

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016年12月8日(08.12.2016)



(10) 国際公開番号
WO 2016/195031 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 27/14 (2006.01) H04N 9/07 (2006.01)
G02B 5/20 (2006.01) G02B 5/22 (2006.01)
G03F 7/004 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/066449
- (22) 国際出願日: 2016年6月2日(02.06.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2015-115057 2015年6月5日(05.06.2015) JP
- (71) 出願人: J S R 株式会社 (JSR CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目9番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 畠山 耕治 (HATAKEYAMA Kouji); 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目9番2号 J S R 株式会社内 Tokyo (JP). 高見 朋宏 (TAKAMI Tomohiro); 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目9番2号 J S R 株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人高橋・林アンドパートナーズ (TAKAHASHI, HAYASHI AND PARTNER

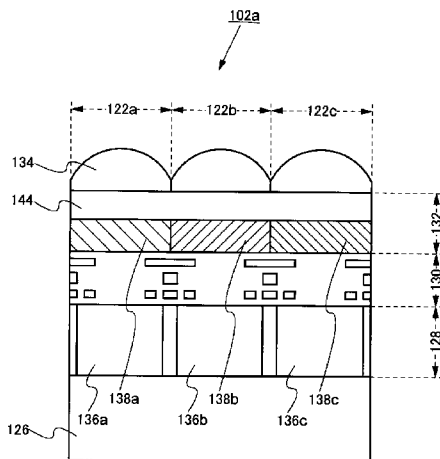
PATENT ATTORNEYS, INC.); 〒1440052 東京都大田区蒲田5-24-2 損保ジャパン蒲田ビル9階 Tokyo (JP).

- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロパ (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: SOLID-STATE IMAGING DEVICE, RADIATION SENSITIVE COMPOSITION, COLORANT DISPERSION LIQUID AND COLOR FILTER

(54) 発明の名称: 固体撮像装置、感放射線性組成物、着色剤分散液及びカラーフィルタ



(57) Abstract: Provided is a solid-state imaging device which comprises a first pixel wherein a color filter layer having a transmission band in the visible light wavelength band is arranged on a light-receiving surface of a first light-receiving element, and wherein the color filter layer contains a first compound that absorbs light in at least a part of the visible light wavelength band and a second compound that has a light absorption peak in the infrared wavelength band. By providing the color filter layer, which selectively transmits light in the visible light band, with a function of absorbing light within the infrared band, the thickness of an optical filter is able to be reduced, thereby enabling the size reduction of the solid-state imaging device.

(57) 要約: 第1受光素子の受光面上に可視光線波長帯域に透過帯域を有するカラーフィルタ層が配置された第1画素を含み、カラーフィルタ層は、可視光線波長帯域の少なくとも一部の帯域の光を吸収する第1化合物と、赤外線波長帯域に光吸収ピークを有する第2化合物と、を含む固体撮像装置が提供される。可視光線帯域の光を選択的に透過するカラーフィルタ層に赤外線帯域の光を吸収する機能を付加することにより、光学フィルタの厚さを薄くすることが可能となり、固体撮像装置の小型化を図ることができる。



WO 2016/195031 A1

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

固体撮像装置、感放射線性組成物、着色剤分散液及びカラーフィルタ

技術分野

[0001] 本発明は、固体撮像装置、および固体撮像装置に用いることのできる感放射線性組成物、着色剤分散液に関する。

背景技術

[0002] カメラ等の撮像機器に使用される固体撮像装置は、画素部に可視光線を検出する受光素子（可視光検出用センサ）が備えられている。画素部には各画素に受光素子が設けられている。受光素子は入射光の強度に応じて電気信号を発生し、駆動回路及び画像処理回路はその電気信号を処理して撮像画像を生成する。受光素子はCCDセンサ又はCMOSセンサ等によって構成されている。画素部は、各色に対応した波長帯域の光を分光して受光するために、カラーフィルタ層が設けられている。受光素子は赤外線波長帯域まで光感度を有しているため、画素部には赤外線カットフィルタが設けられている。赤外線カットフィルタは、カラーフィルタ層を透過する赤外線波長帯域の光を遮断するために必要とされている。例えば、特許文献1では、受光素子の受光面側に赤外線カットフィルタ層及びカラーフィルタ層が積層された固体撮像装置が開示されている。

[0003] カラーフィルタ層は、特定の可視光線帯域の光を透過し、他の帯域の可視光線を遮断するために、樹脂材料中に顔料や染料等が分散されている。赤外線カットフィルタは、赤外線波長帯域の光を吸収するために赤外線吸収剤が用いられている。例えば、特許文献2では、赤外線吸収剤として金属酸化物及びジインモニウム色素から選択される少なくとも一種を用いることが開示されている。また、特許文献3には、赤外線吸収性組成物として金属酸化物と色素を含有する赤外線カットフィルタが開示されている。さらに、特許文献4には、波長600～850nmの範囲内に極大吸収波長を有する色素を

含有し塗布法により形成可能な硬化性樹脂組成物が開示されている。

先行技術文献

特許文献

- [0004] 特許文献1：特開2010-256633号公報
特許文献2：特開2013-137337号公報
特許文献3：特開2013-151675号公報
特許文献4：特開2014-130343号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0005] ところで、スマートフォンやタブレット端末等の携帯型情報機器には固体撮像装置が内蔵され撮像機能が付加されている。携帯型情報機器等の電子機器は、小型化、薄型化のニーズがあり、流麗で洗練された外観形状が求められている。
- [0006] 特許文献1で開示される固体撮像装置は、受光素子の受光面に、カラーフィルタと赤外線カットフィルタが配置されている。すなわち、従来の固体撮像装置は、受光素子が形成される半導体基板に、カラーフィルタ層及び赤外線カットフィルタ層が積層された構造を有している。
- [0007] カラーフィルタ及び赤外線カットフィルタは、遮断する波長帯域の光を吸収するために、少なくとも数マイクロメートルから数十マイクロメートルの厚さが必要とされている。したがって、固体撮像装置の小型化又は薄型化は、カラーフィルタ及び赤外線カットフィルタを必要とする限り、自ずと限界があることになる。また、固体撮像装置において、カラーフィルタと赤外線カットフィルタを別部品で設けることは、それだけ部品点数が増加し、コスト高の原因になる。
- [0008] 本発明の一実施形態は、このような問題に鑑み、固体撮像装置の小型化又は薄型化を図ることを目的の一つとする。

課題を解決するための手段

- [0009] 本発明の一実施形態によれば、第1受光素子の受光面上に可視光線波長帯域に透過帯域を有するカラーフィルタ層が配置された第1画素を含み、カラーフィルタ層は、可視光線波長帯域の少なくとも一部の帯域の光を吸収する第1化合物と、赤外線波長帯域に光吸収ピークを有する第2化合物とを含む固体撮像装置が提供される。
- [0010] 本発明の一実施形態において、カラーフィルタ層は、赤色光波長帯域、緑色光波長帯域及び青色光波長帯域から選ばれた一つの帯域の光を透過する特性を有していてもよい。カラーフィルタ層は、第1化合物及び第2化合物を含有する硬化性組成物を用いて作製されたものであってもよい。カラーフィルタ層は、第2化合物の含有割合が0.1～60質量%であってもよい。
- [0011] 本発明の一実施形態において、第2化合物が金属原子含有化合物であってもよい。金属原子含有化合物としては、金属フタロシアニン化合物、金属ポルフィリン化合物、金属ジチオール化合物、銅化合物、金属酸化物、金属ホウ化物、貴金属及びレーキ顔料から選ばれる少なくとも1種の化合物であってもよい。
- [0012] 本発明の一実施形態において、第1化合物及び第2化合物を含有する硬化性組成物は、更に感光剤及び硬化剤を含有するポジ型感放射線性組成物であってもよい。また、第1化合物及び第2化合物を含有する硬化性組成物は、更にバインダー樹脂、重合性化合物及び感光剤を含有するネガ型感放射線性組成物であってもよい。
- [0013] 本発明の一実施形態において、第1画素と、第2受光素子の受光面上に、可視光線帯域の光を吸収し近赤外線波長帯域に透過帯域を有する近赤外線パスフィルタ層が配置された第2画素とを含み、第1画素及び第2画素の受光面上に可視光線波長帯域及び赤外線波長帯域のそれぞれに少なくとも一つの透過帯域を有する第1光学層が配置されていてもよい。
- [0014] 本発明の一実施形態によれば、可視光線波長帯域の少なくとも一部の帯域の光を吸収する第1化合物、赤外線波長帯域に光吸収ピークを有する第2化合物、感光剤及び硬化剤を含有するポジ型感放射線性組成物が提供される。

[0015] 本発明の一実施形態によれば、可視光線波長帯域の少なくとも一部の帯域の光を吸収する第1化合物、赤外線波長帯域に光吸収ピークを有する第2化合物、バインダー樹脂、重合性化合物及び感放射線性重合開始剤を含有するネガ型感放射線性組成物が提供される。

[0016] 本発明の一実施形態によれば、可視光線波長帯域の少なくとも一部の帯域の光を吸収する第1化合物、赤外線波長帯域に光吸収ピークを有する第2化合物、分散剤及び溶媒を含有する着色剤分散液が提供される。

[0017] 本発明の一実施形態によれば、可視光線波長帯域の少なくとも一部の帯域の光を吸収する第1化合物と、赤外線波長帯域に極大吸収波長を有する第2化合物と、を含むことを特徴とするカラーフィルタが提供される。

発明の効果

[0018] 本発明によれば、可視光線帯域の光を選択的に透過するカラーフィルタ層に赤外線帯域の光を吸収する機能を付加することにより、光学フィルタの厚さを薄くすることが可能となり、固体撮像装置の小型化を図ることができる。

図面の簡単な説明

[0019] [図1]本発明の一実施形態に係る固体撮像装置の一例を示す概略構成図である。

[図2]本発明の一実施形態に係る固体撮像装置の画素部の構成を示す断面図である。

[図3]本発明の一実施形態に係る固体撮像装置の画素部の構成を示す断面図である。

[図4]本発明の一実施形態に係る固体撮像装置の画素部の構成を示す断面図である。

発明を実施するための形態

[0020] 以下、本発明の実施の形態を、図面等を参照しながら説明する。但し、本発明は多くの異なる態様で実施することが可能であり、以下に例示する実施の形態の記載内容に限定して解釈されるものではない。図面は説明をより明

確にするため、実際の態様に比べ、各部の幅、厚さ、形状等について模式的に表される場合があるが、あくまで一例であって、本発明の解釈を限定するものではない。また、本明細書と各図において、既出の図に関して前述したものと同様の要素には、同一の符号または類似の符号（数字の後にA、Bなどを付しただけの符号）を付し、詳細な説明を適宜省略することがある。

[0021] また、本明細書中において「上」とは、支持基板の主面（固体撮像素子を配置する面）を基準とした相対的な位置を指し、支持基板の主面から離れる方向が「上」である。本願図面では、紙面に向かって上方が「上」となっている。また、「上」には、物体の上に接する場合（つまり「on」の場合）と、物体の上方に位置する場合（つまり「over」の場合）とが含まれる。逆に、「下」とは、支持基板の主面を基準とした相対的な位置を指し、支持基板の主面に近づく方向が「下」である。本願図面では、紙面に向かって下方が「下」となっている。

[0022] [第1の実施形態]

<固体撮像装置の構造>

図1は、本実施形態に係る固体撮像装置100の一例を示す概略構成図を示す。固体撮像装置100は、画素部102、垂直選択回路104、水平選択回路106、サンプルホールド回路108、増幅回路110、A/D変換回路112、タイミング発生回路114等が含まれている。画素部102及び画素部102に付随して設けられる各種機能回路は同一の基板（半導体チップ）に設けられていてもよい。画素部102は、複数の画素122を含み、CMOS型イメージセンサ又はCCD型イメージセンサによって構成されている。

