

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5544246号
(P5544246)

(45) 発行日 平成26年7月9日(2014.7.9)

(24) 登録日 平成26年5月16日(2014.5.16)

(51) Int. Cl.			F I		
G02B	3/00	(2006.01)	G02B	3/00	Z
G02B	5/00	(2006.01)	G02B	5/00	B
G02B	7/02	(2006.01)	G02B	7/02	B
			G02B	7/02	A

請求項の数 6 (全 34 頁)

(21) 出願番号	特願2010-180625 (P2010-180625)	(73) 特許権者	306037311
(22) 出願日	平成22年8月11日(2010.8.11)		富士フイルム株式会社
(65) 公開番号	特開2011-59678 (P2011-59678A)		東京都港区西麻布2丁目26番30号
(43) 公開日	平成23年3月24日(2011.3.24)	(74) 代理人	100115107
審査請求日	平成25年1月11日(2013.1.11)		弁理士 高松 猛
(31) 優先権主張番号	特願2009-187858 (P2009-187858)	(74) 代理人	100151194
(32) 優先日	平成21年8月13日(2009.8.13)		弁理士 尾澤 俊之
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(74) 代理人	100164758
前置審査			弁理士 長谷川 博道
		(72) 発明者	丸山 陽一
			東京都港区西麻布2丁目26番地30号
			富士フイルム株式会社内
		審査官	後藤 慎平

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ウェハレベルレンズ及び撮像ユニット

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

基板と、前記基板に形成された複数のレンズとを有するレンズモジュールを少なくとも1つ有し、前記複数のレンズの各々を分離して使用されるウェハレベルレンズであって、前記レンズモジュールの表面、又は前記基板の表面に形成された黒色レジスト層を備え、前記黒色レジスト層は前記レンズの光軸と交差する部分が開口するパターンで形成されており、

前記黒色レジスト層は、波長400～700nmの可視光に対する反射率が2%以下であって、透過率が1%以下であり、

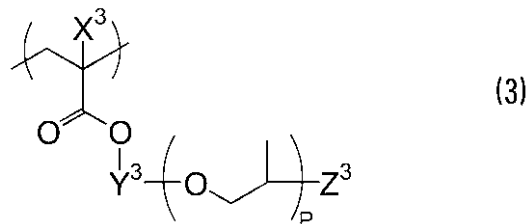
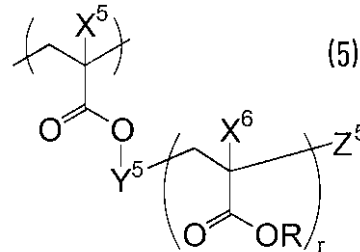
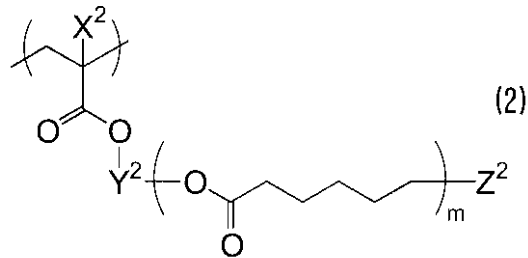
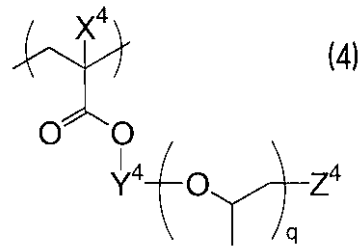
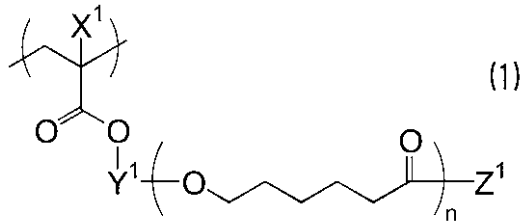
前記黒色レジスト層が黒色レジスト組成物を用いて形成され、

前記黒色レジスト組成物は、

黒色材料と、

分子内に、水素原子を除いた原子数が40～10000の範囲であり、ポリエステル構造、ポリエーテル構造、及びポリアクリレート構造から選択されるグラフト鎖を有するグラフト共重合体であり、下記式(1)～式(5)のいずれかで表される構造単位を含むグラフト共重合体と、を含有するウェハレベルレンズ。

【化 1】



〔式(1)～式(5)中、 X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 、 X^5 、及び X^6 は、それぞれ独立に、水素原子又は1価の有機基を表し、 Y^1 、 Y^2 、 Y^3 、 Y^4 、及び Y^5 は、それぞれ独立に、2価の連結基を表し、 Z^1 、 Z^2 、 Z^3 、 Z^4 、及び Z^5 は、それぞれ独立に、水素原子又は1価の有機基を表す。Rは、水素原子又は1価の有機基を表し、共重合体中に構造の異なるRが存在していてもよい。n、m、p、q、及びrは、それぞれ1～500の整数を表す。〕

【請求項 2】

請求項1に記載のウェハレベルレンズであって、

前記黒色レジスト組成物は、光重合開始剤としてオキシム系化合物を含有するウェハレベルレンズ。

【請求項 3】

請求項1又は2に記載のウェハレベルレンズであって、

前記黒色レジスト層がカーボンブラック、銀錫、チタンブラックのいずれかを含むウェハレベルレンズ。

【請求項 4】

請求項1から3のいずれか1項に記載のウェハレベルレンズであって、

前記黒色レジスト層は、スプレー塗布によって形成されたものであるウェハレベルレンズ。

【請求項 5】

請求項1から4のいずれか1項に記載のウェハレベルレンズであって、

複数の前記レンズモジュールが、前記基板に形成されたスペーサを介して重ね合わされるウェハレベルレンズ。

【請求項 6】

請求項1から5のいずれか1項に記載の前記レンズモジュールの前記基板を前記レンズごとに分離させてなる該レンズモジュールと、

撮像素子と、

前記撮像素子が設けられたセンサ基板とを備える撮像ユニット。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

10

20

30

40

50

本発明は、ウェハレベルレンズ及び撮像ユニットに関する。

【背景技術】

【0002】

現在、携帯電話やPDA(Personal Digital Assistant)などの電子機器の携帯端末には、小型で薄型な撮像ユニットが搭載されている。このような撮像ユニットは、一般に、CCD(Charge Coupled Device)イメージセンサやCMOS(Complementary Metal-Oxide Semiconductor)イメージセンサなどの固体撮像素子と、固体撮像素子上に被写体像を形成するためのレンズと、を備えている。

【0003】

携帯端末の小型化・薄型化に伴って撮像ユニットの小型化・薄型化が要請されている。また、携帯端末のコストの低下を図るため、製造工程の効率化が望まれている。このような小型かつ多数のレンズを製造する方法としては、基板に複数のレンズを成形した構成であるウェハレベルレンズを製造し、基板を切断して複数のレンズをそれぞれ分離させることでレンズモジュールを量産する方法が知られている。

【0004】

また、複数のレンズが形成された基板と複数の固体撮像素子が形成されたセンサ基板とを一体に組み合わせ、レンズと固体撮像素子をセットとして含むように基板とともにセンサ基板を切断することで撮像ユニットを量産する方法が知られている。

【0005】

従来、ウェハレベルレンズとしては、例えば下記特許文献に示すものがある。

【0006】

特許文献1には、複数のレンズが成形された基板を重ね合わせた多層のウェハレベルレンズの構成が記載されている。

【0007】

特許文献2には、基板上に成形材料を供給し、型によって該基板上にレンズを成形する方法が記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】特表2005-539276号公報

【特許文献2】国際公開第07/107025号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

ところで、ウェハレベルレンズは、基板とレンズがいずれも光を透過させる透明な材料で構成され、どの部位でも光を透過させることができる。このため、ウェハレベルレンズをダイシングし、撮像素子に搭載して撮像ユニットとした場合に、レンズのレンズ面以外の領域で光の透過や反射が生じると、撮像時にゴーストやフレアといった光学性能上の不具合が生じやすくなることが懸念されている。このような不具合を防止するためには、例えばウェハレベルレンズのレンズ以外の領域に遮光部材を別途に取り付けるなどの加工を行う対策が考えられる。

しかし、本来、ウェハレベルレンズは、基板に複数のレンズを同時に成形し、ダイシングして撮像素子を備えた半導体基板等に接合して用いることができる点で製造コストを抑えられるという大きな利点がある。それにもかかわらず、遮光部材を別途に取り付ける加工を行うと、その分だけ製造コストが増加することが避けられなくなる。

【0010】

本発明は、十分な遮光性を得られるとともに、反射光に起因するゴーストやフレア等の不具合が生じることを防止できるとともに製造コストの増加を抑えることができるウェハレベルレンズ及び撮像ユニットを提供する。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 1 】

本発明は、基板と、前記基板に形成された複数のレンズとを有するレンズモジュールを少なくとも1つ有し、前記複数のレンズの各々を分離して使用されるウェハレベルレンズであって、前記レンズモジュールの表面、又は前記基板の表面に形成された黒色レジスト層を備え、前記黒色レジスト層は前記レンズの光軸と交差する部分が開口するパターンで形成されており、前記黒色レジスト層は、波長400～700nmの可視光に対する反射率が2%以下であって、透過率が1%以下であり、前記黒色レジスト層が黒色レジスト組成物を用いて形成され、前記黒色レジスト組成物は、黒色材料と、分子内に、水素原子を除いた原子数が40～10000の範囲であり、ポリエステル構造、ポリエーテル構造、及びポリアクリレート構造から選択されるグラフト鎖を有するグラフト共重合体であり、下記式(1)～式(5)のいずれかで表される構造単位を含むグラフト共重合体と、を含有するウェハレベルレンズである。

10

【 0 0 1 2 】

このウェハレベルレンズは、レンズモジュール又は基板の少なくとも一方の表面にパターンニングされた黒色レジスト層によって、レンズのレンズ面以外の領域で光の透過を防止することができる。このため、撮像素子を備えた撮像モジュールに適用した場合に、撮像時にゴーストやフレアといった不具合の発生を防止できる。

また、黒色レジスト層はレンズモジュール又は基板の表面にパターンニングされたものであるため、ウェハレベルレンズに別の遮光部材などを取り付ける必要がなく、製造コストの増加を抑えることができる。

20

【発明の効果】

【 0 0 1 3 】

本発明によれば、十分な遮光性を得られるとともに、反射光に起因するゴーストやフレア等の不具合が生じることを防止できるとともに製造コストの増加を抑えることができるウェハレベルレンズ及び撮像ユニットを提供できる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 4 】

【図1】ウェハレベルレンズの構成の一例を示す平面図である。

【図2】図1に示すウェハレベルレンズの構成のA-A線断面図である。

【図3】ウェハレベルレンズの他の構成例を示す断面図である。

30

【図4】撮像ユニットの構成の一例を示す断面図である。

【図5】基板にレンズとなる成形材料を供給している状態を示す図である。

【図6】図6A～図6Cは、基板にレンズを型で成形する手順を示す図である。

【図7】図7Aから図7Cは、レンズが成形された基板に黒色レジスト層をパターンニングする手順を説明する図である。

【図8】ウェハレベルレンズの他の構成例を示す図である。

【図9】図9A～図9Cは、黒色レジスト層のパターンニングの他の手順を示す図である。

【図10】図10A～図10Cは、黒色レジスト層がパターンニングされた基板にレンズを成形する手順を示す図である。

【図11】図11A及び図11Bは、黒色レジスト層における入射光の波長に対する透過率及び反射率を示すグラフである。

40

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 5 】

先ず、ウェハレベルレンズと撮像ユニットの構成について説明する。

【 0 0 1 6 】

図1は、ウェハレベルレンズの構成の一例を示す平面図である。図2は、図1に示すウェハレベルレンズの構成のA-A線断面図である。

ウェハレベルレンズは、基板1と、該基板1に形成された複数のレンズ10とを有するレンズモジュールを備えている。複数のレンズ10は、基板1に対して1次元又は2次元に配列されている。この構成例では、図1のように、複数のレンズ10が、基板1に対し

50

て2次元に配列されている構成を例に説明する。レンズ10は、基板1と同じ材料から構成され、該基板1に成形されたものである。

【0017】

図2に示すように、レンズ10は、凹状のレンズ面10aと、該レンズ面10aの周囲にレンズ縁部10bとを有する。ここで、レンズ面10aは、レンズ10に入射した光を所望の方向に集光又は発散させる光学的特性を有し、この光学的特性を考慮して曲率や表面形状が設計されている部位の面をいうものとする。この例では、レンズ縁部10bの基板1に対する高さがレンズ面10aの中央よりも高くなるように構成されている。なお、レンズ10の形状は、特に限定されず、例えば、レンズ面10aが凸状に突出した、所謂、凸状レンズとしてもよく、又は非球面のレンズとしてもよい。

10

【0018】

ここでは、基板1の一方の面に複数のレンズ10が設けられた構成を例示しているが、基板1の両方の面に複数のレンズ10が設けられた構成としてもよい。基板1の両方の面に複数のレンズ10が設ける場合には、一方の面の各レンズの光軸が、他方の面の各レンズの光軸と一致するように成形される。

【0019】

図2では、ウェハレベルレンズは、基板1に複数のレンズ10が成形されたレンズモジュールを1つ有する構成としたが、レンズモジュールを2つ以上重ね合わせた構成としてもよい。

