 1 1 - 2 1 7 4 4 0 (J P , A)
 特開平 1 1 - 1 0 6 5 9 7 (J P , A)
 特開平 2 - 1 1 6 3 1 (J P , A)
 特開平 4 - 2 8 5 6 6 2 (J P , A)
 特開平 1 0 - 9 5 8 4 9 (J P , A)
 特開昭 6 4 - 8 9 4 5 0 (J P , A)
 特開昭 6 0 - 1 2 7 4 4 (J P , A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., D B 名)

B 3 2 B 1 / 0 0 - 4 3 / 0 0
 C 0 9 D 1 / 0 0 - 1 0 / 0 0
 C 0 9 D 1 0 1 / 0 0 - 2 0 1 / 1 0
 H 0 1 L 2 3 / 2 8 - 2 3 / 3 0