[0023] 画素部102は、複数の画素122が行方向及び列方向に配列され、例えば行方向にアドレス線が、列方向に信号線が配設された構成を有している。垂直選択回路104はアドレス線に信号を与え、画素122を行単位で順に選択し、選択した行の各画素122から検出信号を信号線に出力してサンプルホールド回路108から読み出す。水平選択回路106は、サンプルホー

ルド回路108に保持されている検出信号を順に取り出し、増幅回路110に出力する。増幅回路110は、検出信号を適当なゲインで増幅し、A/D変換回路112に出力する。A/D変換回路112は、アナログ信号である検出信号をデジタル信号に変換し出力する。タイミング発生回路114は、垂直選択回路104、水平選択回路106及びサンプルホールド回路108の動作タイミングを制御する。

[0024] なお、図1は、画素部102に対し上段の水平選択回路106a及びサンプルホールド回路108aが垂直選択回路104aと同期し、下段の水平選択回路106b及びサンプルホールド回路108bが垂直選択回路104bと同期する構成を示す。しかし、図1は例示にすぎず、本発明に係る固体撮像装置100は一組の垂直選択回路、水平選択回路及びサンプルホールド回路によって駆動されてもよい。或いは、本発明に係る固体撮像装置100は、画素部102を駆動する回路に、他の回路構成を適用することもできる。

[0025] 図1で示す拡大部116は、画素部102の一部を拡大して示す。画素部102には、上述のように画素122が行方向及び列方向に配列している。図2は、拡大部116において示される画素部102aのA-B線に沿った断面構造を示す。

[0026] <画素部の構造>

図2は、画素部102aの断面構造を示す。画素部102aは、基板126側から、半導体層128、配線層130、光学フィルタ層132、マイクロレンズアレイ134が積層されている。画素部102aは、これら各層が積層されて形成される画素122を有している。図2は、画素部102aにおいて、第1画素122a~122cが設けられる態様を示す。第1画素122a~122cは、光学フィルタ層132により、それぞれが異なる波長帯域の光を検出する。

[0027] 基板126は半導体基板、または半導体層を有する基板である。半導体基板としては、シリコン基板が例示され、半導体層を有する基板としては、絶縁層上にシリコン層が設けられた基板(SOI基板)が例示される。基板1

26がシリコン基板である場合、当該シリコン基板に半導体層128が含まれる。半導体層128には、第1画素122a~122cに対応して受光素子136a~136cが形成されている。

[0028] 受光素子136a~136cは、光起電力効果により電流や電圧を発生させる機能を有する素子により実現される。受光素子136a~136cは、例えば、フォトダイオードであってもよい。また、図2で図示されない領域において（図1で示す、画素部102の周辺領域において）半導体層128及び配線層130によって、受光素子136a~136cから検出信号を取得するための回路が形成されている。

[0029] 配線層130は、アドレス線及び信号線等、画素部102aに設けられる配線を含む。配線層130は、複数の配線が層間絶縁膜によって分離され、多層化されていてもよい。通常の場合において、アドレス線と信号線は、行方向と列方向に延びて交差するので、層間絶縁膜を挟んで異なる層に設けられている。

[0030] 光学フィルタ層132は、光学的特性が異なる複数の層を含んで構成されている。本実施形態では、配線層130上に、可視光線波長領域に透過帯域を有するカラーフィルタ層138a~138cが設けられている。カラーフィルタ層138a~138cは受光素子136a~136cの受光面と重なるように、それぞれが設けられている。カラーフィルタ層138a~138cは、それぞれ可視光線波長帯域における透過スペクトルが異なっている。すなわち、カラーフィルタ層138a~138cのそれぞれは、可視光線波長帯域における透過スペクトルが異なる有色層を有している。

[0031] カラーフィルタ層138a~138cの上面には、硬化膜144が設けられている。硬化膜144は、カラーフィルタ層138a~138cによる段差を埋め、平坦な上面を有している。別言すれば、硬化膜144は、平坦化膜としての機能を有し、マイクロレンズアレイ134の下地面を平坦にしている。

[0032] マイクロレンズアレイ134は硬化膜144の上面に設けられている。マ

マイクロレンズアレイ 134 は、個々のマイクロレンズが第 1 画素 122 a ~ 122 c に対応するように設けられている。各マイクロレンズで集光された光は、それぞれ対応する受光素子 136 a ~ 136 c に入射する。マイクロレンズアレイ 134 は、樹脂材料を用いて形成可能である。マイクロレンズアレイ 134 は、例えば、硬化膜 144 の上に塗布した樹脂材料を加工して作製することができる。

[0033] 本実施形態に係る固体撮像装置 100 は、基板 126 上に半導体層 128、配線層 130、光学フィルタ層 132 及びマイクロレンズアレイ 134 が積層されることにより、撮像機能を備えている。以下に光学フィルタ層 132 の詳細を説明する。

[0034] <カラーフィルタ層>

カラーフィルタ層 138 a ~ 138 c は、それぞれ異なる波長帯域の可視光線を透過するパスフィルタである。例えば、カラーフィルタ層 138 a は赤色光（概ね波長 610 ~ 780 nm）の波長帯域の光を透過し、カラーフィルタ層 138 b は緑色光（概ね波長 500 ~ 570 nm）の波長帯域の光を透過し、カラーフィルタ層 138 c は青色光（概ね波長 430 ~ 460 nm）の波長帯域の光を透過することができるパスフィルタである。受光素子 136 a ~ 136 c には、それぞれカラーフィルタ層 138 a ~ 138 c の透過光が入射される。したがって、それぞれの画素（第 1 画素）は、赤色光検出用の第 1 画素 122 a、緑色光検出用の第 1 画素 122 b、青色光検出用の第 1 画素 122 c と区別することもできる。

[0035] カラーフィルタ層 138 a ~ 138 c は、可視光線波長帯域の少なくとも一部の帯域の光を吸収する第 1 化合物と、赤外線波長帯域に光吸収ピークを有する第 2 化合物とを少なくとも含んでいる。本実施形態において、カラーフィルタ層 138 a、カラーフィルタ層 138 b 及びカラーフィルタ層 138 c のうち、少なくとも一つのカラーフィルタ層において、第 1 化合物及び第 2 化合物が含まれている。カラーフィルタ層 138 a、カラーフィルタ層 138 b 及びカラーフィルタ層 138 c は、それぞれ異なる第 1 化合物を含

んでいる。また、カラーフィルタ層138a、カラーフィルタ層138b及びカラーフィルタ層138cの内、少なくとも一つ又は複数は第2化合物を含んでいる。なお、第2化合物は、近赤外線波長帯域（例えば、750～2500nm）の光を吸収する赤外線吸収剤であることが好ましい。

[0036] カラーフィルタ層138a～138cの少なくとも一つは、特定の第1化合物と共に第2化合物を含み、可視光線波長帯域の特定帯域の光を透過し、かつ赤外線波長帯域の光を吸収する。すなわち、カラーフィルタ層138a～138cの少なくとも一つは、特定の可視光線帯域を透過させるバンドパスフィルタとしての機能と、赤外線波長帯域の光を遮断する赤外線カットフィルタとしての機能を有している。

[0037] 第1化合物は、可視光線帯域の特定の波長帯域で光吸収性を示す色素（顔料や染料）であってもよい。なお、第1化合物は一種類の色素に限定されず、複数の色素によって構成されてもよく、この場合、複数種の色素等の集合である第1化合物群とみなしてもよい。

[0038] カラーフィルタ層138a～138cは、それぞれが異なる光吸収特性を有する第1化合物を含む。それにより、第1画素122a～122cのそれぞれは、各色に対応する光を検出する画素となる。例えば、カラーフィルタ層138aを赤色光の波長帯域の光を透過するパスフィルタとすることで第1画素122aを赤色検出画素とし、カラーフィルタ層138bを緑色光の波長帯域の光を透過するパスフィルタとすることで第1画素122bを緑色検出画素とし、カラーフィルタ層138cを青色光の波長帯域の光を透過するパスフィルタとすることで第1画素122cを青色検出画素としてもよい。このような画素構成により、カラー画像を撮像することが可能となる。

[0039] このような第1化合物としては特に限定されることなく使用することが可能であり、カラーフィルタの用途に応じて色彩や材質を適宜選択することができる。具体的には顔料、染料を挙げることができ、これらは1種又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

[0040] 顔料としては、例えば、カラーインデックス（C. I. ; The Soc

iety of Dyers and Colourists 社発行) においてピグメントに分類されている化合物、即ち下記のようなカラーインデックス (C. I.) 番号が付されているものを挙げるができる。

- [0041] C. I. ピグメントレッド166、C. I. ピグメントレッド177、C. I. ピグメントレッド224、C. I. ピグメントレッド242、C. I. ピグメントレッド254、C. I. ピグメントレッド264等の赤色顔料；
- C. I. ピグメントグリーン7、C. I. ピグメントグリーン36、C. I. ピグメントグリーン58、C. I. ピグメントグリーン59等の緑色顔料；
- C. I. ピグメントブルー15：6、C. I. ピグメントブルー16、C. I. ピグメントブルー79、C. I. ピグメントブルー80等の青色顔料；
- C. I. ピグメントイエロー83、C. I. ピグメントイエロー129、C. I. ピグメントイエロー138、C. I. ピグメントイエロー139、C. I. ピグメントイエロー150、C. I. ピグメントイエロー179、C. I. ピグメントイエロー180、C. I. ピグメントイエロー185、C. I. ピグメントイエロー211、C. I. ピグメントイエロー215等の黄色顔料；
- C. I. ピグメントオレンジ38等の橙色顔料；
- C. I. ピグメントバイオレット19、C. I. ピグメントバイオレット23等の紫色顔料。

[0042] このほか、特表2011-523433号公報の式(1c)で表されるプロモ化ジケトピロロピロール顔料を赤色顔料として使用することもできる。また、特開2001-081348号公報等に記載のレーキ顔料を挙げることができる。

[0043] 染料としては特に限定されるものではなく、例えば、カラーインデックス (C. I. ; The Society of Dyers and Col

ourists 社発行)においてダイ(Dye)に分類されている化合物の他、公知の染料を用いることができる。

[0044] このような染料としては、発色団の構造面からは、例えば、キサンテン染料、トリアリールメタン染料、シアニン染料、アントラキノン染料、アゾ染料、ジピロメテン染料、キノフタロン染料、クマリン染料、ピラゾロン染料、キノリン染料、ニトロ染料、キノイミン染料、フタロシアニン染料、スクアリリウム染料等を挙げることができる。また、例えば特開2013-029760号公報に記載されているような、色素に由来する部分構造を有する色素多量体を用いることもできる。

第2化合物は、波長650~2000nmの赤外線波長帯域に1つ以上の光吸収ピークを有する化合物である。具体的には、波長650~2000nmの範囲内に極大吸収波長を有することが好ましく、波長700~1500nmの範囲内に極大吸収波長を有することがより好ましく、波長750~1300nmの範囲内に極大吸収波長を有することが更に好ましく、波長800~1200nmの範囲内に極大吸収波長を有することが特に好ましい。このような第2化合物として、例えば、ジイミニウム系化合物、スクアリリウム系化合物、シアニン系化合物、フタロシアニン系化合物、ナフタロシアニン系化合物、クアテリレン系化合物、アミニウム系化合物、イミニウム系化合物、アゾ系化合物、アントラキノン系化合物、ポルフィリン系化合物、ピロロピロール系化合物、オキシノール系化合物、クロコニウム系化合物、ヘキサフィリン系化合物、金属ジチオール系化合物、銅化合物、金属酸化物、金属ホウ化物、貴金属からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物を用いることができる。なお、上記した第2化合物が、後掲の有機溶媒に可溶である場合には、それをレーキ化して有機溶媒に不溶な赤外線吸収剤として用いることもできる。レーキ化する方法は公知の方法を採用することが可能であり、例えば、特開2007-271745号公報等を参照することができる。これらは、単独で又は2種以上を組み合わせで使用することができる。