【0020】

ウェハレベルレンズは、レンズ10のレンズ縁部10bの表面と、レンズ10同士の間の基板1の表面とを覆うように黒色レジスト層14が設けられている。黒色レジスト層14は、レンズモジュールの表面において、前記レンズのレンズ面10aを除く領域にパターンニングされたものである。ウェハレベルレンズがレンズモジュールを2つ以上重ね合わせた構成の場合、少なくとも1つのレンズモジュールの表面に黒色レジスト層14が備えられる。黒色レジスト層14は、レンズ10の光軸と交差する部分が開口するパターンで形成されている。なお、黒色レジスト層14は、その一部がレンズ面10aの周縁部に被さっていてもよい。

20

黒色レジスト層14、光反射率が金属層などに比べて低いため、光反射に伴うゴーストやフレア等の不都合を低減できる。黒色レジスト層は、黒色レジスト組成物を用いて形成される。黒色レジスト組成物については後述する。

30

【0021】

図3は、ウェハレベルレンズの他の構成例を示す断面図である。

この例では、基板1の一方の面に図2と同様の形状のレンズ10が成形され、他方の面に凸状のレンズ20が成形されている。また、他方の面には、レンズモジュール同士を重ね合わせる際に距離を確保するためのスペーサが形成されている。スペーサ12は、平面視において格子状の部材であって、基板1の他方の面に接合される。この例では、レンズモジュールの基板1にスペーサを接合した後、ダイシングによって、基板1にレンズ10及びレンズ20が1個ずつ備えられた構成となるように分離したものである。スペーサ12は、基板1の一部として該基板1に一体に成形されたものとしてもよい。

40

【0022】

図4は、撮像ユニットの構成の一例を示す断面図である。

撮像ユニットは、ウェハレベルレンズをダイシングしてレンズごとに分離したレンズモジュールと、撮像素子(ここでは、固体撮像素子)Dと、固体撮像素子Dが設けられたセンサ基板Wとを備える。この例の撮像ユニットは、3つのレンズモジュールLM1, LM2, LM3を光の入射側(図4の上側)からのこの順に重ね合わせた構成である。

【0023】

レンズモジュールLM1は、基板1Aの上側の面に凸状のレンズ10Aが成形され、下側の面に凹状のレンズ面を有するレンズ20Aが成形されている。基板1Aの上側の面には、レンズ10Aのレンズ面を除く領域にパターンニングされた黒色レジスト層14が設け

50

られている。レンズ20Aには、レンズ面を除く領域にパターンングされた黒色レジスト層14が設けられている。黒色レジスト層14のパターンの形状は限定されず、黒色レジスト層14は、レンズ10A, 20Aの光軸と交差する部分が開口するパターンで形成されていればよく、レンズモジュールLM2, 3における黒色レジスト層14についても同様である。

【0024】

レンズモジュールLM2は、基板1Bの上側の面に凹状のレンズ10Bが成形され、下側の面に凸状のレンズ面を有するレンズ20Bが成形されている。このレンズモジュールLM2は図3に示す構成と基本的に同じである。レンズモジュールLM2の光入射側の表面における、レンズ10Bのレンズ面を除く領域、つまり、レンズ縁部及び基板1B表面のレンズ10Bが設けられていない領域にパターンングされた黒色レジスト層14が設けられている。この例ではレンズモジュールLM2の反対側の表面には黒色レジスト層14を設けていないが、レンズ20Bのレンズ面を除く領域にパターンングされた黒色レジスト層14を設けてもよい。

10

【0025】

レンズモジュールLM3は、基板1Cの上側の面に非球面形状のレンズ10Cが成形され、下側の面に非球面形状のレンズ面を有するレンズ20Cが成形されている。レンズモジュールLM3の両方の面において、レンズ10C及びレンズ20Cのレンズ面を除く領域にパターンングされた黒色レジスト層14が設けられている。

20

【0026】

なお、レンズ10A, 10B, 10C, 20A, 20B, 20Cは、いずれも光軸に対して回転対称となる形状で設けられている。レンズモジュールLM1, LM2, LM3は、全てのレンズ10A, 10B, 10C, 20A, 20B, 20Cの光軸が一致するように、スペーサ12を介して接合されている。

【0027】

レンズモジュールLM1, LM2, LM3は、スペーサ12を介して互いに接合され、レンズモジュールLM3はスペーサ12を介してセンサ基板Wに接合される。レンズモジュールLM1, LM2, LM3のレンズ10A, 10B, 10C, 20A, 20B, 20Cは、センサ基板Wに設けられた固体撮像素子Dに被写体像を結像させる。

30

【0028】

センサ基板Wは、例えばシリコンなどの半導体材料で形成されたウェハを平面視略矩形形状に切り出して成形されている。固体撮像素子Dは、センサ基板Wの略中央部に設けられている。固体撮像素子Dは、例えばCCDイメージセンサやCMOSイメージセンサである。固体撮像素子Dは、チップ化された後で、配線等が形成された半導体基板上にボンディングした構成とすることができる。又は、固体撮像素子Dは、センサ基板Wに対して周知の成膜工程、フォトリソグラフィ工程、エッチング工程、不純物添加工程等を行い、該センサ基板Wに電極、絶縁膜、配線等を形成して構成されてもよい。

【0029】

レンズモジュールLM3のスペーサ12とセンサ基板Wとは、例えば接着剤などを用いて接合される。各スペーサ12は、レンズモジュールLM1, LM2, LM3のレンズ10A, 10B, 10C, 20A, 20B, 20Cが固体撮像素子D上で被写体像を結像させるように設計されている。また、各スペーサ12は、レンズ10A, 10B, 10C, 20A, 20B, 20Cが、重なり合うレンズモジュールLM1, LM2, LM3同士、又は、レンズモジュールLM3とセンサ基板Wとが互いに接触しないように、それぞれの間に所定の距離を隔てる高さ(基板の面に対して垂直方向の長さ)で形成されている。

40

【0030】

スペーサ12は、レンズモジュールLM1, LM2, LM3同士を、又は、レンズモジュールLM3とセンサ基板Wとの間隔を所定の距離を隔てた位置関係で保持できる範囲で、その形状は特に限定されず適宜変形することができる。例えば、スペーサ12は、基板1A, 1B, 1Cの4隅にそれぞれ設けられる柱状の部材であってもよい。また、スペー

50

サ 1 2 は、固体撮像素子 D の周囲を取り囲むような枠状の部材であってもよい。固体撮像素子 D を枠状のスペーサ 1 2 によって取り囲むことで外部から隔絶すれば、固体撮像素子 D にレンズを透過する光以外の光が入射しないように遮光することができる。また、固体撮像素子 D を外部から密封することで、固体撮像素子 D に塵埃が付着することを防止できる。

【 0 0 3 1 】

図 4 に示すように、レンズモジュール L M 1 , L M 2 , L M 3 を複数重ね合わせた構成とする場合には、光入射側に最も近い最上部のレンズモジュール L M 1 における表面又は基板 1 A における表面には、黒色レジスト層 1 4 のかわりに反射層を設けてもよい。反射層は、可視光（波長 4 0 0 - 7 0 0 nm）に対して反射率が 4 % 以下であって、透過率が 0 . 1 % 以下とすることが好ましい。反射材料としては、クロム（C r）、金、タングステン、アルミ、銅、ニッケル、亜鉛、銀などの金属又は金属材料を用いることが好ましい。

10

【 0 0 3 2 】

以上のように構成された撮像ユニットは、携帯端末等に内蔵される図示しない回路基板にリフロー実装される。回路基板には、撮像ユニットが実装される位置に予めペースト状の半田が適宜印刷されており、そこに撮像ユニットが載せられ、この撮像ユニットを含む回路基板に赤外線の照射や熱風の吹付けといった加熱処理が施され、撮像ユニットが回路基板に溶着される。

【 0 0 3 3 】

次に、黒色レジスト層 1 4 に含まれる黒色レジスト組成物について説明する。

20

【 0 0 3 4 】

[黒色レジスト組成物]

本発明の黒色レジスト組成物は、黒色材料を含有する。

黒色材料としては、公知の着色剤、金属粒子、又は金属を含有する粒子を用いることができる。着色剤としては黒色顔料、染料を用いることができる。また、種々の色相の着色剤を混合して所望の透過率を有する黒色レジスト組成物を調整しても良い。それら着色剤としては、特開 2 0 0 6 - 2 0 8 7 9 6 号公報の段落番号 [0 0 3 7] ~ [0 0 4 6] などに記載の公知の着色剤及びそれらの組み合わせを用いることができる。中でも、遮光性が高いという観点から、カーボンブラック、チタンカーボン、酸化鉄、酸化チタン、黒鉛、銀錫、銀コロイドなどが好ましく、中でも、遮光性の点でカーボンブラック、銀錫、チタンブラックが特に好ましい。これらの黒色材料を分散し、その他硬化成分等と組み合わせて組成物として使用する。

30

【 0 0 3 5 】

カーボンブラックの例としては、P i g m e n t B l a c k（ピグメント・ブラック）7（カーボンブラック C . I . N o . 7 7 2 6 6）が好ましい。市販品として、三菱カーボンブラック M A 1 0 0（三菱化学（株）製）、三菱カーボンブラック # 5（三菱化学（株）製）が挙げられる。

【 0 0 3 6 】

チタンブラックの例としては、T i O₂、T i N やこれらを有する混合物が好ましい。市販品として、三菱マテリアルズ（株）製の（商品名）1 2 S や 1 3 M が挙げられる。チタンブラックの平均一次粒径は、5 ~ 1 0 0 nm が好ましく、1 0 ~ 1 0 0 nm が更に好ましく、1 0 ~ 5 0 nm が特に好ましい。チタンブラックの比表面積は、とくに限定がないが、かかるチタンブラックを撥水化剤で表面処理した後の撥水性が所定の性能となるために、B E T 法にて測定した値が通常 5 ~ 1 5 0 m² / g 程度、特に 2 0 ~ 1 0 0 m² / g 程度であることが好ましい。

40

【 0 0 3 7 】

黒鉛の例としては、平均一次粒子径がストークス径で 3 μ m 以下のものが好ましい。平均一次粒子径が前記範囲内であると、遮光パターンの輪郭形状が均一になり、シャープネスが良好になる。また、9 0 % 以上の粒子の平均一次粒子径が 0 . 1 μ m 以下であることが望ましい。具体的には、遠心分離等の区分操作で平均一次粒子径を振るい分けした粒子

50

などを使用できる。

【0038】

更には、遮光性が高いという点で、黒色剤として、金属粒子又は金属を有する粒子を用いることが好ましい。金属粒子又は金属を有する粒子としては、特に限定されず、いかなるものを用いてもよい。金属粒子又は金属を有する粒子としては、2種以上の金属を組み合わせ用いてもよく、合金として用いることも可能である。また、金属と金属化合物との複合粒子でもよい。

【0039】

金属粒子として、特開2006-251237号公報の段落番号[0037]～[0054]に記載の粒子や合金が好適に挙げられる。具体的には、形状異方性金属微粒子が挙げられる。形状異方性金属微粒子は、形状異方性を有する球状以外の形状であれば制限はなく、好ましくは、ペレット状、ジャガイモ状等の不定形、棒状(針状、円柱形、直方体等の角柱形、ラグビーボール型等)、平板状(鱗片状、楕円板状、板状)、繊維状、金平糖状、コイル状等の金属微粒子である。粒子形状には制限はないが、より好ましくは棒状、不定形、板状である。

10

【0040】

金属粒子又は金属を有する粒子としては、金属又は、金属と金属化合物とから形成されるものが好ましく、金属から形成されるものが特に好ましい。

【0041】

特に長周期律表(IUPAC1991)の第4周期、第5周期、及び第6周期からなる群から選ばれる金属を主成分として含むことが好ましい。また、第2～14族からなる群から選ばれる金属を含有することが好ましく、第2族、第8族、第9族、第10族、第11族、第12族、第13族、及び第14族からなる群から選ばれる金属を主成分として含むことがより好ましい。これらの金属のうち、金属粒子としては、第4周期、第5周期、又は第6周期の金属であって、第2族、第10族、第11族、第12族、又は第14族の金属の粒子が更に好ましい。

20

【0042】

金属粒子として好ましい例は、銅、銀、金、白金、パラジウム、ニッケル、錫、コバルト、ロジウム、イリジウム、鉄、カルシウム、ルテニウム、オスミウム、マンガン、モリブデン、タングステン、ニオブ、タンタル、チタン、ビスマス、アンチモン、鉛、及びこれらの合金から選ばれる少なくとも1種を挙げることができる。更に好ましい金属は、銅、銀、金、白金、パラジウム、ニッケル、錫、コバルト、ロジウム、カルシウム、イリジウム、及びこれらの合金、より好ましい金属は、銅、銀、金、白金、パラジウム、錫、カルシウム、及びこれらの合金から選ばれる少なくとも1種であり、特に好ましい金属は、銅、銀、金、白金、錫、及びこれらの合金から選ばれる少なくとも1種である。とりわけ銀が好ましく(銀としてはコロイド銀が好ましい)、銀錫合金部を有する粒子が最も好ましい。

30

【0043】

銀錫の例としては、特開2006-227268号公報、特許第4237148号、特許第4223487号に記載されるような銀錫合金を主成分とし平均粒子系が1nm以上かつ300nm以下の微粒子などが挙げられる。

40

【0044】

[金属化合物粒子]

金属化合物とは、前記金属と金属以外の他の元素との化合物である。金属と他の元素との化合物としては、金属の酸化物、硫化物、窒化物、硫酸塩、炭酸塩などが挙げられ、金属化合物粒子としてはこれらの粒子が好適である。中でも、色調や微粒子形成のしやすさから、窒化物、硫化物の粒子が好ましい。

金属化合物の例としては、酸化銅(II)、硫化鉄、硫化銀、硫化銅(II)、チタンブラックなどがあるが、色調、微粒子形成のしやすさや安定性の観点から、硫化銀が特に好ましい。

50

【 0 0 4 5 】

[複合粒子]

複合粒子とは、金属と金属化合物とが結合して1つの粒子になったものをいう。例えば、粒子の内部と表面で組成の異なるもの、2種の粒子が合一したものを挙げるができる。また、金属化合物と金属とはそれぞれ1種でも2種以上であってもよい。

金属化合物と金属との複合粒子の具体例としては、銀と硫化銀の複合粒子、銀と酸化銅(II)の複合粒子などが好適に挙げられる。

【 0 0 4 6 】

本発明に用いられる着色剤として顔料を用いる場合は、予め微細化処理を施したものを使用することが好ましい。顔料1次粒子の微細化は、i)顔料、ii)水溶性の無機塩、iii)該無機塩を実質的に溶解しない水溶性有機溶剤をニードラー等で機械的に混練する方法、いわゆるソルトミリング法などがよく知られている。

10

【 0 0 4 7 】

[溶剤]

本発明の着色剤として顔料を用いる場合は、まず少なくとも一種の溶剤に顔料が分散された顔料分散液を製造することが好ましい。溶剤としては、以下に示される有機溶剤から選択される液体が挙げられ、顔料分散液中に含まれる各成分の溶解性や、レジスト組成物に応用した場合の塗布性を考慮して選択されるものであり、これら所望の物性を満足すれば基本的に特に限定されないが、安全性を考慮して選ばれることが好ましい。

顔料分散液の調製に好適に用いる溶剤としては、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、エチルセロソルブアセテート、乳酸エチル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、酢酸ブチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、2-ヘプタノン、シクロヘキサノン、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)等がより好ましい。

20

【 0 0 4 8 】

本発明の顔料分散液における溶剤の含有量としては、50質量%~95質量%が好ましく、50質量%~90質量%がより好ましい。更に、60~90質量%が特に好ましく、70質量%~90質量%が最も好ましい。溶剤の含有量が前記範囲内であることにより、分散安定性の点で有利である。

30

【 0 0 4 9 】

[その他の成分]

顔料分散液には、顔料分散液の用途など、目的に応じて、本発明の効果を損なわない限りにおいて他の成分を含有することができる。

顔料分散液は、更に顔料誘導体を含有することが好ましい。特に、酸性基を有する顔料誘導体を含有することで、分散性・分散安定性が飛躍的に向上する。

顔料誘導体が有する酸性基としては、スルホン酸、カルボン酸及びその4級アンモニウム塩が好ましい。また、顔料誘導体が有する塩基性基としては、アミノ基が好ましい。

【 0 0 5 0 】

顔料誘導体の使用量は特に制限がないが、顔料に対し5~50質量%用いることが好ましく、10~30質量%用いることが更に好ましい。

40

【 0 0 5 1 】

また、分散性を向上させるため高分子材料を併用することも好ましい。高分子材料の具体例としては、BYK Chemie社製「Disperbyk-101(ポリアミドアミン燐酸塩)、107(カルボン酸エステル)、110(酸性基を含む共重合体)、130(ポリアミド)、161、162、163、164、165、166、170(高分子共重合体)」、「BYK-P104、P105(高分子量不飽和ポリカルボン酸)、EFKA社製「EFKA4047、4050、4010、4165(ポリウレタン系)、EFKA4330、4340(ブロック共重合体)、4400、4402(変性ポリアクリレー

50

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

10

【0052】

20

特に、分散性の観点から、側鎖にポリエステル鎖を有する高分子分散剤が好ましく、また、分散性と、フォトリソグラフィ法により形成されたパターンの解像性の観点から、酸基とポリエステル鎖とを有する樹脂が好ましい。顔料分散剤における好ましい酸基としては、吸着性の観点から、 pK_a が6以下の酸基が好ましく、特にカルボン酸、スルホン酸、リン酸が好ましい。

【0053】

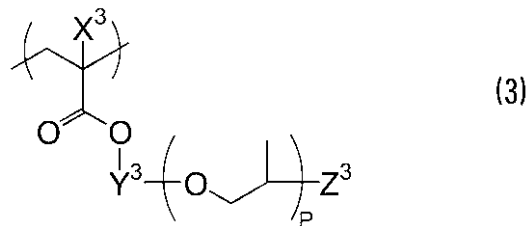
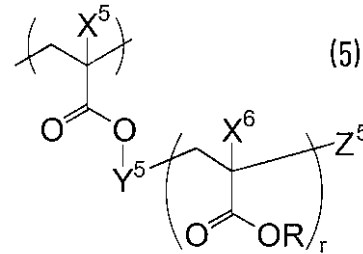
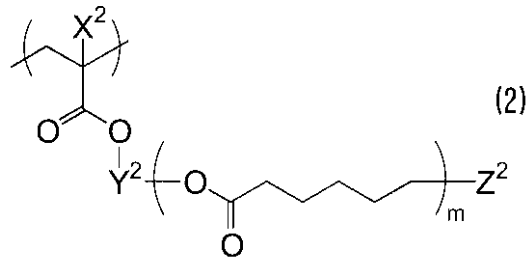
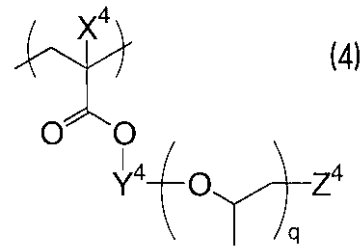
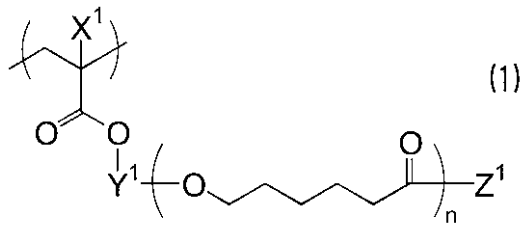
以下に、本発明において好ましく用いられる分散樹脂について説明する。

好ましい分散樹脂は、分子内に、水素原子を除いた原子数が40~10000の範囲であり、ポリエステル構造、ポリエーテル構造、及びポリアクリレート構造から選択されるグラフト鎖を有するグラフト共重合体であり、下記式(1)~式(5)のいずれかで表される構造単位を含むグラフト共重合体である。

30

【0054】

【化1】



【0055】

〔式(1)～式(5)中、 X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 、 X^5 、及び X^6 は、それぞれ独立に、水素原子又は1価の有機基を表し、 Y^1 、 Y^2 、 Y^3 、 Y^4 、及び Y^5 は、それぞれ独立に、2価の連結基を表し、 Z^1 、 Z^2 、 Z^3 、 Z^4 、及び Z^5 は、それぞれ独立に、水素原子又は1価の有機基を表す。Rは、水素原子又は1価の有機基を表し、共重合体中に構造の異なるRが存在していてもよい。n、m、p、q、及びrは、それぞれ1～500の整数を表す。〕

具体例として、以下に示す化合物が挙げられる。なお、下記例示化合物中、各構造単位に併記される数値(主鎖繰り返し単位に併記される数値)は、当該構造単位の含有量〔質量%(wt%)と記載〕を表す。また、側鎖の繰り返し単位に併記される数値は当該繰り返し部位の繰り返し数を示す。

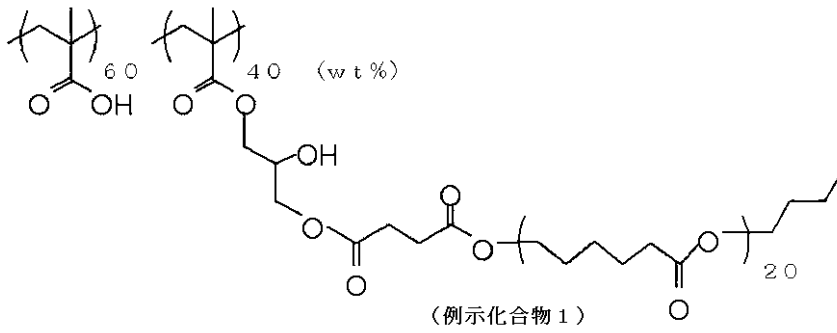
【0056】

10

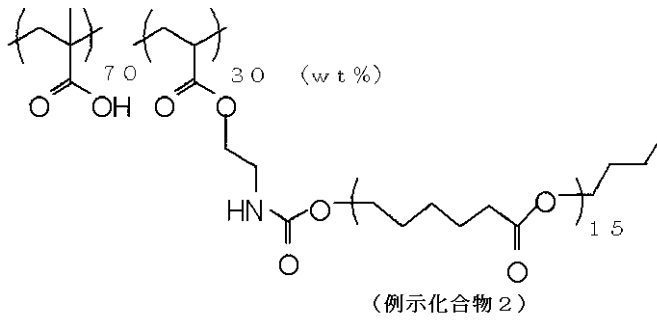
20

30

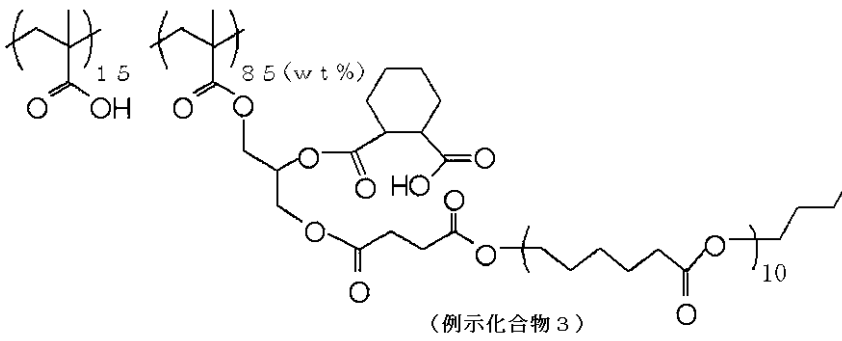
【化 2】



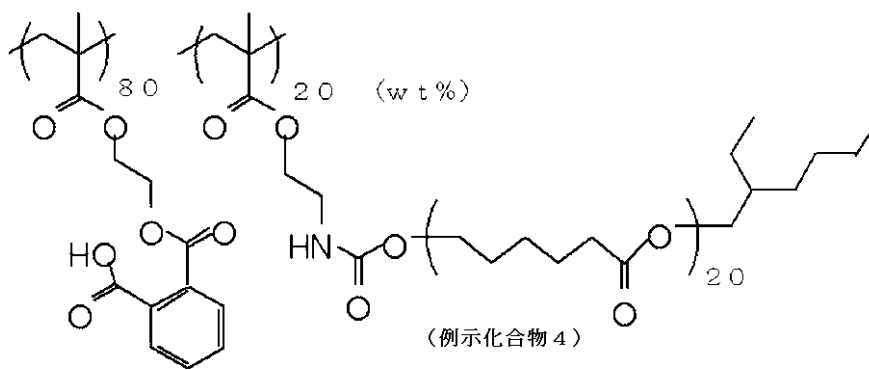
10



20



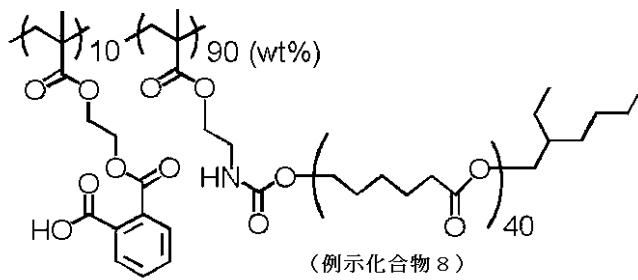
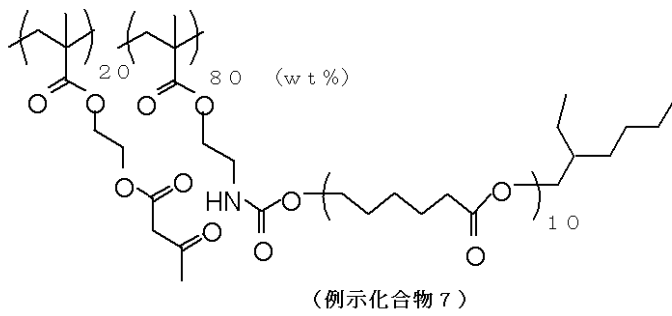
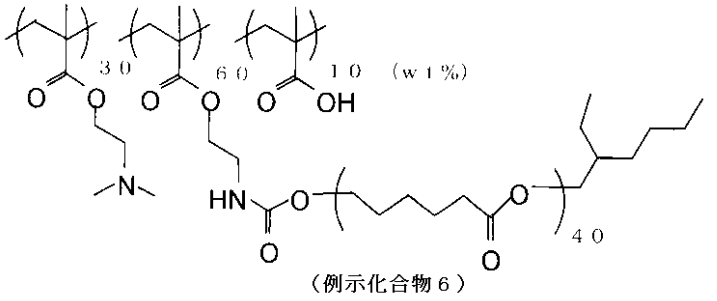
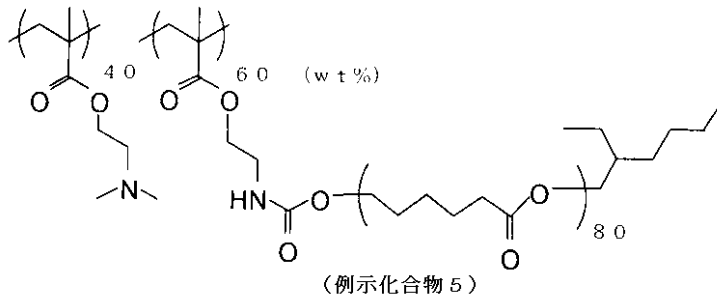
30