[0045] 第2化合物として用いることのできる化合物を以下に例示する。

- [0046] ジイミニウム（ジインモニウム）系化合物の具体例としては、例えば、特開平1-113482号公報、特開平10-180922号公報、国際公開第2003/5076号、国際公開第2004/48480号、国際公開第2005/44782号、国際公開第2006/120888号、特開2007-246464号公報、国際公開第2007/148595号、特開2011-038007号公報、国際公開第2011/118171号の段落[0118]等に記載の化合物等が挙げられる。市販品としては、例えば、EPOLIGHT1178等のEPOLIGHTシリーズ（Epolin社製）、CIR-1085等のCIR-108Xシリーズ及びCIR-96Xシリーズ（日本カーリット社製）、IRG022、IRG023、PDC-220（日本化薬社製）等を挙げる事ができる。
- [0047] スクアリリウム系化合物の具体例としては、例えば、特許第3094037号明細書、特開昭60-228448号公報、特開平1-146846号明細書、特開平1-228960号公報、特開2012-215806号公報の段落[0178]等に記載の化合物が挙げられる。
- [0048] シアニン系化合物の具体例としては、例えば、特開2007-271745号公報の段落[0041]～[0042]、特開2007-334325号公報の段落[0016]～[0018]、特開2009-108267号公報、特開2009-185161号公報、特開2009-191213号公報、特開2012-215806号公報の段落[0160]、特開2013-155353号公報の段落[0047]～[0049]等に記載の化合物が挙げられる。市販品としては、例えば、Daitochemix 1371F（ダイトーケミックス社製）、NK-3212、NK-5060等のNKシリーズ（林原生物化学研究所製）等を挙げる事ができる。
- [0049] フタロシアニン系化合物の具体例としては、例えば、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5-222047号公報、特開平5-222301号公報、特開平5-2

22302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、特開2013-195480号公報の段落[0026]～[0027]、国際公開第2015/025779号の表1等に記載の化合物等が挙げられる。市販品としては、例えば、FB-22、24等のFBシリーズ(山田化学工業社製)、Excolorシリーズ、Excolor TX-EX 720、同708K(日本触媒製)、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)等を挙げる事ができる。

[0050] ナフトロシアニン系化合物の具体例としては、例えば、特開平11-152413号公報、特開平11-152414号公報、特開平11-152415号公報、特開2009-215542号公報の段落[0046]～[0049]等に記載の化合物が挙げられる。

[0051] クアテリレン系化合物の具体例としては、例えば、特開2008-009206号公報の段落[0021]等に記載の化合物等が挙げられる。市販品としては、例えば、Lumogen IR765(BASF社製)等を挙げる事ができる。

[0052] アミニウム系化合物の具体例としては、例えば、特開平08-02737

- 1号公報の段落〔0018〕、特開2007-039343号公報等に記載の化合物が挙げられる。市販品としては、例えばIRG002、IRG003（日本化薬社製）等を挙げるができる。
- [0053] イミニウム系化合物の具体例としては、例えば、国際公開第2011/118171号の段落〔0116〕等に記載の化合物が挙げられる。
- [0054] アゾ系化合物の具体例としては、例えば、特開2012-215806号公報の段落〔0114〕～〔0117〕等に記載の化合物が挙げられる。
- [0055] アントラキノン系化合物の具体例としては、例えば、特開2012-215806号公報の段落〔0128〕及び〔0129〕等に記載の化合物が挙げられる。
- [0056] ポルフィリン系化合物の具体例としては、例えば、特許第3834479号明細書の式（1）で表される化合物が挙げられる。
- [0057] ピロロピロール系化合物の具体例としては、例えば、特開2011-068731号公報、特開2014-130343号公報の段落〔0014〕～〔0027〕等に記載の化合物が挙げられる。
- [0058] オキソノール系化合物の具体例としては、例えば、特開2007-271745号公報の段落〔0046〕等に記載の化合物が挙げられる。
- [0059] クロコニウム系化合物の具体例としては、例えば、特開2007-271745号公報の段落〔0049〕、特開2007-31644号公報、特開2007-169315号公報等に記載の化合物が挙げられる。
- [0060] ヘキサフィリン系化合物の具体例としては、例えば、国際公開第2002/016144号パンフレットの式（1）で表される化合物が挙げられる。
- [0061] 金属ジチオール系化合物の具体例としては、例えば、特開平1-114801号公報、特開昭64-74272号公報、特開昭62-39682号公報、特開昭61-80106号公報、特開昭61-42585号公報、特開昭61-32003号公報、特表2010-516823号公報等に記載の化合物が挙げられる。市販品としては、例えばADS845MC、ADS870MC、ADS920MC（以上American Dye Sourc

e, Inc製)等を挙げることができる。

[0062] 銅化合物としては金属銅、銅錯体、リン酸銅が挙げられる。中でも銅錯体が好ましく、具体例としては、例えば、特開2013-253224号公報、特開2014-032380号公報、特開2014-026070号公報、特開2014-026178号公報、特開2014-139616号公報、特開2014-139617号公報等に記載の化合物が挙げられる。なおリン酸銅としては、 KCuPO_4 等が挙げられる。また金属銅は、銅粒子として利用することも可能である。

[0063] 金属酸化物としては、酸化亜鉛、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、二酸化ジルコニウム、酸化チタン、二酸化セリウム、酸化タングステン、酸化イットリウム、酸化インジウム、酸化スズ、およびこれらの金属酸化物が他の金属でドーパされた化合物が挙げられる。中でも酸化タングステンが好ましく、セシウム酸化タングステン、ルビジウム酸化タングステンがより好ましく、セシウム酸化タングステンが更に好ましい。セシウム酸化タングステンの組成式としては $\text{Cs}_{0.33}\text{WO}_3$ 等が挙げられ、またルビジウム酸化タングステンの組成式としては $\text{Rb}_{0.33}\text{WO}_3$ 等を挙げることができる。酸化タングステン系化合物は、例えば、住友金属鉱山株式会社製のYMF-02A等のタングステン微粒子の分散物としても入手可能である。

[0064] なお、他の金属でドーパされた金属酸化物としては、ITO（スズがドーパされた酸化インジウム）、ATO（アンチモンがドーパされた酸化スズ）、AZO（アンチモンがドーパされた酸化亜鉛）等が挙げられ、これらは1~1000nm、更に1~100nmの粒子状であることが好ましい。

[0065] 金属ホウ化物の具体例としては、例えば、特開2012-068418号公報の段落[0049]等に記載の化合物が挙げられる。その中でも、ホウ化ランタンが好ましい。

[0066] 貴金属としては金、銀、白金、パラジウム、ロジウム、イリジウム、ルテニウム、オスミウムが挙げられ、中でも金、銀、パラジウムが好ましい。これらは粒子状またはコロイド状であることが好ましい。

- [0067] 上記例示した赤外線遮蔽材以外にも、特開2000-302972号公報の段落0083に記載の化合物を利用することもできる。
- [0068] その中でも、第2化合物は、金属原子含有化合物を含むことが、赤外線波長帯域の光の遮断性能および耐熱性に優れるカラーフィルタ層を形成する観点から好ましい。金属原子含有化合物は、金属フタロシアニン化合物、金属ポルフィリン化合物、金属ジチオール化合物、銅化合物、金属酸化物、金属ホウ化物、貴金属及びレーキ顔料から選ばれる少なくとも1種の化合物を含むことが好ましく、銅化合物、金属酸化物から選ばれる少なくとも1種の化合物を含むことがより好ましい。
- [0069] 第2化合物としては、縮合環を有する化合物も好ましい。このような化合物を用いることで、耐熱性に優れるカラーフィルタ層を形成することができる。縮合環を有する化合物の中では、クアテリレン系化合物、アントラキノ系化合物、ピロロピロール系化合物、クロコニウム系化合物及びペリレン系化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物を含むことが好ましい。
- [0070] カラーフィルタ層138a~138cは、第2化合物を含むとき、単位体積当たりに占める当該第2化合物の含有割合が、0.1~60質量%であることが好ましい。カラーフィルタ層138a~138cが第1化合物及び第2化合物を含むとき、第2化合物の含有量は第1化合物100質量部に対して10~300質量部、更に20~200質量部が好ましい。
- [0071] カラーフィルタ層138a~138cは、第1化合物を含む硬化性組成物を用いて作製される。または、カラーフィルタ層138a~138cは、第1化合物及び第2化合物を含む硬化性組成物を用いて作製される。カラーフィルタ層作製の硬化性組成物は、バインダー樹脂及び硬化剤等をベースとし、これに第1化合物が含まれ、または第1化合物及び第2化合物が含まれている。このような硬化性組成物を用いることで、受光素子136a~136cの上方にカラーフィルタ層138a~138cを設けることができる。
- [0072] カラーフィルタ層138a~138cを作製する硬化性組成物は、上記の組成に加え、更に感光剤及び硬化剤を含有するポジ型感放射線性組成物であ

ってもよい。あるいは、上記の組成に加え、更にバインダー樹脂、重合性化合物及び感光剤を含有するネガ型感放射線性組成物であってもよい。以下に、これらポジ型感放射線性組成物及びネガ型感放射線性組成物について詳述する。

[0073] −ネガ型感放射線性組成物−

ネガ型感放射線性組成物は、第1化合物、バインダー樹脂、重合性化合物、感光剤を含むものであることが好ましく、必要に応じて、更に第2化合物、溶媒、添加剤等を含むことができる。

[0074] ネガ型感放射線性組成物におけるバインダー樹脂としては、カルボキシル基、フェノール性水酸基等の酸性官能基を有する（メタ）アクリル系重合体が好ましい。好ましいカルボキシル基を有する（メタ）アクリル系重合体（以下、「カルボキシル基含有（メタ）アクリル系重合体」とも称する。）としては、例えば、1個以上のカルボキシル基を有するエチレン性不飽和単量体（以下、「不飽和単量体（1）」とも称する。）と他の共重合可能なエチレン性不飽和単量体（以下、「不飽和単量体（2）」とも称する。）との共重合体を挙げるることができる。

[0075] 上記不飽和単量体（1）としては、例えば、（メタ）アクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、こはく酸モノ〔2-（メタ）アクリロイロキシエチル〕、 ω -カルボキシポリカプロラクトンモノ（メタ）アクリレート、*p*-ビニル安息香酸等を挙げるることができる。

[0076] また、上記不飽和単量体（2）としては、例えば、N-位置換マレイミド、芳香族ビニル化合物、（メタ）アクリル酸エステル、ビニルエーテル、重合体分子鎖の末端にモノ（メタ）アクリロイル基を有するマクロモノマー等を挙げることができ、より具体的には、特開2015-004968号公報の[0060]～[0062]に記載されている単量体を挙げるることができる。

[0077] これらの不飽和単量体（1）～（2）は、1種又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