【 0 0 5 7 】

40

【化 3】



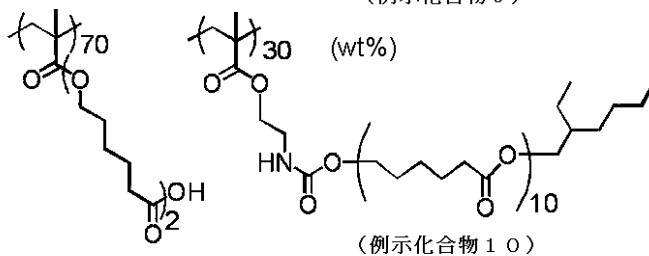
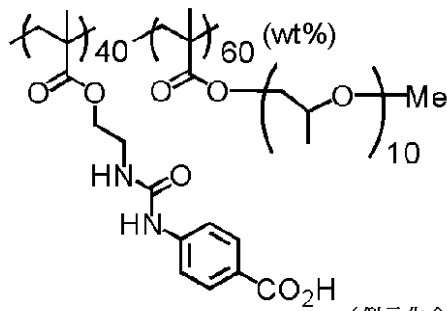
【 0 0 5 8 】

10

20

30

【化4】



10

【0059】

黒色材料として無機顔料を用いる場合には、まず、顔料と分散剤と、適切な溶剤により顔料分散組成物を調整した後、重合性組成物に配合することが分散性向上の観点から好ましい。

20

なお、黒色材料として、無機顔料や赤外線吸収染料を用いる場合においても、所望の分光を実現すべく、既存の赤、青、緑、黄色、シアン、マゼンタ、グレーなどの色相を有する有機顔料として例示した材料以外の染料から適宜選択して組み合わせ用いてもよい。

そのような顔料分散組成物における顔料分散剤の含有量としては、顔料分散組成物の着色剤（黒色顔料及び他の着色剤を含む）の全固形分質量に対して、1質量%～90質量%が好ましく、3質量%～70質量%がより好ましい。

【0060】

これらの高分子材料は、単独で使用してもよく、2種以上を組み合わせ使用してもよい。高分子材料を併用する場合、高分子材料の含有量としては、本発明に係る(A)特定樹脂に対して、1質量%～100質量%であることが好ましく、3質量%～80質量%がより好ましく、5質量%～50質量%が更に好ましい。

30

【0061】

[感光性成分]

黒色材料に更に感光性成分を加えることにより、黒色レジスト組成物を提供する。黒色レジスト組成物は光により露光部の現像液への溶解性が向上するポジ作用を有する組成物でも、露光部が硬化、あるいは現像液への溶解性が低下するネガ作用の組成物でもどちらでも採用することができる。たとえば感光性成分として、光重合開始剤、エチレン性不飽和二重結合を含有する化合物を添加することで、解像性・色特性・塗布性・現像性に優れた黒色レジスト組成物を提供することができる。

40

【0062】

(光重合開始剤)

黒色レジスト組成物は、感度及びパターン形成性向上のため光重合開始剤を含有することが好ましい。本発明における光重合開始剤は、光により分解し、本発明における重合可能な成分の重合を開始、促進する化合物であり、波長300nm～500nmの領域に吸収を有するものであることが好ましい。また、光重合開始剤は、単独で、又は2種以上を併用して用いることができる。

【0063】

光重合開始剤としては、露光感度の観点から、トリアジン系化合物、アルキルアミノ化合物、ベンジルジメチルケタール化合物、 α -ヒドロキシケトン化合物、 β -アミノケト

50

ン化合物、アシルホスフィン系化合物、フォスフィンオキサイド系化合物、メタロセン化合物、オキシム系化合物、パイミダゾール系化合物、オニウム系化合物、ベンゾチアゾール系化合物、ベンゾフェノン系化合物、アセトフェノン系化合物及びその誘導体、シクロペンタジエン - ベンゼン - 鉄錯体及びその塩、ハロメチルオキサジアゾール化合物、3 - アリール置換クマリン化合物からなる群より選択される化合物が好ましい。

【0064】

光重合開始剤は、より好ましくは、トリアジン系化合物、アルキルアミノ化合物、アミノケトン化合物、アシルホスフィン系化合物、フォスフィンオキサイド系化合物、オキシム系化合物、パイミダゾール系化合物、オニウム系化合物、ベンゾフェノン系化合物、アセトフェノン系化合物であり、トリアジン系化合物、アルキルアミノ化合物、オキシム系化合物、パイミダゾール系化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種の化合物が更に好ましく、オキシム系化合物、パイミダゾール系化合物が最も好ましい。

10

【0065】

特に、黒色レジスト組成物は、十分な遮光性を確保するため、処方上、黒色レジスト組成物の顔料濃度が高く、一方で開始剤の添加量は少なくなり、感度が低下してしまう。又、露光をステッパーで行う際には、トリアジン系化合物等のごとく、露光時にハロゲン含有化合物を発生する開始剤を用いると、機器の腐食の原因となり使用し難い。これらを考慮すれば、感度と諸性能を満足させる光重合開始剤としては、オキシム系化合物が好ましく、特に、365nmに吸収を有するオキシム系化合物が最も好ましい。

【0066】

光重合開始剤の含有量は、黒色レジスト組成物の全固形分に対し0.1質量%～50質量%であることが好ましく、より好ましくは0.5質量%～30質量%、特に好ましくは1質量%～20質量%である。この範囲で、良好な感度とパターン形成性が得られる。

20

【0067】

(エチレン性不飽和二重結合を含有する化合物)

本発明の黒色レジスト組成物は、前記樹脂以外のエチレン性不飽和二重結合を含有する化合物(以下、単に「重合性化合物」と称する場合がある。)を含有することができる。

【0068】

エチレン性不飽和二重結合を含有する化合物は、上記樹脂以外のものであって、少なくとも一個のエチレン性不飽和二重結合を有する付加重合性化合物であり、末端エチレン性不飽和結合を少なくとも1個、好ましくは2個以上有する化合物から選ばれる。このような化合物群は当該産業分野において広く知られるものであり、本発明においてはこれらを特に限定無く用いることができる。これらは、例えばモノマー、プレポリマー、すなわち2量体、3量体及びオリゴマー、又はそれらの混合物並びにそれらの共重合体などの化学的形態をもつ。

30

本発明に好適に用いる重合性化合物としては、例えば、特開2008-233244号公報の段落番号〔0115〕～〔0116〕に記載の化合物、及び特開2009-20453号公報の段落番号〔0100〕～〔0109〕に記載の化合物が挙げられ、これらを目的に応じて使用しうる。

【0069】

本発明に用いる重合性化合物としては、ビスフェノールAジアクリレートEO変性体、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレートコハク酸変性体、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、トリ(アクリロイルオキシエチル)イソシアヌレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレートEO変性体、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートEO変性体などが好ましく、また、市販品としては、DPHA-40H(日本化薬(株)製)、UA-306H、UA-306T、UA-306I、AH-600、T-600、AI-600(共栄(株)製)が好ましい。

40

【0070】

エチレン性不飽和二重結合を含有する化合物の含有量は、黒色レジスト組成物の固形分

50

中に、1質量%～90質量%であることが好ましく、5質量%～80質量%であることがより好ましく、10質量%～70質量%であることが更に好ましい。

【0071】

黒色レジスト組成物は、更にアルカリ可溶性樹脂を含有することが好ましい。アルカリ可溶性樹脂を含有することにより、現像性・パターン形成性が向上する。

【0072】

[アルカリ可溶性樹脂]

アルカリ可溶性樹脂としては、線状有機高分子重合体であって、分子（好ましくは、アクリル系共重合体、スチレン系共重合体を主鎖とする分子）中に少なくとも1つのアルカリ可溶性を促進する基（例えばカルボキシル基、リン酸基、スルホン酸基、ヒドロキシル基など）を有するアルカリ可溶性樹脂の中から適宜選択することができる。

上記アルカリ可溶性樹脂としては、例えば、特開2008-233244号公報の段落番号〔0096〕～〔0111〕に記載の樹脂が挙げられる。

アルカリ可溶性樹脂の具体的な構成単位については、特に（メタ）アクリル酸と、これと共重合可能な他の単量体との共重合体、所謂アクリル系樹脂が好適である。

【0073】

これらの中では特に、ベンジル（メタ）アクリレート／（メタ）アクリル酸共重合体やベンジル（メタ）アクリレート／（メタ）アクリル酸／他のモノマーからなる多元共重合体が好適である。

【0074】

アクリル系樹脂は、20mg KOH/g～200mg KOH/gの範囲の酸価を有することが好ましい。この範囲であると現像性、及びパターン形状が良好である。

また、アクリル系樹脂の質量平均分子量Mw（GPC法で測定されたポリスチレン換算値）は、カラーレジストを塗布等の工程上使用しやすい粘度範囲を実現するために、また膜強度を確保するために、2,000～100,000であることが好ましく、より好ましくは3,000～50,000である。

アクリル系樹脂の酸価を上記で特定した範囲とするには、各単量体の共重合割合を適切に調整することに容易に行うことができる。また、質量平均分子量の範囲を上記範囲とするには、単量体の共重合の際に、重合方法に応じた連鎖移動剤を適切な量使用することにより容易に行うことができる。

アクリル系樹脂は、例えばそれ自体公知のラジカル重合法により製造することができる。ラジカル重合法でアクリル系樹脂を製造する際の温度、圧力、ラジカル開始剤の種類及びその量、溶媒の種類等々の重合条件は、当業者であれば容易に設定することができるし、条件設定が可能である。

【0075】

黒色レジスト組成物にアルカリ可溶性樹脂を添加する際の添加量としては、組成物の全固形分の5質量%～90質量%であることが好ましく、より好ましくは10質量%～60質量%である。この範囲であると、膜強度が高くて皮膜性が良く、また画像形成性が良好である。

【0076】

また、本発明における黒色レジスト組成物の架橋効率を向上させるために、重合性基をアルカリ可溶性樹脂に有した樹脂を単独若しくは重合性基を有しないアルカリ可溶性樹脂と併用してもよく、アリール基、（メタ）アクリル基、アリーロキシアルキル基等を側鎖に含有したポリマー等が有用である。

重合性二重結合を有するアルカリ可溶性樹脂は、アルカリ現像液での現像が可能であって、更に光硬化性と熱硬化性を備えたものである。

これら重合性基を含有するポリマーの例を以下に示すが、COOH基、OH基等のアルカリ可溶性基と炭素-炭素間不飽和結合が含まれていれば下記に限定されない。

（1）予めイソシアネート基とOH基を反応させ、未反応のイソシアネート基を1つ残し、かつ（メタ）アクリロイル基を少なくとも1つ含む化合物とカルボキシル基を含むアク

10

20

30

40

50

リル樹脂との反応によって得られるウレタン変性した重合性二重結合含有アクリル樹脂、
 (2)カルボキシル基を含むアクリル樹脂と分子内にエポキシ基及び重合性二重結合を共に有する化合物との反応によって得られる不飽和基含有アクリル樹脂、
 (3)酸ペンダント型エポキシアクリレート樹脂、
 (4)OH基を含むアクリル樹脂と重合性二重結合を有する2塩基酸無水物を反応させた重合性二重結合含有アクリル樹脂。

上記のうち、特に(1)及び(2)の樹脂が好ましい。

【0077】

重合性二重結合を有するアルカリ可溶性樹脂の酸価としては好ましくは30mg KOH/g ~ 150mg KOH/g、より好ましくは35mg KOH/g ~ 120mg KOH/gであり、また質量平均分子量Mwとしては好ましくは2,000 ~ 50,000、より好ましくは3,000 ~ 30,000である。

アルカリ可溶性樹脂の市販品としては、例えば、ダイヤナールNRシリーズ(三菱レイヨン(株)製); Photomer 6173(COOH基含有Polyurethane acrylic oligomer、Diamond Shamrock Co. Ltd., 製); ビスコートR-264、KSレジスト106(いずれも大阪有機化学工業(株)製); サイクロマーPシリーズ、プラクセルCF200シリーズ(いずれもダイセル化学工業(株)製); Ebecryl 3800(ダイセルコーシービー(株)製)、などが挙げられる。

【0078】

[有機溶剤]

本発明における黒色レジスト組成物は、一般には、有機溶剤を用いて構成することができる。有機溶剤は、各成分の溶解性や黒色レジスト組成物の塗布性を満足すれば基本的には特に制限はないが、特に紫外線吸収剤、バインダーの溶解性、塗布性、安全性を考慮して選ばれることが好ましい。また、本発明における黒色レジスト組成物を調製する際には、少なくとも2種類の有機溶剤を含むことが好ましい。