- [0078] 不飽和単量体(1)と不飽和単量体(2)の共重合体の具体例としては、例えば、特開平7-140654号公報、特開平8-259876号公報、特開平10-31308号公報、特開平10-300922号公報、特開平11-174224号公報、特開平11-258415号公報、特開2000-56118号公報、特開2004-101728号公報等に掲載されている共重合体を挙げるることができる。
- [0079] また、例えば、特開平5-19467号公報、特開平6-230212号公報、特開平7-207211号公報、特開平9-325494号公報、特開平11-140144号公報、特開2008-181095号公報等に掲載されているように、側鎖に(メタ)アクリロイル基等の重合性不飽和結合を有するカルボキシル基含有(メタ)アクリル系重合体を、バインダー樹脂として使用することもできる。
- [0080] 本発明における(メタ)アクリル系重合体は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(以下、GPCと略す。)(溶出溶媒:テトラヒドロフラン)で測定したポリスチレン換算の重量平均分子量(Mw)が、通常1,000~100,000、好ましくは3,000~50,000である。また、本発明における(メタ)アクリル系重合体の重量平均分子量(Mw)と、数平均分子量(Mn)との比(Mw/Mn)は、好ましくは1.0~5.0、より好ましくは1.0~3.0である。なお、ここでいう、Mnは、GPC(溶出溶媒:テトラヒドロフラン)で測定したポリスチレン換算の数平均分子量をいう。
- [0081] 本発明における(メタ)アクリル系重合体は、公知の方法により製造することができるが、例えば、特開2003-222717号公報、特開2006-259680号公報、国際公開第2007/029871号パンフレット等に掲載されている方法により、その構造やMw、Mw/Mnを制御することもできる。
- [0082] ネガ型感放射線性組成物におけるバインダー樹脂としては、シロキサンポリマーも好ましく用いることができる。シロキサンポリマーとしては、特に

限定されるものではないが、芳香族炭化水素基を有するシロキサンポリマーが好ましい。ここで、本明細書において「芳香族炭化水素基」とは、環構造中に芳香環構造を有する炭化水素基をいい、単環式芳香族炭化水素基、ベンゼン環同士が縮合又はベンゼン環と他の炭化水素環とが縮合した縮合型芳香族炭化水素基、並びにベンゼン環及び縮合環のうちの2個以上が単結合で結合した多環式芳香族炭化水素基も包含する概念である。なお、芳香族炭化水素基は、環構造のみで構成されている必要はなく、環構造の一部が鎖状炭化水素基で置換されていてもよい。

- [0083] 芳香族炭化水素基の炭素数は特に限定されないが、6～20が好ましく、6～14がより好ましく、6～10が更に好ましい。
- [0084] 芳香族炭化水素基の具体例としては、例えば、フェニル基、トリル基、キシリル基、メシチル基、スチリル基、インデニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、フルオレニル基、ピレニル基、ナフタアセナフテニル基、ビフェニル基、テルフェニル基等を挙げることができる。中でも、炭素数6～14の芳香族炭化水素基が好ましく、炭素数6～14のアリール基がより好ましく、フェニル基、トリル基、ナフチル基が更に好ましい。ここで、本明細書において「アリール基」とは、単環式から3環式の芳香族炭化水素基をいう。
- [0085] また、芳香族炭化水素基は、置換基を有していてもよい。
- [0086] 本発明におけるシロキサンポリマーは、耐クラック性向上の観点から、芳香族炭化水素基のSi原子に対する含有率が5モル%以上であることが好ましく、20モル%以上がより好ましく、60モル%以上が更に好ましい。なお、かかる芳香族炭化水素基のSi原子に対する含有率は100モル%であっても構わないが、95モル%以下としてもよい。
- [0087] このようなシロキサンポリマーは、芳香族炭化水素基と加水分解性基とを有するシラン化合物及びその部分加水分解物から選択される少なくとも1種を加水分解縮合させて得ることができ、具体的には公知の方法により合成することができる。

- [0088] 本発明におけるシロキサンポリマーは、重量平均分子量（Mw）が、好ましくは500～10000、より好ましく700～5000である。また、重量平均分子量（Mw）と、数平均分子量（Mn）との比（Mw/Mn）は、好ましくは1.0～5.0、より好ましくは1.0～3.0である。
- [0089] 本発明において、バインダー樹脂は1種又は2種以上を組み合わせて使用することができる。
- [0090] 本発明において、バインダー樹脂の含有量は、第1化合物100質量部に対して、通常10～1,000質量部、好ましくは20～500質量部、より好ましくは50～200質量部である。また、バインダー樹脂100質量部に対する重合性化合物の含有量は20～500が好ましく、50～200質量部がより好ましい。
- [0091] ネガ型感放射線性組成物における重合性化合物とは、2個以上の重合可能な基を有する化合物をいう。重合可能な基としては、例えば、エチレン性不飽和基、オキシラニル基、オキセタニル基、N-アルコキシメチルアミノ基、シラノール基、メチロール基等を挙げることができる。本発明において、重合性化合物としては、2個以上の（メタ）アクリロイル基を有する化合物、又は2個以上のN-アルコキシメチルアミノ基を有する化合物、2個以上のシラノール基を有する化合物、2個以上のメチロール基を有する化合物が好ましい。
- [0092] 2個以上の（メタ）アクリロイル基を有する化合物の具体例としては、脂肪族ポリヒドロキシ化合物と（メタ）アクリル酸を反応させて得られる多官能（メタ）アクリレート、カプロラクトン変性された多官能（メタ）アクリレート、アルキレンオキサイド変性された多官能（メタ）アクリレート、水酸基を有する（メタ）アクリレートと多官能イソシアネートを反応させて得られる多官能ウレタン（メタ）アクリレート、水酸基を有する（メタ）アクリレートと酸無水物を反応させて得られるカルボキシル基を有する多官能（メタ）アクリレート等を挙げることができる。より具体的には、特開2015-004968号公報の[0073]に記載されている脂肪族ポリヒドロ

キシ化合物と（メタ）アクリル酸を反応させて得られる多官能（メタ）アクリレートや、特開2015-004968号公報の[0074]～[0075]に記載されている重合性化合物を挙げることができる。

[0093] 本発明において、重合性化合物は、1種又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

[0094] 本発明における重合性化合物の含有量は、第1化合物100質量部に対して、10～1,000質量部が好ましく、20～500質量部がより好ましく、30～300質量部が更に好ましい。

[0095] 本発明のネガ型感放射線性組成物には、感光剤を含有せしめることができる。これにより、ネガ型感放射線性組成物に感放射線性を付与することができる。本発明に用いる感光剤は、可視光線、紫外線、遠紫外線、電子線、X線等の放射線の露光により、上記重合性化合物の重合を開始しうる活性種を発生する化合物である。

[0096] このような感光剤としては、ラジカル重合開始剤や光酸発生剤が挙げられる。ラジカル重合開始剤としては、例えば、チオキサントン化合物、アセトフェノン化合物、ビミダゾール化合物、トリアジン化合物、O-アシルオキシム化合物、オニウム塩化合物、ベンゾイン化合物、ベンゾフェノン化合物、 α -ジケトン化合物、多核キノン化合物、ジアゾ化合物、イミドスルホナート化合物等を挙げることができる。より具体的には、特開2015-004968号公報の[0081]～[0087]に記載されている化合物を挙げることができる。これらラジカル重合開始剤の中でも、チオキサントン化合物、アセトフェノン化合物、ビミダゾール化合物、トリアジン化合物、O-アシルオキシム化合物の群から選ばれる少なくとも1種が好ましい。また光酸発生剤としては、例えば特開2011-068755号公報の[0024]に記載されているものが挙げられる。

[0097] 本発明において、感光剤は、1種又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

[0098] 本発明において、感光剤の含有量は、重合性化合物100質量部に対して

、0.01～120質量部が好ましく、1～100質量部がより好ましく、5～50質量部が更に好ましい。

[0099] ネガ型感放射線性組成物は、通常、溶媒を配合して液状組成物として調製される。溶媒としては、ネガ型感放射線性組成物を構成する成分を分散又は溶解し、かつこれらの成分と反応せず、適度の揮発性を有するものである限り、適宜に選択して使用することができる。

[0100] このような溶媒としては、例えば、特開2015-004968号公報の[0090]～[0093]に記載されているものを挙げるることができる。中でも、溶解性、塗布性等の観点から、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、3-メトキシブチルアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル、シクロヘキサノン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン、1,3-ブチレングリコールジアセテート、1,6-ヘキサンジオールジアセテート、乳酸エチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、3-メチル-3-メトキシブチルプロピオネート、酢酸n-ブチル、酢酸i-ブチル、ギ酸n-アミル、酢酸i-アミル、プロピオン酸n-ブチル、酪酸エチル、酪酸i-プロピル、酪酸n-ブチル、ピルビン酸エチル等の有機溶媒が好ましい。

[0101] 本発明の一実施形態において、溶媒は、単独で又は2種以上を混合して使用することができる。

[0102] 溶媒の含有量は、特に限定されるものではないが、ネガ型感放射線性組成物の溶媒を除いた各成分の合計濃度が、5～50質量%となる量が好ましく、10～30質量%となる量がより好ましい。

[0103] ネガ型感放射線性組成物には更に、充填剤、界面活性剤、密着促進剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、凝集防止剤、残渣改善剤、現像性改善剤等の添加

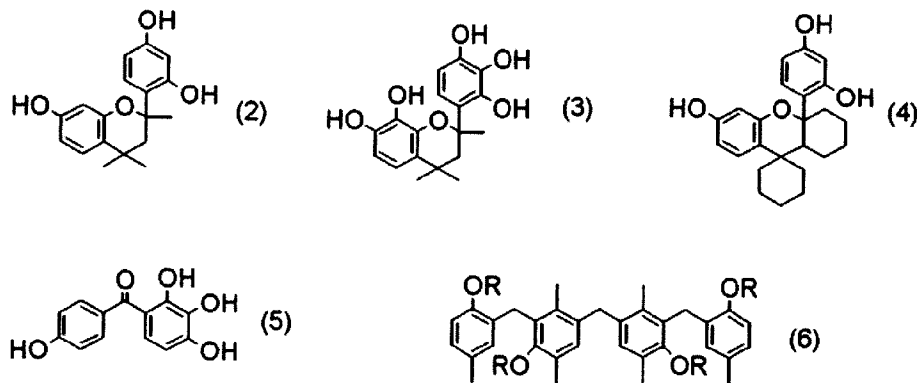
剤を加えることもできる。このような添加剤としては、例えば、特開 2015-004968 号公報の〔0097〕に記載されているものが挙げられる。

[0104] ポジ型感放射線性組成物

ポジ型感放射線性組成物は、第 1 化合物、感光剤、硬化剤を含むものであることが好ましく、必要に応じて、更に第 2 化合物、バインダー樹脂、溶媒、添加剤等を含むことができる。

[0105] ポジ型感放射線性組成物における感光剤としては、ナフトキノンジアジド基を有する化合物や光酸発生剤が挙げられる。ナフトキノンジアジド基を有する化合物としては、例えば、フェノール化合物とナフトキノンジアジドスルホン酸化合物とのエステルを用いることができる。フェノール化合物としては、2～5 官能のヒドロキシベンゾフェノン、下記式 (2)～(6) で表される化合物 (但し、式 (6) 中の R は水素原子を示す。) 等が挙げられる。また、ナフトキノンジアジドスルホン酸化合物としては、*o*-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸、*o*-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸などが挙げられる。また光酸発生剤としては、前述と同様のものが挙げられる。

[0106] [化1]



[0107] ポジ型感放射線性組成物における硬化剤としては、2 個以上の N-アルコ

キシメチルアミノ基を有する化合物が好ましい。具体的には、N, N, N', N', N' ', N' ' -ヘキサ (アルコキシメチル) メラミン、N, N, N', N' -テトラ (アルコキシメチル) ベンゾグアナミン、N, N, N', N' -テトラ (アルコキシメチル) グリコールウリル等を挙げることができる。

[0108] ポジ型感放射線性組成物におけるバインダー樹脂、溶媒、添加剤としては、ネガ型感放射線性組成物におけるバインダー樹脂、溶媒、添加剤と同様のものを挙げることができる。

[0109] <硬化膜>

本発明の固体撮像装置において、カラーフィルタ層138a~138cとマイクロレンズアレイ134との間に硬化膜144が設けられていてもよい。硬化膜144は少なくとも可視光線波長領域の光に対して透光性を有することが好ましい。マイクロレンズアレイ134を介して入射した光は、硬化膜144を透過し、カラーフィルタ層138a~138cによって分光された光が受光素子136a~136cに入射する。

[0110] 硬化膜144は、配線層130との間で寄生容量が生じないように、絶縁性を有していることが好ましい。硬化膜144は、光学フィルタ層132の前面に設けられるため、仮に硬化膜144に導電性があると、配線層130との間で意図しない寄生容量が生じてしまう。寄生容量が生じると、受光素子136a~136cの検出動作に支障をきたすため、硬化膜144は絶縁性を有していることが好ましい。

[0111] また、硬化膜144は、下地層との密着性に優れていることが望まれる。例えば、硬化膜144とカラーフィルタ層138a~138cとの密着性が悪いと、剥離が起こり、光学フィルタ層132が損傷してしまう。

[0112] さらに、硬化膜144は、カラーフィルタ層138a~138cを埋め込み、その上にマイクロレンズアレイ134を設けるため、表面が平坦化されていることが望ましい。すなわち、硬化膜144は平坦化膜としても用いられることが好ましい。

[0113] このような特性を満たすために、硬化膜144は有機膜を用いることが好

ましい。有機膜を用いれば、透光性及び絶縁性を有し、さらに表面の平坦化を図ることができる。すなわち、硬化膜144として、平坦化膜形成用硬化性組成物を用いることで、当該組成物の塗布後のレベリング作用により、下地面に凹凸を含んでいても平坦な表面を形成することができる。

[0114] 硬化膜144を作製するための組成物としては、公知の硬化性組成物を用いることができ、硬化膜を形成する方法も、公知の方法を採用することができる。

[0115] 本実施形態によれば、このような硬化膜により、カラーフィルタ層を保護することができる、また、このような硬化膜により、マイクロレンズアレイの下地面を平坦化することができる。いずれにしても、本実施形態によれば、可視光線帯域の光を選択的に透過するカラーフィルタ層に赤外線帯域の光を吸収する機能を付加することにより、光学フィルタの厚さを薄くすることが可能となり、固体撮像装置の小型化を図ることができる。

[0116] [第2の実施形態]

図3は、本実施形態に係る固体撮像装置の画素部102bの断面構造を示す。画素部102bは、層構造において半導体層128、配線層130、光学フィルタ層132、マイクロレンズアレイ134を含む点において第1の実施形態と同様である。しかしながら、本実施形態に係る固体撮像装置の画素部102bは、配線層130が受光素子136a~136cの下面側に配置された裏面照射型の構成を有している。裏面照射型の画素部は、半導体基板に受光素子136a~136cとその上に配線層130を形成した後、当該半導体基板の裏面を研削・研磨して受光素子136a~136cが露出するように薄片化されている。この場合、基板126は支持基材として配線層130に貼り付けられている。

[0117] 裏面照射型の画素部102bは、受光素子136a~136cの受光面上に配線層130が無いので、広開口率が得られ、入射光の損失が抑えられ、同じ光量でも明るい画像を出力できるという利点がある。

[0118] 本実施形態において、光学フィルタ層132とマイクロレンズアレイ13

4の構成は、第1の実施形態と同様である。なお、受光素子136a~136cとカラーフィルタ層138a~138cとの間には有機膜146が設けられている。有機膜146は、受光素子136a~136cの上面を覆い、カラーフィルタ層138a~138cの下地面を平坦化している。また、受光素子136a~136cの保護膜としての機能を兼ねている。

[0119] 有機膜146は、第1の実施形態で示す硬化膜144を作製する組成物と同様の硬化性組成物を用いて作製される。これらの材料を用いれば、受光素子136a~136cの上面を平坦化することができる。

[0120] 本実施形態によれば、画素部102bは裏面照射型としたことにより、光の利用効率を高め、感度の高い固体撮像装置が提供される。それに加え、光学フィルタ層132は第1の実施形態と同様の構成を備えているので、光学フィルタ層が薄型化され、固体撮像装置の薄型化を図ることが可能となる。すなわち、本実施形態によれば、裏面照射型の特徴を有しつつ、第1の実施形態と同様の作用効果を奏する固体撮像装置を提供することができる。

[0121] [第3の実施形態]

図4は、本実施形態に係る固体撮像装置の画素部102cの断面構造を示す。この画素部102cは、第1画素122a~122cによる可視光検出用画素に加え第2画素124による赤外光検出用画素を含んでいる。第2画素124を含むこと以外は、第1の実施形態で示す画素と同様な構成を備えている。すなわち、半導体層128、配線層130、光学フィルタ層132、マイクロレンズアレイ134によって画素部102cが構成されている。

[0122] 第2画素124は、受光素子136dの受光面側に近赤外線パスフィルタ層140が設けられている。近赤外線パスフィルタ層140の上方にはマイクロレンズアレイ134が設けられている。

[0123] 近赤外線パスフィルタ層140は、少なくとも近赤外線波長領域の光を透過するパスフィルタである。近赤外線パスフィルタ層140は、バインダー樹脂や重合性化合物等に、可視光線波長領域の波長に吸収を有する色素（顔料や染料）を加えて形成することができる。近赤外線パスフィルタ層140

は、概略700nm未満、好ましくは750nm未満、より好ましくは800nm未満の光を吸収（カット）し、波長700nm以上、好ましくは750nm以上、より好ましくは800nm以上の光を透過する分光透過特性を有している。

[0124] 近赤外線パスフィルタ層140は、上記したような所定波長未満（例えば、波長750nm未満）の光を遮断し、所定波長領域（750nm以上、例えば、750～950nm）の近赤外線を透過することで、受光素子136dに近赤外線が入射されるようにする。これにより、受光素子136dは、可視光に起因するノイズ等の影響を受けずに、精度良く赤外線を検出することができる。近赤外線パスフィルタ層140を設けることで、第2の画素122dを、第2画素124を赤外線検出用画素として用いることができる。近赤外線パスフィルタ層140は、例えば、特開2014-130332号公報に記載の感光性組成物を用いて形成することができる。

[0125] 一方、第1画素122a～122cは、カラーフィルタ層138a～138cが赤外線波長帯域の光を吸収する特性を有する。そのため、本実施形態に係る固体撮像装置は、新たな光学フィルタを追加しなくても、可視光波長帯域を検知する画素と、赤外線波長帯域を検出する画素を並置することができる。

[0126] 画素部102cにおいて、カラーフィルタ層138a～138cの上面と近赤外線パスフィルタ層140の上面とは、高さが略一致するように設けられることが好ましい。それにより、硬化膜144の下地面の平坦性を向上させることができる。硬化膜144は、それ自体で平坦化膜としての機能を有することができるが、硬化膜144を、公知の硬化性組成物を塗布して形成する場合には、下地面が平坦に近いほど、硬化性組成物の塗リムラが少なくなり、且つ、硬化膜144の上表面の平坦性を向上させることができる。これにより、硬化膜144の上面に形成するマイクロレンズアレイ134を高精度で成形することができ、固体撮像装置は歪みの少ない画像を取得することができる。

- [0127] なお、本実施形態に係る固体撮像装置は、上記の構成に加え、マイクロレンズアレイ134上に2バンドパスフィルタ148を設けてもよい。すなわち、マイクロレンズアレイ134の上面に、例えば、波長430～580nmの範囲における平均透過率が75%以上、波長720～750nmの範囲における平均透過率が15%以下、波長810～820nmの範囲における平均透過率が60%以上、および波長900～2000nmの範囲における平均透過率が15%以下である2バンドパスフィルタ148を設けてもよい。2バンドパスフィルタ148を付加することで、可視光線波長領域と赤外線波長領域とにおけるフィルタリング能力をさらに高めることができる。
- [0128] 図4で示される固体撮像装置100は、マイクロレンズアレイ134を介して入射した光が、第1画素122a～122cにおいては、カラーフィルタ層138a～138cによってそれぞれの帯域の可視光線に分光され、また、赤外線波長帯域の光がカットされ、受光素子136a～136cに入射する。一方、第2画素124においては、近赤外線パスフィルタ層140にそのまま入射する。
- [0129] 第1画素122a～122cでは、カラーフィルタ層138a～138cによってフィルタリングされた可視光線が、それぞれ受光素子136a～136cに入射する。カラーフィルタ層138a～138cの一つ又は複数において、赤外線をカットする特性を有することにより赤外線によるノイズの影響を受けずに精度よく可視光線を検出することができる。第2画素124では、近赤外線パスフィルタ層140により、可視光線波長領域の光がカットされ、赤外線波長領域（特に、近赤外線波長領域）の光が受光素子136dに入射する。これにより、可視光に起因するノイズ等の影響を受けずに、精度良く赤外線を検出することができる。
- [0130] 本実施形態に係る固体撮像装置は、可視光検出用画素と赤外光検出用画素を一体に設けることにより、TOF方式で測距可能な固体撮像装置を実現することができる。すなわち、可視光検出用画素で被写体の画像データを取得し、赤外光検出用画素で被写体までの距離を計測することができる。それに

より、三次元の画像データを取得することが可能となる。この場合において、可視光検出用画素においては、赤外線波長領域の光が遮断されて、ノイズの少ない高感度の撮像をすることができる。赤外線検出用画素では、可視光線波長領域の光が遮断され、高精度の測距をすることができる。

[0131] さらに、本実施形態に係る固体撮像装置は、カラーフィルタ層138a～138cに赤外線波長帯域の光をカットする機能が付加されることにより、光学フィルタ層132が薄型化され、固体撮像装置の薄型化を図ることが可能となる。それにより、スマートフォンやタブレット端末等の携帯型情報機器の筐体の薄型化に寄与することができる。

[0132] 本実施形態における画素部102cの構成は、可視光線帯域の光を検出する第1画素122a～122cに加え、赤外線波長帯域の光を検知する第2画素124を追加したこと以外は、第1の実施形態と同様である。すなわち、本実施形態によれば、上記の特徴に加え、第1の実施形態と同様の作用効果を奏する固体撮像装置を提供することができる。

実施例

[0133] 以下、実施例を挙げて、本発明の実施の形態をさらに具体的に説明する。但し、本発明は、下記実施例に限定されるものではない。

[0134] ー合成例1ー

冷却管と攪拌機を備えたフラスコに、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル3質量部およびプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（以下、「PGMEA」とも称する。）100質量部を仕込み、引き続きN-フェニルマレイミド12質量部、スチレン10質量部、メタクリル酸20質量部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート15質量部、2-エチルヘキシルメタクリレート29質量部、ベンジルメタクリレート14質量部及びペンタエリスリトールテトラキス（3-メルカプトプロピオネート）（堺化学工業（株）製）5質量部を仕込んで、窒素置換した。その後ゆるやかに攪拌して、反応溶液の温度を80℃に上昇させ、この温度を3時間保持して重合した。その後、反応溶液の温度を100℃に昇温させ、さらに1時間重合する