【0079】

有機溶剤としては、エステル類として、例えば、酢酸エチル、酢酸-n-ブチル、酢酸イソブチル、ギ酸アミル、酢酸イソアミル、酢酸イソブチル、プロピオン酸ブチル、酪酸イソプロピル、酪酸エチル、酪酸ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、オキシ酢酸アルキル(例:オキシ酢酸メチル、オキシ酢酸エチル、オキシ酢酸ブチル(例えば、メトキシ酢酸メチル、メトキシ酢酸エチル、メトキシ酢酸ブチル、エトキシ酢酸メチル、エトキシ酢酸エチル等))、3-オキシプロピオン酸アルキルエステル類(例:3-オキシプロピオン酸メチル、3-オキシプロピオン酸エチル等(例えば、3-メトキシプロピオン酸メチル、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等))、2-オキシプロピオン酸アルキルエステル類(例:2-オキシプロピオン酸メチル、2-オキシプロピオン酸エチル、2-オキシプロピオン酸プロピル等(例えば、2-メトキシプロピオン酸メチル、2-メトキシプロピオン酸エチル、2-メトキシプロピオン酸プロピル、2-エトキシプロピオン酸メチル、2-エトキシプロピオン酸エチル))、2-オキシ-2-メチルプロピオン酸メチル及び2-オキシ-2-メチルプロピオン酸エチル(例えば、2-メトキシ-2-メチルプロピオン酸メチル、2-エトキシ-2-メチルプロピオン酸エチル等)、ピルピン酸メチル、ピルピン酸エチル、ピルピン酸プロピル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、2-オキシプロパン酸メチル、2-オキシプロパン酸エチル等、並びに、エーテル類として、例えば、ジエチレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフラン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノ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、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテ

ート等、並びに、ケトン類として、例えば、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン等、並びに、芳香族炭化水素類として、例えば、トルエン、キシレン等が好適に挙げられる。

【0080】

これらの有機溶剤は、紫外線吸収剤及びアルカリ可溶性樹脂の溶解性、塗布面状の改良などの観点から、2種以上を混合することも好ましい。この場合、特に好ましくは、上記の3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、エチルセロソルブアセテート、乳酸エチル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、酢酸ブチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、2-ヘプタノン、シクロヘキサノン、エチルカルビトールアセテート、ブチルカルビトールアセテート、プロピレングリコールメチルエーテル、及びプロピレングリコールメチルエーテルアセテートから選択される2種以上で構成される混合溶液である。

10

【0081】

有機溶剤の着色硬化性組成物における含有量は、塗布性の観点から、組成物の全固形分濃度が5~80質量%になる量とすることが好ましく、5~60質量%が更に好ましく、10~50質量%が特に好ましい。

【0082】

黒色レジスト組成物は、必要に応じて以下に詳述する成分を更に含有してもよい。

[増感剤]

黒色レジスト組成物は、重合開始剤のラジカル発生効率の向上、感光波長の長波長化の目的で、増感剤を含有してもよい。本発明に用いることができる増感剤としては、前記した光重合開始剤に対し、電子移動機構又はエネルギー移動機構で増感させるものが好ましい。本発明に用いることができる増感剤としては、以下に列挙する化合物類に属しており、かつ300nm~450nmの波長領域に吸収波長を有するものが挙げられる。

20

【0083】

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

例えば、多核芳香族類(例えば、フェナントレン、アントラセン、ピレン、ペリレン、トリフェニレン、9,10-ジアルコキシアントラセン)、キサンテン類(例えば、フルオレッセイン、エオシン、エリスロシン、ローダミンB、ローズベンガル)、チオキサントン類(イソプロピルチオキサントン、ジエチルチオキサントン、クロロチオキサントン)、シアニン類(例えばチアカルボシアニン、オキサカルボシアニン)、メロシアニン類(例えば、メロシアニン、カルボメロシアニン)、フタロシアニン類、チアジン類(例えば、チオニン、メチレンブルー、トルイジンブルー)、アクリジン類(例えば、アクリジンオレンジ、クロロフラビン、アクリフラビン)、アントラキノロン類(例えば、アントラキノロン)、スクアリウム類(例えば、スクアリウム)、アクリジンオレンジ、クマリン類(例えば、7-ジエチルアミノ-4-メチルクマリン)、ケトクマリン、フェノチアジン類、フェナジン類、スチリルベンゼン類、アゾ化合物、ジフェニルメタン、トリフェニルメタン、ジスチリルベンゼン類、カルバゾール類、ポルフィリン、スピロ化合物、キナクリドン、インジゴ、スチリル、ピリリウム化合物、ピロメテン化合物、ピラゾロトリアゾール化合物、ベンゾチアゾール化合物、バルビツール酸誘導体、チオバルビツール酸誘導体、アセトフェノン、ベンゾフェノン、チオキサントン、ミヒラーズケトンなどの芳香族ケトン化合物、N-アリアルオキサゾリジノンなどのヘテロ環化合物などが挙げられる。

30

40

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

【0084】

[重合禁止剤]

黒色レジスト組成物の製造中あるいは保存中において重合可能なエチレン性不飽和二重結合を有する化合物の不要な熱重合を阻止するために少量の熱重合防止剤を添加すること

50

が望ましい。

熱重合防止剤としては、ヒドロキノン、p-メトキシフェノール、ジ-t-ブチル-p-クレゾール、ピロガロール、t-ブチルカテコール、ベンゾキノン、4,4'-チオビス(3-メチル-6-t-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-t-ブチルフェノール)、N-ニトロソフェニルヒドロキシアミン第一セリウム塩等が挙げられる。

【0085】

重合禁止剤の添加量は、全組成物の質量に対して約0.01質量%~約5質量%が好ましい。また必要に応じて、酸素による重合阻害を防止するためにベヘン酸やベヘン酸アミドのような高級脂肪酸誘導体等を添加して、塗布後の乾燥の過程で感光層の表面に偏在させてもよい。高級脂肪酸誘導体の添加量は、全組成物の約0.5質量%~約10質量%が好ましい。

10

【0086】

[界面活性剤]

黒色レジスト組成物には、塗布性をより向上させる観点から、各種の界面活性剤を添加してもよい。界面活性剤としては、フッ素系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、シリコーン系界面活性剤などの各種界面活性剤を使用できる。

【0087】

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

20

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

【0088】

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

30

【0089】

フッ素系界面活性剤としては、例えば、メガファックF171、同F172、同F173、同F176、同F177、同F141、同F142、同F143、同F144、同R30、同F437、同F475、同F479、同F482、同F554、同F780、同F781(以上、DIC(株)製)、フロラードFC430、同FC431、同FC171(以上、住友スリーエム(株)製)、サーフロンS-382、同SC-101、同SC-103、同SC-104、同SC-105、同SC1068、同SC-381、同SC-383、同S393、同KH-40(以上、旭硝子(株)製)、ソルスパース2000(日本ルーブリゾール(株))等が挙げられる。

40

【0090】

ノニオン系界面活性剤として具体的には、グリセロール、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン並びにそれらのエトキシレート及びプロポキシレート(例えば、グリセロールプロポキシレート、グリセリンエトキシレート等)、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレート、ソルピタン脂肪酸エステル(BASF社製のプルロニックL10、L31、L61、L62、10R5、17R2、25R2、テトロニック304、701、704、90

50

1、904、150R1等が挙げられる。

【0091】

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

【0092】

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

【0093】

シリコン系界面活性剤としては、例えば、東レ・ダウコーニング（株）製「トーレシリコンDC3PA」、「トーレシリコンSH7PA」、「トーレシリコンDC11PA」、「トーレシリコンSH21PA」、「トーレシリコンSH28PA」、「トーレシリコンSH29PA」、「トーレシリコンSH30PA」、「トーレシリコンSH8400」、モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ社製「TSF-4440」、「TSF-4300」、「TSF-4445」、「TSF-4460」、「TSF-4452」、信越化学工業（株）製「KP341」、「KF6001」、「KF6002」、ビックケミー社製「BYK307」、「BYK323」、「BYK330」等が挙げられる。界面活性剤は、1種のみを用いてもよいし、2種類以上を組み合わせてもよい。

【0094】

界面活性剤の添加量は、黒色レジスト組成物の全質量に対して、0.001質量%～2.0質量%が好ましく、より好ましくは0.005質量%～1.0質量%である。

【0095】

[その他の添加剤]

更に、硬化皮膜の物性を改良するために無機充填剤や、可塑剤、支持体密着性を向上させる支持体密着剤を加えてもよい。

可塑剤としては例えばジオクチルフタレート、ジドデシルフタレート、トリエチレングリコールジカプリレート、ジメチルグリコールフタレート、トリクレジルホスフェート、ジオクチルアジペート、ジブチルセバケート、トリアセチルグリセリン等があり、結合剤を使用した場合、エチレン性不飽和二重結合を有する化合物と結合剤との合計質量に対し10質量%以下添加することができる。

【0096】

黒色レジスト組成物を支持体等の硬質材料表面に適用する場合には、該硬質材料表面との密着性を向上させるための添加剤（以下、「支持体密着剤」と称する。）を加えてもよい。

支持体密着剤としては、公知の材料を用いることができるが、特にシラン系カップリング剤、チタネート系カップリング剤、アルミニウム系カップリング剤を用いることが好ましい。

【0097】

シラン系カップリング剤としては、例えば、
 -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、
 -メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、
 -アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、
 -アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、
 -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、
 -アミノプロピルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、
 が好ましく、
 -メタクリロキシプロピルトリメトキシシランが最も好ましい。

【0098】

支持体密着剤の含有量は、黒色レジスト組成物の未露光部に残渣が残らないようにする観点から、本発明の黒色レジスト組成物の全固形分に対して、0.1質量%以上30質量%以下であることが好ましく、0.5質量%以上20質量%以下であることがより好まし

10

20

30

40

50

く、1質量%以上10質量%以下であることが特に好ましい。

【0099】

ウェハレベルレンズは、黒色レジスト層14の光反射率が金属等からなる層に比べて低い。このため、黒色レジスト層14によって十分に遮光しつつ、反射光に伴うゴーストやフレア等の不具合を低減できる。例えば、波長400～700nmの可視光に対する反射率が2%以下であって、透過率が1%以下とすることにより、上記効果を得ることができる。このような物性を有する黒色レジスト層14は、上述の黒色レジスト組成物を用いて形成することによって達成される。

本発明の反射率は、所望の基板の上に塗布し、分光光度計で測定することができる。可視光(400-700nm)の反射光を測定する。反射光は低いほど好ましいが、平均値が2%以下、好ましくは反射率が1.5%以下である。

10

【0100】

次に、上述したウェハレベルレンズを製造する手順の好ましい例を説明する。なお、以下に説明する実施形態において、すでに説明した部材などと同等な構成・作用を有する部材等については、図中に同一符号又は相当符号を付すことにより、説明を簡略化或いは省略する。

【0101】

図5は、基板にレンズとなる成形材料を供給している状態を示す図である。図6A～図6Cは、基板にレンズを型で成形する手順を示す図である。

【0102】

レンズ10を形成する材料としては、例えばガラスを用いることができる。ガラスは種類が豊富であり、高屈折率を有するものを選択できるので、大きなパワーを持たせたいレンズの素材として適している。また、ガラスは耐熱性に優れ、上述した撮像ユニットのリフロー実装に好適である。

20

【0103】

また、レンズ10を形成する材料として、樹脂を用いることもできる。樹脂は加工性に優れており、型等でレンズ面を簡易かつ安価に形成するのに適している。樹脂としては、紫外線硬化性樹脂、熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂のいずれも用いることができるが、上述した撮像ユニットのリフロー実装を考慮すると、軟化点が例えば200以上の比較的高いものが好ましく、250以上のものがより好ましい。

30

【0104】

紫外線硬化性樹脂としては、紫外線硬化性シリコン樹脂、紫外線硬化性エポキシ樹脂、アクリル樹脂等を例示することができる。エポキシ樹脂としては、線膨張係数が40～80 $[10^{-6}/K]$ で、屈折率が1.50～1.70、好ましくは1.50～1.65のものを用いることができる。熱硬化性樹脂としては、熱硬化性シリコン樹脂、熱硬化性エポキシ樹脂、熱硬化性フェノール樹脂、熱硬化性アクリル樹脂等を例示できる。例えば、シリコン樹脂としては、線膨張係数が30～160 $[10^{-6}/K]$ で、屈折率が1.40～1.55のものを用いることができる。エポキシ樹脂は線膨張係数が40～80 $[10^{-6}/K]$ で、屈折率が1.50～1.70、好ましくは1.50～1.65のものを用いることができる。フェノール樹脂は、線膨張係数が30～70 $[10^{-6}/K]$ で、屈折率が1.50～1.70のものを用いることができる。アクリル樹脂としては、線膨張係数が20～60 $[10^{-6}/K]$ で、屈折率が1.40～1.60、好ましくは1.50～1.60のものを用いることができる。熱硬化性樹脂としては、具体的には、富士高分子工業(株)製SMX-7852・SMX-7877、(株)東芝製IVSM-4500、東レ・ダウコーニング(株)製SR-7010、等を例示することができる。熱可塑性樹脂としては、ポリカーボネート樹脂、ポリサルフォン樹脂、ポリエーテルサルフォン樹脂等を例示することができる。ポリカーボネートは、線膨張係数が60～70 $[10^{-6}/K]$ で、屈折率が1.40～1.70、好ましくは1.50～1.65のものを用いることができる。ポリサルフォン樹脂は、線膨張係数が15～60 $[10^{-6}/K]$ で、屈折率が1.63のものを用いることができる。ポリエーテルサルフォン樹脂は、線膨

40

50

張係数が $2.0 \sim 6.0 [10^{-6} / K]$ で、屈折率が 1.65 のものを用いることができる。

【0105】

一般に、光学ガラスの線膨張係数は 2.0 で $4.9 \sim 14.3 [10^{-6} / K]$ であり、屈折率は波長 589.3 nm で $1.4 \sim 2.1$ である。また、石英ガラスの線膨張係数は $0.1 \sim 0.5 [10^{-6} / K]$ であり、屈折率は約 1.45 である。

【0106】

また、無機微粒子を樹脂マトリックス中に分散させることによって得られる有機無機複合材料を使用することが好ましい。無機微粒子としては、例えば酸化物微粒子、硫化物微粒子、セレン化物微粒子、テルル化物微粒子が挙げられる。より具体的には、例えば、酸化ジルコニウム、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化スズ、硫化亜鉛等の微粒子を挙げることができる。

【0107】

無機微粒子は、単独で用いて2種以上を併用してもよい。また、複数の成分による複合物であってもよい。また、無機微粒子には光触媒活性低減、吸水率低減などの種々の目的から、異種金属をドーブしたり、表面層をシリカ、アルミナ等の異種金属酸化物で被覆したり、シランカップリング剤、チナネートカップリング剤、有機酸（カルボン酸類、スルホン酸類、リン酸類、ホスホン酸類等）又は有機酸基を持つ分散剤などで表面修飾してもよい。

【0108】

無機微粒子の数平均粒子サイズは、小さすぎると物質の特性が変化する場合がある。また、樹脂マトリックスと無機微粒子の屈折率差が大きい場合には、無機微粒子の数平均粒子サイズが大きすぎるとレイリー散乱の影響が顕著となる。このため、 $1 \text{ nm} \sim 15 \text{ nm}$ が好ましく、 $2 \text{ nm} \sim 10 \text{ nm}$ が更に好ましく、 $3 \text{ nm} \sim 7 \text{ nm}$ が特に好ましい。また、無機微粒子の粒子サイズ分布は狭いほど望ましい。このような単分散粒子の定義の仕方はさまざまであるが、例えば、特開2006-160992号公報に記載されるような数値規定範囲が好ましい粒径分布範囲に当てはまる。ここで、上述の数平均1次粒子サイズとは、例えばX線回折（XRD）装置あるいは透過型電子顕微鏡（TEM）などで測定することができる。

【0109】

無機微粒子の屈折率としては、 2.2 、 589.3 nm の波長において、 $1.90 \sim 3.00$ であることが好ましく、 $1.90 \sim 2.70$ であることが更に好ましく、 $2.00 \sim 2.70$ であることが特に好ましい。

【0110】

無機微粒子の樹脂に対する含有量は、透明性と高屈折率化の観点から、5質量%以上であることが好ましく、10～70質量%が更に好ましく、30～60質量%が特に好ましい。

【0111】

有機無機複合材料に用いられる樹脂としては、公知の紫外線硬化性樹脂、熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂が使用できる。また、特開2007-93893号公報に記載された屈折率 1.60 より大きい樹脂、特開2007-211164号公報に記載された疎水性セグメント及び親水性セグメントで構成されるブロック共重合体、特開2007-238929号公報、特願2008-12645号、特開2010-043191号公報、特開2010-065063号公報、特開2010-54817号公報に記載された高分子末端又は側鎖に無機微粒子と任意の化学結合を形成しうる官能基を有する樹脂、特開2010-031186号公報、特開2010-37368号公報に記載された熱可塑性樹脂等を挙げることができる。有機無機複合材料には、必要に応じて、可塑剤、分散剤等の添加剤を加えることができる。

【0112】

基板1は、レンズ10の成形材料と同じものを用いることができる。又は、基板1は、

10

20

30

40

50

可視光に対して透明なガラスなどの材料であれば、レンズ10の成形材料とは異なる材料で作ってもよい。この場合には、基板1を形成する材料としては、レンズ10を形成する材料と線膨張係数が近いことが好ましい。レンズ10を形成する材料、及び基板1を形成する材料の線膨張係数が近ければ、上述した撮像ユニット1のリフロー実装において、レンズ10の歪みや割れといった不都合を回避することができる。

【0113】

なお、図示しないが、基板1の光が入射する側の面には、赤外線フィルタ（IRフィルタ）が形成されていてよい。

【0114】

図5は、基板に成形材料である樹脂を供給している状態を示す図である。図5に示すように、基板1のレンズを成形する部位にディスペンサ50を用いて成形材料Mを滴下する。ここでは、供給する1つの部位には、1つのレンズ10に相当する量の成形材料Mが供給される。

10

【0115】

基板1に成形材料Mを供給した後、図6Aに示すように、レンズを成形するための型60を配置する。型60には、レンズ10の形状を転写するための凹部62が、所望のレンズ10の数に応じて設けられている。

【0116】

図6Bに示すように、型60を基板1上の成形材料Mに押し付け、成形材料Mを凹部の形状に倣って変形させる。そして、型60を成形材料Mに押し付けた状態で、成形材料Mが熱硬化性樹脂や紫外線硬化性樹脂の場合には型の外側から熱又は紫外線を照射することで、成形材料Mを硬化させる。

20

【0117】

成形材料Mを硬化させた後、図6Cに示すように、型60から基板1及びレンズ10を離型する。

【0118】

図7Aから図7Cは、レンズが成形された基板に黒色レジスト層をパターンニングする手順を説明する図である。

[パターン形成方法]

次に、パターン形成方法について説明する。

30

【0119】

黒色レジスト層のパターン形成方法は、基板上に、黒色レジスト組成物を塗布して該レジスト組成物からなる黒色レジスト層を形成する黒色レジスト層形成工程と、この黒色レジスト層を、マスクを介して露光する露光工程と、露光後の黒色レジスト層を現像して遮光パターンを形成する現像工程とを含む。パターン形成は、レンズを作成する前でも、レンズを作成した後でも任意に行うことができる。

以下、本発明の製造方法における各工程について説明する。

【0120】

<黒色レジスト層形成工程>

黒色レジスト層形成工程では、図7Aに示すように、複数のレンズ10が成形された基板1を備えるレンズモジュールの表面上に、黒色レジスト組成物を塗布して該レジスト組成物からなる光反射率の低い黒色レジスト層14を形成する。このとき、黒色レジスト層14は、レンズモジュールの表面における、基板部分の表面、及び、レンズ10のレンズ面10aとレンズ縁部10bの表面を全て覆うように形成される。

40

【0121】

本工程に用いる基板1としては、特に制限はない。例えば、ソーダガラス、パイレックス（登録商標）ガラス、石英ガラス及び透明樹脂等が挙げられる。

また、これらの基板1上には、必要により、上部の層との密着改良、物質の拡散防止或いは基板1表面の平坦化のために下塗り層を設けてもよい。

【0122】

50

黒色レジスト組成物を塗布する方法としては、スリット塗布、スプレー塗布法、インクジェット法、回転塗布、流延塗布、ロール塗布、スクリーン印刷法等の各種の塗布方法を適用することができる。良好な膜厚を得るには、スプレー塗布が好ましい。また、スプレー塗布は、低反射率を得る点でも好ましい。

【0123】

黒色レジスト組成物をスプレー塗布するときの好ましい条件としては、固形分が10%~40%の組成物を用いて、1分間あたり0.01cc~10cc塗布し、基板1から1cm~30cmの距離で塗布することが好ましい。また、スプレー塗布を行うノズルは直径0.05mm~1mmとすることが好ましい。

【0124】

黒色レジスト組成物の塗布直後の膜厚としては、塗布膜の膜厚均一性、塗布溶剤の乾燥のしやすさの観点から、0.1 μ m~20 μ mが好ましく、0.1 μ m~10 μ mが更に好ましく、0.2 μ m~10 μ mがより好ましい。また、0.2 μ m~5 μ mが特に好ましく、0.2 μ m~3 μ mが最も好ましい。

【0125】

塗布された黒色レジスト層14（レジスト組成物層）の乾燥（プリベーク）は、ホットプレート、オープン等で50~140の温度で10秒~300秒で行うことができる。

【0126】

黒色レジスト組成物の乾燥後の塗布膜厚（以下、適宜、「乾燥膜厚」と称する）は、所望の遮光性などの性能から任意に選択することができ、概ね0.1 μ m以上50 μ m未満の範囲である。

【0127】

<露光工程>

露光工程では、上記黒色レジスト層形成工程において形成された黒色レジスト層14（レジスト組成物層）をパターン状に露光する。パターン露光は走査露光でもよいが、図7Bに示すように、所定のマスクパターンを有するマスク70を介して露光する態様が好ましい。

本工程における露光においては、黒色レジスト層14のパターン露光は、所定のマスクパターンを介して露光し、黒色レジスト層14のうち光照射された部分だけを硬化させることによりことにより行うことができる。ここでは、レンズ縁部10bの表面とレンズ10間の基板1の表面に光を照射するマスクパターンを用いる。こうすることで、レンズ面10aを除く領域の黒色レジスト層14のみが光照射によって硬化する。露光に際して用いることができる放射線としては、特に、g線、h線、i線等の紫外線が好ましく用いられる。この放射線は単一波長の光源であっても良いし、高圧水銀灯のように全ての波長を含んだ光源を用いても良い。

【0128】

<現像工程>

次いで、アルカリ現像処理（現像工程）を行うことにより、上記露光により光未照射部分をアルカリ水溶液に溶出させ、光硬化した部分だけが残る。この例では、レンズ面10aに形成された黒色レジスト層14のみが除去され、それ以外の領域に黒色レジスト層14が残る。（図7C参照）。アルカリ剤としては、有機、又は無機のアルカリ剤及びその組み合わせを用いることができる。本発明では周囲の回路などにダメージを起さない、有機アルカリ現像液が望ましい。

現像液に用いるアルカリ剤としては、例えば、アンモニア水、エチルアミン、ジエチルアミン、ジメチルエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、コリン、ピロール、ピペリジン、1,8-ジアザビシクロ-[5,4,0]-7-ウンデセンなどの有機アルカリ性化合物、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム等の無機化合物等が挙げられ、これらのアルカリ剤を濃度が0.001質量%~10質量%、好ましくは0.01質量%

10

20

30

40

50

～1質量%となるように純水で希釈したアルカリ性水溶液が現像液として好ましく使用される。上記アルカリ性水溶液にアルコール類、界面活性剤を適量添加して使用することもできる。

なお、このようなアルカリ性水溶液からなる現像液を使用した場合には、一般に現像後純水で洗浄（リンス）する。

【0129】

現像方法としては、たとえば、現像液が満たされた槽中に基板を一定時間浸漬する方法（ディップ法）、基板表面に現像液を表面張力によって盛り上げて一定時間静止することで現像する方法（パドル法）、基板表面に現像液を噴霧する方法（スプレー法）、一定速度で回転している基板上に一定速度で現像液吐出ノズルをスキャンしながら現像液を吐出しつづける方法（ダイナミックディスペンス法）などを適用することができる。

10

【0130】

現像温度としては通常20～30であり、現像時間は20秒～90秒の範囲で行なわれる。

次いで、余剰の現像液を洗浄除去し、乾燥を施す。

【0131】

なお、この例の製造方法においては、上述した、黒色レジスト層形成工程、露光工程、及び現像工程を行った後に、必要により、形成された遮光パターンを加熱（ポストバーク）及び/又は露光により硬化する硬化工程を含んでいてもよい。

【0132】

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

20

このポストバーク処理は、現像後の黒色レジスト層14を、上記条件になるようにホットプレートやコンベクションオープン（熱風循環式乾燥機）、高周波加熱機等の加熱手段を用いて、連続式あるいはバッチ式で行うことができる。

【0133】

ウェハレベルレンズに用いられるエネルギー硬化性の樹脂組成物は、熱により硬化する樹脂組成物、あるいは活性エネルギー線の照射（例えば紫外線、電子線照射）により硬化する樹脂組成物のいずれであってもよい。

30

【0134】

モールド形状の転写適性等、成形性の観点から硬化前には適度な流動性を有していることが好ましい。具体的には常温で液体であり、粘度が1000～50000mPa・s程度のものが好ましい。

【0135】

一方、硬化後にはリフロー工程を通して熱変形しない程度の耐熱性を有していることが好ましい。該観点から、硬化物のガラス転移温度は200以上であることが好ましく、250以上であることがより好ましく、300以上であることが特に好ましい。樹脂組成物にこのような高い耐熱性を付与するためには、分子レベルで運動性を束縛することが必要であり、有効な手段としては、（1）単位体積あたりの架橋密度を上げる手段、（2）剛直な環構造を有する樹脂を利用する手段（例えばシクロヘキサン、ノルボルナン、テトラシクロドデカン等の脂環構造、ベンゼン、ナフタレン等の芳香環構造、9,9'-ビフェニルフルオレン等のカルド構造、スピロピインダン等のスピロ構造を有する樹脂、具体的には例えば、特開平9-137043号公報、同10-67970号公報、特開2003-55316号公報、同2007-334018号公報、同2007-238883号公報等に記載の樹脂）、（3）無機微粒子など高Tgの物質を均一に分散させる手段（例えば特開平5-209027号公報、同10-298265号公報等に記載）等が挙げられる。これらの手段は複数併用してもよく、流動性、収縮率、屈折率特性など他の特性を損なわない範囲で調整することが好ましい。