ことにより、バインダー樹脂（B-1）溶液（固形分濃度40質量%）を得た。得られたバインダー樹脂（B-1）は、Mwが9,700、Mnが5,700であった。

[0135] -合成例2-

国際公開第2011/129078号パンフレットの実施例1を参考にして、ジメチルアミノエチルメタクリレート由来の繰り返し単位を有するAブロックと、ブチルメタクリレート、PME-200（日油株式会社製。メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート）及びメタクリル酸由来の繰り返し単位を有するBブロックからなるブロック共重合体（各繰り返し単位の共重合比は、ジメチルアミノエチルメタクリレート／ブチルメタクリレート／PME-200／メタクリル酸=22／47／26／5であり、Mwが10,000である。）を合成した。このブロック共重合体を「分散剤（X-1）」とする。

[0136] -調製例1-

着色剤としてC. I. ピグメントグリーン58を7.5質量部及びC. I. ピグメントイエロー139を7.5質量部、分散剤として分散剤（X-1）溶液（固形分濃度40質量%）を11.25質量部、バインダー樹脂（B-1）溶液（固形分濃度40質量%）を13.75質量部、溶媒としてPGMEA60質量部を用いて、ビーズミルにより処理して、顔料分散液（A-1）を調製した。

[0137] -調製例2-

着色剤としてC. I. ピグメントブルー15:6を12質量部及びC. I. ピグメントバイオレット23を3質量部、分散剤としてBYK-LPN21116（ビックケミー社製、固形分濃度40質量%）を11.25質量部、バインダー樹脂（B-1）溶液（固形分濃度40質量%）を13.75質量部、溶媒としてPGMEA60質量部を用いて、ビーズミルにより処理して、顔料分散液（A-2）を調製した。

[0138] -調製例3-

フラスコ内を窒素置換した後、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリルを0.6質量部溶解したメチルー3-メトキシプロピオネート溶液を200質量部仕込んだ。引き続きtert-ブチルメタクリレート37.5質量部、グリシジルメタクリレート62.5質量部を仕込んだ後、攪拌し、70℃にて6時間加熱した。冷却後、重合体を含有する樹脂溶液を得た。

[0139] 次に、この樹脂溶液を33.3質量部（重合体を10部含有）、メチルー3-メトキシプロピオネートを31.9質量部、プロピレングリコールモノメチルエーテルを3.4質量部で希釈したのち、トリメリット酸を0.3質量部、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシランを0.5質量部、商品名「FC-4432」（住友スリーエム（株）製）0.005質量部を溶解し、下地膜形成用組成物を調製した。

[0140] [実施例1]

赤外線遮蔽材としてYMF-02A（住友金属鉱山株式会社製。セシウムタングステン酸化物（ $\text{Cs}_{0.33}\text{WO}_3$ 、平均分散粒径800nm以下）の18.5質量%分散液）40.54質量部、および顔料分散液（A-1）33.33質量部を混合して、着色剤分散液を調製した。この着色分散液に対して更に、バインダー樹脂としてバインダー樹脂（B-1）溶液（固形分濃度40質量%）を9.17質量部、重合性化合物としてカヤラッドDPEA-12（日本化薬株式会社製、エチレンオキサイド変性ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート）を4.0質量部、ラジカル重合開始剤としてアデカアークルズNCI-930（株式会社ADEKA社製）を0.98質量部、添加剤としてフッ素系界面活性剤であるフタージェントFTX-218（株式会社ネオス社製）を0.02質量部およびPGMEAを11.96質量部混合することにより、ネガ型感放射線性組成物（S-1）を調製した。ネガ型感放射線性組成物（S-1）中の固形分濃度は24.5質量%であり、バインダー樹脂100質量部に対する重合性化合物の含有量は73質量部である。また、赤外線遮蔽材と着色剤の含有割合は、7.5/5.0（質量比）である。

- [0141] 6インチシリコンウェハー上に、自動塗布現像装置（東京エレクトロン(株)製クリーントラック、商品名「MARK-Vz」）を用いて、前記下地膜形成用組成物をスピコート法にて塗布した後、230℃で300秒間ベークを行い、膜厚0.6μmの下地膜を形成した。
- [0142] この下地膜上にネガ型感放射線性組成物（S-1）をスピコート法にて塗布した後、100℃で120秒間プレベークを行って、膜厚2.0μmの塗膜を形成した。その後、得られた基板を室温に冷却し、基板上の塗膜に、フォトマスクを介して、縮小投影露光機（（株）ニコン製NSR-2205i12D、レンズ開口数=0.50）を用いて、波長365nm（i線）にて300mJ/cm²の露光量にて露光した。続いて、自動塗布現象装置内で、0.3%テトラメチルアンモニウムヒドロオキサイド水溶液による30秒間のパドル（液盛り）現像を2回行った。スピ乾燥した後、ホットプレート上にて220℃で300秒間ポストベークを行って、緑色硬化膜パターンを形成した。
- [0143] 上記緑色硬化膜パターンは、500～600nmの波長領域に極大透過波長を有し、その極大透過波長における透過率は60%以上であった。また、750～800nmの波長領域における最大透過率は10%超30%以下であり、800～1200nmの波長領域における最大透過率も10%超30%以下であった。また、この緑色硬化膜パターンについて230℃で10分間の追加ポストベークを行った後も、750～1200nmの波長領域の一部において最小透過率が30%以下であった。このことから、上記緑色硬化膜パターンを緑色画素として有するカラーフィルタ層は、緑色領域の透過率に優れ、且つ赤外線波長帯域の透過率が低減されているといえるので、このようなカラーフィルタ層を備える固体撮像装置は、光学フィルタの厚さを薄くすることが可能となり、よって、固体撮像装置の小型化を図ることができるといえる。
- [0144] [実施例2]
- 実施例1において、顔料分散液（A-1）に代えて顔料分散液（A-2）

を用いた以外は実施例1と同様にして、ネガ型感放射線性組成物（S-2）を調製した。

[0145] 次に、実施例1において、ネガ型感放射線性組成物（S-1）に代えてネガ型感放射線性組成物（S-2）を用いた以外は実施例1と同様にして、青色硬化膜パターンを形成した。

[0146] 上記青色硬化膜パターンは、400～500nmの波長領域に極大透過波長を有し、その極大透過波長における透過率は60%以上であった。また、750～800nmの波長領域における最大透過率は10%超30%以下であり、800～1200nmの波長領域における最大透過率も10%超30%以下であった。また、この青色硬化膜パターンについて230℃で10分間の追加ポストベークを行った後も、750～1200nmの波長領域の一部において最小透過率が30%以下であった。このことから、上記青色硬化膜パターンを青色画素として有するカラーフィルタ層は、青色領域の透過率に優れ、且つ赤外線波長帯域の透過率が低減されているといえるので、このようなカラーフィルタ層を備える固体撮像装置は、光学フィルタの厚さを薄くすることが可能となり、よって、固体撮像装置の小型化を図ることができるといえる。

[0147] [比較例1]

顔料分散液（A-1）を33.33質量部、バインダー樹脂としてバインダー樹脂（B-1）溶液（固形分濃度40質量%）を19.0質量部、重合性化合物としてカヤラッドDPEA-12（日本化薬株式会社製、エチレンオキサイド変性ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート）を6.86質量部、重合開始剤としてアデカアークルズNCI-930（株式会社ADEKA社製）を1.68質量部、添加剤としてフッ素系界面活性剤であるフタージェントFTX-218（株式会社ネオス社製）を0.03質量部およびPGMEAを39.1質量部混合し、ネガ型感放射線性組成物（S-3）を調製した。ネガ型感放射線性組成物（S-3）中の固形分濃度は24.5質量%であり、バインダー樹脂100質量部に対する重合性化合物の含有量は

73質量部である。

[0148] 次に、実施例1において、ネガ型感放射線性組成物(S-1)に代えてネガ型感放射線性組成物(S-3)を用いた以外は実施例1と同様にして、緑色硬化膜パターンを形成した。この緑色硬化膜パターンは、500~600nmの波長領域に極大透過波長を有し、その極大透過波長における透過率は60%以上であった。しかし、750~800nmの波長領域における最大透過率は30%以上50%以下であり、また、800~1200nmの波長領域における最大透過率は50%以上であった。このことから、上記緑色硬化膜パターンを緑色画素として有するカラーフィルタ層は、緑色領域の透過率には優れるが、赤外線波長帯域の透過率が低減されているとはいえないので、固体撮像装置の小型化は困難であるといえる。

[0149] [比較例2]

比較例1において、顔料分散液(A-1)に代えて顔料分散液(A-2)を用いた以外は比較例1と同様にして、ネガ型感放射線性組成物(S-4)を調製した。

[0150] 次に、実施例1において、ネガ型感放射線性組成物(S-1)に代えてネガ型感放射線性組成物(S-4)を用いた以外は実施例1と同様にして、青色硬化膜パターンを形成した。この青色硬化膜パターンは、400~500nmの波長領域に極大透過波長を有し、その極大透過波長における透過率は60%以上であった。しかし、750~800nmの波長領域における最大透過率は30%以上50%以下であり、また、800~1200nmの波長領域における最大透過率は50%以上であった。このことから、上記青色硬化膜パターンを青色画素として有するカラーフィルタ層は、青色領域の透過率には優れるが、赤外線波長帯域の透過率が低減されているとはいえないので、固体撮像装置の小型化は困難であるといえる。

[0151] [実施例3]

実施例1において、YMF-02A 40.54質量部に代えて、国際公開2015/025779号パンフレットの化合物(a-12)(中心金属

がバナジウムであるフタロシアニン系化合物)の5質量%シクロヘキサノン溶液39.20質量部を用いた以外は実施例1と同様にして、ネガ型感放射線性組成物(S-5)を調製した。

[0152] 次に、実施例1において、ネガ型感放射線性組成物(S-1)に代えてネガ型感放射線性組成物(S-5)を用いた以外は実施例1と同様にして、緑色硬化膜パターンを形成した。

[0153] 上記緑色硬化膜パターンは、500~600nmの波長領域に極大透過波長を有し、その極大透過波長における透過率は60%以上であった。また、750~800nmの波長領域における最大透過率は10%超30%以下であったが、800~1200nmの波長領域における最大透過率は50%超であった。また、この緑色硬化膜パターンについて230℃で10分間の追加ポストベークを行った後も、750~800nmの波長領域の一部において最小透過率が30%以下であった。このことから、上記緑色硬化膜パターンを緑色画素として有するカラーフィルタ層は、緑色領域の透過率に優れ、且つ750~800nmの赤外線波長帯域の透過率は低減されているといえるので、このようなカラーフィルタ層を備える固体撮像装置は、光学フィルタの厚さを薄くすることが可能となり、よって、固体撮像装置の小型化を図ることができるといえる。

[0154] [実施例4]

調製例2において、C. 1. ピグメントブルー15:6 12質量部及びC. 1. ピグメントバイオレット23 3質量部に代えて、特開2011-225761号公報に記載の「Dye-E」と $K_6(P_2MoW_{17}O_{62})$ との造塩化合物(シアニン系化合物をレーキ化して得られるレーキ顔料。カチオン性のシアニン発色団と、モリブデン原子及びタングステン原子を有するアニオンとの塩。)を15質量部用いた以外は調製例2と同様にして、顔料分散液(A-3)を調製した。次に、実施例1において、YMF-02A 40.54質量部に代えて、顔料分散液(A-3)を用いた以外は実施例1と同様にして、ネガ型感放射線性組成物(S-6)を調製した。

[0155] 次に、実施例1において、ネガ型感放射線性組成物(S-1)に代えてネガ型感放射線性組成物(S-6)を用いた以外は実施例1と同様にして、緑色硬化膜パターンを形成した。

[0156] 上記緑色硬化膜パターンは、500~600nmの波長領域に極大透過波長を有し、その極大透過波長における透過率は60%以上であった。また、750~800nmの波長領域における最大透過率は10%超30%以下であったが、800~1200nmの波長領域における最大透過率は50%超であった。また、この緑色硬化膜パターンについて230℃で10分間の追加ポストベークを行った後も、750~800nmの波長領域の一部において最小透過率が30%以下であった。このことから、上記緑色硬化膜パターンを緑色画素として有するカラーフィルタ層は、緑色領域の透過率に優れ、且つ750~800nmの赤外線波長帯域の透過率は低減されているといえるので、このようなカラーフィルタ層を備える固体撮像装置は、光学フィルタの厚さを薄くすることが可能となり、よって、固体撮像装置の小型化を図ることができるといえる。

[0157] [実施例5]

実施例1において、YMF-02A 40.54質量部に代えて、ニッケルジチオール化合物であるADS870MC(American Dye Source社製)の10質量%シクロヘキサノン溶液46.55質量部を用いた以外は実施例1と同様にして、ネガ型感放射線性組成物(S-7)を調製した。

[0158] 次に、実施例1において、ネガ型感放射線性組成物(S-1)に代えてネガ型感放射線性組成物(S-7)を用いた以外は実施例1と同様にして、緑色硬化膜パターンを形成した。

[0159] 上記緑色硬化膜パターンは、500~600nmの波長領域に極大透過波長を有し、その極大透過波長における透過率は60%以上であった。また、750~800nmの波長領域における最大透過率は10%超30%以下であったが、800~1200nmの波長領域における最大透過率は50%超

であった。また、この緑色硬化膜パターンについて230℃で10分間の追加ポストベークを行った後も、750～800nmの波長領域の一部において最小透過率が30%以下であった。このことから、上記緑色硬化膜パターンを緑色画素として有するカラーフィルタ層は、緑色領域の透過率に優れ、且つ750～800nmの赤外線波長帯域の透過率は低減されているといえるので、このようなカラーフィルタ層を備える固体撮像装置は、光学フィルタの厚さを薄くすることが可能となり、よって、固体撮像装置の小型化を図ることができるといえる。

[0160] [実施例6]

実施例1において、赤外線遮蔽材として更に国際公開2015/025779号パンフレットの化合物(a-12)(中心金属がバナジウムであるフタロシアニン系化合物)の5質量%シクロヘキサノン溶液12.25質量部を加えた以外は実施例1と同様にして、ネガ型感放射線性組成物(S-8)を調製した。

[0161] 次に、実施例1において、ネガ型感放射線性組成物(S-1)に代えてネガ型感放射線性組成物(S-8)を用いた以外は実施例1と同様にして、緑色硬化膜パターンを形成した。

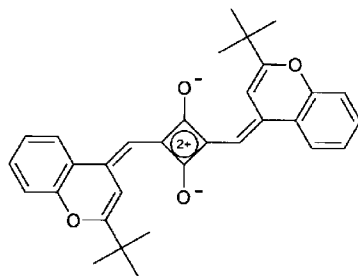
[0162] 上記緑色硬化膜パターンは、500～600nmの波長領域に極大透過波長を有し、その極大透過波長における透過率は60%以上であった。また、750～800nmの波長領域における最大透過率は10%以下であり、800～1200nmの波長領域における最大透過率も10%以下であった。また、この緑色硬化膜パターンについて230℃で10分間の追加ポストベークを行った後も、750～1200nmの波長領域の一部において最小透過率が30%以下であった。このことから、上記緑色硬化膜パターンを緑色画素として有するカラーフィルタ層は、緑色領域の透過率に優れ、且つ赤外線波長帯域の透過率も極めて低減されているといえるので、このようなカラーフィルタ層を備える固体撮像装置は、光学フィルタの厚さを薄くすることが可能となり、よって、固体撮像装置の小型化を図ることができるといえる

。

[0163] [比較例3]

実施例1において、YMF-02A 40.54質量部に代えて、下記式(a-3)で表されるスクアリリウム系化合物の2質量%シクロヘキサノン溶液24.50質量部を用いた以外は実施例1と同様にして、ネガ型感放射線性組成物(S-9)を調製した。

[0164] [化2]



(a-3)

[0165] 次に、実施例1において、ネガ型感放射線性組成物(S-1)に代えてネガ型感放射線性組成物(S-9)を用いた以外は実施例1と同様にして、緑色硬化膜パターンを形成した。この緑色硬化膜パターンは、500~600nmの波長領域に極大透過波長を有し、その極大透過波長における透過率は60%以上であった。750~800nmの波長領域における最大透過率は10%超30%以下であったが、800~1200nmの波長領域における最大透過率は50%超であった。また、この緑色硬化膜パターンについて230℃で10分間の追加ポストベークを行ったところ、750~800nmの波長領域における最小透過率は30%超であった。このことから、上記緑色硬化膜パターンを緑色画素として有するカラーフィルタ層は、緑色領域の透過率には優れるが、赤外線波長帯域の透過率が低減されているとはいえないので、固体撮像装置の小型化は困難であるといえる。

符号の説明

[0166] 100・・・固体撮像装置、102・・・画素部、104・・・垂直選択回路、106・・・水平選択回路、108・・・サンプルホールド回路、110・・・増幅回路、112・・・A/D変換回路、114・・・タイミング

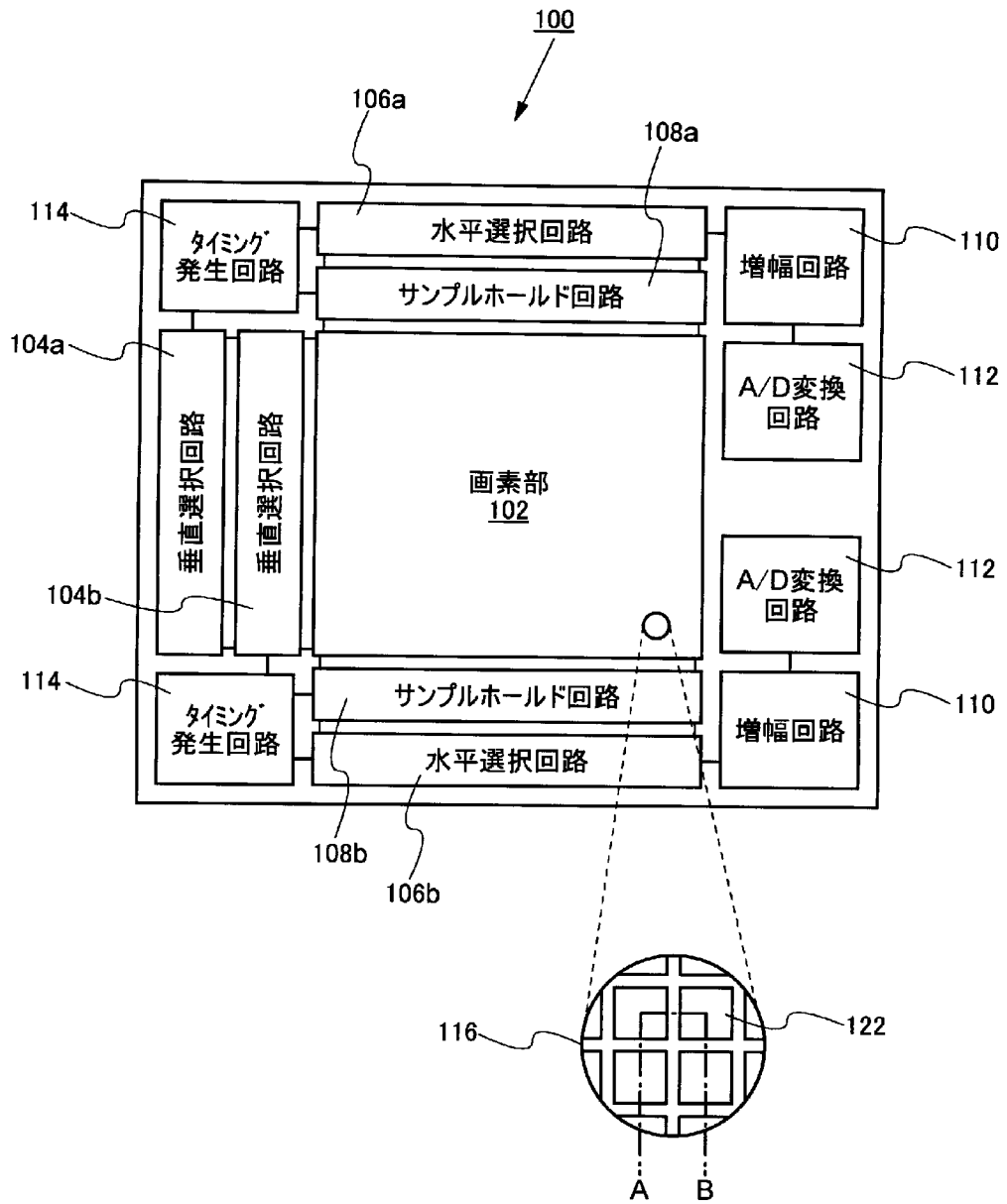
発生回路、 116・・・拡大部、 122・・・第1画素、 124・・・第2画素、 126・・・基板、 128・・・半導体層、 130・・・配線層、 132・・・光学フィルタ層、 134・・・マイクロレンズアレイ、 136・・・フォトダイオード、 138・・・カラーフィルタ層、 140・・・近赤外線パスフィルタ層、 144・・・硬化膜、 146・・・有機膜、 148・・・2バンドパスフィルタ

請求の範囲

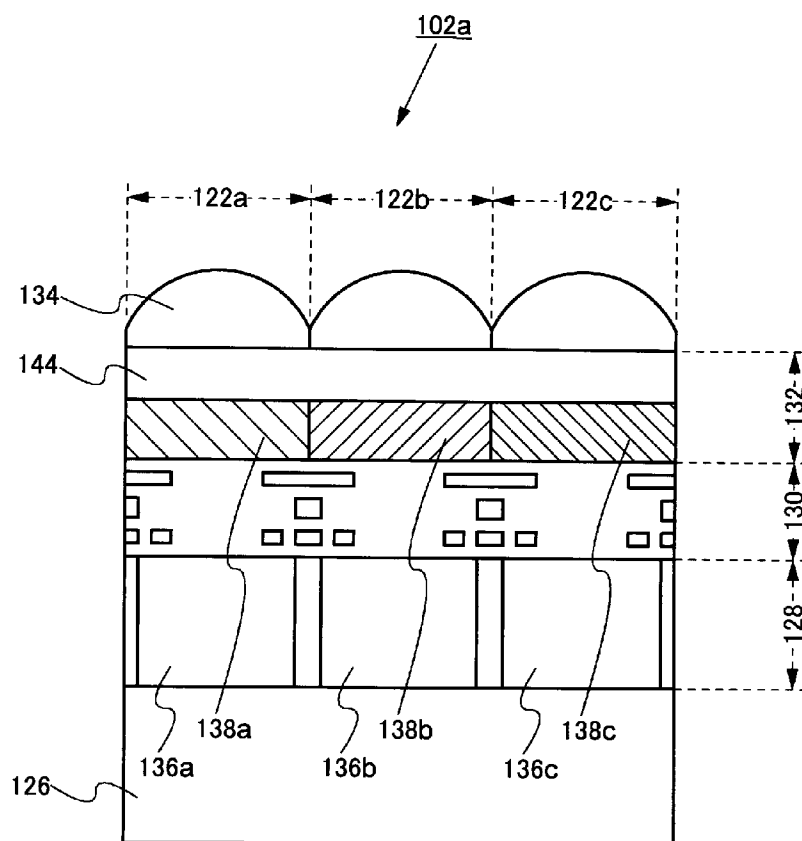
- [請求項1] 第1受光素子の受光面上に可視光線波長帯域に透過帯域を有するカラーフィルタ層が配置された第1画素を含み、
前記カラーフィルタ層は、可視光線波長帯域の少なくとも一部の帯域の光を吸収する第1化合物と、赤外線波長帯域に極大吸収波長を有する第2化合物と、を含むことを特徴とする固体撮像装置。
- [請求項2] 前記カラーフィルタ層が、赤色光波長帯域、緑色光波長帯域及び青色光波長帯域から選ばれた一つの帯域の光を透過する、請求項1に記載の固体撮像装置。
- [請求項3] 前記第2化合物が金属原子含有化合物を含む、請求項1に記載の固体撮像装置。
- [請求項4] 前記金属原子含有化合物が、金属フタロシアニン化合物、金属ポルフィリン化合物、金属ジチオール化合物、銅化合物、金属酸化物、金属ホウ化物、貴金属及びレーキ顔料から選ばれる少なくとも1種の化合物を含む、請求項3に記載の固体撮像装置。
- [請求項5] 前記カラーフィルタ層が、前記第1化合物及び前記第2化合物を含有する硬化性組成物を用いて形成されたものである、請求項1乃至4のいずれか一項に記載の固体撮像装置。
- [請求項6] 前記硬化性組成物が、更に感光剤及び硬化剤を含有するポジ型感放射線性組成物である、請求項5に記載の固体撮像装置。
- [請求項7] 前記硬化性組成物が、更にバインダー樹脂、重合性化合物及び感光剤を含有するネガ型感放射線性組成物である、請求項5に記載の固体撮像装置。
- [請求項8] 前記カラーフィルタ層は、前記第2化合物の含有割合が0.1～60質量%である、請求項1乃至4のいずれか一項に記載の固体撮像装置。
- [請求項9] 前記赤外線の波長は、750～2500nmであることを特徴とする請求項1乃至4のいずれか一項に記載の固体撮像装置。