40

50

【0136】

形状転写精度の観点からは硬化反応による体積収縮率が小さい樹脂組成物が好ましい。本発明に用いられる樹脂組成物の硬化収縮率としては10%以下であることが好ましく、5%以下であることがより好ましく、3%以下であることが特に好ましい。

【0137】

硬化収縮率の低い樹脂組成物としては、例えば、(1)高分子量の硬化剤(プレポリマーなど)を含む樹脂組成物(例えば特開2001-19740号公報、同2004-302293号公報、同2007-211247号公報等に記載、高分子量硬化剤の数平均分子量は200~100,000の範囲であることが好ましく、より好ましくは500~50,000の範囲であり、特に好ましくは1,000~20,000の場合である。また該硬化剤の数平均分子量/硬化反応性基の数で計算される値が、50~10,000の範囲にあることが好ましく、100~5,000の範囲にあることがより好ましく、200~3,000の範囲にあることが特に好ましい。)、(2)非反応性物質(有機/無機微粒子、非反応性樹脂等)を含む樹脂組成物(例えば特開平6-298883号公報、同2001-247793号公報、同2006-225434号公報等に記載)、(3)低収縮架橋反応性基を含む樹脂組成物(例えば、開環重合性基(例えばエポキシ基(例えば、特開2004-210932号公報等に記載)、オキセタニル基(例えば、特開平8-134405号公報等に記載)、エプスルフィド基(例えば、特開2002-105110号公報等に記載)、環状カーボネート基(例えば、特開平7-62065号公報等に記載)等)、エン/チオール硬化基(例えば、特開2003-20334号公報等に記載)、ヒドロシリル硬化基(例えば、特開2005-15666号公報等に記載)等)、(4)剛直骨格樹脂(フルオレン、アダマンタン、イソホロン等)を含む樹脂組成物(例えば、特開平9-137043号公報等に記載)、(5)重合性基の異なる2種類のモノマーを含み相互貫入網目構造(いわゆるIPN構造)が形成される樹脂組成物(例えば、特開2006-131868号公報等に記載)、(6)膨張性物質を含む樹脂組成物(例えば、特開2004-2719号公報、特開2008-238417号公報等に記載)等を挙げることができ、本発明において好適に利用することができる。また上記した複数の硬化収縮低減手段を併用すること(例えば、開環重合性基を含有するプレポリマーと微粒子を含む樹脂組成物など)が物性最適化の観点からは好ましい。

【0138】

本発明のウェハレベルレンズには、高-低2種類以上のアッペ数の異なる樹脂組成物が望まれる。

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

このような樹脂としては、脂肪族の樹脂が好ましく、特に脂環構造を有する樹脂(例えば、シクロヘキサン、ノルボルナン、アダマンタン、トリシクロデカン、テトラシクロデカン等の環構造を有する樹脂、具体的には例えば、特開平10-152551号公報、特開2002-212500号公報、同2003-20334号公報、同2004-210932号公報、同2006-199790号公報、同2007-2144号公報、同2007-284650号公報、同2008-105999号公報等に記載の樹脂)が好ましい。

【0139】

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

このような樹脂としては芳香族構造を有する樹脂が好ましく、例えば9,9'-ジアリールフルオレン、ナフタレン、ベンゾチアゾール、ベンゾトリアゾール等の構造を含む樹

10

20

30

40

50

脂（具体的には例えば、特開昭60-38411号公報、特開平10-67977号公報、特開2002-47335号公報、同2003-238884号公報、同2004-83855号公報、同2005-325331号公報、同2007-238883号公報、国際公開2006/095610号公報、特許第2537540号公報等に記載の樹脂等）が好ましい。

【0140】

本発明の樹脂には屈折率を高める目的やアッペ数を調整する目的のために、無機微粒子をマトリックス中に分散させることが好ましい。無機微粒子としては、例えば、酸化物微粒子、硫化物微粒子、セレン化物微粒子、テルル化物微粒子が挙げられる。より具体的には、例えば、酸化ジルコニウム、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化スズ、酸化ニオブ、酸化セリウム、酸化アルミニウム、酸化ランタン、酸化イットリウム、硫化亜鉛等の微粒子を挙げることができる。

特に上記高アッペ数の樹脂に対しては、酸化ランタン、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム等の微粒子を分散させることが好ましく、低アッペ数の樹脂に対しては、酸化チタン、酸化スズ、酸化ジルコニウム等の微粒子を分散させることが好ましい。無機微粒子は、単独で用いても2種以上を併用してもよい。また、複数の成分による複合物であってもよい。また、無機微粒子には光触媒活性低減、吸水率低減などの種々の目的から、異種金属をドーブしたり、表面層をシリカ、アルミナ等異種金属酸化物で被覆したり、シランカップリング剤、チタネートカップリング剤、有機酸（カルボン酸類、スルホン酸類、リン酸類、ホスホン酸類等）又は有機酸基を持つ分散剤などで表面修飾してもよい。無機微粒子の数平均粒子サイズは通常1nm~1000nm程度とすればよいが、小さすぎると物質の特性が変化する場合があります、大きすぎるとレイリー散乱の影響が顕著となるため、1nm~15nmが好ましく、2nm~10nmが更に好ましく、3nm~7nmが特に好ましい。また、無機微粒子の粒子サイズ分布は狭いほど望ましい。このような単分散粒子の定義の仕方はさまざまであるが、例えば、特開2006-160992号公報に記載されるような数値規定範囲が好ましい粒径分布範囲に当てはまる。ここで上述の数平均1次粒子サイズとは、例えばX線回折（XRD）装置あるいは透過型電子顕微鏡（TEM）などで測定することができる。無機微粒子の屈折率としては、2.2、589nmの波長において、1.90~3.00であることが好ましく、1.90~2.70であることが更に好ましく、2.00~2.70であることが特に好ましい。無機微粒子の樹脂に対する含有量は、透明性と高屈折率化の観点から、5質量%以上であることが好ましく、10~70質量%が更に好ましく、30~60質量%が特に好ましい。

【0141】

樹脂組成物に微粒子を均一に分散させるためには、例えばマトリックスを形成する樹脂モノマーとの反応性を有する官能基を含む分散剤（例えば特開2007-238884号公報実施例等に記載）、疎水性セグメント及び親水性セグメントで構成されるブロック共重合体（例えば特開2007-211164号公報に記載）、あるいは高分子末端又は側鎖に無機微粒子と任意の化学結合を形成しうる官能基を有する樹脂（例えば特開2007-238929号公報、特開2007-238930号公報等に記載）等を適宜用いて微粒子を分散させることが望ましい。

【0142】

また、本発明に用いられるには樹脂組成物には、シリコン系、フッ素系、長鎖アルキル基含有化合物等の公知の離型剤やヒンダードフェノール等の酸化防止剤等の添加剤が適宜配合されていてもよい。

【0143】

本発明の硬化性樹脂組成物には、必要に応じて硬化触媒又は開始剤を配合することができる。具体的には、例えば特開2005-92099号公報（段落番号[0063]~[0070]）等に記載の熱又は活性エネルギー線の作用により硬化反応（ラジカル重合あるいはイオン重合）を促進する化合物を挙げることができる。これらの硬化反応促進剤の添加量は、触媒や開始剤の種類、あるいは硬化反応性部位の違いなどによって異なり一概

10

20

30

40

50

に規定することはできないが、一般的には硬化反応性樹脂組成物の全固形分に対して0.1～15質量%程度が好ましく、0.5～5質量%程度がより好ましい。

【0144】

本発明の硬化性樹脂組成物は上記成分を適宜配合して製造することができる。この際、液状の低分子モノマー（反応性希釈剤）等に他の成分を溶解することができる場合には別途溶剤を添加する必要はないが、このケースに当てはまらない場合には溶剤を用いて各構成成分を溶解することにより硬化性樹脂組成物を製造することができる。該硬化性樹脂組成物に使用できる溶剤としては、組成物が沈殿することなく、均一に溶解又は分散されるものであれば特に制限はなく適宜選択することができ、具体的には、例えば、ケトン類（例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等）、エステル類（例

10

【0145】

なお、以上の手順では、レンズ10の形状が凹状である場合を例に説明したが、形状は特に限定されず、凸状や非球面の形状であってもよい。また、上記手順では、基板1の一方の面に複数のレンズ10が成形されたレンズモジュールを備えたウェハレベルレンズを例に説明したが、両方の面に複数のレンズ10が成形された基板を有するレンズモジュールの構成としてもよく、その場合には、レンズモジュールの両方の面に、レンズの光軸と交差する部分が開口するパターンで黒色レジスト層14が形成される。

20

【0146】

図8は、ウェハレベルレンズの他の構成例を示す図である。図8のウェハレベルレンズは、基板1とレンズ10とを同一の成形材料で同時に成形したレンズモジュールを備えた構成（モノリシックタイプ）である。成形材料としては上述したものと同一のものを用いることができる。この例では、基板1の一方の面（図中の上側の面）には、凹状のレンズ10が複数形成され、他方の面（図中の下側の面）には、凸状のレンズ20が複数形成されている。レンズモジュールの表面においてレンズ面10aを除く領域、つまり、基板部分の表面及びレンズ縁部10bの表面に黒色レジスト層14がパターンニングされている。黒色レジスト層14のパターンニングは、上述した手順を適用することができる。

30

【0147】

次に、黒色レジスト層のパターンニングの他の手順を説明する。上述の例では、レンズが設けられた基板に黒色レジスト層をパターンニングするものであったが、以下に説明する手順では、黒色レジスト層を基板にパターンニングした後、基板にレンズを成形する手順である。

【0148】

図9A～図9Cは、黒色レジスト層のパターンニングの他の手順を示す図である。図10A～図10Cは、黒色レジスト層がパターンニングされた基板にレンズを成形する手順を示す図である。

40

【0149】

まず、図9Aに示すように、基板1上に黒色レジスト組成物をスプレー塗布して該レジスト組成物からなる黒色レジスト層14を形成する黒色レジスト層形成工程を行う。

【0150】

その後、基板1上に塗布された黒色レジスト層14の乾燥をホットプレート、オープン等で50～140の温度で10秒～300秒で行う。黒色レジスト組成物の乾燥膜厚は、所望の遮光性などの性能から任意に選択することができ、概ね0.1μm以上50μm未満の範囲である。

【0151】

50

次に、図9Bに示すように、黒色レジスト層形成工程において形成された黒色レジスト層14を、マスク70を介してパターン状に露光する露光工程を行う。マスク70は、所定のマスクパターンを有する。本工程における露光においては、黒色レジスト層14のパターン露光は、黒色レジスト層14のうち光照射された部分だけを硬化させることによりことにより行うことができる。ここでは、後工程でレンズ10を成形した際にレンズ10のレンズ開口14aとなる部位を除く領域の黒色レジスト層14にのみ光を照射するマスクパターンを用いる。こうすることで、レンズ10のレンズ開口14aとなる部位を除く領域の黒色レジスト層14のみが光照射によって硬化する。なお、露光に際して用いることができる放射線としては、先に説明した手順と同様に、g線、h線、i線等の紫外線が好ましく用いられる。

10

【0152】

次いで、アルカリ現像処理（現像工程）を行うことにより、上記露光により未硬化状態であるレンズ10のレンズ開口14aに相当する領域のレジスト層のみがアルカリ水溶液に溶出される。また、レンズ10のレンズ開口14aの領域を除く領域の光硬化した黒色レジスト層14が基板1上に残る。（図9C参照）。アルカリ剤としては、先に説明した手順と同じものを用いることができる。その後、余剰の現像液を洗浄除去し、乾燥を施す。

【0153】

この例の製造方法においては、上述した、黒色レジスト層形成工程、露光工程、及び現像工程を行った後に、必要により、形成された遮光パターンを上述のポストバーク及び/又は露光により硬化する硬化工程を含んでいてもよい。

20

【0154】

次に、図10Aに示すように、黒色レジスト層14がパターンニングされた基板1の上に、レンズ10を構成する成形材料Mがディスペンサ50により滴下される。成形材料Mは、レンズ10のレンズ開口14aに相当する領域を覆うように、該開口に隣接する黒色レジスト層14の端部を一部含むように供給される。

【0155】

基板1に成形材料Mを供給した後、図10Bに示すように、レンズを成形するための型80を配置する。型80には、レンズ10の形状を転写するための凹部82が、所望のレンズ10の数に応じて設けられている。

30

【0156】

型80を基板1上の成形材料Mに押し付け、成形材料Mを凹部の形状に倣って変形させる。そして、型80を成形材料Mに押し付けた状態で、成形材料Mが熱硬化性樹脂や紫外線硬化性樹脂の場合には型の外側から熱又は紫外線を照射することで、成形材料Mを硬化させる。

【0157】

成形材料Mを硬化させた後、型80から基板1及びレンズ10を離型し、図10Cに示すように、基板1に黒色レジスト層14がパターンニングされたウェハレベルレンズを得ることができる。