- [請求項10] 前記第1画素と、
第2受光素子の受光面上に、可視光線帯域の光を吸収し近赤外線帯域に透過帯域を有する近赤外線パスフィルタ層が配置された第2画素と、を含み、
前記第1画素及び前記第2画素の受光面上に、可視光線波長帯域及び赤外線波長帯域のそれぞれに少なくとも一つの透過帯域を有する第1光学層が配置されている、請求項1乃至4のいずれか一項に記載の固体撮像装置。
- [請求項11] 可視光線波長帯域の少なくとも一部の帯域の光を吸収する第1化合物、赤外線波長帯域に光吸収ピークを有する第2化合物、感光剤及び硬化剤を含有する、ポジ型感放射線性組成物。
- [請求項12] 可視光線波長帯域の少なくとも一部の帯域の光を吸収する第1化合物、赤外線波長帯域に光吸収ピークを有する第2化合物、バインダー樹脂、重合性化合物及び感光剤を含有する、ネガ型感放射線性組成物。
- [請求項13] 可視光線波長帯域の少なくとも一部の帯域の光を吸収する第1化合物、赤外線波長帯域に光吸収ピークを有する第2化合物、分散剤及び溶媒を含有する着色剤分散液。
- [請求項14] 可視光線波長帯域の少なくとも一部の帯域の光を吸収する第1化合物と、赤外線波長帯域に極大吸収波長を有する第2化合物と、を含むことを特徴とするカラーフィルタ。

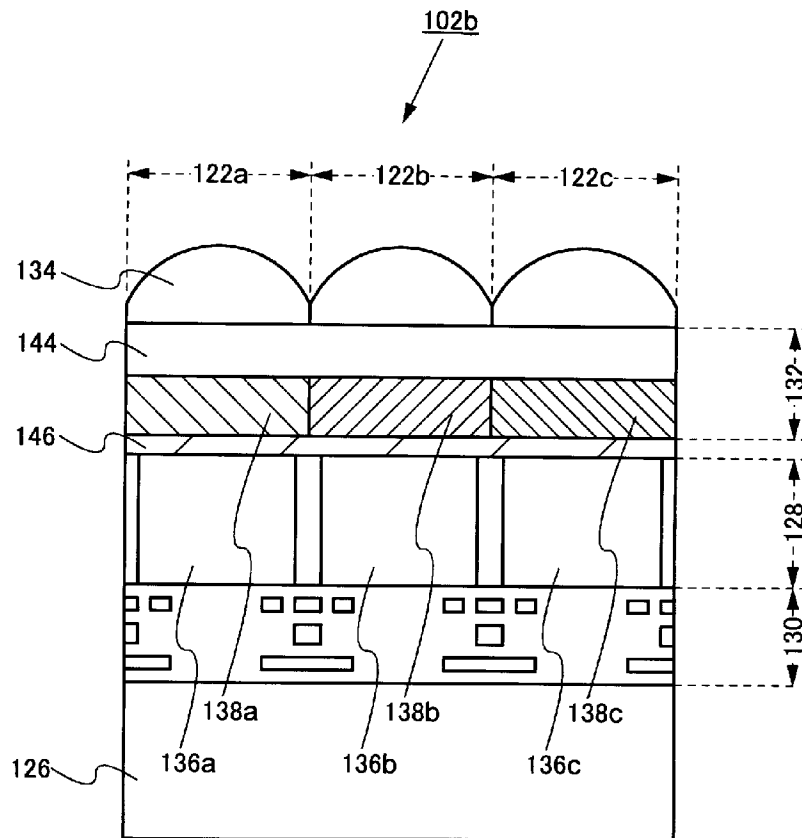
[図1]



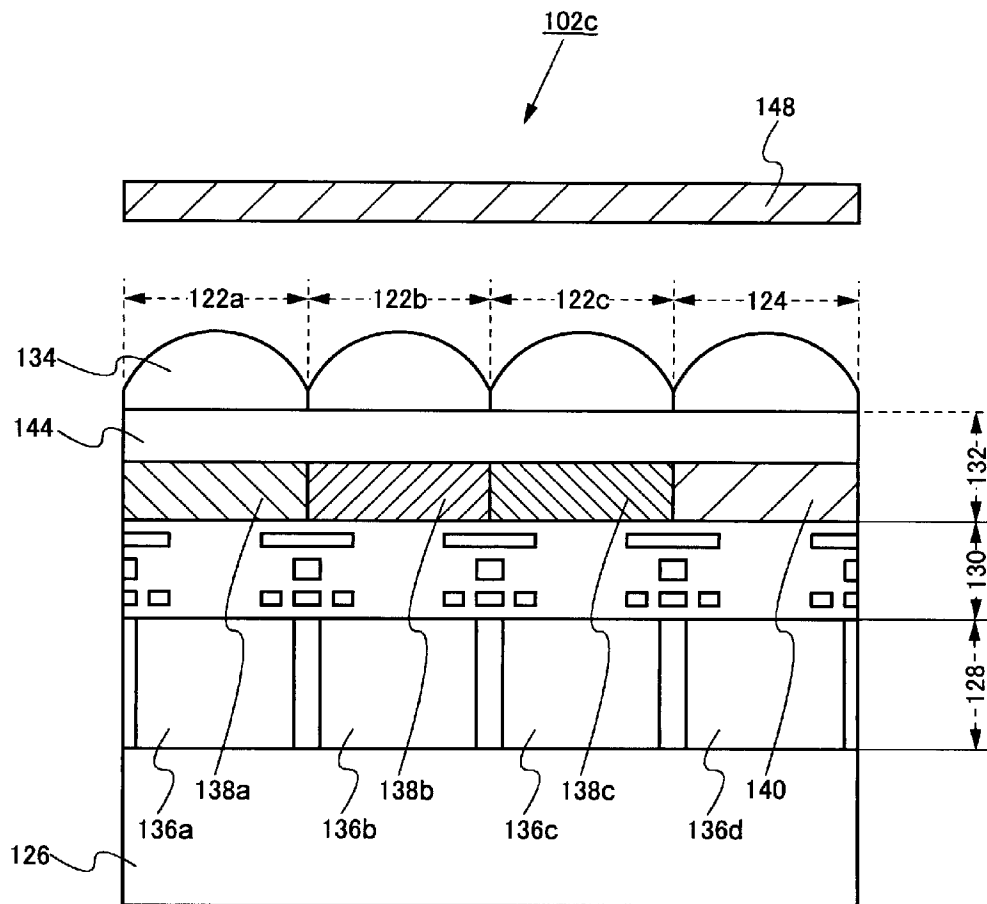
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/066449

| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER H01L27/14(2006.01)i, G02B5/20(2006.01)i, G03F7/004(2006.01)i, H04N9/07(2006.01)i, G02B5/22(2006.01)n According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC | | |
|--|---|---|
| B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01L27/14, G02B5/20, G03F7/004, H04N9/07, G02B5/22 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2016 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2016 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2016 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) | | |
| C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| X | JP 2007-141876 A (Sony Corp.), 07 June 2007 (07.06.2007), paragraphs [0031], [0036]; fig. 3 & US 2007/0109548 A1 paragraphs [0042], [0045] & KR 10-2007-0051679 A & CN 101183680 A | 1, 2, 8, 9, 13, 14 3-7, 10-12 |
| Y | JP 2015-60183 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 30 March 2015 (30.03.2015), paragraphs [0013], [0014], [0026], [0079] & CN 103923438 A & KR 10-2014-0091446 A & TW 201428052 A | 3-7, 11, 12 |
| <input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex. | | |
| * Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family | | |
| Date of the actual completion of the international search 23 August 2016 (23.08.16) | | Date of mailing of the international search report 30 August 2016 (30.08.16) |
| Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan | | Authorized officer Telephone No. |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/066449

| C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
|---|---|-----------------------|
| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| Y | JP 2014-103657 A (VisEra Technologies Co., Ltd.), 05 June 2014 (05.06.2014), paragraph [0007]; fig. 1B & US 2014/0138519 A1 paragraph [0006] & CN 103839952 A & TW 201421993 A | 10 |

| | | |
|--|--|-----------------------|
| A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. H01L27/14(2006.01)i, G02B5/20(2006.01)i, G03F7/004(2006.01)i, H04N9/07(2006.01)i, G02B5/22(2006.01)n | | |
| B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. H01L27/14, G02B5/20, G03F7/004, H04N9/07, G02B5/22 | | |
| 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2016年 日本国実用新案登録公報 1996-2016年 日本国登録実用新案公報 1994-2016年 | | |
| 国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） | | |
| C. 関連すると認められる文献 | | |
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求項の番号 |
| X | JP 2007-141876 A（ソニー株式会社） 2007.06.07, 段落[0031], [0036], 第3図 & US 2007/0109548 A1, 段落[0042], [0045] | 1, 2, 8, 9, 13, 14 |
| Y | & KR 10-2007-0051679 A & CN 101183680 A | 3-7, 10-12 |
| <input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。 | | |
| * 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願 | | |
| の日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献 | | |
| 国際調査を完了した日 23.08.2016 | 国際調査報告の発送日 30.08.2016 | |
| 国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/J P） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号 | 特許庁審査官（権限のある職員） 西出 隆二 電話番号 03-3581-1101 内線 3516 | 5 F 3356 |

| C (続き) . 関連すると認められる文献 | | |
|-----------------------|--|----------------|
| 引用文献の カテゴリ* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求項の番号 |
| Y | JP 2015-60183 A (株式会社日本触媒) 2015.03.30, 段落[0013], [0014], [0026], [0079] & CN 103923438 A & KR 10-2014-0091446 A & TW 201428052 A | 3-7, 11, 12 |
| Y | JP 2014-103657 A (采▲ぎょく▼科技股▲ふん▼有限公司) 2014.06.05, 段落[0007], 第1B図 & US 2014/0138519 A1, 段落[0006] & CN 103839952 A & TW 201421993 A | 10 |