【0158】

ウェハレベルレンズに形成される黒色レジスト層14は、レンズモジュールの表面のレンズ10のレンズ面10aを除く領域にパターンニングされる形状に限定されず、図10Cに示すように、基板の表面において、レンズ10の光軸と交差する部分にレンズ開口14aが形成されるパターンで形成されてもよい。図10Cの例では、黒色レジスト層14は、レンズモジュールにおいて光学絞りとして機能し、レンズ開口14aの径がレンズ10の有効径である。

40

【0159】

ウェハレベルレンズは、レンズモジュールの表面、又は基板の表面にパターンニングされた、光反射率が低い黒色レジスト層14によって、入射光を遮光するとともに、レンズモジュールの内部やレンズモジュール同士の間において光が反射することを抑制できる。こ

50

のため、撮像素子を備えた撮像モジュールに適用した場合に、撮像時に反射光に伴うゴーストやフレアといった不具合の発生を防止できる。

また、黒色レジスト層 14 は基板の表面にパターニングされたものであるため、ウェハレベルレンズに別の遮光部材などを取り付ける必要がなく、製造コストの増加を抑えることができる。

【0160】

特許文献 2 に示す構成のように、レンズの周囲に表面が凹凸の構造物を設ける構成の場合には、該構造物に入射した光が反射又は発散することで、ゴースト等の不具合が生じやすいことが懸念される。そこで、本発明のウェハレベルレンズは、図 2 に示すようにレンズ 10 のレンズ面 10a を除く領域にパターニングされた黒色レジスト層 14 が設けられているため、レンズ面 10a 以外では光を遮光することができ、光学性能を改善できる。

10

【0161】

次に、黒色レジスト層の透過率及び反射率を測定した。

図 11A は、入射光の波長に対する透過率を示す透過スペクトルである。ここで、黒色レジスト層は、ガラスウェハ上に平均膜厚 3 μm となるようにスプレー塗布した。図 11A に示すように、黒色レジストは、波長 400 ~ 700 nm の可視光に対して、透過率 0.4 % 以下に抑えることができた。

【0162】

図 11B は、入射光の波長に対する反射率を示すグラフである。ここで、クロムを蒸着した膜と、スプレー塗布した膜とのそれぞれを用意し、反射光をガラスウェハ面に対して垂直方向から 5° 傾斜させた方向から測定したものである。図 11B において、蒸着した膜のグラフを破線で示し、スプレー塗布した膜のグラフを破線で示す。図 11B に示すように、黒色レジストは、波長 400 ~ 700 nm の可視光に対して、スプレー塗布した膜は、蒸着した膜よりも反射率を低くすることができ、その反射率 1 % を以下に抑えることができた。また、黒色レジスト層は、特にスプレー塗布により形成することが好ましいことがわかった。

20

【0163】

本明細書は以下の内容を開示する。

(1) 基板と、前記基板に形成された複数のレンズとを有するレンズモジュールを少なくとも 1 つ有するウェハレベルレンズであって、

30

前記レンズモジュールの表面、又は前記基板の表面に形成された黒色レジスト層を備え、前記黒色レジスト層は前記レンズの光軸と交差する部分が開口するパターンで形成されているウェハレベルレンズ。

(2) 上記(1)に記載のウェハレベルレンズであって、

前記黒色レジスト層が黒色レジスト組成物を用いて形成されるウェハレベルレンズ。

(3) 上記(1)又は(2)に記載のウェハレベルレンズであって、

前記黒色レジスト層がカーボンブラック、銀錫、チタンブラックのいずれかを含むウェハレベルレンズ。

(4) 上記(1)から(3)のいずれか 1 つに記載のウェハレベルレンズであって、

前記黒色レジスト層は、波長 400 ~ 700 nm の可視光に対する反射率が 2 % 以下であって、透過率が 1 % 以下であるウェハレベルレンズ。

40

(5) 上記(1)から(4)のいずれか 1 つに記載のウェハレベルレンズであって、

複数の前記レンズモジュールが、前記基板に形成されたスペーサを介して重ね合わされるウェハレベルレンズ。

(6) 上記(1)から(5)のいずれか 1 つに記載の前記レンズモジュールの前記基板を前記レンズごとに分離させてなる該レンズモジュールと、

撮像素子と、

前記撮像素子が設けられたセンサ基板とを備える撮像ユニット。

【産業上の利用可能性】

【0164】

50

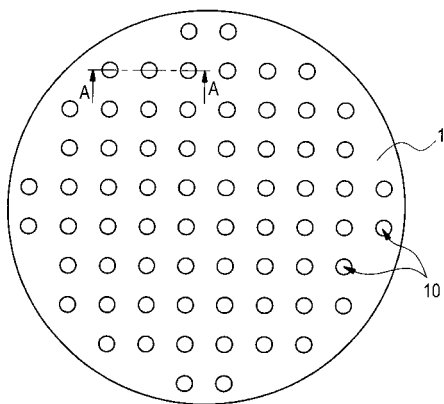
上記ウェハレベルレンズ及び撮像ユニットは、デジタルカメラ、内視鏡装置、携帯型電子機器等の撮像部に設けられる撮像レンズを製造する際に適用することができる。

【符号の説明】

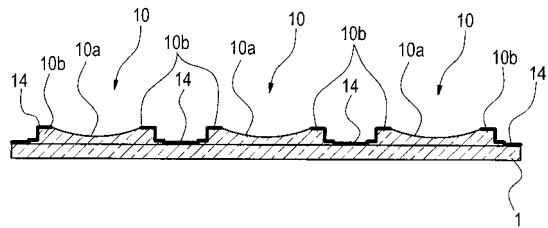
【 0 1 6 5 】

- 1 基板
- 10 レンズ
- 14 黒色レジスト層

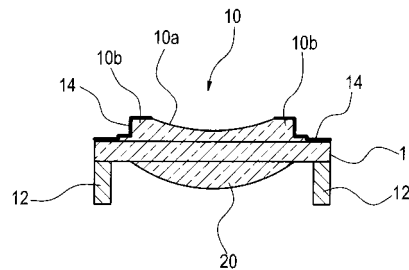
【 図 1 】
FIG.1



【 図 2 】
FIG.2



【 図 3 】
FIG.3



【 図 4 】

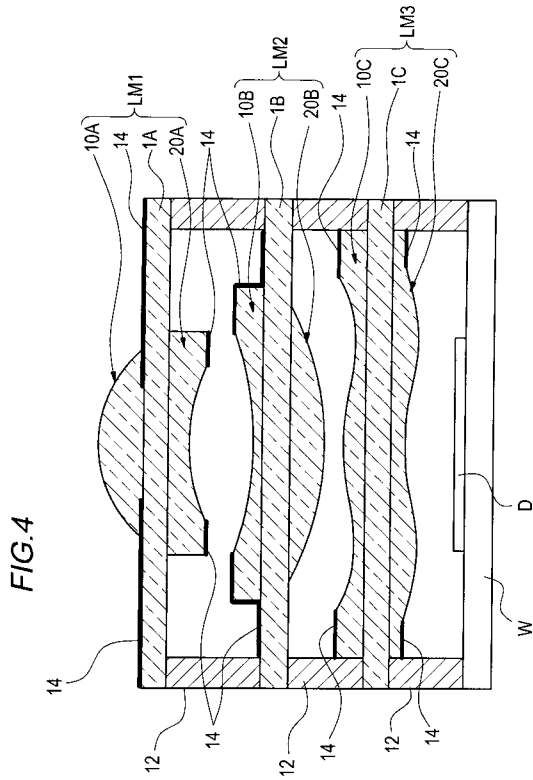
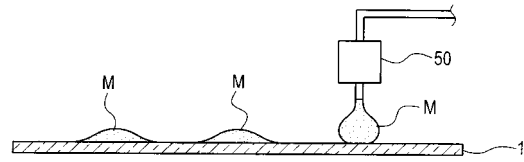


FIG.4

【 図 5 】

FIG.5



【 図 6 】

FIG.6A

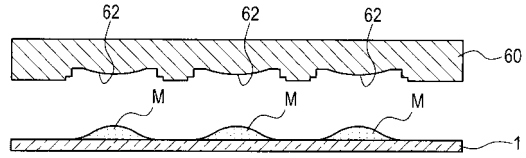


FIG.6B

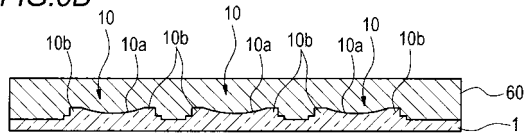
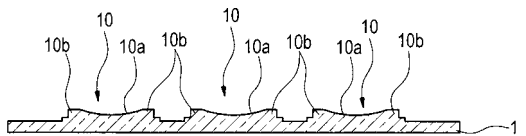


FIG.6C



【 図 7 】

FIG.7A

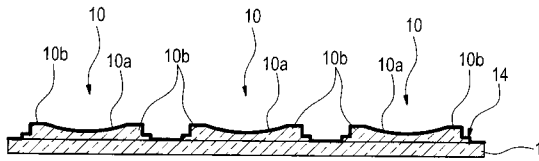


FIG.7B

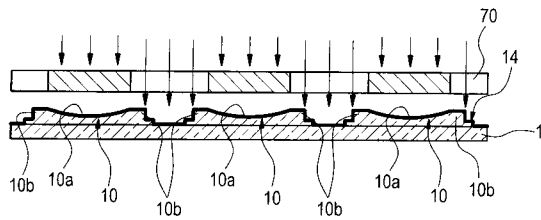
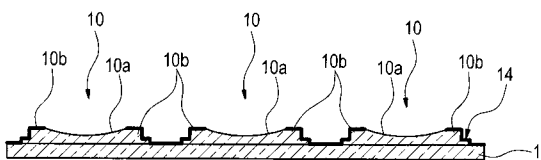
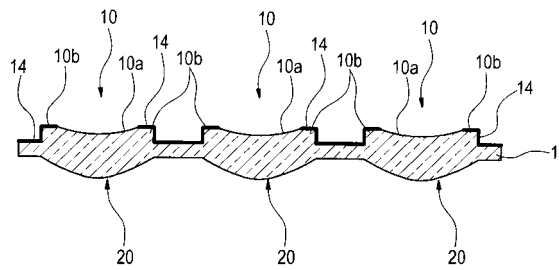


FIG.7C



【 図 8 】

FIG.8



【 図 9 】

FIG.9A



FIG.9B

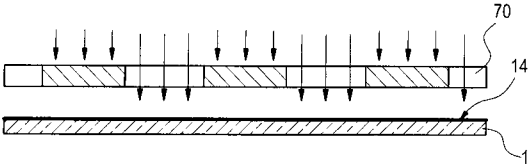
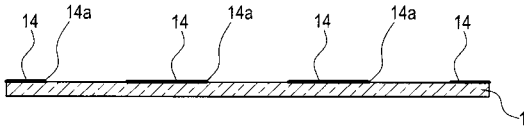


FIG.9C



【 図 10 】

FIG.10A

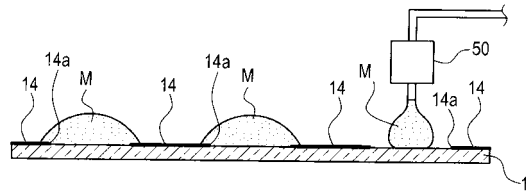


FIG.10B

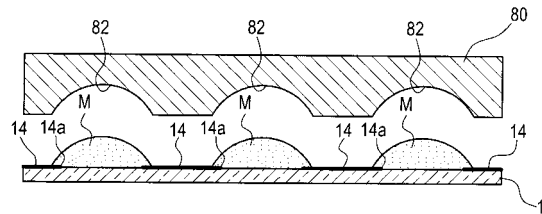
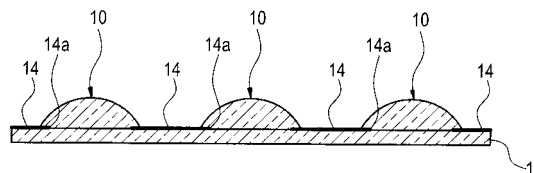


FIG.10C



【 図 11 】

FIG.11A

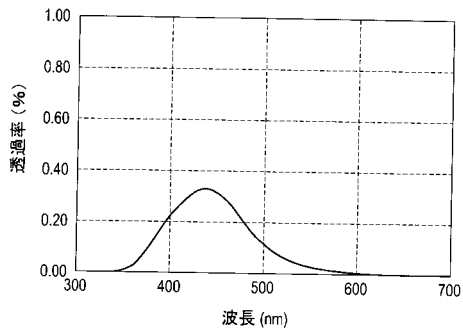
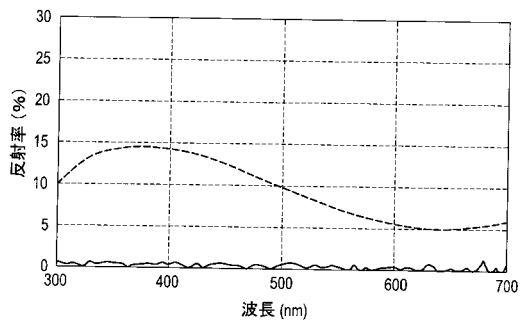


FIG.11B



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平10-311904(JP,A)
特開2005-037884(JP,A)
特開2009-028952(JP,A)
特開2009-031415(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

- G02B 3/00 - 3/14
G02B 5/00 - 5/136